

Sulu Ortamdaki Tekstil Boyarmadde Kirliliklerinin

Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması

Removal of Textile Dyes Pollutions in The Aqueous Enviroment by Adsorption Technique

*¹Ali Rıza KUL, ²Ahmet SELÇUK, ³Sevda OCAK

*¹ Van Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Türkiye

² Eğitim Fakültesi Fen bilgisi Bölümü, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Türkiye

³ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Türkiye

Özet

Gittikçe artan dünya nüfusuyla birlikte gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme süreci çevre kirliliğini de beraberinde getirmektedir. Günümüzde çevrenin sanayi atıklarından ve kirleticilerinden temizlenmesi büyük önem kazanmaktadır. Tekstil atıklarının büyük çoğunluğunun oluşturduğu kimi organik maddeler çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Çevre için tehlike oluşturan çok sayıda boyar madde, sanayi kuruluşlarının atıkları halinde hiçbir önlem alınmadan da bazen çevreye verilmektedir. Tekstil boyarmaddeler belirli konsantrasyonların üstünde olduğunda, suda yaşayan canlıların zehirlenmesine neden olduğu bilinmektedir. Boyar maddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir: a-Anyonik : Direkt, asit ve reaktif boyalar b-Katyonik : Bazik boyalar c-Noniyonik : Dispers boyalar Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler arasında en çok problem yaratan grubun reaktif boyar maddeler olduğu söylenebilir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde bu görüşün desteklediği görülmüştür. Günümüzde adsorpsiyon teknikleri fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı rağbet görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumunu sağladığını söyleyebiliriz. Endüstrinin gelişmesiyle fabrika atıkları ve suda çözünen boyar maddelerin sudan uzaklaştırılmasına yönelik adsorbent olarak kullanılacak materyallerin arayışı hız kazanmaktadır. Yaptığımız çalışmada adsorplayıcı madde olarak doğal adsorbentlerden olan bentonit (Kütahya) kullanılmıştır. Bentonit üzerinde reaktif boya adsorpsiyonu incelenmiş olup, adsorpsiyon verilerinden Langmuir izotermine uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki Reactive Blue 221 'in Bentonit tarafından %78.52 oranında ortamdan uzaklaştırdığı hesaplanmıştır

Anahtar Kelimeler: Bentonite, atıklar, boyar madde, adsorpsiyon, çevre kirliliği

Abstract

Together with increasing world population, developing technology and rapid industrialization process bring about environmental pollution. Nowadays, cleaning environment from industrial wastes and pollutants is of utmost importance. Some organic materials, produced by the majority of textile waste, cause environmental pollution. Many dyestuffs, which are hazardous for environment, can be released to environment by industrial organizations without having any precaution. Textile dyestuffs, being above certain concentrations, can cause poisoning of aquatic organisms. Dyestuffs can be classified as following: Anionic: Direct, acid and reactive dyes Cationic: Basic dyes Nonionic: Disperse dyes It can be said that most problematic group of dyes used in the textile industry is the group of reactive dyes. Analyzing performed studies shows that these views are supported. Today, adsorption techniques are gaining ground due to efficiency in removal of too stable pollutants. Adsorption is, economically, a reasonable method and we can say that it provides formation of high quality products. With the development of industry search for materials, to be used as adsorbent for removal of factory wastes and water-soluble dyestuffs from water, accelerates. In our study, from natural adsorbents bentonite (Kütahya) is used as an adsorbent material. Reactive dye adsorption were analyzed on bentonite, and it was determined from adsorption data that bentonite conforms to Langmuir adsorption isotherm. It has been calculated that various concentrations of Reactive Blue 221, is removed from environment by a rate of 78.52% via using bentonite.

Keywords: Bentonite, waste, dyes, adsorption, environmental pollution

1.Giriş

İnsanlar yaşamak için bir çevreye ihtiyaç duymaktadırlar. Çevre ise insanı etkileyen ve ondan etkilenen dış şartlar olarak tanımlanabilir. Ancak çevre günümüzde bir takım sorunlarla karşı karşıya kalmış ve artık insanlığın önemli bir sorunu haline gelmeye başlamıştır. Çünkü canlıların yaşayabilmesi için hayati öneme sahip olan hava, su ve toprak günümüzde ciddi kirlenmelerle karşı karşıya kalmıştır. Bu kirlilikler genel olarak çevre kirlenmesi şeklinde tanımlanmaktadır.

Çevre kirliliği bütün canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyen ve çevre üzerinde yapısal zararlar meydana getiren, onun niteliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayıdır. Başka bir tanımla çevre kirliliği; ekosistemlerde doğal dengeyi bozan çeşitli ekolojik zararlardır. Değişik kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi ile çevre kirliliği meydana gelmektedir. Hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği, gürültü kirliliği ve radyoaktif kirlilik çeşitlerine örnek olarak gösterilebilir. Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünen birim maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır. Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbanın cinsi, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır [1].

Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785'te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır. 19. yüz yılın ikinci yarısından sonra, Amerika'da su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odunkömürü filtreler kullanılmıştır. I. Dünya savaşında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere küçük miktarlarda granüler Bentonit üretilmiştir. 1920'lerde toz Bentonit (PAC) klorofenolle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır. Su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk GAC birimleri 1929'da Almanya Hamm'da ve 1930'da Michigan Bay City'de inşa edilmiştir. Yüzey veya arayüzeydeki adsorpsiyon çoğunlukla, adsorplanan ve yüzeydeki atom, iyon veya moleküller arasındaki bağ kuvvetlerinin bir sonucudur. Adsorpsiyonun derecesi, adsorplananın çözelti fazına bağlı olan belirli bazı özellikleriyle (özellikle yüzey gerilimi ve çözünürlük) ile ilgilidir. Örneğin, birçok organik bileşik suyun yüzey gerilimini etkili bir biçimde düşürebilmekte ve pekçok bileşiğin sulu sistemlerinin enerji denklilikleri, katı-sıvı ve gaz-sıvı ara yüzeylerindeki ayırımında oluşmaktadır. Adsorpsiyonun boyutu, bileşiğin çözücü fazındaki çözünmezliği veya çözünmeye karşı gösterdiği dirençten etkilenmektedir. Kullanılan çözücüye bağlı olarak maddenin çözünmezliği önemlidir ve bu çözücü tarafından adsorplanan maddenin diğer fazlarla ara yüzeydeki adsorplanmaya eğilimi çok önemlidir [2].

Bileşik ve içinde çözündüğü çözücü arasındaki bağların adsorpsiyon işleminden önce kırılması da söz konusu olabilmektedir. Sonuçta, bileşiğin çözünürlüğü, bağların zayıf-kuvvetli olmasını ve adsorpsiyonun derecesini etkileyen parametreler arasındadır. Genel olarak killer, belirli bir kristal yapıya sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su

katıldığı zaman plastikliği artan malzemelerdir. Kil mineralleri esas itibariye alüminyum hidrosilikatlardır. Bazı kil minerallerinde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg almaktadır. Alkali mineraller veya alkali metaller, kil minerallerinin temel bileşimi olarak bilinmektedirler. Bazı killer tek bir kil mineralinden, fakat çoğu birkaç mineralin karışımından oluşmaktadır. Killer içinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil malzemeleri, organik maddeleri ve suda çözünebilir tuzları içermektedir. Kil partiküllerinin çapı ortalama 100 nm, kalınlığı ise sadece 1 nm dolaylarındadır. Bu değerler çok büyük bir yüzey alanı oluşturmakta ve böylece adsorpsiyon için kullanımı çok büyük bir önem kazanmaktadır. Ayrıca kil mineralleri kolayca ve bol miktarda doğada bulunmaktadır. Bu kil mineralleri doğal olabildiği gibi bazen de sentetik olarak elde edilebilmekte ve ticari olarak pazarlanmaktadır [3]. Kil minerallerinin uygulama alanlarındaki çeşitlilik sürekli olarak artmaktadır. Bunun nedeni, kil ve kil minerallerinin ilginç fizikokimyasal özellikleri (yüksek yüzey alanı, yüksek katyon değişim kapasitesi) ve kolay modifiye edilebilmeleridir. Killerin şişme davranışları, adsorpsiyon özellikleri, koloidal ve reolojik şekilleri kullanım alanına göre ayarlanabilmektedir. Kil mineralleri, koloidal boyutlu doğal veya sentetik malzemelerdir. Killer, tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir yüzey alanına sahiptir ve killerin modifikasyon ile adsorpsiyon özelliği önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca, doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbanlar değillerdir. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur. Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar; • Adsorpsiyon, • İnorganik katyonlar ve katyonik komplekslerle iyon değişimi, • Organik katyonlarla iyon değişimi, • İnorganik ve organik anyonların birleşmesi, • Organik bileşiklerin aşılması, • Asitler ile reaksiyon, değişik poli (hidroksimetal) katyonlar ile işlemler, • Partikül içi polimerizasyon, • Dehidroksilleme ve kalsinasyon, Kil minerallerinin işlenmesi, lipofilizasyon, ultrasound ve plazma gibi fiziksel işlemlerdir. Temel olarak modifikasyon reaksiyonları iç tabaka katyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} vb.) spesifik türler ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir. Cisimlerin renklendirilmesi boyamak olarak ifade edilmektedir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilerden korunmak ya da güzel bir görünüm sağlamak için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere "boya" denmektedir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde sözcükleri birbiri yerine kullanılmaktadır. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar, genellikle inorganik yapıda, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Bunlar, uygulandıklarında yüzeyde hiçbir değişiklik yapmamaktadırlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilir.

Kumaş, elyaf gibi materyallerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise “boyarmadde” denmektedir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzememektedir. Renklendirme, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadır. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanmak istenen materyal, boyarmadde ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek materyal yüzeyinin yapısını değiştirmektedir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki rensiz durumunu alamaz. Bu amaçla ilk kullanılan boyalar metal-oksit karışımı, kil ve bazı bitki öz sularıdır [4]. İnorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit vb. verilebilmektedir. Boyarmaddelerin bazıları doğal kökenli olmakla birlikte, bunların çoğu sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve

salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyva gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilebilmektedirler [5]. Bir maddenin boya özelliğini gösterebilmesi için benzen halkasına kromofor ve oksokrom grupların bağlanması gerekmektedir. Kromofor grupları renk özelliği vermektedirler ancak boya maddesi değildir. Oksokrom grupları ise buldukları bileşiklerin rengini geliştirmektedir, renk şiddetini artırmaktadır. Kullanılan birçok boya tuz halindedir. Bu boyalardan sodyum, potasyum, kalsiyum amonyum katyonlarıyla boya iyonu anyonunun yaptığı tuzlara asit boyalar; CH_3COO , COOC-COO , Cl_4 , SO_2 gibi anyonlarla boya iyonu katyonunun meydana getirdiği tuzlara bazik boyalar denmektedir. Bir organik tuz olan boyarmaddeler su veya başka bir eriyik içinde çözünüp anyon ve katyon gruplarına ayrılarak, aynı çözelti içinde bulunan maddelerle veya diğer yardımcı maddelerle birleşebilecek hale gelmektedirler. Fakat bu iyonlaşma olayı tekstilde kullanılan bütün boyalarda aynı şiddette ve hızda olmamaktadır. Bazı boyaların molekülleri tamamen ikiye ayrıldığı halde bazı boyaların moleküllerinin bir kısmı ikiye ayrılırken bir kısmı ise ayrılmamaktadır. Bunların bazısında yalnız boya kökü, bazılarında hem boya kökü hem tuz kökü eriyik içinde anyon ve katyon halinde olmalarına rağmen kolloid hallerini koruyarak, boya banyosu içinde ufak veya iri agregat halinde dolaşmaktadırlar. Buna göre her boyanın boya banyosu içindeki çözünme şekli aynı değildir. Fakat boya banyosunun sıcaklığının yükseltilmesi ile agregat halinde bulunan kökler daha küçük kısımlara ayrılarak boya banyosunun yoğunluğunu artırıp boyama gücünü yükseltmektedirler [4].

2.MATERYAL VE METOD

Reactive Blue 221

NaOH Çözeltisi (0,1 N)

HNO_3 çözeltisi(0,1 N)

Öncelikle adsorpsiyon işlemi için hazırlanan Bentonit üzerine adsorplama özelliğinin olup olmadığı tespit edildi. Ardından 500 ppm stok çözelti hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiden seyreltilerek 500 ml, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm ve 300 ppm'lik çözeltiler hazırlandı. Doğal pH-2-4-6-8 ve 10 pH değerleri esas alınarak çalışıldı.

3.TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızda kullanılan Kütahya Bentonitinin kimyasal analiz sonucu aşağıda verilmiştir.

Bileşimler: diğerleri	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK ^a	
Yüzde(%):	71.60	13.15	0.660	0.07	2.23	2.79	0.26	0.36	8.45	0.43

a: 1000 °C kütle kaybı

Hazırlanan çözeltilere, 1 er gr bentonit ilave edildi. Çalkalayıcı su banyosunda 25°C, 35°C ve 45°C'de çalkalandı. 1, 3, 5, 7, 9, 11, 15, 17, 20, 25, 30, 40,50, 60, 90 ve 120 dakika zaman aralıklarıyla numuneler alındı. Bu numunelerin UV'de ölçümleri yapılarak sonuçlar değerlendirildi. Sulu çözeltilerden boyarmaddelerin gideriminde bentonit kullanıldı.

Sıcaklık arttıkça k değerlerini Bentonit için artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu eğilim absorpsiyon prosesinin endotermik olduğuna işaret etmektedir. Langmuir ve Freundlich parametrelerinin hesaplanması için çizilen eğrilerde korelasyon faktörü R^2 0.9432, bulunmasına karşın Freundlich izotermelerinde R^2 0.9844 değerleri elde edilmiştir. Buda boyarmaddenin, Reactive Blue 221'nin bentonitten elde edilen Bentonit üzerindeki sorpsiyonu lineer olmaması nedeniyle Freundlich izotermine daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur.

Boyarmaddelerin Bentonit üzerindeki sorpsiyonu incelendiğinde sorpsiyon izotermelerinin lineer olmaması sorpsiyon mekanizmasını hidrofilik dağılma dışında hidrojen bağı ve elektron alışverişine dayandığı söylenebilir. Bilindiği gibi adsorpsiyon prosesinde ortamın pH'ı çok önemli bir faktördür. Çünkü pH adsorbent yüzey yüküne ve adsorbent iyonlaşma derecesine etki etmektedir. Yaptığımız çalışma ortamın doğal pH'ında yapılmıştır. Doğal ortamda yapılan pH çalışmalarında elde edilen sonuç pH 2- 4- 6-8 ve 10'da yapılan çalışmalardan, absorplama gücü bakımından daha fazla olduğu bulunmuştur.

Gibbs serbest entalpi değerlerinin (ΔG) 25⁰C'de -11.0352 kjoule/mol, 35 ⁰C'de -12.7352 kjoule/mol ve 45⁰C sıcaklıkta ise -14.0171 kjoule/mol olduğu hesaplandı. Değerlerin negatif olması Reactive Blue 221'nin Bentonit üzerindeki sorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔG değeri artan sıcaklıkla azalma eğilimindedir ki bu da prosesin yüksek sıcaklıkta daha kolay yapılabilceği anlamına gelmektedir.

Kaynaklar

- [1] Doğan, A., 1989. Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Artılabilirliğinin İncelenmesi, (yüksek lisans tezi, basılmamış) AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [2] Özcan , Y., Ulusoy, E., 1978. Tekstil Elyat Ve Boyama Tekniği. İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı: 2557, No:39, 371-376.
- [3] Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990. "Boyarmadde Kimyası". Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul. 47.
- [4] Alkan S., Kul A. R., Alacabey İ., Erol N., 2014. Polifenol Oksidaz Enziminin Aktif Karbonla Adsorpsiyonunun İzoterm ve Kinetik Analizi, DUFED, 3(1),69-78, Diyarbakır.
- [5] Erdem, B., 2004. "Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi, AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.