

NKUBAP.00.17.AR.14.16 nolu proje

**ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE REAKTİF
BOYARMADDE GİDERİMİNDE
ÇEŞİTLİ ADSORBENTLERİN
ETKİNLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Yürütücü: Yrd. Doç. Dr Tuba ÖZTÜRK

2017

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

**ADSORPSİYON YÖNTEMİ LE REAKTİF BOYARMADDE GİDERİMİNDE ÇEŞİTLİ
ADSORBENTLERİN ETKİNLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

YRD. DOÇ. DR. TUBA ÖZTÜRK

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEKİRDAĞ-2017

Her hakkı saklıdır

ÖZET

ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE REAKTİF BOYARMADDE GİDERİMİNDE ÇEŞİTLİ ADSORBENTLERİN ETKİNLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yrd. Doç. Dr Tuba ÖZTÜRK

Namık Kemal Üniversitesi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tekstil sanayi tüm dünyada ülke ekonomilerinin bir dönemi için öncelikli sanayi kollarından birisi olarak kabul edilmektedir. Genel olarak elyaf ve ipliğin kumaş ve diğer tekstil ürünlerine dönüşüm sürecini kapsayan tekstil sanayi içerdiği çeşitli proseslerle geniş kapsamlı bir sanayi koludur. Tekstil sanayi proses özelliğine bağlı olarak su tüketiminin en fazla olduğu sanayi kollarından birisidir. Prosesin bu kadar yüksek miktarda suya ihtiyaç duyması beraberinde yüksek miktarda atıksu üretimini getirmektedir. Tekstil sanayi atıksuları yüksek debili olmalarının yanısıra proses sırasında kumaşa bağlanamayan kalıntı boyalar nedeniyle yüksek renk içeriğine de sahip atıksulardır. Atıksularda bulunan bu kalıntı boyarmaddeler, atıksu arıtımında çoğunlukla kullanılan klasik biyolojik ve kimyasal arıtma yöntemleri ile giderilememektedir. Bu yöntemlerin atıksuda bulunan boyarmaddeler karşısında etkisiz kalması, alıcı ortama yüksek miktarda renkli suyun deşarj edilmesi sonucunu doğurmaktadır. Boyarmaddeler çevre sağlığı üzerinde doğrudan tehdit oluşturan bu nedenle de deşarj edilmeden önce mutlaka giderilmeleri gereken kimyasal maddelerdir. Boyarmadde gideriminde uygulanabilir, etkili yöntemlerin geliştirilmesi boyarmadde tüketimi dikkate alındığında büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon yöntemi genel olarak boyarmadde gideriminde yüksek verim sağlanan bir arıtma prosesidir. Ancak bu prosesin uygulanabilirliği adsorbent temini ve maliyeti açısından sınırlı olmaktadır. Son yıllarda adsorpsiyon yöntemi ile ilgili yapılan çalışmalar uygun ve ucuz alternatif adsorbent maddelerin geliştirilmesi konusuna odaklanmaktadır. Bu çalışmada da aktif karbonun yanısıra kül, perlit, talaş ve ytong gibi alternatif maddelerin adsorpsiyon prosesindeki etkinlikleri incelenmiştir. İki farklı reaktif azo boyarmaddenin gideriminin araştırıldığı çalışmada her bir adsorbent için optimum deney şartları belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Boyarmadde, reaktif boyarmadde, azo boyarmadde, adsorpsiyon, adsorbent.

2017, 31 sayfa

ABSTRACT

ASSESSMENT OF ACTIVITIES OF VARIOUS ADSORBENTS IN THE REACTIVE DYE REMOVAL WITH ADSORPTION METHOD

Yrd. Doç. Dr Tuba ÖZTÜRK

Namık Kemal University
Department of Environmental Engineering

Textile industry is accepted as prior industry branch at country economies in all around the world. In general, including fiber and strings transformation into other textile products, textile industry is a far reaching industry branch with various processes in it. Textile industry is one of the most water using industry branches according to water consumption based on process features. Since process requires too much water causes so much wastewater production. Textile industry wastewater is highly colored wastewater though it is intensely mass air flow because of not being penetrating excessive paints into fabrics. Dyes in wastewater are not purified with classical, biological and chemical methods. That these methods are insufficient against dyes result discharging high volume colored wastewater to receiving place. Dyes are chemical materials that are causing direct threat on public health so before discharging them, they are needed to be removed absolutely. When dyes are considered, arranging applicable, effective methods at removing dyes are vital. Adsorption method is a purification process in removing dyes at large with high productivity. However, works made recent years on adsorption methods focus on producing cheap alternatives. In this research, activities in adsorption process of active carbon in addition to, impacts of alternative materials like ash, perlites, sawdusts, gas concrete were searched. In the two different azo dyes removal research, optimum experiment conditions were determined for each adsorbents.

Keywords: Dye, reactive dye, azo dye, adsorption, adsorbent.

2017, 31 pages

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	iv
ŞEKİL DİZİNİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ADSORPSİYON PROSESİ.....	2
2.1 Adsorpsiyon Yöntemi.....	2
2.2 Adsorpsiyon Çeşitleri.....	3
2.2.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	3
2.2.2 Kimyasal adsorpsiyon.....	3
2.3 Adsorpsiyon Prosesi Üzerinde Ekili Faktörler.....	4
2.3.1 pH'nın etkisi.....	4
2.3.2 Karıştırma hızının etkisi.....	4
2.3.3 Adsorbent miktarının etkisi.....	4
2.3.4 Adsorbat konsantrasyonunun etkisi.....	5
2.3.5 Sıcaklığın etkisi.....	5
2.4 Adsorpsiyon İzotermleri.....	5
2.4.1 Langmuir izotermi.....	5
2.4.2 Freundlich izotermi.....	6
2.5 Adsorpsiyon Kinetikleri.....	6
2.5.1 Pseudo birinci dereceden kinetik model.....	6
2.5.2 Pseudo ikinci dereceden kinetik model.....	6
2.6 Boyarmaddelerin Çevresel Etkileri.....	7
2.7 Adsorpsiyon Yöntemi ile Boyarmadde Giderimi.....	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	9
3.1. Adsorpsiyon Prosesinde Kullanılan Boyarmaddeler ve Adsorbentler.....	9
3.2. Deneyin Yürütülüşü.....	10
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	12
4.1. Setazol Black TNN'nin Adsorpsiyonu.....	12
4.2. Reactive Red 239'un Adsorpsiyonu.....	15
4.3. FTIR Analizleri.....	19
4.4. SEM Analizleri.....	22
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	25
6. KAYNAKLAR.....	26

ÇİZELGE DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	3
Çizelge 2.2 : Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler.....	7
Çizelge 3.1 : Adsorbentlerin yüzey alanları ve porozite boyutları.....	10
Çizelge 4.1 : Pseudo I. ve II. dereceden kinetikler	17
Çizelge 4.2 : Pseudo I. ve II. dereceden kinetikler	23

ŞEKİL DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Adsorpsiyon sürecinin aşamaları	2
Şekil 3.1 : Setazol Black TNN'nin kimyasal yapısı	9
Şekil 3.2 : Reactive Red 239'un kimyasal yapısı	9
Şekil 3.3 : Külün XRD analizi	10
Şekil 4.1.a: pH'nın etkisi	12
Şekil 4.1.b: Adsorbent miktarının etkisi	12
Şekil 4.1.c: Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi.....	12
Şekil 4.1.d: Karıştırma hızının etkisi.....	12
Şekil 4.2.a: pH'nın etkisi	13
Şekil 4.2.b: Adsorbent miktarının etkisi	13
Şekil 4.2.c: Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi.....	13
Şekil 4.2.d: Karıştırma hızının etkisi.....	13
Şekil 4.3.a: pH'nın etkisi.....	13
Şekil 4.3.b: Adsorbent miktarının etkisi.....	13
Şekil 4.3.c: Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi.....	14
Şekil 4.3.d: Karıştırma hızının etkisi.....	14
Şekil 4.4.a: pH'nın etkisi	14
Şekil 4.4.b: Adsorbent miktarının etkisi	14
Şekil 4.4.c: Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi.....	14
Şekil 4.4.d: Karıştırma hızının etkisi.....	14
Şekil 4.5.a: pH'nın etkisi	15
Şekil 4.5.b: Adsorbent miktarının etkisi	15
Şekil 4.5.c: Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi	15
Şekil 4.5.d: Karıştırma hızının etkisi.....	15
Şekil 4.6.a: I. Dereceden kinetik model	15
Şekil 4.6.b: II. Dereceden kinetik model	15
Şekil 4.7.a: I. Dereceden kinetik model	16
Şekil 4.7.b: II. Dereceden kinetik model	16
Şekil 4.8.a: Dereceden kinetik model	16
Şekil 4.8.b: II. Dereceden kinetik model	16
Şekil 4.9.a: Dereceden kinetik model	16
Şekil 4.9.b: II. Dereceden kinetik model	16
Şekil 4.10.a: Dereceden kinetik model	17
Şekil 4.10.b: II. Dereceden kinetik model	17
Şekil 4.11.a: pH'nın etkisi	18
Şekil 4.11.b: Adsorbent miktarının etkisi	18
Şekil 4.11.c: Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi	18
Şekil 4.11.d: Karıştırma hızının etkisi.....	18
Şekil 4.12.a: pH'nın etkisi	18
Şekil 4.12.b: Adsorbent miktarının etkisi	18
Şekil 4.12.c: Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi	19
Şekil 4.12.d: Karıştırma hızının etkisi.....	19
Şekil 4.13.a: pH'nın etkisi	19
Şekil 4.13.b: Adsorbent miktarının etkisi	19
Şekil 4.13.c: Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi	19
Şekil 4.13.d: Karıştırma hızının etkisi.....	19
Şekil 4.14.a: pH'nın etkisi	20
Şekil 4.14.b: Adsorbent miktarının etkisi	20

Şekil 4.14.c: Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi	20
Şekil 4.14.d: Karıştırma hızının etkisi.....	20
Şekil 4.15.a: pH'nın etkisi	20
Şekil 4.15.b: Adsorbent miktarının etkisi	20
Şekil 4.15.c: Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi	21
Şekil 4.15.d: Karıştırma hızının etkisi.....	21
Şekil 4.16.a: I. Dereceden kinetik model.....	21
Şekil 4.16.b: II. Dereceden kinetik model.....	21
Şekil 4.17.a: I. Dereceden kinetik model.....	21
Şekil 4.17.b: II. Dereceden kinetik model.....	21
Şekil 4.18.a: Dereceden kinetik model.....	22
Şekil 4.18.b: II. Dereceden kinetik model.....	22
Şekil 4.19.a: Dereceden kinetik model.....	22
Şekil 4.19.b: II. Dereceden kinetik model.....	22
Şekil 4.20.a: Dereceden kinetik model.....	22
Şekil 4.20.b: II. Dereceden kinetik model.....	22
Şekil 4.21 : (a) Aktif karbon (b) Setazol Black TNN (c) Aktif karbon-Setazol Black ... TNN	23
Şekil 4.21 : (d) Aktif karbon (e) Reactive Red 239 (f) Aktif karbon-Reactive Red 239	23
Şekil 4.22 : (a) Kül (b) Setazol Black TNN (c) Kül-Setazol Black TNN ..	24
Şekil 4.22 : (d) Kül (e) Reactive Red 239 (f) Kül-Reactive Red 239.....	24
Şekil 4.23 : (a) Perlit (b) Setazol Black TNN (c) Perlit-Setazol Black TNN.....	24
Şekil 4.23 : (d) Perlit (e) Reactive Red 239 (f) Perlit-Reactive Red 239.....	25
Şekil 4.24 : (a) Talaş (b) Setazol Black TNN (c) Talaş-Setazol Black TNN	25
Şekil 4.24 : (d) Talaş (e) Reactive Red 239 (f) Talaş-Reactive Red 239	26
Şekil 4.25 : (a) Ytong (b) Setazol Black TNN (c) Ytong-Setazol Black TNN	26
Şekil 4.25 : (d) Ytong (e) Reactive Red 239 (f) Ytong-Reactive Red 239	26
Şekil 4.26 : (a) Adsorpsiyondan önce (b) Setazol Black TNN'den sonra (c) Reactive Red 239'dan sonra...	26
Şekil 4.27 : (d) Adsorpsiyondan önce (e) Setazol Black TNN'den sonra (f) Reactive Red 239'dan sonra	27
Şekil 4.28 : (g) Adsorpsiyondan önce (h) Setazol Black TNN'den sonra (ı) Reactive Red 239'dan sonra.	27
Şekil 4.29 : (i) Adsorpsiyondan önce (k) Setazol Black TNN'den sonra (l) Reactive Red 239'dan sonra	28
Şekil 4.30 : (m) Adsorpsiyondan önce (n) Setazol Black TNN'den sonra (o) Reactive Red239'dan sonra.	28

ÖNSÖZ

Ülke ekonomisi için önemli sanayi kollarından birisi olan tekstil sanayi aynı zamanda prosesinde yoğun olarak kullanılan boyarmaddeler nedeniyle çevresel anlamda da önemlidir. Boyarmaddeleri sanayi tarafından cazip kılan pek çok özellik, bu maddelerin doğadaki zararlarını ve arıtmaya dirençlerini arttıran özelliklerdir. Bu nedenlerle boyarmaddelerin giderimi ve bu konuda yapılan çalışmalar önem taşımaktadır.

Bu çalışma tekstil sanayi tarafından yoğun olarak kullanılan boyarmaddelerin gideriminde adsorpsiyon yönteminin ve alternatif adsorbentlerin etkinliğinin belirlenmesini amaçlamış olup, Namık Kemal Üniversitesi tarafından NKUBAP. 00.17.AR.14.16 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı üniversitemize teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Tekstil, ülkelerin ekonomik kalkınma sürecinde önemli rol oynayan bir sanayi dalı olarak bilinmektedir. Gelişmiş ülkelerin 18. yüzyılda gerçekleştirdikleri sanayileşme sürecine önemli katkısı olan tekstil, günümüzde gelişmekte olan ülkelerin ekonomik kalkınmalarında benzer bir rol oynamaktadır. Tekstil sanayi gerek üretim kapasitesi ve ihracat değerleri, gerekse istihdam açısından ülkemizin en önemli sanayi kollarından birisini oluşturmaktadır. Tekstil başlığı altında toplanan bu sanayi dalı iplik üretimi, kumaş dokuma, örme, halı üretimi, terbiye işlemleri gibi çeşitli alt sanayi kollarına ayrılmaktadır (Eraslan ve ark. 2008; Fırat Kalkınma Ajansı 2011). Tekstil endüstrisi çok farklı kimyasal maddelerin kullanıldığı ardışık kimyasal süreçleri içeren kompleks bir prosesler bütünüdür. Tekstil, proses olarak çok fazla suya ihtiyaç duyan buna bağlı olarak da yüksek debilerde atıksu oluşturan bir sanayi dalıdır. Bu sanayi atıksuları miktar ve bileşim yönünden çok değişken olup, güçlü kirleticilere sahiptir. Prosesde bu özellikteki atıksuların ana kaynağını, boyama işlemi oluşturmaktadır. Bu işlem sırasında çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip boyarmaddeler kullanılmaktadır. Boyarmaddeler genel olarak bir yüzeye uygulandığında dekoratif ve koruyucu bir tabaka oluşturan malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Boyama sırasında kullanılan boyarmaddelerin önemli miktarı, elyafa tam olarak bağlanamamakta ve renkli atıksu olarak açığa çıkmaktadır. Boyarmaddeler, çoğunlukla insanlar üzerinde mutajenik ve kanserojenik etkiye sahip toksik kimyasallardır. Bu nedenle atıksudan giderilmeleri insan ve çevre sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Bu kimyasal maddelerin giderimleri konusunda, özellikle son dönemlerde yoğun araştırmalar yapılmakta ve çeşitli arıtım yöntemleri incelenmektedir.

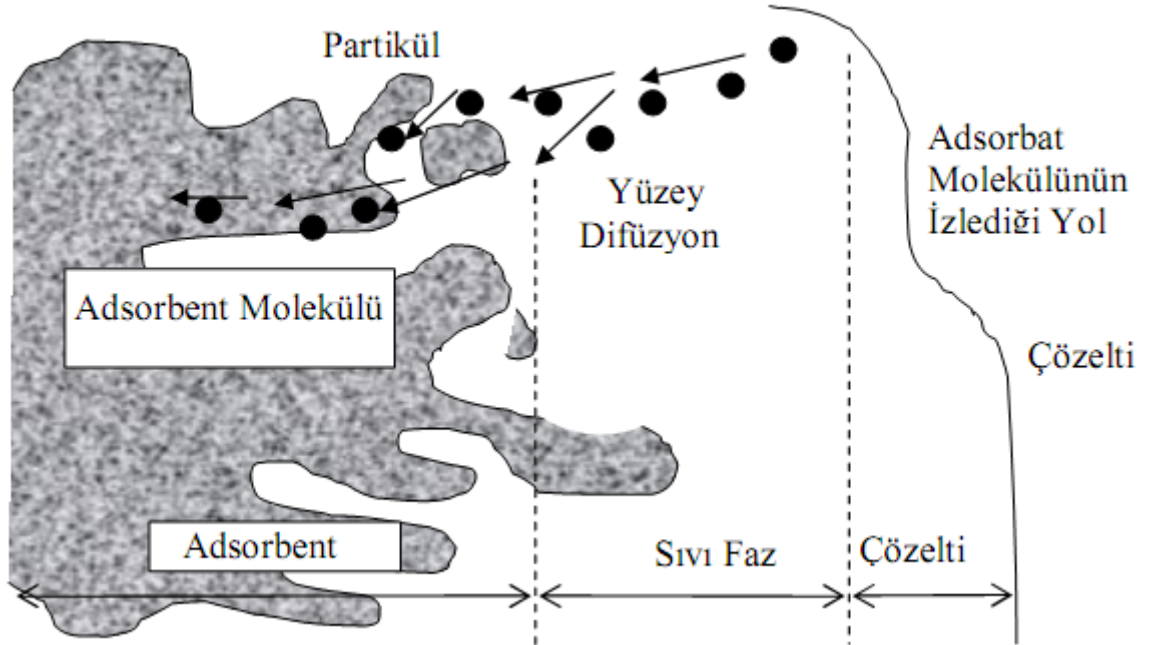
Günümüzde atıksulardan boyarmadde gideriminde kullanılan en etkili yöntemlerden birisi de adsorpsiyon yöntemidir. Genel olarak bir fazda bulunan atom, iyon ya da moleküllerin bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması veya toplanması olarak tanımlanan adsorpsiyon prosesi adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki temel sınıfa ayrılmaktadır. Adsorpsiyon sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ve gaz katı olmak üzere iki faz arasındaki ara yüzeyde meydana gelen bir süreçtir (Şeker, 2007). Adsorpsiyon yöntemi ile su ve atıksu arıtımında sıvı-katı arakesitler kullanılmakta olup, katı faz proses verimi üzerinde doğrudan belirleyici olmaktadır. Adsorbent olarak tanımlanan bu katı fazın hedeflenen kirletici maddenin uzaklaştırılmasında etkinliği, ekonomikliği ve temin kolaylığı prosesin uygulanabilirliği açısından büyük önem taşımaktadır.

Adsorpsiyon genel olarak yüksek verim alınan bir arıtım yöntemi olmasına rağmen kullanım alanı sınırlı olan bir arıtım prosesidir. Bunun temel nedeni adsorbent olarak kullanılan maddelerin ekonomik ve kolay temin edilen maddeler olmamasıdır. Adsorpsiyon prosesinin ilerleyişini yönlendiren çok sayıda faktör bulunmaktadır. Ancak özellikle başlangıç pH'ı, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızı gibi faktörler prosesin ilerleyişi üzerinde doğrudan etkili parametreler olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle yöntemin buna bağlı olarak da adsorbent etkinliği ile ilgili çalışmalarda öncelikle bu parametrelerin belirlenmesi yöntemin ve adsorbentlerin sağlıklı değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır.

2. ADSORPSİYON PROSESİ

2.1. Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon genel olarak, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ve gaz katı gibi iki faz arasındaki arayüzde maddenin birikmesi, yoğunlaşması olarak tanımlanmaktadır (Yagub ve ark., 2014). Proses bir fazın yüzeyinde gaz ya da suda çözünen bir maddenin moleküler ya da atomik film oluşturması ile gerçekleşmektedir (Ngulube ve ark., 2017). Yüzeyinde birikimin yani adsorpsiyonun gerçekleştiği madde adsorbent, yüzeyde biriken madde adsorbat olarak adlandırılmaktadır (Dabrowski, 2001). Adsorpsiyon sürecinin tamamlanması için adsorbe olacak çözünmüş maddenin öncelikle yüzeyinde toplanacağı maddenin etrafındaki sıvı film tabasını geçerek film difüzyonunu, sonrasında ise adsorbatın gözeneklerinin iç kısımlarına girerek partikül difüzyonunu gerçekleştirmesi gerekmektedir. Bu süreçlerin ardından da adsorbatın adsorbe olacağı maddenin yüzeyine bağlanması gerekmektedir (Şeker, 2007). Şekil 2.1'de adsorpsiyon sürecinin adımları şematik olarak verilmektedir.



Şekil 2.1. Adsorpsiyon sürecinin aşamaları (Şeker, 2007).

Adsorpsiyon su kirliliği kontrolünde alternatif bir arıtım prosesi olarak kullanılmaktadır. Özellikle konvansiyonel arıtma yöntemlerinin yetersiz kaldığı kimyasal kirleticilerin gideriminde etkili bir yöntem olarak kullanım alanı bulma potansiyeline sahiptir. (Yagub ve ark., 2014; Ngulube ve ark., 2017). Bu yöntemle boyarmadde adsorpsiyonu 1912 yılına kadar dayandırılmakta olup, özel boyarmadde moleküllerinin ayrılması için kullanılmıştır (Mu ve Wang, 2016).

2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Sulu çözeltilerde bulunan bir adsorplanabilir madde adsorbentle temas ettiğinde, sistem dengeye ulaşınca kadar yani adsorbentın yüzeyi tamamen adsorbantla doygun hale gelinceye kadar adsorpsiyon süreci devam etmektedir (Ngulube ve ark., 2017). Proses elektrostatik ve biyolojik adsorpsiyon dışında temel olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki başlık altında toplanmaktadır.

2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon partiküller arasındaki zayıf fiziksel kuvvetler tarafından kontrol edilmektedir. Bu adsorpsiyon adsorbat molekülleri ile adsorbent yüzeyi arasındaki başta Van der Waals kuvvetinin etkisi olmak üzere, hidrofobisite, hidrojen bağları, polarite, statik ve dipol-dipol etkileşimleri sonucunda oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ve adsorbent arasındaki bu ilişki çoğu durumda tersinirdir (Allen ve Koumanova, 2005; Ali, 2010; Yagub ve ark., 2014; Dawood ve Sen, 2014; Ngulube ve ark., 2017). Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat adsorbentın yüzeyinde birikir ancak belirli bir yere bağlanmaz. Bu adsorpsiyonda adsorpsiyon tabakası birden fazla molekül kalınlığındadır. Proses ısısı düşüktür ve genellikle çok hızlı meydana gelmektedir (Köklü, 2004; Şeker, 2007).

2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon ise adsorbat molekülleri ya da iyonlarının adsorbent yüzeyine güçlü kimyasal bağ ile bağlandığı bir proses olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon çoğunlukla tersinmezdir (Allen ve Koumanova, 2005; Yagub ve ark., 2014; Ngulube ve ark., 2017) Kimyasal adsorpsiyonda adsorbat adsorbentın yüzeyine bağlanır ve hareket etmez. Adsorpsiyon tabakası bir molekül kalınlığındadır. Bu proses kimyasal bir reaksiyon gerektirdiği için belirli bir sıcaklığın üzerinde daha hızlı gerçekleşmektedir. (Köklü, 2004; Şeker, 2007). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklılıklar Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Ngulube ve ark., 2017).

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Moleküller arası zayıf kuvvetler	Güçlü kovalent bağ
Düşük entalpi: $\Delta H < 20$ kJ/mol	Yüksek entalpi: $\Delta H \sim 400$ kJ/mol
Çok tabakalı adsorpsiyon	Tek tabakalı adsorpsiyon
Düşük sıcaklık (kritik sıcaklıktan)	Yüksek sıcaklık
Düşük aktivasyon enerjisi	Yüksek aktivasyon enerjisi
Tersinir	Tersinmez

Adsorpsiyon prosesinde adsorbent materyali adsorbe edilmesi istenen maddeyi ya fiziksel, kimyasal ya da iyon değişimi yoluyla yzeyinde tutmaktadır. Bu srece belli bir sre sonra adsorbent doğunluğa ulaşması ile sona ermektedir (Ngulube ve ark., 2017). Bu durum adsorbent rejenere edilmesi yani yzeyinden adsorbe olan maddenin alınmasını gerektirmekte olup, rejenerasyon imkanı tım adsorbentler için geçerli olan bir ozellik değildir.

2.3. Adsorpsiyon Prosesi Uzerinde Etkili Faktörler

Adsorpsiyon prosesinde adsorbat-adsorbent etkileşimini buna bağlı olarak da adsorpsiyon verimini etkileyen başta sistemin pH'sı, karıştırma hızı, adsorbent miktarı, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve sıcaklık olmak uzere adsorbente ait ozellikler, adsorbe edilmesi istenen maddeye ait ozellikler, adsorbat-adsorbent oranı, temas süresi olarak sıralanan çok çeşitli etkenler bulunmaktadır (şeker, 2007; Yagub ve ark., 2014).

2.3.1. pH'nın etkisi

Sulu ozeltelerde, pH değişimi adsorbent kapasitesi buna bağlı olarak da prosesin verimi uzerinde en etki faktörlerden birisidir. Genel olarak pH ortamdaki hidrojen iyonu konsantrasyonunun ölçümü olarak kabul edilmektedir. Ortamın pH'sına göre hidrojen ve hidroksil iyonlarının adsorbent tarafından öncelikle adsorbe edilmesi diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilemektedir (Mall ve ark., 2006). Ayrıca pH adsorbent yzey yükünü yani ozelliklerini değiştirdiği gibi adsorbe edilmek istenen maddenin iyonlaşma derecesin de etkilemektedir (Yagub ve ark., 2014; Ngulube ve ark., 2017).

2.3.2. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızı sistemdeki adsorpsiyon hızını belirleyen faktörlerden birisidir. Adsorpsiyonun geerleşmesi için gerekli basamaklar olan film ve partikül difüzyonu karıştırma hızı ile kontrol edilebilmektedir. Genel olarak düşük karıştırma hızlarında film difüzyonu, yüksek karıştırma hızlarında partikül difüzyonu adsorpsiyon hızını belirlemektedir (şeker, 2007).

2.3.3. Adsorbent miktarının etkisi

Adsorpsiyon sistemlerinde bir adsorbent adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için öncelikle adsorpsiyon dozajıyla ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Adsorpsiyon bir yzey alanı prosesidir. Genel olarak adsorbent miktarı artıa adsorpsiyonun geerleşeceği yzey alanı artacağı için yüzde giderim verimi de artmaktadır (Yagub ve ark., 2014; Ngulube ve ark., 2017).

2.3.4. Adsorbat konsantrasyonunun etkisi

Adsorbent yüzeyi ile adsorbat arasındaki ilişki büyük oranda başlangıç adsorbat konsantrasyonuna bağlıdır. Genel olarak yüzde adsorpsiyon verimi başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Bu durum adsorbent yüzeyinin doygunluğa ulaşması ile açıklanabilmektedir. Diğer yandan başlangıç adsorbat konsantrasyonunun artması kütle transferi için oluşturduğu itici güç nedeniyle adsorbent kapasitesinin artmasına neden olmaktadır (Bulut ve Aydın, 2006).

2.3.5. Sıcaklığının etkisi

Sıcaklık, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini değiştirdiği için diğer önemli fiziko-kimyasal proses parametresidir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artması adsorpsiyonun bir endotermik reaksiyon olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum sıcaklık artışıyla adsorbat moleküllerinin hareketliliğinin ve adsorpsiyonun gerçekleşeceği aktif bölgelerin artması ile açıklanabilmektedir. Buna karşılık sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azalması adsorpsiyonun bir ekzotermik reaksiyon olarak gerçekleştiğini ve adsorpsiyona neden olan gücün azaldığını göstermektedir (Salleh, 2011).

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon reaksiyonlarının mekanizması deneylerle elde edilen adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesiyle belirlenebilmektedir (Toor ve Jin, 2012). Genel olarak adsorpsiyon izotermi belirli bir sıcaklık ve pH'da sulu bir çözeltilerden katı bir faza madde hareketini ve tutunmasını tanımlayan eğriler vermektedir. Çözeltide kalan adsorbat ile adsorbe olan miktar arasındaki oran olan adsorpsiyon dengesi yeterli bir zamanda sulu bir fazın içerdiği adsorbat ile adsorbent yüzeyi temas ettiğinde kurulmaya başlamaktadır. Adsorbatın çözeltildeki konsantrasyonu ile arayüzeydeki konsantrasyonu arasında dinamik bir denge bulunmaktadır. Sonuçların sayısal olarak tanımlanmasında faydalı olan matematiksel modellerin gelişmesinde, denge verilerinin analizi oldukça yardımcı olmaktadır. Denklemler bu denge modellerinin temel varsayımları ile birlikte adsorpsiyon mekanizmasındaki iyonlar ile ilgili önemli tahminler sağlamaktadır (Foo ve Hameed, 2010; Ngulube ve ark., 2017). Yıllardır Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory-Huggins ve Radke-Prausnitz gibi birçok adsorpsiyon izotermi geliştirilmiştir (Foo ve Hameed, 2010). Ancak araştırmacılar tarafından en yaygın olarak kullanılanlar Langmuir ve Freundlich izotermidir (Ngulube ve ark., 2017).

2.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli adsorpsiyonun adsorbent üzerinde spesifik ve homogen bir bölgede tek tabaka halinde meydana geldiğini kabul etmektedir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$$

2.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli farklı adsorpsiyon enerjileri ile düzensiz heterojen bir adsorpsiyon yüzeyini dikkate almaktadır (Yagub ve ark., 2014; Toor ve Jin, 2012).

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

2.5. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon proseslerinin kontrol mekanizmalarının buna bağlı olarak da, difüzyon kontrol ya da kütle transfer katsayılarının belirlenmesi için kinetik modeller kullanılmaktadır. Adsorpsiyon kinetikleri adsorbent materyalleri ve adsorpsiyon prosesi için en iyi işletim şartlarının seçiminde ön koşuldur. Kinetik çalışmaları çözelti arayüzeyinde adsorbatın kalış süresini kontrol eden hızın hesaplanmasında kullanılmaktadır. Bu hız adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında büyük önem taşımaktadır. Çalışmalarda kinetik değerler çoğunlukla Pseudo I. ve II. derecede kinetik modeller kullanılarak hesaplanmaktadır (Yagub ve ark., 2014).

2.5.1. Pseudo birinci dereceden kinetik model

Pseudo I. dereceden kinetik modeli adsorpsiyon reaksiyonlarının kinetik davranışlarını anlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

2.5.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik model

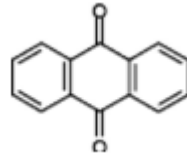
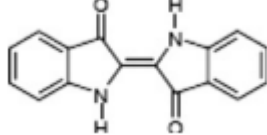
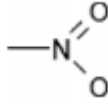
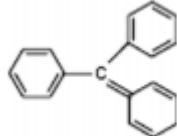
Pseudo II. derecede kinetik model kimyasal adsorpsiyon varsayımına dayanmaktadır. Bu prosesinde adsorpsiyon işlemi adsorbat ve adsorbent arasında oluşan elektron değişimi veya paylaşımı yolu ile gerçekleşmektedir (Toor ve Jin, 2012; Malik, 2004).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

2.6. Boyarmaddelerin Çevresel Etkileri

Boyarmaddeler genel olarak kozmetik, kağıt, ilaç, deri, kürk, mum, plastik ve tekstil materyalleri gibi farklı maddelere renk vermek amacıyla kullanılan renkli organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Boyalar renk vermek amacıyla kumaşlara ya da diğer yüzeylere kendi kendilerine bağlanabilen kimyasal maddelerdir. Boyalar çoğunlukla elde edildikleri kaynaklara göre doğal ya da sentetik olarak sınıflandırılmaktadır. Doğal boyalar çoğunlukla tekstil sanayinin ilk yıllarında yaygın şekilde kullanılmışlardır. Ancak gerek nüfus artışı gerekse endüstriyel talepler nedeniyle doğal boyarmaddelerin sanayide kullanımını oldukça sınırlı hale getirmiştir. Doğal boyarmaddeler günümüzde çoğunlukla gıda sanayinde kullanılmaktadır. Özellikle tekstil sanayinde sentetik boyarmaddeler doğal boyarmaddelerin yerini tamamen almıştır. Sanayide kullanılan boyarmaddeler uygulama yöntemlerine göre bazik, asidik, reaktif, direkt, vat ve dispers boyarmaddeler olarak sınıflandırılmaktadır (Ngulube ve ark., 2017). Bu boyarmaddelerden direkt, asit ve reaktif boyalar anyonik, bazik boyalar katyonik, dispers boyalar ise iyonik olmayan boyarmaddelerdir (Toor ve Jin, 2012). Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre de sınıflandırılmaktadırlar. Yoğun olarak kullanılan boyarmaddelerin kimyasal yapıları Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler (Yagub ve ark., 2014).

Boya sınıfı	Kromofor Grubu
Azo boyalar	—N=N—
Anthraquinone boyalar	
İndigoid boyalar	
Nitrozo boyalar	—N=O
Nitro boyalar	
Triarylmethane boyalar	

Tüm dünyada yılda 10000 ton'dan daha fazla boyarmadde özellikle tekstil sanayi tarafından tüketilmekte bu miktarın yılda yaklaşık 100 tonu atıksu deşarjı yoluyla doğaya verilmektedir. Gün geçtikçe boyarmadde tüketiminin artması bu maddelerin bazılarının ppm seviyesinden daha az miktarlarının bile çevre üzerinde

oluşturdukları tehdit nedeniyle endişelere sebep olmaktadır. Boyarmaddeler çok küçük miktarları için bile suda yüksek görünürlüğe sahip, ışık geçirgenliğini azaltan maddelerdir. Bu özellikleri ile fotosentetik aktiviteleri olumsuz etkileyen boyarmaddeler ayrıca aromatik yapıları ve metal içerikleri ile de sudaki canlılar için toksik kimyasal maddelerdir. Boyarmaddeler insan sağlığı üzerinde de ciddi zararları olan kimyasal maddelerdir. İnsanlarda karaciğer, beyin, böbrek, merkezi sinir sistemi üzerinde fonksiyon bozukluğuna sebep oldukları belirtilen boyarmaddelerin kanserojen olduğu da belirlenmiştir. Ayrıca boyarmaddeler insanlarda kromozom bozukluklarına neden olan mutajenik maddeler sınıfında yer almaktadır.

2.7. Adsorpsiyon Yöntemi ile Boyarmadde Giderimi

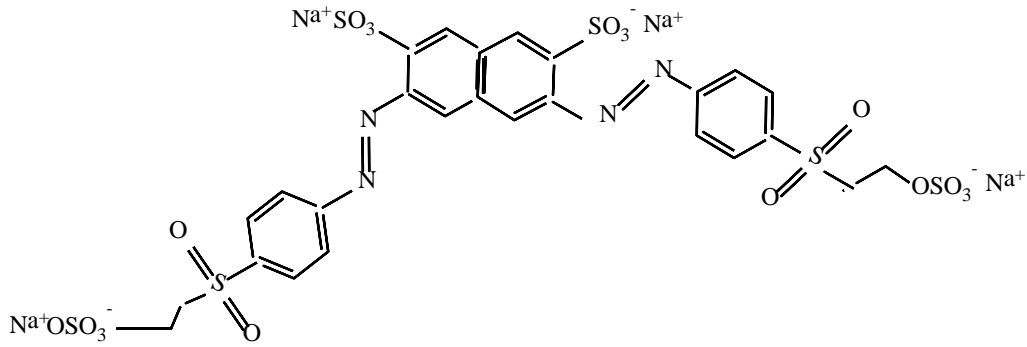
Boyarmaddelerin giderimi günümüzde insan ve çevre sağlığı üzerindeki etkileri nedeniyle giderek daha da önem kazanmaktadır. Boyarmaddeler kimyasal yapıları bağlı olarak çoğunlukla stabil olarak tanımlanan ve biyolojik olarak parçalanamayan maddelerdir. Bu nedenle de klasik arıtma yöntemleri ile giderilmeleri oldukça zordur. Bu nedenle de boyarmaddelerin etkili olarak giderilmeleri için çeşitli spesifik teknolojilere odaklanılmaktadır. Son yıllarda boyarmadde gideriminde koagülasyon, kimyasal oksidasyon, fotokatalitik degradasyon, membran ve adsorpsiyon yöntemleri yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon yöntemi yüksek verimliliği, kolay işletimi ve toksik maddelere karşı duyarsızlığı nedeniyle en etkili ve uygulanabilir yöntemlerden birisi olarak kabul edilmektedir. Bunların yanısıra adsorpsiyon yöntemi özellikle de atıksulardan farklı tür boyarmadde gruplarının gideriminde etkin sonuçlar alındığı bir prosesdir. Doğru projelendirilmiş adsorpsiyon sistemleri yüksek kalitede çıkış suyu sağlayabilmektedir. Ancak bu yöntemin en büyük dezavantajlarından birisi proses maliyetidir. Bu maliyeti de büyük oranda adsorbent madde temini oluşturmaktadır.

Günümüzde mevcut atıksulardan boyarmadde gideriminde çoğunlukla ticari bir ürün olan aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek bir adsorbent olarak kabul edilmektedir. Ancak etkin bir adsorbent olan aktif karbon kullanımı yüksek maliyeti nedeniyle sorun oluşturmaktadır. Adsorpsiyon yönteminin arıtım maliyetini azaltmak için ucuz alternatif adsorbentlerin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla son yıllarda çalışmalar ucuz ve etkili adsorbentlerin geliştirilmesi konusunda yoğunlaşmaktadır. Ticari olmayan düşük maliyetli adsorbentler genel olarak doğal materyalleri, biyosorbentleri, tarımsal ve endüstriyel atıkları kapsamaktadır (Crini, 2006; Ngulube ve ark., 2017; Yagub ve ark., 2014; Mu ve Wang 2016).

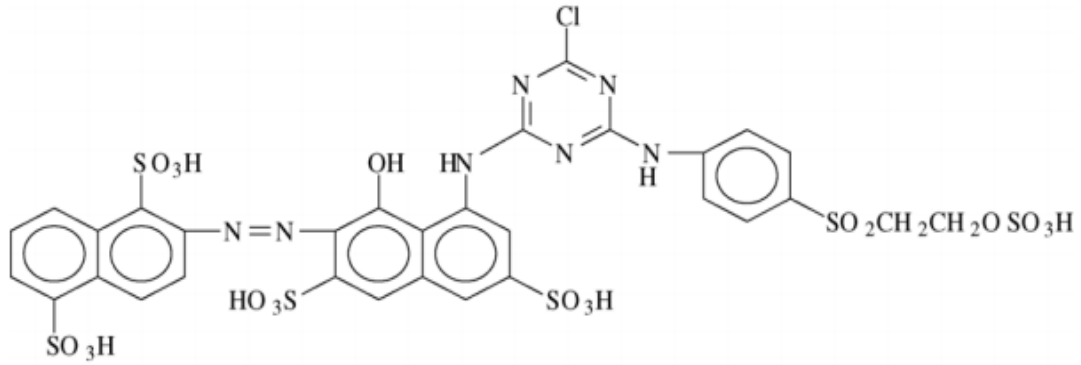
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Adsorpsiyon Prosesinde Kullanılan Boyarmaddeler ve Adsorbentler

Adsorpsiyon yöntemi ile arıtılabilirlik çalışmaları tekstil sanayinde yoğun olarak kullanılan iki farklı reaktif azo boyarmadde ile gerçekleştirilmiştir. Çoğunlukla doğal elyafların boyanmasında kullanılan Setazol Black TNN ve Reactive Red 239'un kimyasal yapıları Şekil 3.1 ve 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Setazol Black TNN'nin kimyasal yapısı

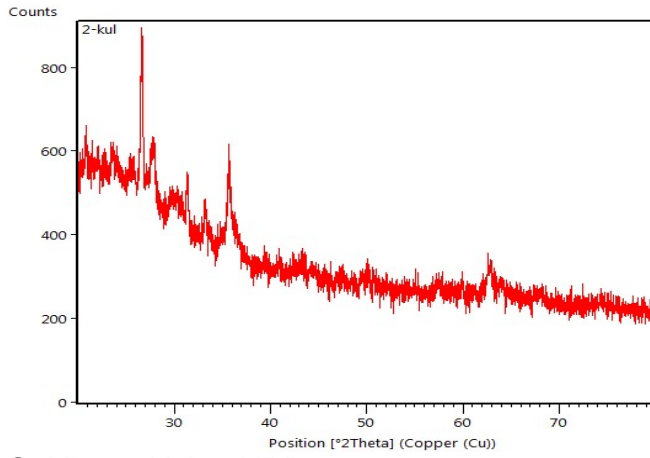


Şekil 3.2. Reactive Red 239'un kimyasal yapısı

Setazol Black TNN ve Reactive Red 239 ile hazırlanan sentetik atıksular ile yürütülen deneylerde 5 farklı madde adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon yönteminde adsorbent özellikleri prosesin ilerleyişi üzerinde etkili faktörlerden birisi olarak kabul edilmektedir. Bunun yanı sıra prosesin uygulanabilirliği açısından farklı adsorbentlerin verimlerinin belirlenmesi ve bu konuda yapılan çalışmalar büyük önem taşımaktadır. Söz konusu çalışmada "aktif karbon, kül, perlit, talaş ve ytong"un adsorpsiyon prosesindeki etkinlikleri araştırılmıştır.

Aktif karbon adsorpsiyon verimi yüksek ticari bir üründür. Toz ve granül halinde temin edilen aktif karbonun en önemli özelliği rejenere edilebilen bir adsorbent olmasıdır. Bir yanma ürünü olan kül ise inorganik maddeler ve az miktarda

yanmamış karbonlu maddeler içermektedir. Çalışmada adsorbent olarak kullanılan külün x-ışını difraktometre analizi-XRD (kuvars-alçak %14,2 silisyum karbür %6,5 potasyum karbonat-beta %6,5 anortit, sodyum %72.8) Şekil 3.3'de verilmektedir.



Şekil 3.3. Külün XRD analizi

Perlit yapısında SiO ve Al₂O₃ bulunduran volkanik bir maddedir. Boşluklu bir yapıya sahip olan perlit, hafif ve dayanıklıdır. Talaş ise mobilya endüstrisinin yan ürünü olarak açığa çıkan, ticari değeri olmayan, doğal, organik bir maddedir. Ytong gaz beton olarak da bilinen yapısında kuvarsit, çimento, alçıtaşı, alüminyum tozu ve su bulunan bir inşaat malzemesidir. %70-80 oranında gözeneklerden oluşan ytong oldukça hafif ve homojendir. Çizelge 3.1'de deneylerde adsorbent olarak kullanılan maddelerin yüzey alanları ve porozite boyutları verilmektedir.

Çizelge 3.1. Adsorbentlerin yüzey alanları ve porozite boyutları

Adsorbent	Porozite Boyutu (Å)	Yüzey Alanı (m ² /g)
Aktif Karbon	9.446	676.573 m ² /g
Kül	2.031	3.779 m ² /g
Perlit	4.145	1.119 m ² /g
Talaş	3.553	0.521 m ² /g
Ytong	1.919	10.376 m ² /g

3.2. Deneyin Yürütülüşü

Adsorpsiyon yöntemi ile boyarmadde gideriminin incelendiği çalışma Setazol Black TNN ve Reactive Red 239 olarak iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında Setazol Black TNN'nin hazırlanan sentetik atıksulardan adsorbent olarak aktif karbon, kül, perlit, talaş ve ytong'un kullanıldığı adsorpsiyon prosesi ile giderimi araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise Reactive Red 239'un sözkonusu 5 adsorbente adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle adsorpsiyon prosesi üzerinde doğrudan etkili olan pH, adsorbent miktarı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, karıştırma hızı gibi parametreler açısından en uygun deney şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Böylelikle aktif karbon, kül, perlit, talaş ve ytong gibi 5 farklı adsorbentin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada spektrofotometre (Aquamate Thermospectronic) yardımıyla Setazol Black TNN için 436, 525 ve 620 nm olmak üzere üç farklı dalga boyunda, Reactive Red 239'un için ise 550 nm'de ölçümler yapılmıştır (Aouni ve ark. 2012, Barredo-Damas ve ark. 2010). Bu ölçümler sonucunda elde edilen absorpsiyon değerlerinin toplamı renk olarak kabul edilmiştir. Deneylerin yapılmasında NÜVE marka marka sallayıcı (SL 350), NÜVE marka santrifüj (NF 400), NÜVE marka etüv (FN 400), WTW marka pH-metre (pH 315i), ve yine WTW marka iletkenlik ve sıcaklık ölçer (Cond 3210) kullanılmıştır.

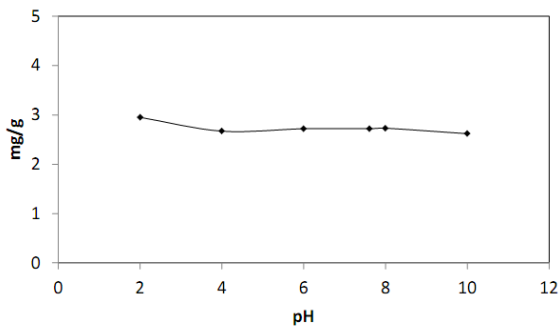
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Setazol Black TNN'nin Adsorpsiyonu

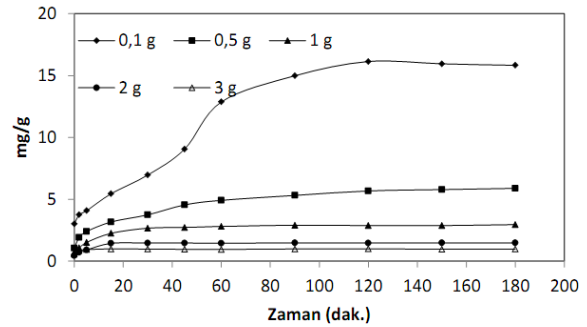
Çalışmanın ilk aşamasında, Setazol Black TNN'nin sentetik atıksulardan adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Aktif karbon, kül, perlit, talaş ve ytonğ ile beş basamaklı olarak yürütülen çalışmada her bir adsorbent maddenin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızının etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu amaçla Setazol Black TNN kullanılarak 1000 mg/L konsantrasyonunda stok boyarmadde çözeltisi hazırlanmıştır. 100 mL lik erlenler kullanılarak kesikli çalışılan deneylerde 50 mL lik boya çözeltileri kullanılmıştır. Tüm adsorbentler için optimum pH deneyleri 2, 4, 6, 8, 10 ve doğal pH'da, optimum adsorbent miktarı deneyleri 0.1-0.5-1-2 ve 3 g adsorbent miktarlarında, başlangıç boyarmadde deneyleri 50-100-200 ve 300 mg/L boya konsantrasyonlarında, optimum karıştırma hızı deneyleri 50-100-200 ve 250 rpm karıştırma hızları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

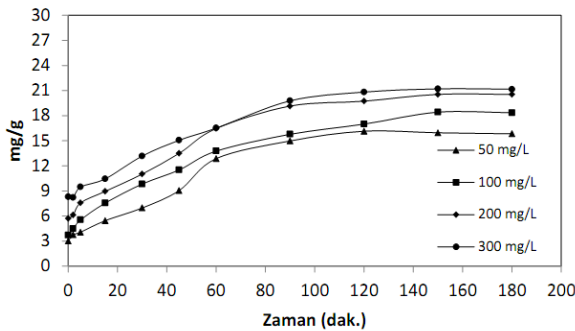
Aktif karbonun adsorbent kapasitesinin pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 4a-d'de verilmektedir.



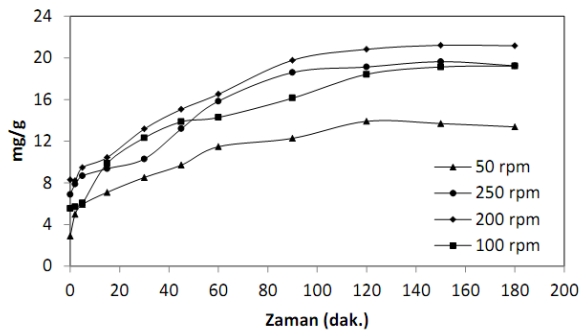
4.1.a. pH'nin etkisi



4.1.b. Adsorbent miktarının etkisi



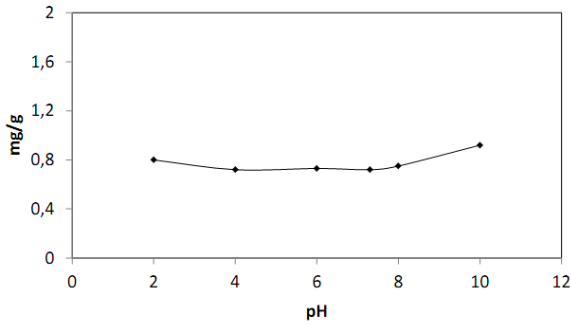
4.1.c. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi



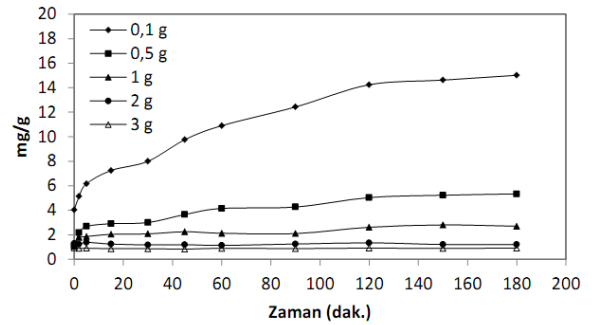
4.1.d. Karıştırma hızının etkisi

Aktif karbonun için en uygun arıtım şartlarının belirlendiği çalışmalar sonunda optimum değerler pH için 2, adsorbent miktarı için 0,1 g, başlangıç boya konsantrasyonu için 300 mg/L ve karıştırma hızı için 200 rpm olarak belirlenmiştir.

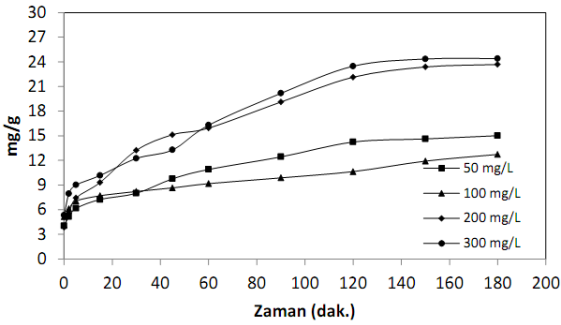
Külün adsorbent kapasitesinin pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 5a-d'de verilmektedir.



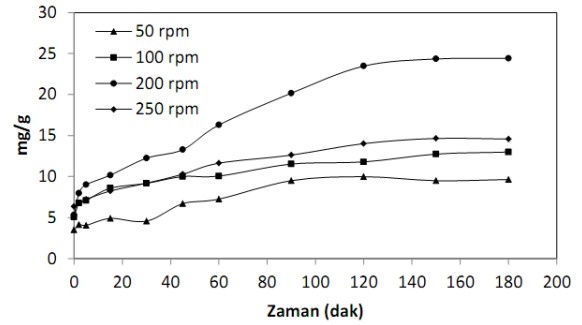
4.2.a. pH'nin etkisi



4.2.b. Adsorbent miktarının etkisi



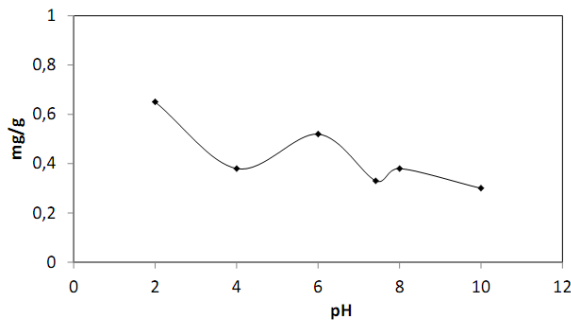
4.2.c. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi



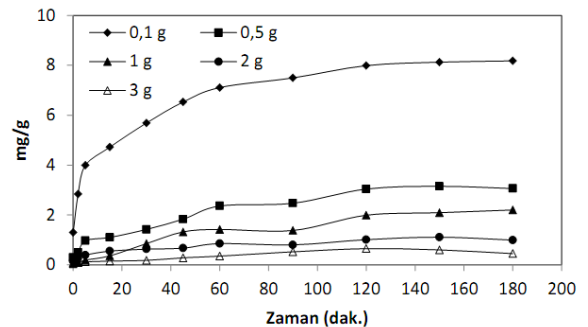
4.2.d. Karıştırma hızının etkisi

Kül için en uygun arıtım şartlarının belirlendiği çalışmalar sonunda optimum değerler pH için 10, adsorbent miktarı için 0,1 g, başlangıç boya konsantrasyonu için 300 mg/L ve karıştırma hızı için 200 rpm olarak belirlenmiştir.

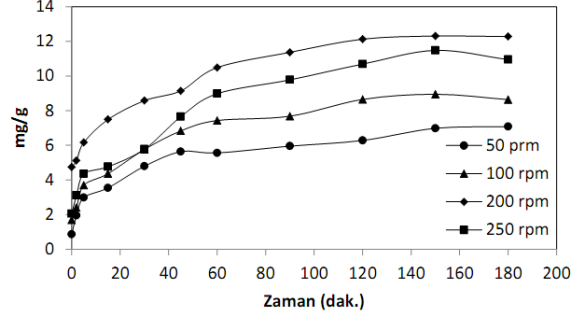
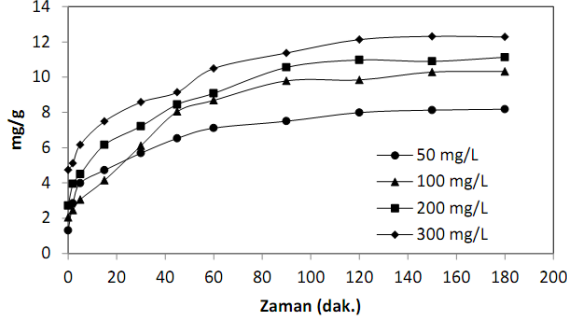
Perlitin adsorbent kapasitesinin pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 6a-d'de verilmektedir.



4.3.a. pH'nin etkisi



4.3.b. Adsorbent miktarının etkisi

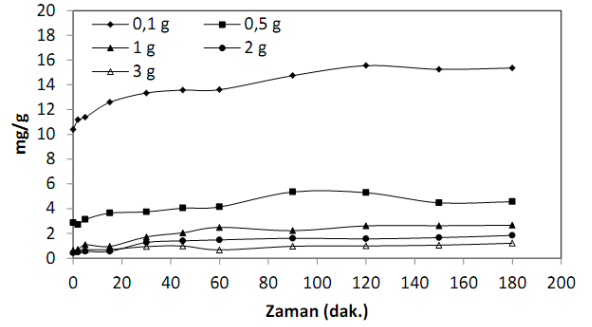
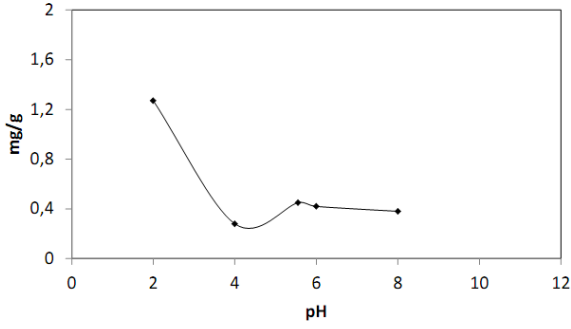


4.3.c. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

4.3.d. Karıştırma hızının etkisi

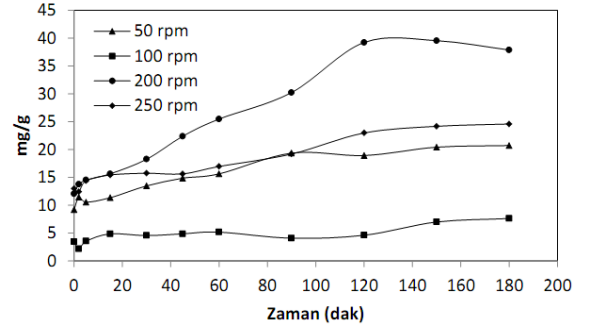
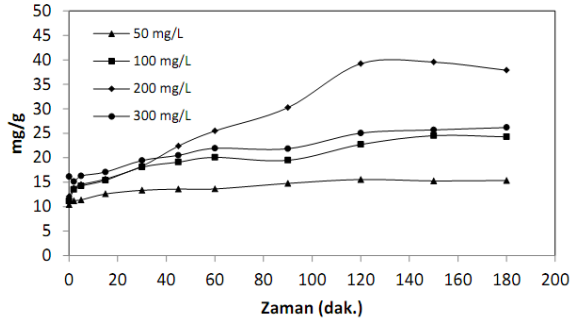
Perlit için en uygun arıtım şartlarının belirlendiği çalışmalar sonunda optimum değerler pH için 2, adsorbent miktarı için 0,1 g, başlangıç boya konsantrasyonu için 300 mg/L ve karıştırma hızı için 200 rpm olarak belirlenmiştir.

Talaşın adsorbent kapasitesinin pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 7a-d'de verilmektedir.



4.4.a. pH'nin etkisi

4.4.b. Adsorbent miktarının etkisi

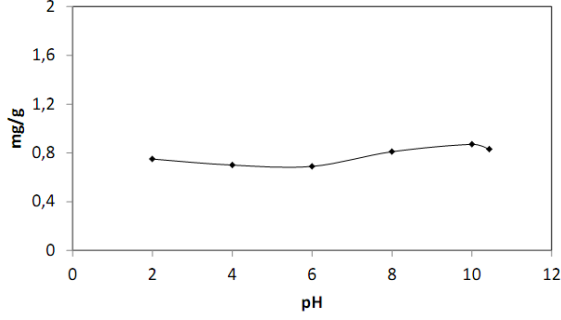


4.4.c. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

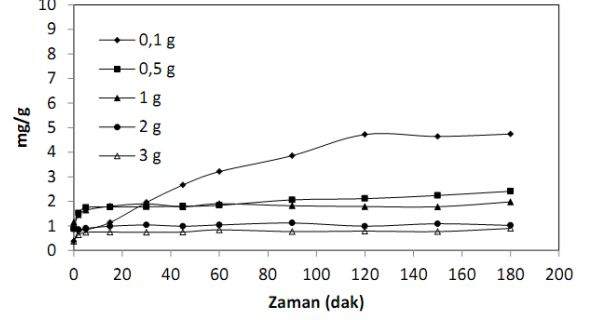
4.4.d. Karıştırma hızının etkisi

Talaş için en uygun arıtım şartlarının belirlendiği çalışmalar sonunda optimum değerler pH için 2, adsorbent miktarı için 0,1 g, başlangıç boya konsantrasyonu için 200 mg/L ve karıştırma hızı için 200 rpm olarak belirlenmiştir.

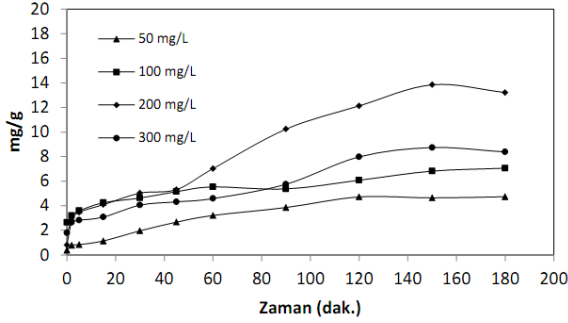
Ytongun adsorbent kapasitesinin pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 8a-d'de verilmektedir.



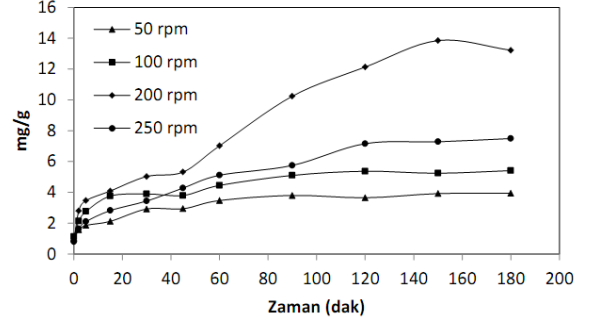
4.5.a. pH'nin etkisi



4.5.b. Adsorbent miktarının etkisi



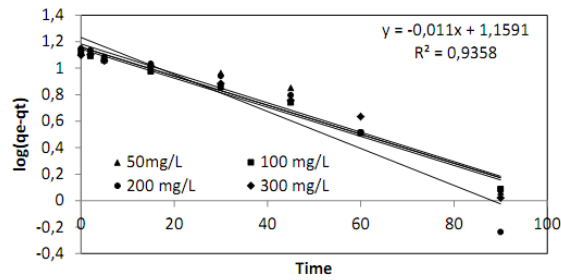
4.5.c. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi



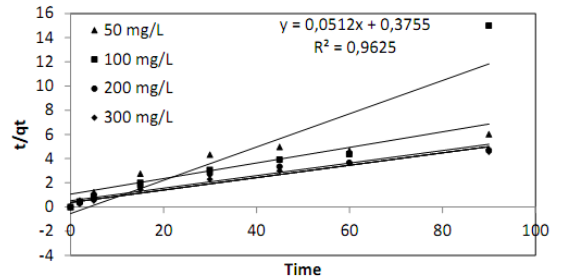
4.5.d. Karıştırma hızının etkisi

Ytong için en uygun arıtım şartlarının belirlendiği çalışmalar sonunda optimum değerler pH için 10, adsorbent miktarı için 0,1 g, başlangıç boya konsantrasyonu için 200 mg/L ve karıştırma hızı için 200 rpm olarak belirlenmiştir.

Setazol Black TNN'nin aktif karbona adsorpsiyonun incelendiği deneylerin I. ve II. dereceden kinetik grafikleri Şekil 4.6.a-b'de verilmektedir.

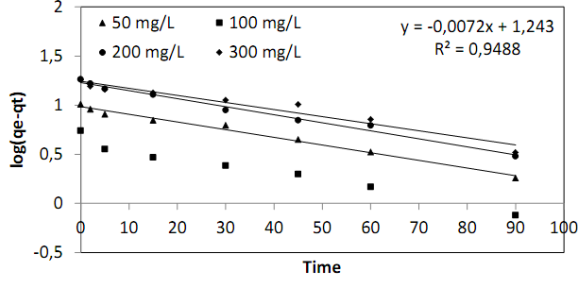


4.6.a. I. Dereceden kinetik model

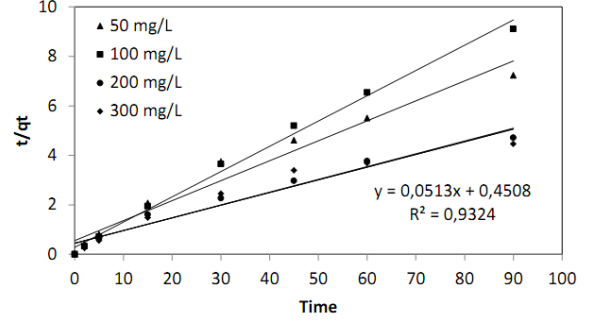


4.6.b. II. Dereceden kinetik model

Setazol Black TNN'nin küle adsorpsiyonun incelendiği deneylerin kinetik sonuçları Şekil 4.7.a-b'de verilmektedir.

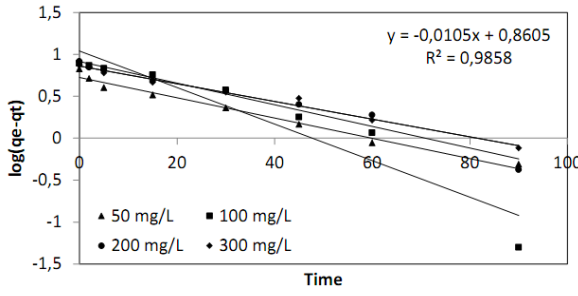


4.7.a. I. Derceden kinetik model

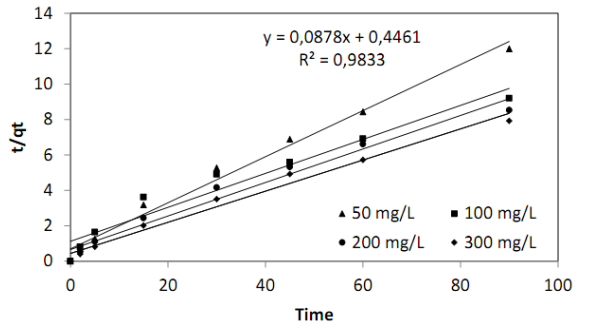


4.7.b. II. Derceden kinetik model

Setazol Black TNN'nin perlite adsorpsiyonun incelendiği deneylerin kinetik sonuçları Şekil 4.8.a-b'de verilmektedir.

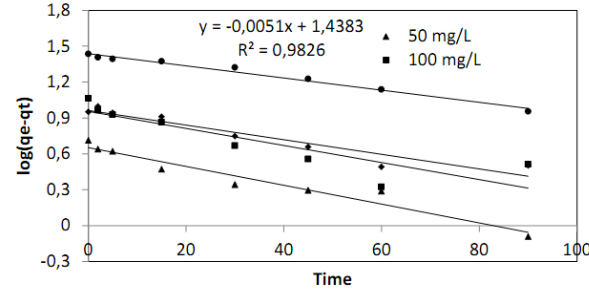


4.8.a. I. Derceden kinetik model

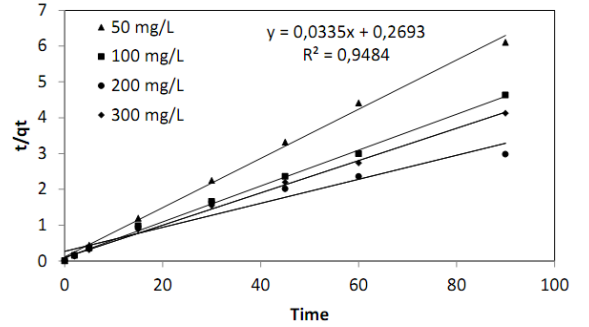


4.8.b. II. Derceden kinetik model

Setazol Black TNN'nin talaşa adsorpsiyonun incelendiği deneylerin kinetik sonuçları Şekil 4.9.a-b'de verilmektedir.

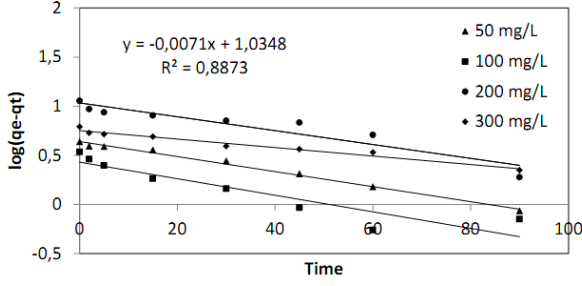


4.9.a. I. Derceden kinetik model

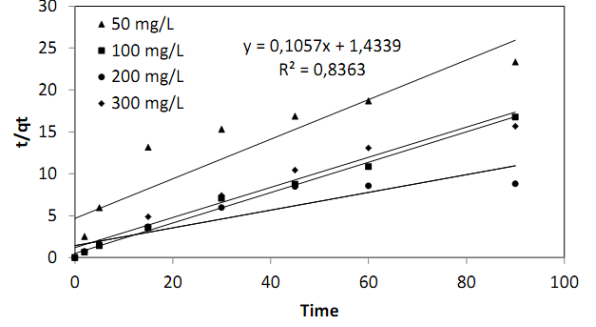


4.9.b. II. Derceden kinetik model

Setazol Black TNN'nin ytonğa adsorpsiyonun incelendiği deneylerin kinetik sonuçları Şekil 4.10.a-b'de verilmektedir.



4.10.a. I. Dereceden kinetik model



4.10.b. II. Dereceden kinetik model

Setazol Black TNN'nin aktif karbon, kül, perlit, talaş ve ytonga adsorpsiyonun incelendiği deneylerin I. ve II. dereceden kinetik sonuçları Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1. Pseudo I. ve II. dereceden kinetikler

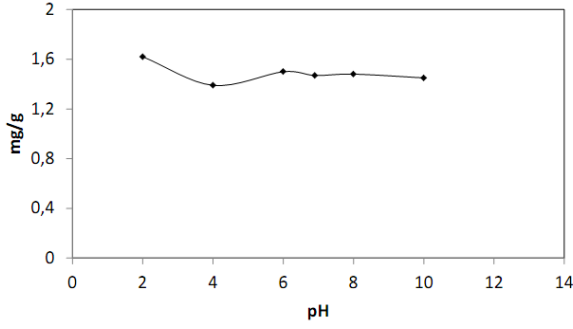
Adsorbent	I. dereceden kinetik model				II. dereceden kinetik model			
	qe(exp)	k ₁	qe(cal)	R ₁ ²	k ₂	qe(cal)	R ₂ ²	
Aktif karbon	20,82	0,025	14,425	0,936	0,007	19,53	0,963	
Kül	23,47	0,017	17,5	0,949	0,006	19,493	0,932	
Perlit	12,13	0,024	7,253	0,986	0,017	11,39	0,983	
Talaş	39,22	0,012	27,435	0,983	0,004	29,85	0,997	
Ytong	12,13	0,0164	10,834	0,887	0,008	9,461	0,836	

4.2. Reactive Red 239'un Adsorpsiyonu

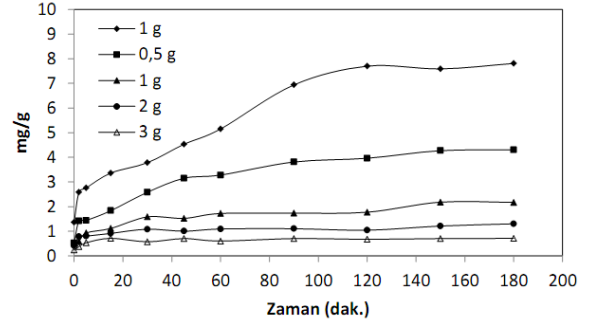
Çalışmanın ikinci aşamasında, Reactive Red 239'un sentetik atıksulardan adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Aktif karbon, kül, perlit, talaş ve ytonga ile beş basamaklı olarak yürütülen çalışmada her bir adsorbent maddenin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızının etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu amaçla Setazol Black TNN kullanılarak 1000 mg/L konsantrasyonunda stok boyarmadde çözeltisi hazırlanmıştır. 100 mL lik erlenler kullanılarak kesikli çalışılan deneylerde 50 mL lik boya çözeltileri kullanılmıştır. Tüm adsorbentler için optimum pH deneyleri 2, 4, 6, 8, 10 ve doğal pH'da, optimum adsorbent miktarı deneyleri 0.1-0.5-1-2 ve 3 g adsorbent miktarlarında, başlangıç boyarmadde deneyleri 50-100-200 ve 300 mg/L boya konsantrasyonlarında, optimum karıştırma hızı deneyleri 50-100-200 ve 250 rpm karıştırma hızları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

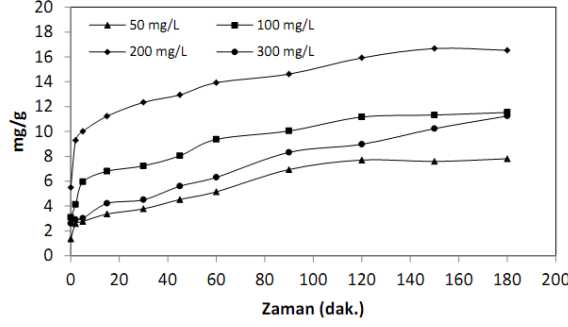
Aktif karbonun adsorbent kapasitesinin pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 11a-d'de verilmektedir.



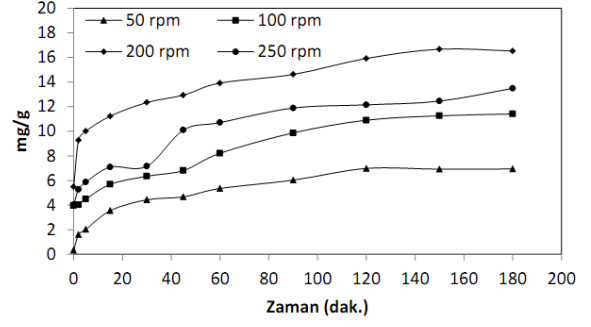
4.11.a. pH'nin etkisi



4.11.b. Adsorbent miktarının etkisi



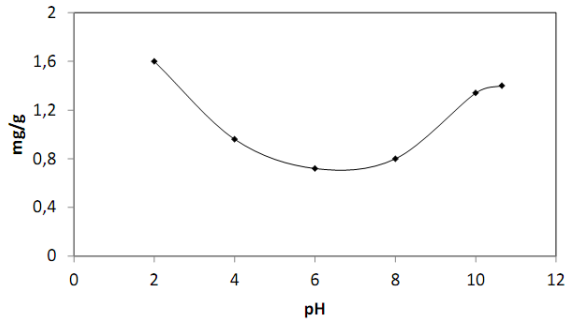
4.11.c. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi



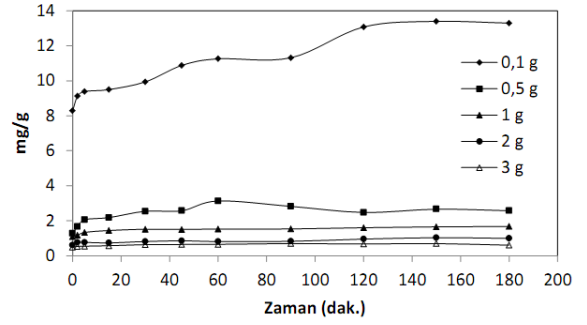
4.11.d. Karıştırma hızının etkisi

Aktif karbonun için en uygun arıtım şartlarının belirlendiği çalışmalar sonunda optimum değerler pH için 2, adsorbent miktarı için 0,1 g, başlangıç boya konsantrasyonu için 200 mg/L ve karıştırma hızı için 200 rpm olarak belirlenmiştir.

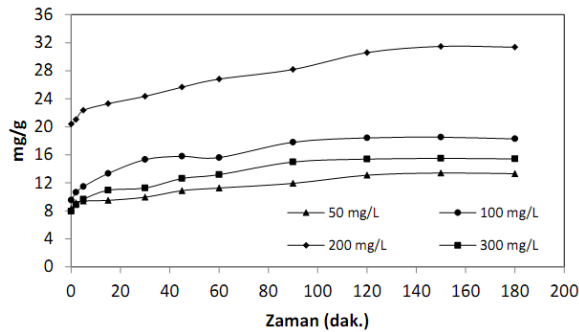
Külün adsorbent kapasitesinin pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 12a-d'de verilmektedir.



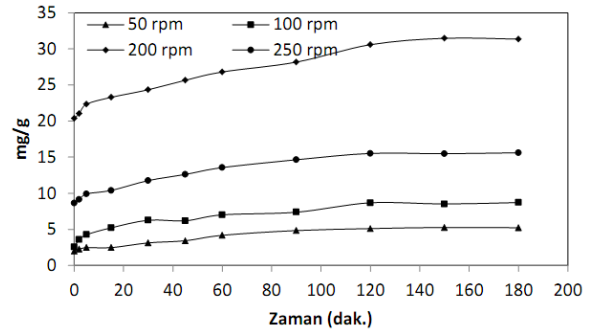
4.12.a. pH'nin etkisi



4.12.b. Adsorbent miktarının etkisi



4.12.c. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

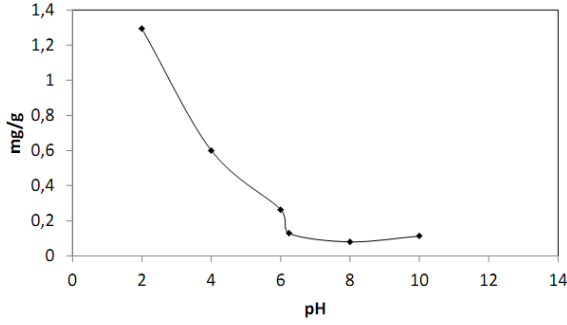


4.12.d. Karıştırma hızının etkisi

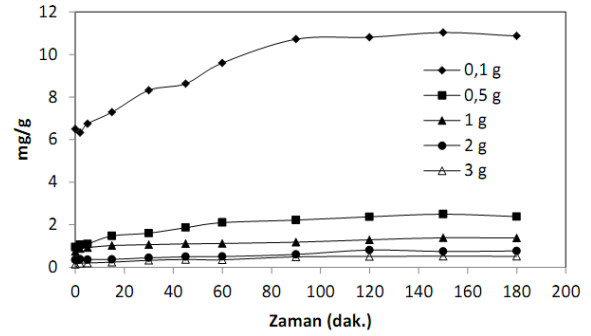
4.12.c. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi 4.12.d. Karıştırma hızının etkisi

Kül için en uygun arıtım şartlarının belirlendiği çalışmalar sonunda optimum değerler pH için 2, adsorbent miktarı için 0,1 g, başlangıç boya konsantrasyonu için 200 mg/L ve karıştırma hızı için 200 rpm olarak belirlenmiştir.

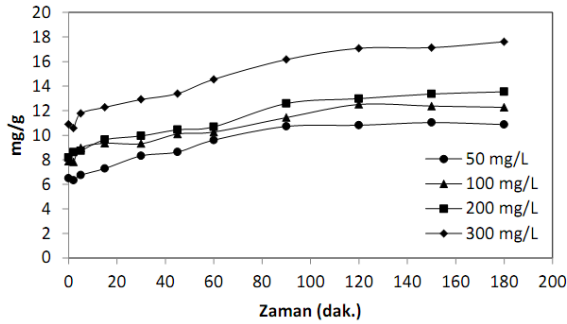
Perlitin adsorbent kapasitesinin pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 13a-d'de verilmektedir.



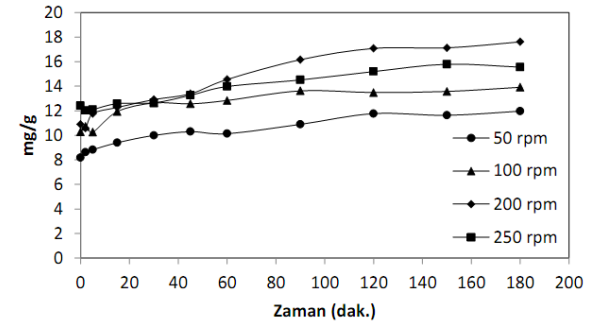
4.13.a. pH'nin etkisi



4.13.b. Adsorbent miktarının etkisi

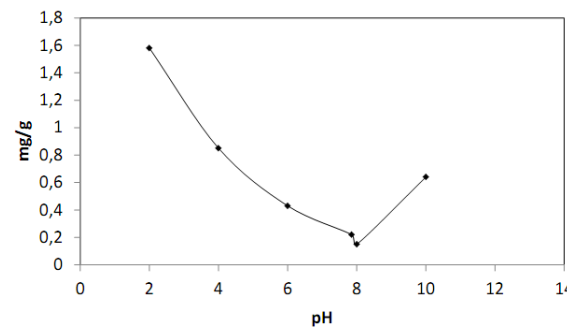


4.13.c. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi 4.13.d. Karıştırma hızının etkisi

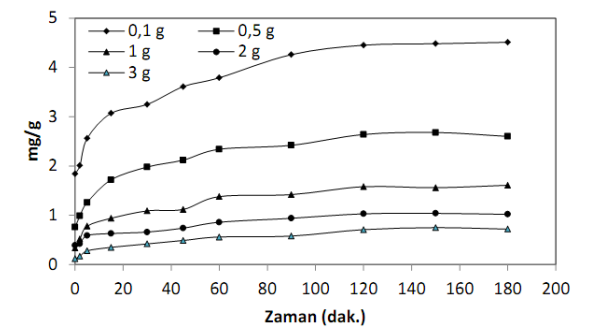


Perlit için en uygun arıtım şartlarının belirlendiği çalışmalar sonunda optimum değerler pH için 2, adsorbent miktarı için 0,1 g, başlangıç boya konsantrasyonu için 300 mg/L ve karıştırma hızı için 200 rpm olarak belirlenmiştir.

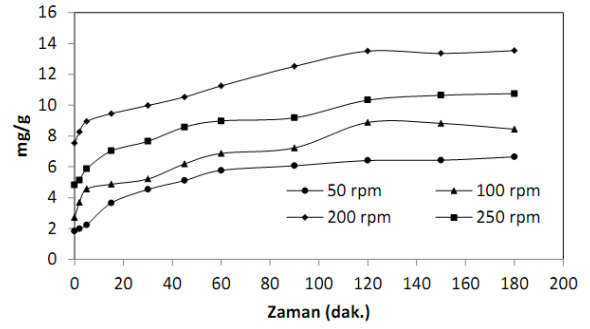
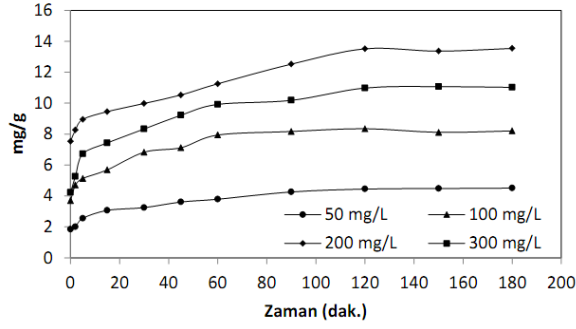
Talaşın adsorbent kapasitesinin pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 14a-d'de verilmektedir.



4.14.a. pH'nin etkisi



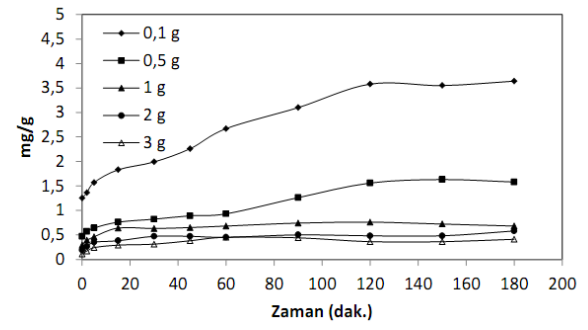
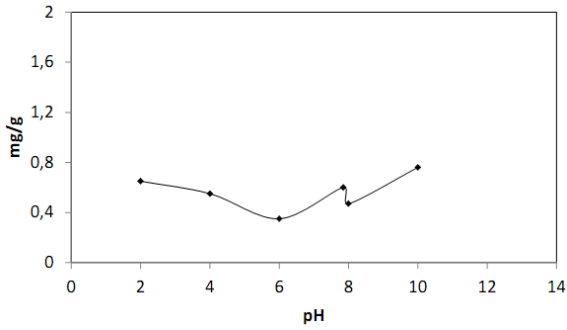
4.14.b. Adsorbent miktarının etkisi



4.14.c. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi 4.14.d. Karıştırma hızının etkisi

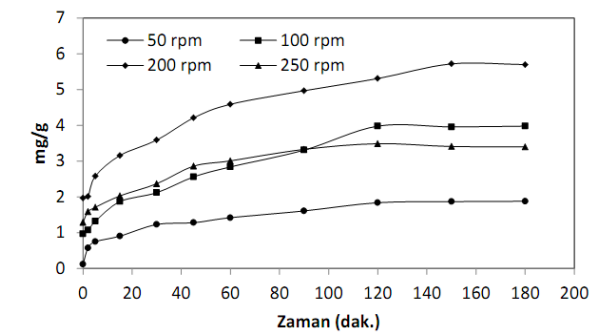
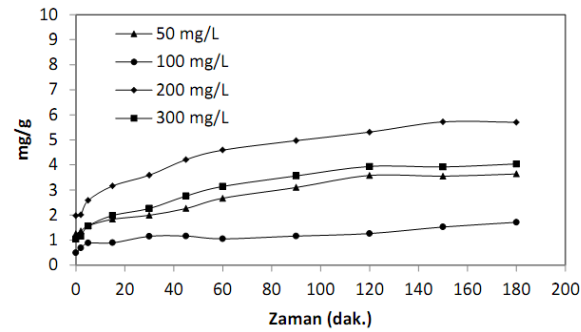
Talaş için en uygun arıtım şartlarının belirlendiği çalışmalar sonunda optimum değerler pH için 2, adsorbent miktarı için 0,1 g, başlangıç boya konsantrasyonu için 200 mg/L ve karıştırma hızı için 200 rpm olarak belirlenmiştir.

Ytongun adsorbent kapasitesinin pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve karıştırma hızına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 15a-d'de verilmektedir



4.15.a. pH'nin etkisi

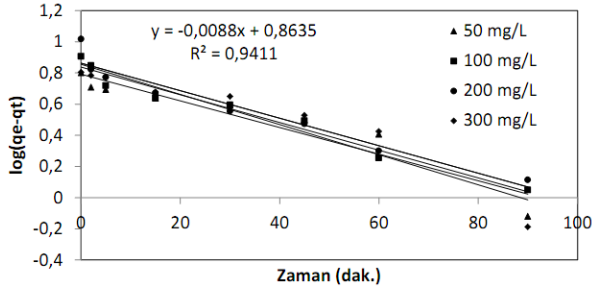
4.15.b. Adsorbent miktarının etkisi



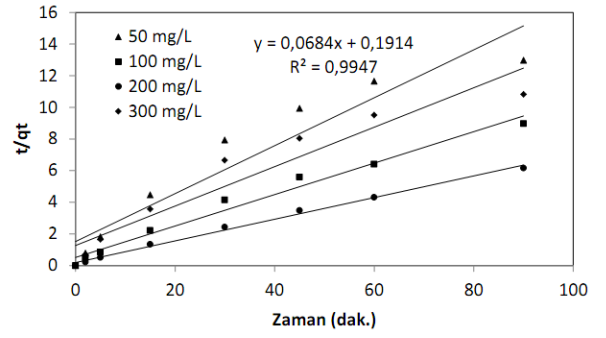
4.15.c. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi 4.15.d. Karıştırma hızının etkisi

Ytong için en uygun arıtım şartlarının belirlendiği çalışmalar sonunda optimum değerler pH için 10, adsorbent miktarı için 0,1 g, başlangıç boya konsantrasyonu için 200 mg/L ve karıştırma hızı için 200 rpm olarak belirlenmiştir.

Reactive Red 239'un aktif karbona adsorpsiyonun incelendiği deneylerin I. ve II. dereceden kinetik grafikleri Şekil 4.16.a-b'de verilmektedir.

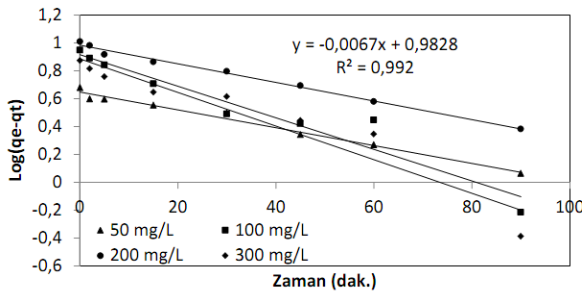


4.16.a. I. Dereceden kinetik model

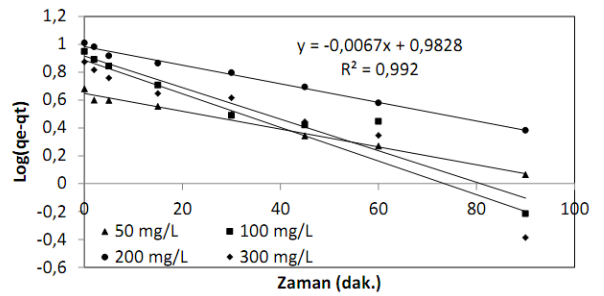


4.16.b. II. Dereceden kinetik model

Reactive Red 239'un küle adsorpsiyonun incelendiği deneylerin kinetik sonuçları Şekil 4.17.a-b'de verilmektedir.

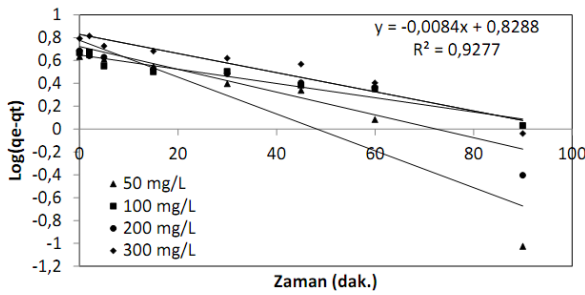


4.17.a. I. Dereceden kinetik model

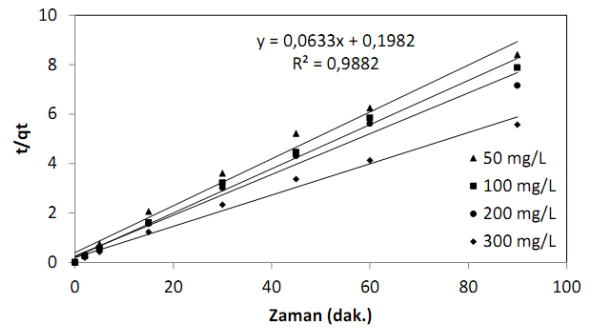


4.17.b. II. Dereceden kinetik model

Reactive Red 239'un perlite adsorpsiyonun incelendiği deneylerin kinetik sonuçları Şekil 4.18.a-b'de verilmektedir.

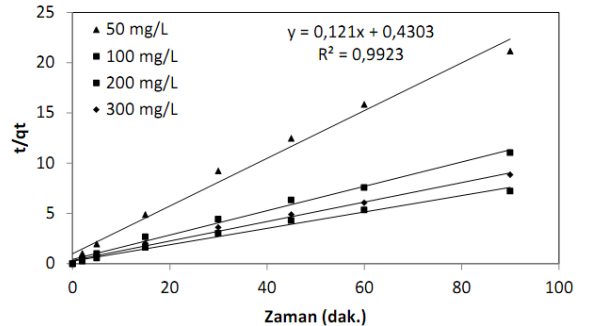
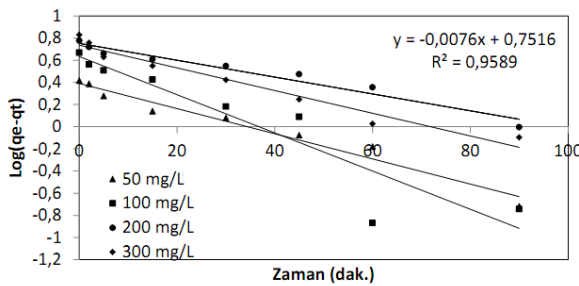


4.18.a. I. Dereceden kinetik model



4.18.b. II. Dereceden kinetik model

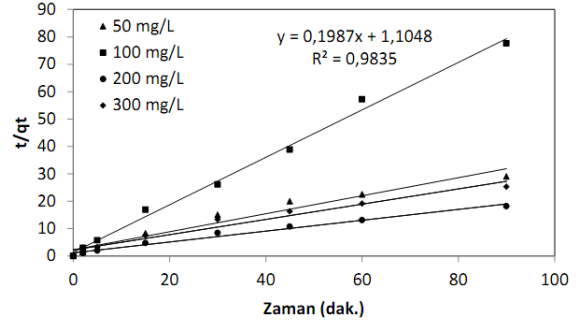
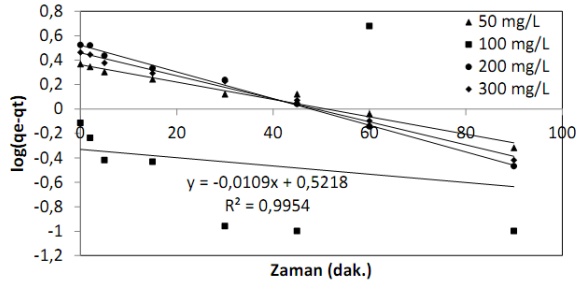
Reactive Red 239'un talaşa adsorpsiyonun incelendiği deneylerin kinetik sonuçları Şekil 4.19.a-b'de verilmektedir.



4.19.a. I. Dereceden kinetik model

419.b. II. Dereceden kinetik model

Reactive Red 239'un ytonga adsorpsiyonun incelendiği deneylerin kinetik sonuçları Şekil 4.20.a-b'de verilmektedir.



4.20.a. I. Dereceden kinetik model

4.20.b. II. Dereceden kinetik model

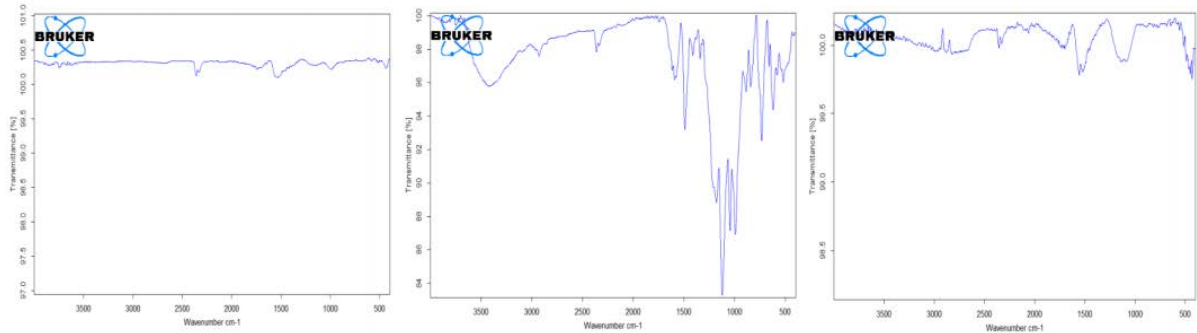
Reactive Red 239'un aktif karbon, kül, perlit, talaş ve ytonga adsorpsiyonun incelendiği deneylerin I. ve II. dereceden kinetik sonuçları Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.2. Pseudo I. ve II. dereceden kinetikler

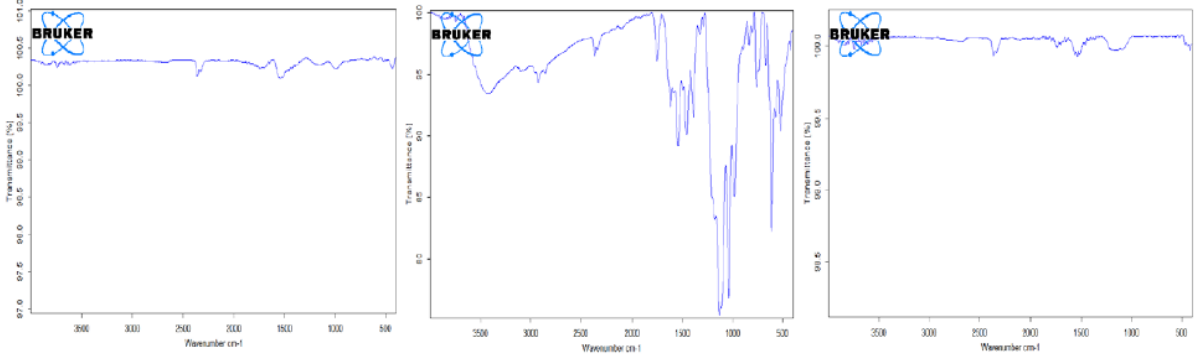
Adsorbent	I. dereceden kinetik model				II. dereceden kinetik model		
	qe(exp)	k ₁	qe(cal)	R ₁ ²	k ₂	qe(cal)	R ₂ ²
Aktif karbon	15,92	0,02	7,303	0,941	0,025	14,62	0,995
Kül	30,58	0,015	9,612	0,992	0,018	28,011	0,997
Perlit	17,083	0,019	6,742	0,928	0,02	15,798	0,988
Talaş	13,51	0,018	5,644	0,959	0,034	8,265	0,992
Ytong	5,31	0,025	3,325	0,995	0,036	5,033	0,984

4.3. FTIR Analizleri

Adsorpsiyon yöntemi ile arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılan adsorbentlerin ve boyarmaddelerin adsorpsiyon sürecinden önce ve sonraki FTIR spektrumları Şekil 4'de verilmektedir. Aktif karbon (a), Setazol Black TNN (b) Aktif karbon-Setazol Black TNN (c) ve Aktif karbon (d) Reactive Red 239 (e) Aktif karbon-Reactive Red 239'a (f) ait spektrumlar Şekil 4.21'de gösterilmektedir.

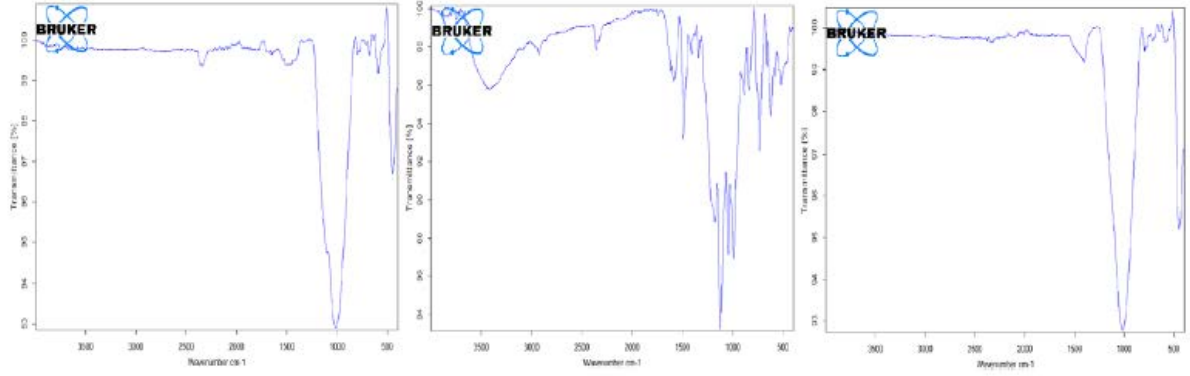


Şekil 4.21. (a) Aktif karbon (b) Setazol Black TNN (c) Aktif karbon-Setazol Black TNN

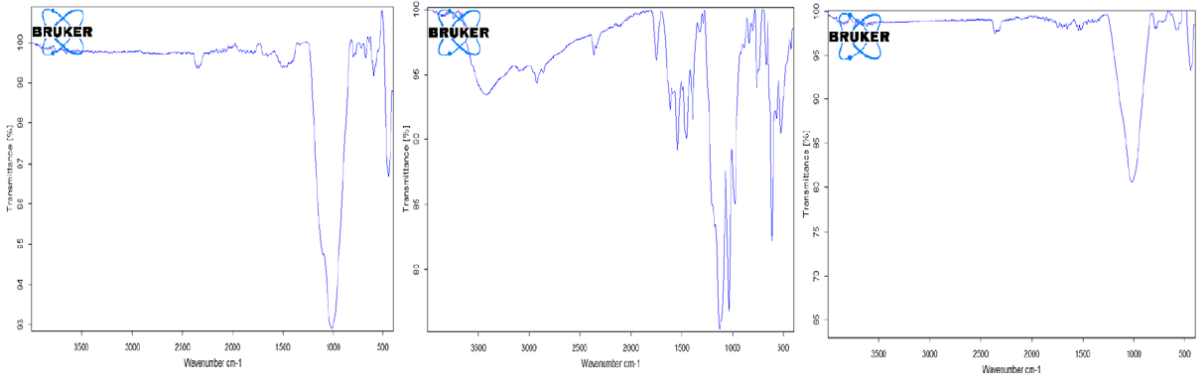


Şekil 4. 21. (d) Aktif karbon (e) Reactive Red 239 (f) Aktif karbon-Reactive Red 239

Kül (a), Setazol Black TNN (b) Kül-Setazol Black TNN (c) ve Kül (d) Reactive Red 239 (e) Kül-Reactive Red 239'a (f) ait spektrumlar Şekil 4.22'de gösterilmektedir.

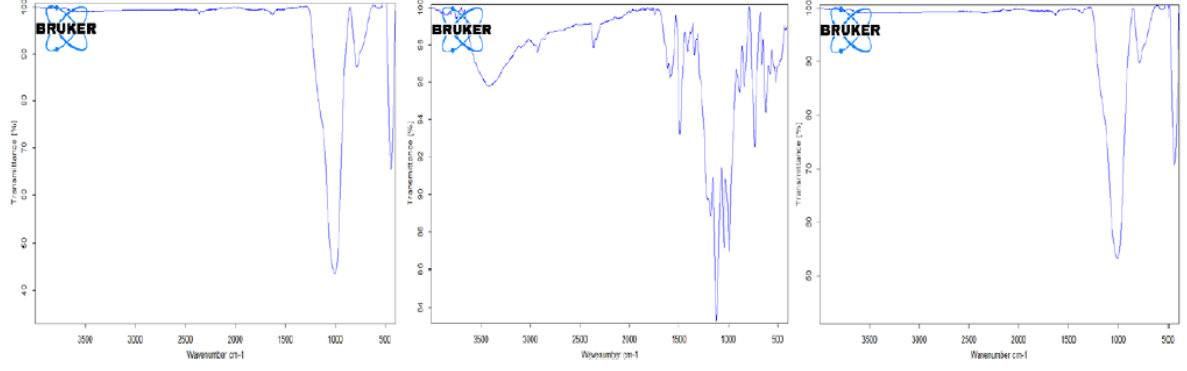


Şekil 4. 22. (a) Kül (b) Setazol Black TNN (c) Kül-Setazol Black TNN

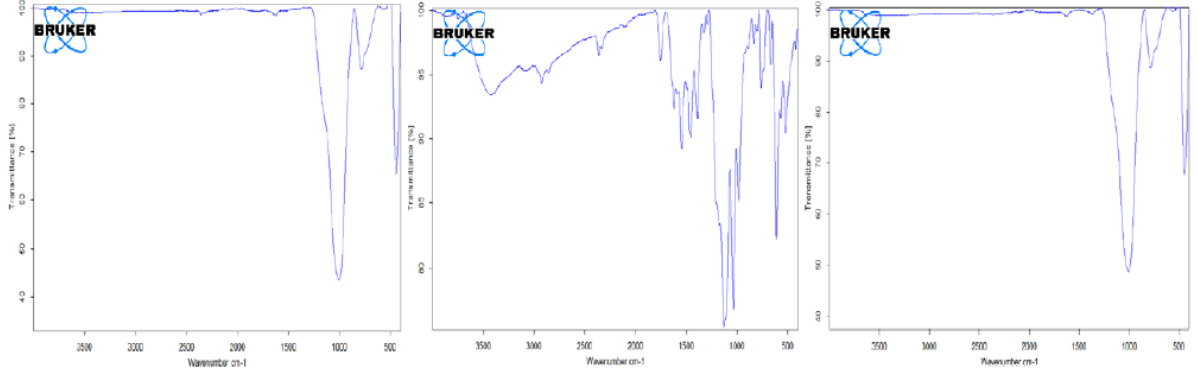


Şekil 4.22. (d) Kül (e) Reactive Red 239 (f) Kül-Reactive Red 239

Perlit (a), Setazol Black TNN (b) Perlit-Setazol Black TNN (c) ve Perlit (d) Reactive Red 239 (e) Perlit-Reactive Red 239'a (f) ait spektrumlar Şekil 4.23'de gösterilmektedir.

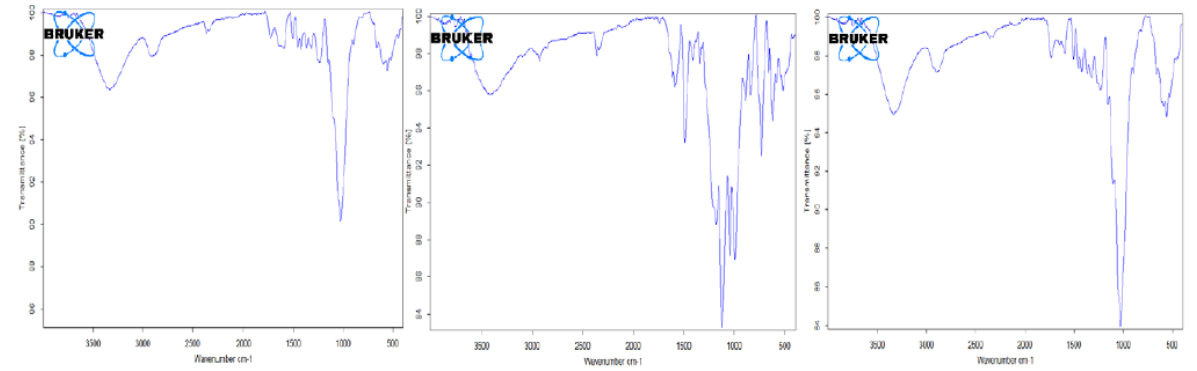


Şekil 4.23. (a) Perlit (b) Setazol Black TNN (c) Perlit-Setazol Black TNN

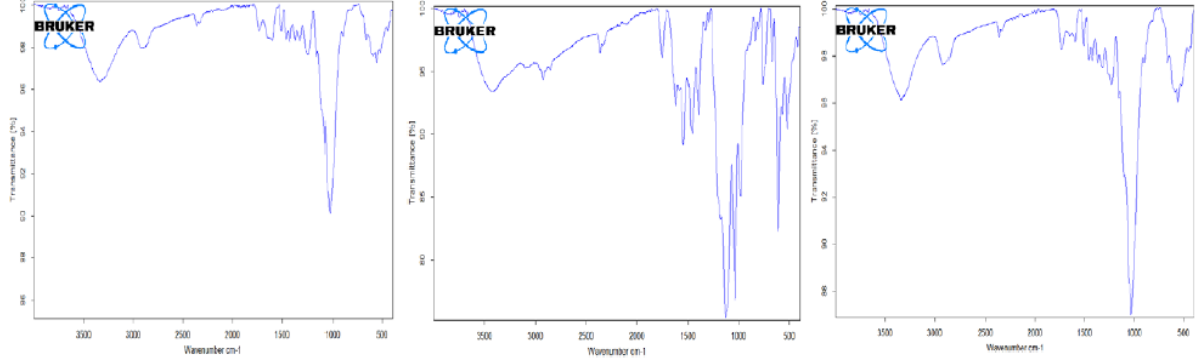


Şekil 4.23. (d) Perlit (e) Reactive Red 239 (f) Perlit-Reactive Red 239

Talaş (a), Setazol Black TNN (b) Talaş-Setazol Black TNN (c) ve Talaş (d) Reactive Red 239 (e) Talaş-Reactive Red 239'a (f) ait spektrumlar Şekil 4.24'de gösterilmektedir.

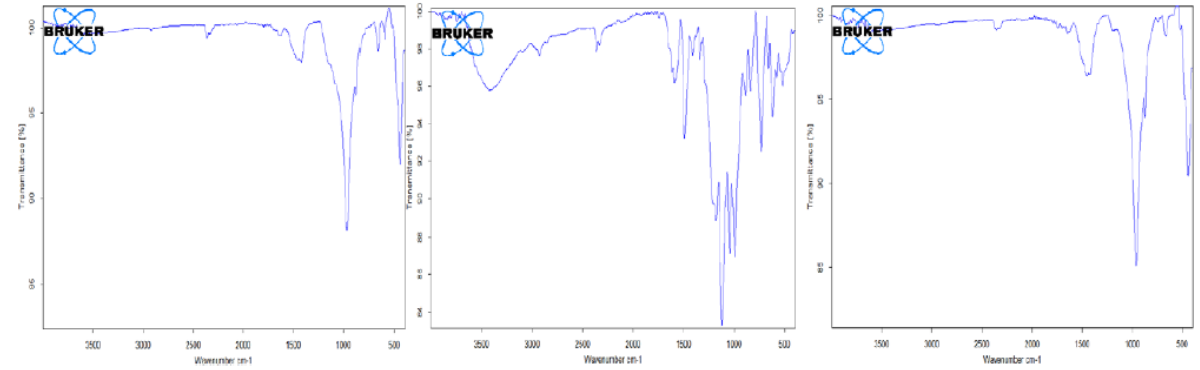


Şekil 4.24. (a) Talaş (b) Setazol Black TNN (c) Talaş-Setazol Black TNN

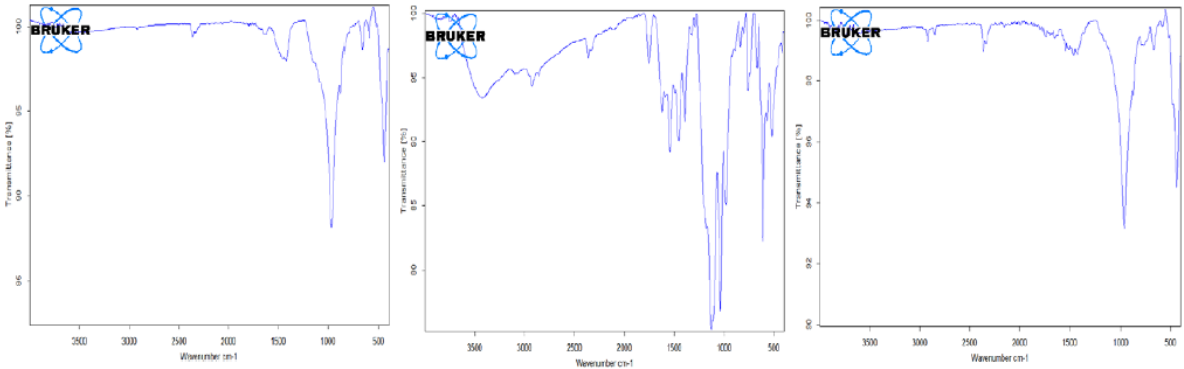


Şekil 4.24. (d) Talaş (e) Reactive Red 239 (f) Talaş-Reactive Red 239

Ytong (a), Setazol Black TNN (b) Ytong-Setazol Black TNN (c) ve Ytong (d) Reactive Red 239 (e) Ytong-Reactive Red 239'a (f) ait spektrumlar Şekil 4.25'de gösterilmektedir.



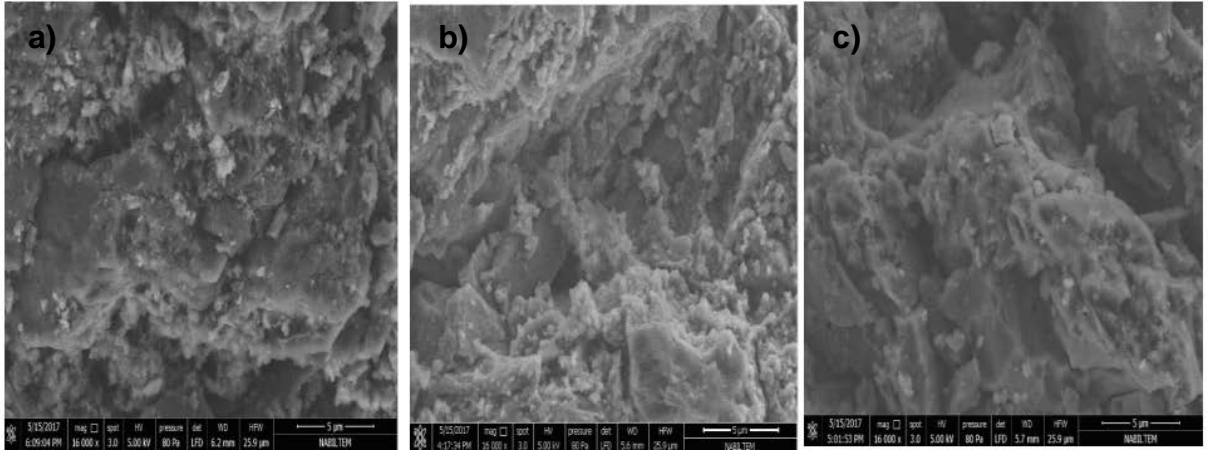
Şekil 4.25. (a) Ytong (b) Setazol Black TNN (c) Ytong-Setazol Black TNN



Şekil 4.25. (d) Ytong (e) Reactive Red 239 (f) Ytong-Reactive Red 239

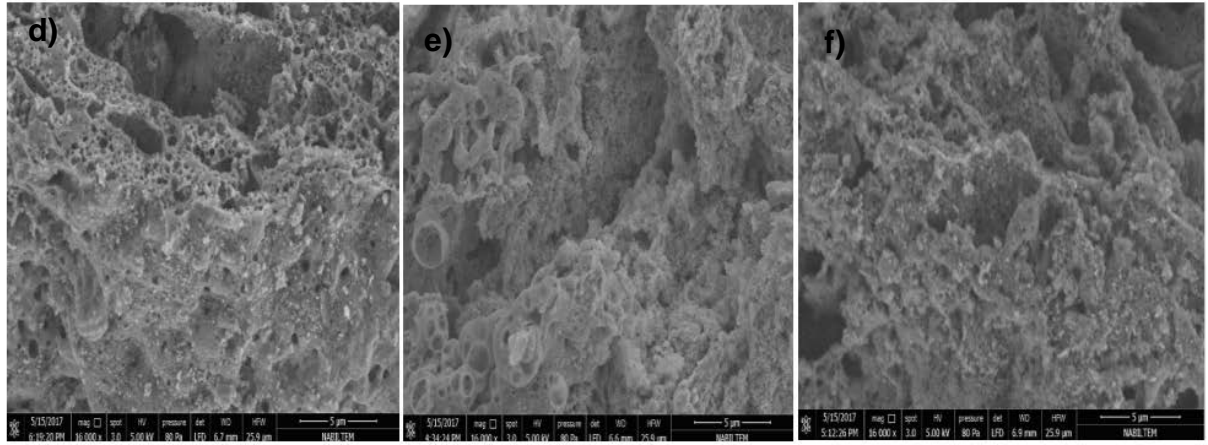
4.4. SEM Analizleri

Adsorpsiyon deneylerinde adsorbent olarak kullanılan aktif karbonun adsorpsiyondan önce (a) ve Setazol Black TNN (b) ve Reactive Red 239'un (c) adsorpsiyonundan sonraki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.26'da verilmektedir.



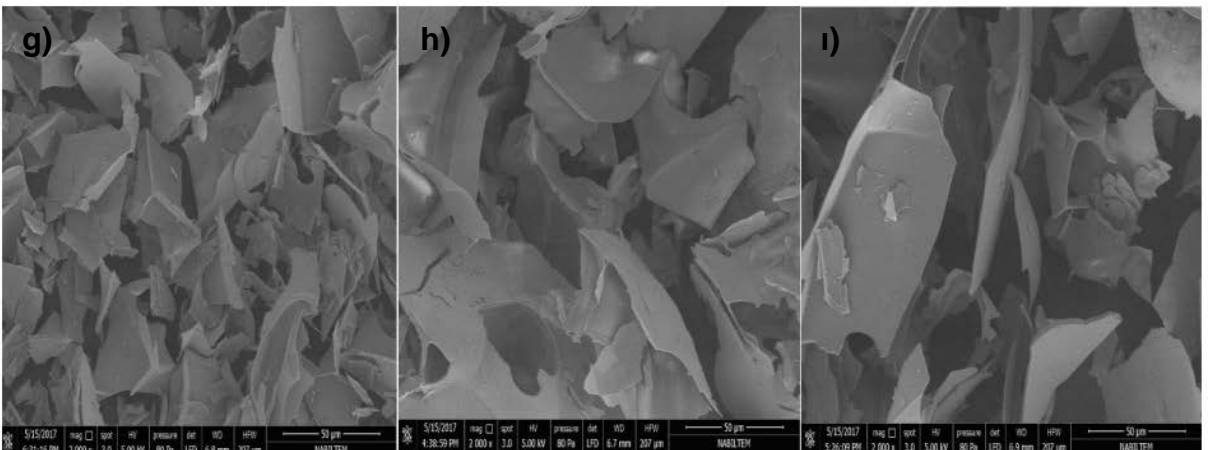
Şekil 4.26. (a) Adsorpsiyondan önce (b) Setazol Black TNN'den sonra (c) Reactive Red 239'dan sonra.

Külün adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyonundan sonraki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.27'de verilmektedir.



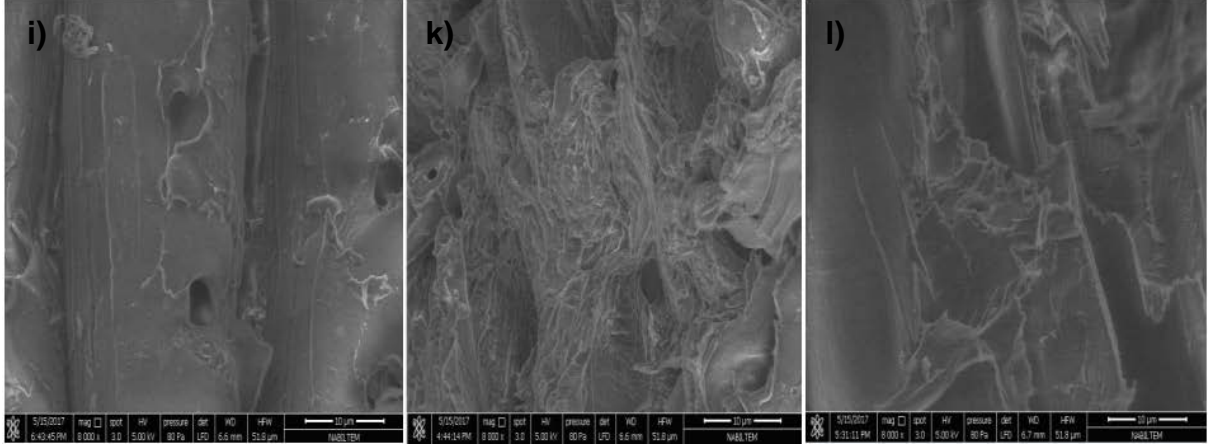
Şekil 4.27. (d) Adsorpsiyondan önce (e) Setazol Black TNN'den sonra (f) Reactive Red 239'dan sonra.

Perlitin adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyonundan sonraki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.28'de verilmektedir.



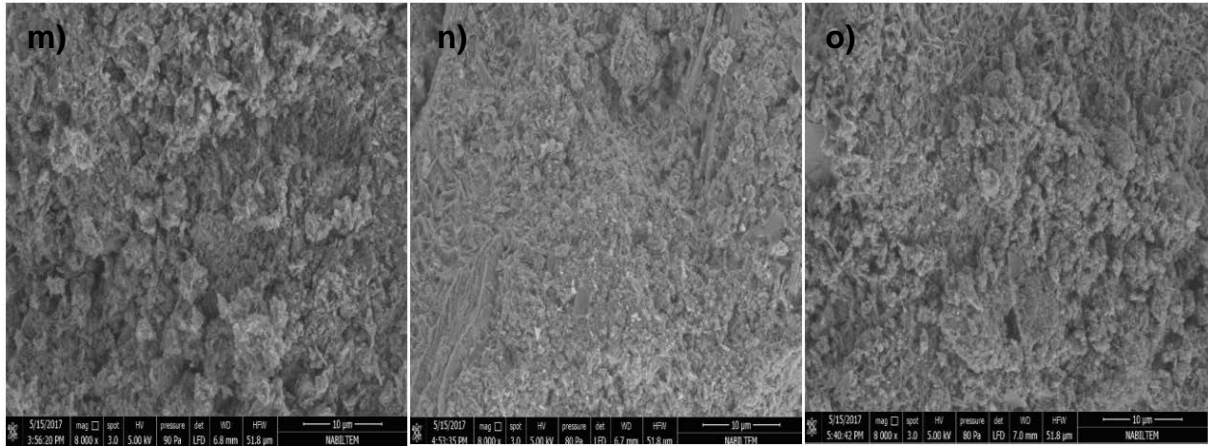
Şekil 4.28. (g) Adsorpsiyondan önce (h) Setazol Black TNN'den sonra (i) Reactive Red 239'dan sonra.

Talaşın adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyonundan sonraki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.29'da verilmektedir.



Şekil 4.29. (i) Adsorpsiyondan önce (k) Setazol Black TNN'den sonra (l) Reactive Red 239'dan sonra.

Ytongun adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyonundan sonraki taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.30'da verilmektedir



Şekil 4.30. (m) Adsorpsiyondan önce (n) Setazol Black TNN'den sonra (o) Reactive Red 239'dan sonra.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Genel olarak tüm dünyada tekstil sanayi çoğu ülke için önemli bir üretim kolu olarak kabul edilmektedir. Tekstil sanayi ekonomik özelliklerinin yanısıra birim mamul başına yüksek su tüketimi, yoğun boyama işlemi ve boyama banyolarında kullanılan kimyasal maddeler nedeniyle çevresel anlamda da çok önemli ve kapsamlı olarak değerlendirilmesi gereken bir üretim sürecidir. Prosesde kullanılan bu kimyasal maddelerin başında boyarmaddeler gelmektedir. Boyarmaddeler, tekstil ürünlerine renk vermek amacıyla kullanılan renkli organik kimyasal bileşiklerdir. Tekstilden başka pek çok sanayi tarafında bu amaçla kullanılan boyarmaddeler, tekstil ürünlerinden beklenen özellikler nedeniyle ayrıca önem kazanmaktadır. Her geçen gün kullanımları artan çoğunlukla sentetik bu maddeler çevre ve canlı sağlığı üzerinde doğrudan tehdit oluşturmaktadır. Buna karşılık boyarmaddeler kimyasal özelliklerine bağlı olarak klasik arıtma yöntemleri ile etkili şekilde giderilememektedirler. Son yıllarda bu nedenle boyarmadde giderimi ve bu konuda yapılan çalışmalar büyük önem kazanmaktadır.

Adsorpsiyon prosesi özellikle boyarmadde giderimi için üzerinde en çok çalışılan arıtma yöntemlerinin başında gelmektedir. Adsorpsiyon genel olarak bir fazda bulunan atom, iyon ya da moleküllerin başka bir fazın yüzeyinde toplandığı ayırma işlemi olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için aynı zamanda katı yüzeyindeki veya sıvıdaki konsantrasyon değişimi olarak da ifade edilmektedir. Temel olarak bir ayırma işlemi olan adsorpsiyon prosesi boyarmadde gideriminde yüksek verim alınan etkili bir arıtım yöntemi olarak değerlendirilmektedir. Ancak bu yöntemin uygulanabilirliği ile ilgili en büyük sorunlardan birisi prosesin ilerleyişini doğrudan etkileyen uygun adsorbentlerin temini ve maliyetidir. Mevcut durumda adsorpsiyon prosesinde en çok kullanılan adsorbent ticari bir ürün olan aktif karbondur. Ancak etkin bir adsorbent olan aktif karbon kullanımı yüksek maliyeti nedeniyle sorun oluşturmaktadır. Adsorpsiyon yönteminin arıtım maliyetini azaltmak için ucuz alternatif adsorbentlerin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla son yıllarda çalışmalar ucuz ve etkili adsorbentlerin geliştirilmesi konusunda yoğunlaşmaktadır.

Ayırma işlemine bağlı olarak konsantrasyon değişimi sağlayan adsorpsiyon mekanizması, temel olarak adsorbat-adsorbent etkileşimine dayalı olarak gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak da prosesin ilerleyişi adsorbat ve adsorbent davranış özelliklerini etkileyen koşullara karşı oldukça hassastır. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmaları araştırılan adsorbat ve adsorbentler için en uygun etkileşim koşullarının bulunmasına dayanmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde bu etkileşimi buna bağlı olarak da adsorpsiyon verimini etkileyen başta sistemin pH'sı, karıştırma hızı, adsorbent miktarı, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve sıcaklık olmak üzere adsorbente ait özellikler, adsorbe edilmesi istenen maddeye ait özellikler, adsorbat-adsorbent oranı, temas süresi olarak sıralanan pek çok faktör bulunmaktadır.

Bu proje çalışmasında aktif karbon dışında alternatif adsorbent olarak değerlendirilebilecek kül, perlit, talaş, ytong gibi birbirinden farklı özelliklere sahip adsorbentler kullanılarak, adsorpsiyon prosesinin ilerleyişi incelenmiştir. Adsorbat olarak Setazol Black TNN ve Reactive Red 239 reaktif azo boyarmaddelerin kullanıldığı deneylerde arıtım ortamı üzerinde etkili olan başlangıç pH'ı, adsorbent

miktarı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve karıştırma hızı gibi temel faktörlerin optimum değerleri belirlenmiştir. Böylelikle söz konusu adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Ali, H, Biodegradation of synthetic dyes-a review, *Water Air Pollut*, 213 (1), 251-273.
- Allen, S, Koumanova, B, Decolourisation of water/wastewater using adsorption, *J Univ Chem Technol Metall* 40 (3), 175-192, 2005.
- Aouni A, Fersi C, Cuartas-Uribe B, Bes-Pia A, Alcaina-Miranda M I, Dhabbi M (2012). Reactive Dyes Rejection and Textile Effluent Treatment Study Using Ultrafiltration and Nanofiltration Processes, *Desalination* 297, 87-96
- Barredo-Damas S, Alcaina-Miranda M I, Bes-Pia A, Iborra-Clar M I, Iborra-Clar A, Mendoza-Roca J A. Ceramic Membrane Behavior in Textile Wastewater Ultrafiltration, *Desalination* 250, 623-628, 2010.
- Bulut, Y, Aydın, H, A Kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194, 1, 259-267, 2006.
- Crini, G, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal A review, *Bioresource Technology* 97, 1061-1085, 2006.
- Dabrowski, A, Adsorption-from theory to practice, *Adv Colloid Interface Sci*, 93 (1-3), 135-224, 2001.
- Dawood, S, Sen, T, Review on dye from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents, *J Chem Process Eng*, 1, 104, 2014.
- Eraslan H, Bakan İ, Helvacioğlu Kuyucu A (2008). Türk Tekstil ve Hazırgiyim Sektörünün Uluslararası Rekabetçilik Düzeyinin Analizi. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 13: 265-300
- Fırat Kalkınma Ajansı (2011). Bingöl İli Tekstil ve Konfeksiyon Sektörü
- Foo, K Y, Hameed, B H, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10, 2010.
- Köklü R, Polimer adsorpsiyonu ile tekstil endüstrisi atıksularında renk giderimi, *Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, 2004.
- Mall, I D, Srivastava V C, Agarwal N K, Removal of orange-g and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments*, 69, 210-223, 2006.
- Mu, B, Wang, A, Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 1274-1294, 2016.
- Ngulube, T, Gumbo, J R, Masindi, V Maity, A, An update on synthetic dyes onto clay based minerals: A state-of-art review, *Journal of Environmental Management* 191, 35-57, 2017.

Salleh, M A M, Cationic anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination* 280, 1, 1-13, 2011.

Şeker, A F, Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.

Toor, M, Jin, B, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chemical Engineering Journal*, 187, 79-88, 2012.

Yagub, M T, Sen, T K, Afroze, S, Ang, H, M, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, 209, 172-184, 2014.