

Tarkrom Yeşil 3G Boyarmaddesinin Çankırı Bentoniti ile Renk Giderimi

Menderes KOYUNCU¹

¹ Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksekokulu, Tekstil Programı, 65080 Van.

Özet: Yünlü sanayide kullanılan, Tarkrom yeşil 3G boyarmaddesinin, aynı büyüklükte ve farklı miktarlarda bentonit kullanılarak renk giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisini ve optimum sıcaklığı belirlemek için üç farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. 30 °C de, pH 5.6 de ve 480 dakika süre ile yapılan adsorpsiyonda % 80 renk giderildiği görülmüştür. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi analiz edilmiş, analiz sonuçlarının her iki izoterm de uygun bulunduğu tespit edilmiş. Fakat Langmuir izotermine göre daha uygun olduğunu görülmüştür. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi, 25 °C, 30°C, ve 35 °C sıcaklıkta sırası ile q_m , 20.648, 18.844 ve 17.579 mg/g olarak bulunmuştur. Aynı zamanda, adsorpsiyon prosesi denge çözeltisinde, adsorpsiyonun etkinliğini denetlemek amacıyla, adsorpsiyondan önce ve sonraki örneklerin CIE $L^* a^* b^*$ uzay sistemi kullanılarak $L^* a^* b^*$ değerleri ölçülmüş ve her iki ölçüm değerleri birbiri ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon; Boyarmadde; Bentonit; İzoterm; $L^* a^* b^*$ uzay sistemi; Tekstil Atık Suları

The Removal of Tar-chromium green 3G dyes onto Bentonite

Abstract: The wool industry using of Tar-chromium green 3G was removed from the wastewater using low-cost bentonite in batch. In batch system, same sizes and five different amount of sorbent were used. %80 of the Tar-chromium green 3G was removed from the wastewater in conditions of using at 30 °C temperature for 480 min and kept at 5.6 pH. The equilibrium adsorption isotherms have been analyzed by Langmuir and Freundlich models. Langmuir. The equilibrium data fitted both the Langmuir and Freundlich models. But Langmuir model better fit of the experimental data than the Freundlich model. adsorption capacity, q_m , were found to be 20.648, 18.844 and 17.579 mg/g at 25, 30 and 35 °C, respectively. Also, colorimetric studies, the CIE $L^* a^* b^*$ system was used and $L^* a^* b^*$ values were evaluated.

Keywords : Adsorption; Bentonite; Dyes; Isotherms; $L^* a^* b^*$ space system; Textile wastewater

Giriş

Tekstil sanayide özellikle apre- bitim ünitesinde büyük miktarlarda boyalar, su ve kimyasallar kullanılmaktadır. Boyamada kullanılan organik ve inorganik yapıdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak ortaya çıkan atık suların özellikleri de çok farklılık göstermektedir.

Alıcı sulara verilen renkli boya flottesinin direk gönderilmesi, toksik, kanserojenik ve aromatik aminlerin oluşması gibi çevresel etkisi, esas etmen olmakla beraber estetik açıdan da zarar vermesi bir başka etmendir.

Tekstil atık sularının içerisinde belli konsantrasyonda boyarmadde, BOİ (biyokimyasal oksijen ihtiyacı), KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı), AKM (askıda katı madde) ÇKM (çözülmüş katı madde) ve TOK (Toplam organik madde) gibi maddeler içermektedir. Bu maddeler; farklı boyaların kullanıldığı farklı elyaf ve ipliklerin boyandığı boyahane atık sularının karakterisyonunda farklılıklar göstermektedir. Bu amaçla da renk giderimi ve kimyasalların atık sularından arıtımı oldukça zorlaşmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Atık suların renk giderimi için; oksidasyon (Stickland ve Perkins, 1995), adsorpsiyon (Doğan ve ark., 2006; Kestioğlu ve Yalılı, 2006), biosorpsiyon (Başibüyük ve Forster, 2003; Kapdan ve Kargı, 2000), membran (Rozzi ve ark., 1999) gibi tekstil atık sularının arıtılmasında kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Birçok araştırmalarda, atık suların arıtılmasında adsorpsiyon tekniğinin yüksek performans gösteren, etkin yöntemlerin başında geldiği bilinmektedir. Ancak adsorpsiyonda ilk yatırım maliyeti yüksektir ve adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi gerekmektedir[6]. Bu nedenle, adsorpsiyonla boyalı atık suların renk giderimin, adsorban olarak pek çok araştırmacı ucuz ve kolay bulunabilen değişik adsorbanlar denemişlerdir. Silika (Blitz ve ark., 2007), aktif karbon

(Yıldız ve ark., 2004), Chitosan (Yoshida ve ark., 1993), kil ve kil mineralleri (Rytwo ve ark., 2002; Ghosh ve Bhattacharyya, 2002). Bunların yanında, muz ve portakal kabukları (Robinson ve ark., 2002) ve mısır koçanı (Annadural ve ark., 2003) gibi zirai ürünlerde adsorban olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, boyalı atık suların düşük ücretli giderilmesinde kilin en uygun bir adsorban olduğu kabul edilmektedir. Killer ile yapılan çalışmalarda silikatlar, montmorillonitler, adsorban olarak oldukça yaygın bir şekilde kabul görmektedir (Cheng-Cai ve ark., 2004).

Bu çalışmalar göstermiş ki kil ve kil mineralleri adsorpsiyonda ticari adsorbanlarda daha ucuz ve adsorpsiyonda etkili oldukları görülmüştür (Qian Li ve ark., 2008). Ülkemizde çok yaygın bir şekilde ve oldukça bol miktarlarda bulunan bentonit, ağır metallerin ve radioaktif atıkların depolanmasında da kullanılmaktadır (Eren, 2008). Bentonit dünyanın birçok yerinde bulunabilen doğal bir kildir. Volkanik orijinli kilin içeriğinde montmorillonit vardır ve bu bentonit olarak ifade edilmektedir. Çevreye zarar veren organik kirliliğin giderilmesinde bentonit mükemmel bir adsorbandır (Cheng-Cai ve ark., 2004).

Bu nedenlerle, ülkemizde oldukça ucuz ve bol miktarlarda bulunmasından ötürü, Bu çalışmada, Çankırı bölgesinden temin edilen bentonit kullanılmıştır.

Materyal ve Metot

Tar-krom yeşil 3G boyarmaddesi yün ipliği fabrikasından temin edilmiştir. Adsorbans olarak kullanılan bentonit, Çankırı bentonit fabrikasından sağlanmıştır. Tablo 1'de Çankırı bentonitin kimyasal bileşimi görülmektedir.

Çizelge 1. Çankırı Bentonitinin Kimyasal analizi[18].

Bileşikler	% Ağırlığı
SiO ₂	57,52
Al ₂ O ₃	14,51
Fe ₂ O ₃	5,65
CaO	4,36
MgO	2,05
Na ₂ O	2,67
K ₂ O	1,8
SO ₃ ⁻	0,00
Cl ⁻	0,00
Kızdırma kaybı	10,9

Deneysel çalışmalar: 5ppm, 50 ml boya çözeltileri kullanılarak 25, 30 ve 35 °C sıcaklıkta ve sabit pH 5.6 adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta beş farklı miktarlarda sorbent miktarı, 250 ml'lik erlen mayer içerisinde konularak üzerine 5ppm konsantrasyonunda, 50 ml boya çözeltisi ilave edilmiştir. Numuneler, 30 °C de 20 rpm de 480 dk New Bounswick scientific G-25 marka çalkayıcıda karıştırıldı. Daha sonra 10.000 devir/dk 20 dk. santrifüjlendi ve berrak kısım 480 nm dalga boyunda Cintra 202 Double Beam Uv-Visible adsorpsiyon spektrometresinde analiz edildi.

Yüzde renk giderme verimi ve adsorplanmış miktar mg/L aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır (Eren ve Acar, 2006).

$$\% \text{ Renk giderme} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad 1$$

$$\text{Adsorplanmış miktar } q_e = \frac{C_o - C_e}{M} \quad 2$$

Bu eşitlikte C_o ve C_e sırasıyla başlangıç ve denge anındaki boya konsantrasyonunu ve M ise adsorbent miktarını gösterir.

Bu deneyler, uygun kontak sürelerinin adsorpsiyona etkisini belirlemek için 15,30,60,180 ve 300 dakika sürelerinde, 20 rpm çalkalanarak 25, 30 ve 35 °C sıcaklıklarda ayrı ayrı çalışılmıştır. Her bir deneyin sonunda örnekler, 10.000 devir/dk ve 20 °C oda sıcaklığında santrifüjlenerek spektrofotometrede analizleri yapılmıştır.

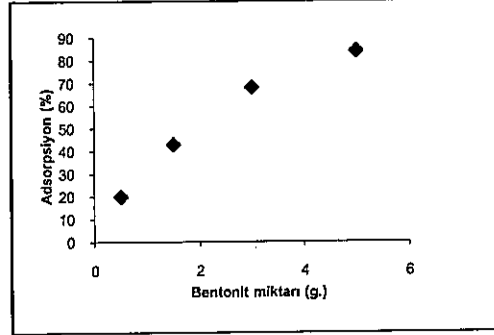
Sonuç ve Tartışma

Adsorpsiyon deneyleri: Denge adsorpsiyon çalışması sonunda 5 ppm konsantrasyondaki boya çözeltisinin 1.06 ppm boya miktarı bentonit üzerine tutulmuş ve başlangıç boya konsantrasyonuna göre % 21.2 adsorplanmıştır.

Şekil 1'de Tarkrom yeşil 3G boya çözeltisinin artan bentonit miktarına göre çözeltilen boya renginin azaldığı, yani adsorplandığı görülmektedir.

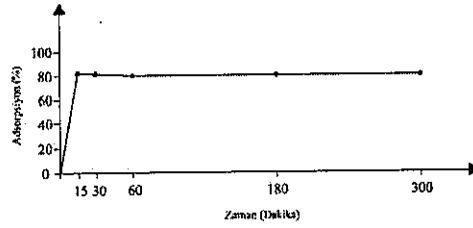
Bu deney sonuçlarına göre aynı koşullarda; çözeltilen boya miktarının giderilmesinde 0.5g bentonit kullanıldığında %20 renk giderilirken, 5.0g. bentonit

kullanıldığında %84 oranında rengin giderildiği görülmüştür. Değişik literatür çalışmalarında, benzer şekilde, adsorbent dozaı artıkça % adsorpsiyonun arttığı belirlenmiştir (Eren ve Acar, 2006; Gürü ve ark., 2008).



Şekil 1. Boya çözeltisi renginin giderilmesinde, sorbent miktarının etkisi; (30 °C; 20 rpm ve 8 saat süre ile)

5.0 g bentonitin aynı deney koşullarında sabit 30 °C sıcaklıkta ve 20 rpm çalkalama hızında farklı zamanlarda adsorpsiyona etkinliği araştırıldı. Şekil 2'de görüldüğü gibi, ilk 15 dakika da keskin bir şekilde adsorpsiyon artmış fakat daha sonra artan zamanlara göre adsorpsiyonun etkinliği azalmıştır. 30-60 dakikalar arasında adsorpsiyonun etkinliği tamamlanmış görülmektedir.



Şekil 2. 5 g bentonit üzerinde adsorpsiyona farklı sürelerin etkisi, (30 °C sıcaklıkta ve 20 rpm' de)

Kolorimetrik çalışma: Kolorimetrik çalışmada, CIE L* a* b* renk uzay sistemi kullanıldı. Bu sistemde L* Lightness (açıklık) veya brightness (parlaklık), a* ve b* kromatik değerleri gösterir. Burada + a* direkt kırmızı, -a* yeşil, + b* direkt sarı ve - b* direkt mavi renk koordinatlarını belirtir.

$$dE^*ab = \sqrt{(\Delta L)^2} + \sqrt{(\Delta a)^2} + \sqrt{(\Delta b)^2} \text{ renk farklılıklarını}$$

gösterir[21]. İlk önce başlangıç Tarkrom 3G boya çözeltisinin kolorimetrik değerleri ölçüldü. Daha sonra 15 ile 300 dk arasında 5 g bentonit ile adsorpsiyon işlemi yapıldıktan sonra süzüntüden yine L* a* b* değerleri konica minolta CM-3600d spektrofotometresinde ölçümleri yapıldı. L* a* b* ölçüm değerleri (Tablo 2'de) verilmiştir.

Çizelgeden de görülebileceği gibi, adsorpsiyondan sonra L* değerleri artmıştır. Bu artış değeri kadar, denge çözeltisindeki rengin giderildiğini gösterir (Koyuncu, 2009). Başka bir ifade ile bu durum, çözelti renginin, başlangıçtaki renkliliğine göre daha berraklaştığı ve rengin açıldığını göstermektedir.

Çizelge 2. Kolorimetrik değerler

	Süre (dk)	Kolorimetrik değerler			
		L^*	a^*	b^*	$d L^*$
Adsorpsiyondan önce boya çözeltisinin kolorimetrik değerleri	---	22.76	2.94	-4.17	---
Adsorpsiyondan sonra boya çözeltisinin kolorimetrik değerleri	15	27.85	-0.25	-4.41	5.09
	30	26.32	0.26	-4.86	3.56
	60	26.77	-0.35	-4.86	6.01
	180	32.68	-4.41	-5.29	9.92
	300	38.81	-0.92	-8.09	16.05

Adsorpsiyon izotermi: Adsorpsiyon izotermi, moleküllerin katı ve sıvı faz arasında nasıl dağıldığı, adsorplandığını ve adsorpsiyon prosesinin ne zaman denge durumuna geldiğini gösterir. İzoterm verilerinin analizinde, onların hangi izoterm modellerine uyduğu ile açıklanır. Bu amaçla modeller kurulmaktadır (Doğan ve ark., 2006).

Buradaki araştırmada, adsorpsiyon denge verileri kullanılarak, Langmuir ve Freundlich denklemlerine uyumu kontrol edilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermelerini veren eşitlikler aşağıdaki gibi yazılabilir (Doğan ve ark., 2006; Kumar ve ark., 2004).

Langmuir

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad 3$$

Freundlich

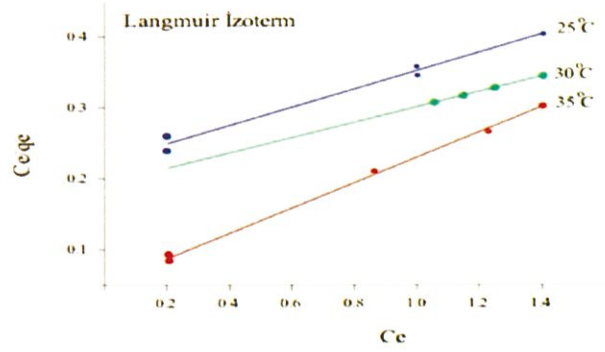
$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad 4$$

Burada, q_m maksimum adsorpsiyon miktarı (mg/g), K , K_f ve n adsorpsiyon sabitleri, C_e denge durumunda çözeltideki adsorplanmamış boya konsantrasyonunu, q_e (mg/g) adsorplanmış miktarı gösterir. Bu eşitlikler doğru denklemi verecek forma sokulduğunda aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

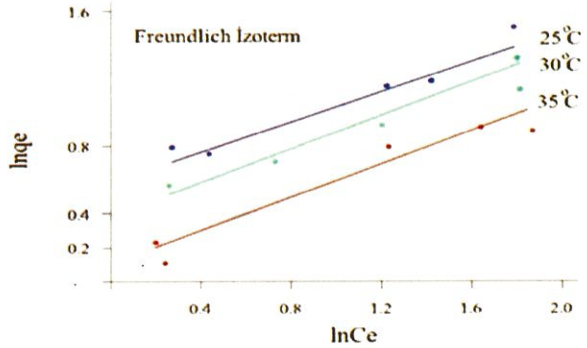
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad 5$$

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad 6$$

Langmuir izoterminde C_e/q_e karşı C_e doğrusal grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden q_m ve kaymadan da K hesaplanır.



Şekil 3. Tarkrom yeşil 3G boyarmaddesinin 25, 30 ve 35 °C deki Bentonit üzerinde adsorpsiyonunun langmuir grafiği



Şekil 4. Tarkrom yeşil 3G boyarmaddesinin 25, 30, 35 °C deki Bentonit üzerinde adsorpsiyonunun Freundlich grafiği

Şekil 4'te; 25, 30 ve 35 °C sıcaklıklar için çizilen doğru denklemlerinden Freundlich modeline uygunluğu ve Freundlich model sabitleri ve regresyon katsayısı bulunarak sorpsiyon prosesinin bu modelle de açıklanabileceği gösterilmiş ve regresyon katsayıları 25, 30 ve 35 °C sıcaklık için sırası ile 0.852, 0.863 ve 0.894 olarak hesaplanmıştır. Bu regresyon katsayıları, Langmuir modelin regresyon katsayısına göre oldukça düşük bulunmuştur.

Çizelge 3'e bakıldığında, çalışılan üç farklı sıcaklık için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 25 °C sıcaklık da elde

edildiği görülmektedir. Bu durum, fiziksel adsorpsiyonun artan sıcaklıkla azaldığı şekilde açıklanmaktadır (Gürü ve ark., 2008).

Çizelge 3. Tarkrom yeşil 3G boya çözeltilisinin bentonit üzerinde adsorpsiyon parametreleri

	Langmuir izoterm			Freundlich izoterm		
	$K(l/g)$	$q_m (mg/g)$	R^2	$K_f(mg/g)(l/mg)^{1/n}$	n	R^2
25 °C	1.402	20.648	0.987	1.315	1.118	0.852
30°C	1.267	18.844	0.999	1.409	2.415	0.863
35 °C	1.046	17.579	0.998	1.211	1.328	0.894

Sonuç

Bu çalışmada, 0,5 ve 5 g arasında değişen bentonit miktarlarının boyarmadde çözeltilisinden renk gidermeye etkisine bakılmış ve en uygun sorbent miktarının 5g olduğu görülmüştür. 0,5 g adsorbent miktarında % 20 adsorplama yaparken aynı koşullarda 5g için % 80 civarında olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyona farklı sıcaklıkların etkisi incelenmiş ve çalışılan sıcaklık aralıklarında en uygun sıcaklık belirlenmiştir. Deney sonuçlarına göre, 25 °C sıcaklıkta yapılan sorpsiyon işleminin diğer sıcaklık aralıklarına göre biraz daha etkin olduğu görülmüştür. Buna rağmen 25, 30 ve 35 °C sıcaklıkların hemen hemen aynı derece sorpsiyona etkin olduğu söylenebilir. Bu durum; "tekstil sanayi boyahanelerinde boya flottesinin, bu sıcaklık aralıklarında adsorplanarak güvenli bir şekilde alıcı sulara tahliye edilebileceği" şeklinde değerlendirilebilir. q_m , adsorbanın maximum adsorpsiyon kapasitesi sırası ile 20.648, 18.844 ve 17,579 mg/g olarak bulunmuştur.

Kolorimetrik çalışmada göstermiştir ki adsorpsiyondan önce boya çözeltilisinin L^* açıklık değeri 22.76 iken, yani renk koyu, bir başka ifade ile çözeltili renkli iken, adsorpsiyondan sonra bu 38.81 değerine yükselmiştir. Bu iki değer arasındaki fark, çözeltili renginin giderildiğini sayısal olarak ifade etmektedir.

Denge sorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich izotermi ile analiz edilmiştir. Sonuçların, her iki modele de uyduğu, ancak regresyon katsayısına göre Langmuir izoterm modelinin, Freundlich modeline göre daha uygun olduğu görülmüştür.

Kaynaklar

Annadurai, G., Juang, R.S, Lee, D.J, 2003. J.Hazard. Mater. B 92, 263.
Başbüyük, M., Forster, CF., 2003. an Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) onto Live Activated Sludge System. Process Biochem. 38: 1311-16.
Blitz, I.P., Blitz, j.P., Vladimir, M., Gun ko., Sheeran, D.J., 2007. Functionalized silica: Structural characteristics and adsorption of Cu(II) and Pb(II). Colloids and Surfaces: Physicochem.Eng. Aspects 307, 83-92.
Cheng-Cai,W., Lain-Chuen, J., Ting-Chu, H., Chung-Kung, L., Jiunn-Fwu, L., and Fu-Chuang, H., 2004. Adsorption of Basic Dyes onto Montmorillonite. J. Coll and Interface.Sci. 273.80-86.
Doğan, M., ve ark., 2006. Adsorption Kinetic of Maxilon Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions. Chemical Engineering Journal. 124, 89-101.

Eren, E., 2008. removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms. J.Hazard.Mater. 8910
Eren, Z., Acar, F.N., 2006. Adsorption of reactive black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. Desalination, 194, 1-10.
Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., 2002. Appl. Clay Sci. 50, 517.
Gürü, M., Venedik, D., Murathan, A., 2008. Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite. J.Hazard. Mater. 160,318-323.
Kapdan, İ., Kargı, F., 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar maddelerinin adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile giderimi. Türk j Engin. Environ. Sci. 24,161-169.
Kestioğlu, K., Yalılı, M., 2006. Yüksek KOİ İçerikli Tekstil Atıksularının Kimyasal Çökeltim ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliği. Ekoloji Dergisi. 59: 27-31.
Kocaer, Ö.F., Alkan, U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniv. Müh-Mim.Fak. Dergisi. 7(1): Bursa.
Koyuncu, M., 2008 .Mahonia aquifolium Nutt. (Berberidaceae mahonya) Meyvesi ile Boyanmış Yün İpliklerinin Kolorimetrik Özellikleri. Y.Y. Üniv. Ziraat Fak. Tarım Bilimleri dergisi, 18(1) 27-33.
Koyuncu, M., 2009. Removal of Maxilon Red GRL from aqueous solutions by adsorption onto silica. Orient. J.chem. vol.25 (1), 35-40.
Kumar, K.V., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2005. J.Colloid Interf.Sci. 284,14-21
Qian Li., Oin-Yan Yue., Yuan Su., Bao-Yu Gao., Jing li., 2008. Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite.J. Hazard. Mater. 9075
Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., 2002. Environ. Int. 28, 29.
Rozzi, A., Antonelli, M., ve Arcari, M., 1999. Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents for Direct Reuse, Water Science and Technology. 40(4-5), 409-416.
Rytwo, G., Tropp, D., Serban, C., 2002. Appl. Clay Sci. 20, 273.
Stickland, A.F ve Perkins, W.s., 1995. Decolorization of Continuous Dyeing Wasterwater by Ozonation, Textile Chemist and Colorist. 27(5),11-15.
Yıldız, Y.Ş., Bingül, Z., ve ark., 2004. Aktif Karbon Kullanılarak atık sulardan Fenol Giderimi. I.Ulusal Çevre Kongresi. 13-15 Ekim 2004.
Yoshida, H., Okamoto, A., Kataoka, T., 1993.Chem.Eng. Sci. 48,2267.