

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SYNAZOL BLUE KHL TEKSTİL BOYASININ
BİYOKOMPOZİT MALZEME İLE GİDERİMİ VE
AMBERLİT XAD 2000 REÇİNESİ İLE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİBEL BIŞGIN PARMAKSIZ

DENİZLİ, OCAK - 2023

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**SYNAZOL BLUE KHL TEKSTİL BOYASININ
BİYOKOMPOZİT MALZEME İLE GİDERİMİ VE AMBERLİT
XAD 2000 REÇİNESİ İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİBEL BIŞGIN PARMAKSIZ

DENİZLİ, OCAK - 2023

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

SİBEL BİŞGİN PARMAKSIZ

ÖZET

SYNAZOL BLUE KHL TEKSTİL BOYASININ BİYOKOMPOZİT MALZEME İLE GİDERİMİ VE AMBERLİT XAD 2000 REÇİNESİ İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİBEL BİŞGİN PARMAKSIZ

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ASLIHAN ARSLAN KARTAL)

DENİZLİ, OCAK - 2023

Bu tezde, Synazol Blue KHL tekstil boyasının sulu ortamdan giderimi için iki farklı katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiş tayinler ultraviyole görünür bölge absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tezin ilk kısmında nar kabuğu tozu ve Fe_3O_4 içeren çevreye duyarlı manyetik katkılı bir aljinat biyokompoziti hazırlanmış ve manyetik katı faz ekstraksiyonuna (MSPE) dayanan yöntem ile bu tekstil boyasının adsorpsiyonu incelenmiştir. Synazol Blue KHL boya derişiminin 20 mg/L olduğu 25 mL'lik model çözeltilerde pH 8'de 40 dakika ve bir saat ekstraksiyon sonrası en yüksek giderim ve adsorpsiyon %30 olarak elde edilmiştir.

Tezin ikinci kısımda ise ticari Amberlit XAD 2000 reçinesiyle dolgulu kolon hazırlanmış ve katı faz ekstraksiyon yöntemi (SPE) kullanılarak, Synazol Blue KHL tekstil boyasının giderimi araştırılmıştır. Deneylerde 20 mg/L Synazol Blue KHL içeren 25 mL'lik model çözeltiler hazırlanmıştır. 750 mg Amberlit XAD 2000 reçinesi dolgulu kolon kullanılmıştır. Optimum şartlar; pH 6, 100 mL örnek hacmi ve 10 mL asetonda 1 M HNO_3 elüenti ile Synazol Blue KHL boyası %99 oranında giderilmiş ve geri kazanılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Katı faz ekstraksiyonu, Amberlit XAD 2000 Reçinesi, Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometre, Synazol Blue KHL

ABSTRACT

REMOVAL OF SYNAZOL BLUE KHL TEXTILE DYE WITH BIOCOMPOSITE AND ENRICHMENT WITH AMBERLIT XAD 2000 RESIN

MSc THESIS

SİBEL BIŞGIN PARMAKSIZ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ASLIHAN ARSLAN KARTAL)

DENİZLİ, JANUARY 2023

In this thesis, two different solid phase extraction methods were developed for the removal of Synazol Blue KHL textile dye from aqueous media, and determinations were made using ultraviolet visible absorption spectrophotometer. In the first part of the thesis, an environmentally friendly magnetically doped alginate biocomposite containing pomegranate peel powder and Fe_3O_4 was prepared and the adsorption of this textile dye was investigated by a method based on magnetic solid phase extraction (MSPE). The highest removal and adsorption rate of 30% was obtained after 40 minutes and one hour of extraction in pH 8, 25 mL model solutions with Synazol Blue KHL dye concentration of 20 mg/L.

In the second part of the thesis, a column filled with commercial Amberlit XAD 2000 resin was prepared and the removal of Synazol Blue KHL textile dye was investigated using solid phase extraction method (SPE). In the experiments, 25 mL model solutions containing 20 mg/L Synazol Blue KHL were prepared. A column filled with 750 mg of Amberlit XAD 2000 resin was used. Optimum conditions; with pH 6, 100 mL sample volume and 1 M HNO_3 eluent in 10 mL acetone, Synazol Blue KHL dye could be removed and recovered at a rate of 99% .

KEYWORDS: Solid phase extraction, Amberlit XAD 2000 Resin, Ultraviolet-Visible Spectrophotometer, Synazol Blue KHL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	9
2. TEKSTİL BOYAR MADDELERİ VE GENEL ÖZELLİKLERİ	10
2.1. Renk tanımı ve oluşumu	11
2.2. Boyar madde çeşitleri.....	12
2.2.1. Reaktif boyar maddeler.....	13
2.2.2. Reaktif boyaların genel yapısı.....	15
3. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU (SPE).....	16
3.1. Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE).....	16
3.2. Kolon yöntemiyle katı faz ekstraksiyonu.....	17
3.3. Adsorban olarak kullanılan materyaller.....	18
4. ULTRAVİYOLE GÖRÜNÜR BÖLGE ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	32
4.1. Spektrofotometrenin kısımları.....	32
4.1.1. Işık kaynağı.....	32
4.1.2. Monokromatör.....	33
4.1.3. Örnek hücreleri.....	33
4.1.4. Dedektör.....	33
4.1.5. Spektrofotometreler.....	34
4.1.6. Spektrofotometrik analiz.....	35
5. DENEYSEL KISIM.....	36
5.1. Ölçüm sistemleri ve kullanılan cihazlar.....	36
5.2. Kimyasal maddeler ve çözeltiler.....	37
5.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi.....	39
5.4. Amberlit XAD 2000 Reçine Dolgulu Kolon İle Katı Faz Ekstraksiyonu.....	40
5.5. Deneysel Bulgular.....	41
5.5.1. Synazol Blue KHL tekstil boyasının gideriminde nar katkı biyomateryal kullanımının araştırılması.....	41
5.5.1.1. pH etkisi.....	41
5.5.1.2. Sıcaklık etkisi.....	42
5.5.1.3. Ekstraksiyon süresinin etkisi.....	43
5.5.1.4. Biyokompozit miktarının etkisi.....	43

5.5.1.5. Biyomateryal türünün etkisi.....	44
5.5.2. Synazol Blue KHL tekstil boyasının gideriminde Amberlite XAD 2000 reçinesinin kullanımının araştırılması.....	44
5.5.2.1. pH etkisi.....	44
5.5.2.2. Reçine miktarı etkisi.....	45
5.5.2.3. Örnek akış hızı etkisi.....	46
5.5.2.4. Örnek hacmi etkisi.....	47
5.5.2.5. Elüent türü ve haciminin etkisi.....	47
5.5.2.6. Yabancı iyonlarının etkisi.....	48
6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	51
7. KAYNAKLAR.....	53
8. ÖZGEÇMİŞ.....	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Elektromanyetik spektrum.....	11
Şekil 2.2: Azo kromofor grup	13
Şekil 2.3: Reaktif boyanın genel yapısı.....	15
Şekil 3.1: Manyetik katı faz ekstraksiyonu şematik gösterimi	17
Şekil 3.2: Kolon tekniğiyle katı faz ekstraksiyonu basamakları.....	18
Şekil 5.1: Shimadzu UV-1601 modeli.....	36
Şekil 5.2: Nar tozu ile biyokompozit görüntüsü.....	39
Şekil 5.3: Synazol blue KHL boyasının UV görünür bölge spektrumu.....	40
Şekil 5.4: Synazol blue KHL boyasının adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği.....	42
Şekil 5.5: Synazol blue KHL boyasının XAD2000 reçinesi ile adsorpsiyonuna pH etkisi.....	45

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 5.1: Sıcaklığın Synazol Blue KHL boyasının adsorbsiyonuna etkisi.....	42
Tablo 5.2: Synazol Blue KHL boyasının adsorbsiyonuna ekstraksiyon süresinin etkisi.....	43
Tablo 5.3: Synazol Blue KHL boyasının adsorbsiyonuna madde miktarının etkisi.....	43
Tablo 5.4: Farklı biyomateryallerin Synazol Blue KHL boyasının adsorbsiyonuna etkisi.....	44
Tablo 5.5: pH 6’da reçine miktarının Synazol Blue KHL boya adsorbsiyonuna etkisi.....	46
Tablo 5.6: pH 10’da reçine miktarının Synazol Blue KHL boya adsorbsiyonuna etkisi.....	46
Tablo 5.7: Akış hızının Synazol Blue KHL boya adsorbsiyonuna etkisi.....	46
Tablo 5.8: Örnek hacminin Synazol Blue KHL boya adsorbsiyonuna etkisi.....	47
Tablo 5.9: Elüent türünün Synazol Blue KHL boyasının geri kazanımına etkisi.....	47
Tablo 5.10: Elüent hacminin Synazol Blue KHL boyasının adsorbsiyonuna etkisi.....	48
Tablo 5.11: Yabancı iyonların Synazol Blue KHL boya adsorbsiyonuna etkisi...	49

SEMBOL LİSTESİ

°C	:	Derece Celcius
μ	:	Mikro
μg	:	Mikrogram
cm³	:	Santimetre küp
min	:	Dakika
g	:	Gram
M	:	Molarite
mg	:	Miligram
mL	:	Mililitre
ppm	:	Milyonda bir kısım
rpm	:	Dakikada Devir Sayısı
SPE	:	Katı Faz Ekstraksiyonu
V	:	Hacim
s*	:	Standart Sapma
\bar{x}	:	Örnek (Ölçüm) Ortalaması

ÖNSÖZ

Tez danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sunan, çalışmamın her aşamasında bilgi ve deneyimleri ile laboratuvar çalışmalarımın değerlendirilmesinde ve tezin oluşum aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan danışman hocam Doç. Dr. Aslıhan ARSLAN KARTAL'a saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve desteği ile bana yardımcı olan hocam Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ'ye, desteklerinden dolayı Dr. Öğr. Üyesi Osman ÇAYLAK, Araş. Gör. Alperen ERGÜN, Araş. Gör. Hayriye KARAKAŞ ve Araş. Gör. Gamze ÇALIK'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında kullandığım bazı tarımsal doğal malzemelere ve tekstil boyalarına sponsor olan ASLI TEKSTİL Giyim San. ve Tic. A.Ş.'ye, eğitime verdikleri önem ile manevi destek aldığım, çevreye duyarlı öncül yaklaşımlara sahip başta Hasan KASAPOĞLU olmak üzere Selim KASAPOĞLU ve Aslı KASAPOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Araştırmacı ve doğru bilgiye ulaşmamda daima gelişimci yönleriyle katkıda bulunan Arge müdürüm sayın Aslı ATAR'a, gerektiğinde tekstil bilgisi ve tecrübeleriyle katkıda bulunan işletme müdürüm sayın Evren BALKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve her konuda beni destekleyen, annem Seher BİŞGİN'e teşekkür ederim.

Tez süresince yanımda olmasından ve anlayışından dolayı eşim Mehmet PARMAKSIZ'a teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Çeşitli çevresel ve sanayi atık su örneklerinin içerdiği bazı tekstil boyar maddelerinin tür ve derişimlerinin belirlenmesi ve bu maddelerin sulu ortamdan giderilmesi; çevre kirliliğinin kontrolü, sucul yaşamın devamı, insan sağlığı ve doğanın yaşam döngüsü üzerinde etkilerinin incelenmesi açısından önemlidir.

Kumaşa renk uygulaması, 1856 yılında W.H. Perkins'in hızlı ve parlak renkler sağlayan sentetik boya kullanımı ile başlamıştır. Renk, yapısı ne kadar iyi olursa olsun herhangi bir kumaşın ana bileşenidir. Endüstriyel üretim ve sentetik boyarmaddelerin tekstil boyamada kullanılması günümüzde devasa bir endüstri haline gelmiştir. Sentetik boya maddeleri, geniş bir renk haslığı ve parlak ton yelpazesi sunmaktadır. Bununla birlikte, toksik karakterleri çevre için ciddi bir endişe nedeni haline gelmiştir. Sentetik boyarmaddelerin kullanımı ve doğaya yayılımı tüm yaşam formları üzerinde olumsuz etki oluşturabilmektedir. Naftol, nitratlar, asetik asit, sabunlama kimyasalları, enzimatik substratlar, krom bazlı malzemeler ve ağır metallerin yanı sıra diğer boyama yardımcı maddelerinin varlığı, tekstil boyama suyu atıklarını son derece toksik hale getirebilir. Ayrıca formaldehit bazlı renk sabitleme yardımcıları, klor bazlı leke çıkarıcılar, hidrokarbon bazlı yumuşatıcılar ve diğer biyolojik olarak parçalanamayan boyama yardımcıları da tehlike oluşturmaktadır (Khatab ve diğ. 2020).

Ticari renklendiricilerin ve yağlı köpüğün yanında bulunan kolloidal malzeme, bulanıklığı artırarak suyun kötü görünümüne ve hoş olmayan kokusuna neden olur. Ayrıca bu tür bir bulanıklık, fotosentez işlemi için gerekli olan güneş ışığının difüzyonunu engelleyecek ve bu da deniz yaşamına müdahale edebilir. Bu atık su aynı zamanda toprağın gözeneklerinin tıkanmasına ve dolayısıyla toprak verimliliğinin kaybolmasına da neden olabilir. Bu sebeplerle, tekstil boyama endüstrisi için yeniliklerin, çevre dostu iyileştirme teknolojilerinin ve alternatif eko-sistemlerin keşfedilmesi kritik öneme sahiptir. Biyorenlendiriciler, doğal mordanlar ve süperkritik karbondioksit destekli susuz boyama gibi farklı eko-sistemler araştırılmaktadır (Khatab ve diğ. 2020).

Tekstil boyama sanayisi ve çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu artarak açığa çıkan atık suların sadece doğanın döngüsü ile temizlenemeyeceği açıktır. Çevre kirleticilerinden biri olan boyar maddelerin sulardan uzaklaştırılmasını sağlayan yöntemlere olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu tez çalışmasında öncelikli olarak, doğal yenilenebilir kaynakları kullanan ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri azaltan yeni bir biyokompozit materyalin hazırlanması ve adsorban olarak kullanımı hedeflenmiş ve kullanım şartları araştırılmıştır.

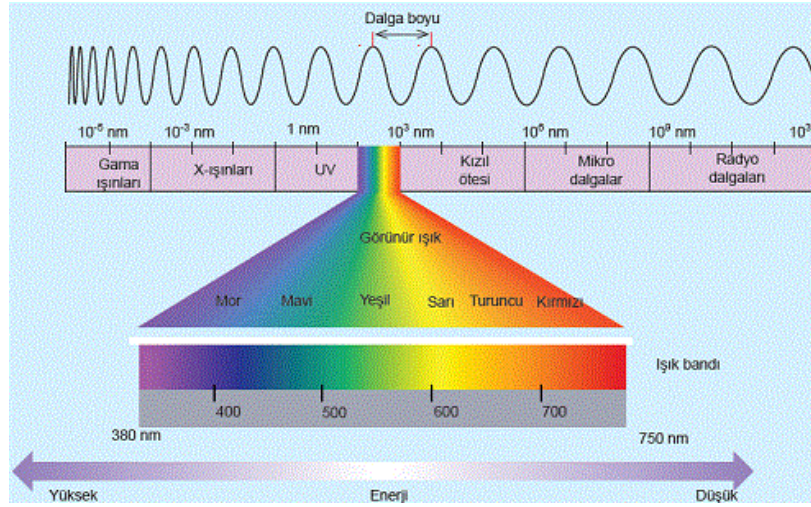
Katı faz olarak nar kabuğu ve manyetik özellik sağlayan Fe_3O_4 katkılı kalsiyum aljinat biyokompozit malzemesi hazırlanmış ve Synazol Blue KHL tekstil boyasının sulu çözeltiden giderimi amacıyla denenmiştir. Ekstraksiyon şartları; ortam pH'ı 8, sıcaklık $40^{\circ}C$ ve ekstraksiyon süresi bir saat olduğunda adsorpsiyon %30 olarak elde edilmiştir. Farklı biyomateryal türü denenerek adsorpsiyon verimi artırılmaya çalışılmış, ancak adsorpsiyon ve giderim %38 ile sınırlı kalmıştır. Bu sebeple Amberlite XAD 2000 ticari reçinesi kullanılarak yeni bir katı faz ekstraksiyon (SPE) yöntemi geliştirilmiş ve Synazol Blue KHL boyasının gideriminde kullanım şartları araştırılmıştır. Optimum şartlarda kantitatif giderim sağlanmıştır. Bu materyaller ile etkili yeni bir SPE yönteminin geliştirilmesi ve bu yeni yöntemin tekstil boyar maddelerinin giderim ve tayininde kullanılacak olması bilimsel katkı anlamında önemlidir. Ayrıca elde edilen sonuçların ilimiz, bölgemiz ve ülkemizdeki boyar madde kirliliği ile ilgili bilgiler vereceği, giderimi ve ilgili sorunların çözümü için çevreci yaklaşımlar sunarak gelecekteki çalışmalara yol göstereceği düşünülmektedir.

2. TEKSTİL BOYAR MADDELERİ VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Tekstil mamulünde istenen görünüm, tutum kullanım alanı özelliklere göre önce önterbiye işlemi yapılır. Sonrasında mamule renklendirme çalışması için boyar maddeler eklenerek renklendirme işlemi gerçekleştirilir.

2.1. Renk tanımı ve oluşumu

Renk doğal ve sentetik ışıktan oluşur ışık bir yüzeye karşılaştığında bir kısmı yansır renk olarak tanımladığımız aslında bu yüzeyden yansımadır. (Deveoğlu ve Karadağ 2011)



Şekil 2.1: Elektromanyetik spektrum

Prizmadan geçirilen ışık demetinin beyaz yüzey üzerine düşmesiyle farklı renklerden oluşan renk kartelasına "tayf ya da spektrum" denir. Renkler ise 3'e ayrılmaktadır (Deveoğlu ve Karadağ 2011).

a) Ana renkler: Başka renklerden elde edilemeyen renklerdir. Sarı, mavi ve kırmızıdır.

b) Ara renkler: Ana renklerin karışmasıyla elde edilir. Sarı ve maviden yeşil, sarı ve kırmızıdan turuncu.

c) Üçüncü derecedeki renkler: Beyaz, siyah ve gri veya birden fazla ana renklerden oluşan renklerdir.

2.2. Boyar madde çeşitleri

Boyar maddeler tarihin ilk çağlarından beri kullanılmaktadır. İlk çağlarda doğadan, çiçeklerden ve ağaçlardan doğal şekillerde boyalar elde edilmiştir. 19. yüzyıla kadar doğal kaynaklı kök boyaları kullanılmıştır. Daha sonra ise kök boyanın temel yapısı olan anilin türevi olan antrokinondan sonra sentetik boyalar 1968'de keşfedilmiştir ve günümüzde bir çok farklı sentetik boya türü üretilmektedir (Deveoğlu ve Karadağ 2011).

Tekstile uygulanacak boyar madde seçiminde kullanım yeri, amacı, haslık değeri, boyanacak elyafa uygunluğu gibi bazı kriterler göz önüne alınır. Doğal boyar maddelerin uygulanma zorluğu haslık değerlerinin iyi olması özelliğini geride bırakmaktadır. Bu sebeple sentetik boyar madde kullanımı yaygınlaşmıştır. Sentetik boyar maddeler uygulama metodu ve kimyasal bileşimine göre sınıflandırılır (Deveoğlu ve Karadağ 2011).

1. Anyonik fonksiyonel grup içeren boyar maddeler

- Asit boyar maddeler,
- Direkt boyar maddeler,
- Metal kompleks boyar maddeleri,
- Kromlama boyar maddeleri,
- Reaktif boyar maddeler,
- Oksidasyon boyar maddeleri.

2. Katyon grup içeren boyar maddeler

- Bazik boyar maddeler.

3. Aplikasyon öncesi kimyasal reaksiyon gerektiren boyar maddeler

- Küp boyar maddeleri,
- İnkişaf (naftol) boyar maddeleri,
- Kükürt boyar maddeleri.

4. Özel renklendirici sınıflar

- Dispers boyar maddeler,
- Solvent boyar maddeleri,
- Pigmentler.

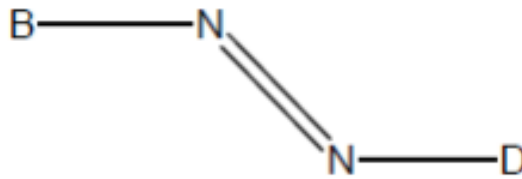
2.2.1. Reaktif Boyar Maddeler

Lifler değiştirilemeyen kimyasal bileşime sahiptir bu nedenle renk parlaklığı, renklerin haslıkları, ter ve yıkama haslıkları çok iyidir. Liflerin boyanmasında, tekstil boyaları arasında reaktif boyar maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Reaktif boyar maddeler, anyonik olduklarından bazik ortamda kullanılan boyar maddelerdir. Reaktif grupları nedeniyle kovalent bağ yaparlar (Bayram 2019).

Bir reaktif boyar madde dört kısımdan oluşur:

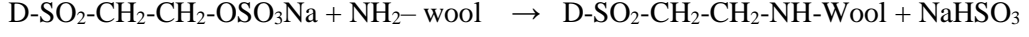
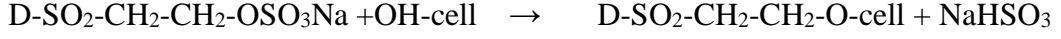
- Çözünürlük sağlayan kısım : Boyanın suda çözünmesini sağlar.
- Kromofor kısım : Boyaya renk veren grup.
- Köprü kısmı – reaktif grubu taşıyan kısım: Moleküldeki renkli kısım ile reaktif kısmı bağdaştıran -NH, -CO gibi gruplardır.
- Reaktif kısım : Lifteki fonksiyonel kısım ile kovalent bağ yapan kısımdır. Lif ile tepkimeye girerek lif-boyar madde ile kovalent bağı oluşturur.

En önemli renk veren kısmını azo boyaları oluşturmaktadır. Geniş renk gamları, ucuz oluşları ve iyi renk verme kabiliyetleri vardır. B ve D aromatik halkalı temsili azo boyar maddesinin en basit gösterimi:



Şekil 2.2: Azo kromofor grup (Bayram 2019)

Burada boya reaktif bir grup içerir ve bu reaktif grup fiber polimer ile kovalent bağ yapar ve fiberin ayrılmaz bir parçası gibi davranır (Bayram 2019).



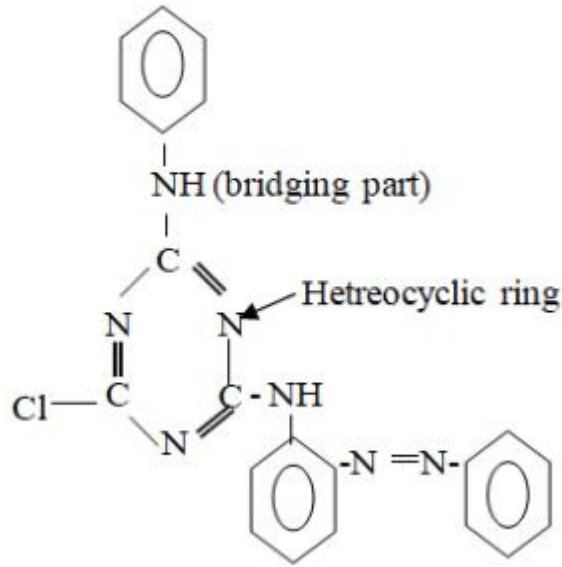
D= Boya parçası

Wool =Yün polimer.

Cell = Selülozik polimer

Reaktif boyalar, reaktif grubu olan tek boya türü olduğu ve reaktif grubun fiber polimer molekülleri ile kimyasal olarak reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturması nedeniyle bu şekilde adlandırılmıştır. Bu kovalent bağ, selülozik elyafın ve yün elyafının reaktif grubu ile terminal -OH (Hidroksil) grubu arasında veya poliamid polimerin reaktif grubu ile terminal -NH₂ (Amino) grubu arasında oluşturulur. Bu kovalent bağın gücü, iyonik bağ, hidrojen bağı ve Vander Waals'ın çekim gücünden daha fazladır. Böylece reaktif grup, elyafın ayrılmaz bir parçası haline gelir. Ayrıca 'lif reaktif grubu' olarak da adlandırılırlar. Pamuk, suni ipek, keten ve diğer selülozik lifler; poliamid ve yün lifleri ve ipek, asetat lifleri reaktif boyalarla başarıyla boyanabilmektedir. Geniş aralıkta parlak tonlarını işleyebilme, yüksek tesviye kalitesi, iyi yıkama haslığı ve iyi ışık haslığı açılarından direkt boyalardan üstündür (Kiron 2021).

2.2.2. Reaktif boyaların genel yapısı:



Şekil 2.3. Reaktif boyanın genel yapısı (D-B-G-X) (Kiron 2021).

D = Boya kısmı veya kromojen (renk üreten kısım).

Boyalar direkt, asit, dispers, premetalize boya vb. olabilir.

B = Köprüleme parçası.

Köprüleme kısmı –NH- grubu veya –NR- grubu olabilir.

G = Reaktif grup taşıyan kısım.

X= reaktif grup (Kiron 2021).

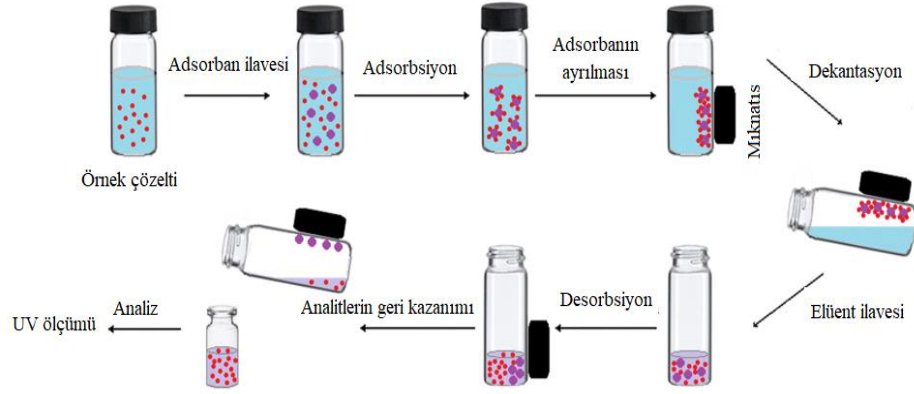
Synozol K-HL boyaları, hem kesikli hem de sürekli boyama için tekrarlanabilirlik ve iyi ışık haslığı açısından gelişmiş faydalar sağlayan, uçuk renk boyama için özel olarak tasarlanmıştır. Synozol Blue K-HL'nin özellikleri: mükemmel uyumluluk, formüle edilmesi kolay ara tonları, esnek uygulama yöntemleri (kesikli ve sürekli boyama) ve çeşitli boyama parametrelerine karşı düşük hassasiyettir. Bu kullanım avantajları nedeniyle tekstil sanayisinde tercih edilmektedir.

3. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU (SPE)

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasını ve sonra küçük hacimli bir elüent yardımıyla katı fazdan geri kazanılmasını esas alan bir ayırma yöntemidir (Starvin 2015). Ayrılan ve deriştirilen analitler uygun aletli bir yöntem ile tayin edilir. Katı faz üzerinde bileşenlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı faz karakterine, element ve ya bileşimin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz özütleme yöntemi, genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. SPE yöntemi, kolon, çalkalama (batch) ve membran-süzme teknikleri ile uygulanır. Daha az ve daha zararsız organik çözücü kullanımı, basit ve kolay işlem basamakları içermesi, hızlı ve otomasyona uygunluğu, temel laboratuvar araçlarıyla gerçekleştirilebilirliği sebebiyle SPE, çevre duyarlı teknikler arasındadır (Starvin 2005).

3.1. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu (MSPE)

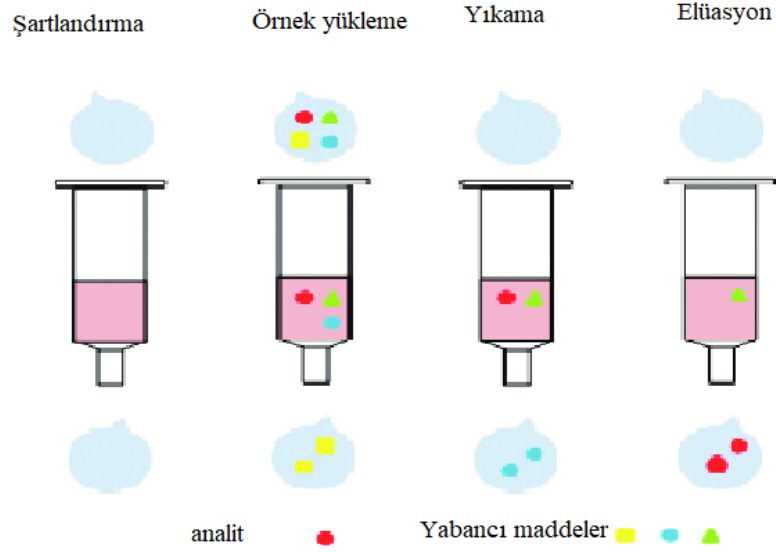
Manyetik katı faz ekstraksiyonu, manyetik veya manyetize edilebilir adsorbanların kullanımına dayalı olarak büyük hacimlerden hedef analitlerin deriştirilmesi için yeni bir yöntem olarak Šafaříková ve Šafařík tarafından ilk kez 1999 yılında kullanılmıştır. Yöntem manyetik özellikli katı faz üzerinde hedeflenen analitlerin tutunması ve daha sonra dış bir manyetik alan yardımıyla adsorbanın sıvı çözültiden dekantasyon ile ayrılması esasına dayanır. Manyetik katı fazda tutunan analit veya analitler, bir elüent yardımıyla adsorbandan geri alınır ve uygun bir yöntem kullanılarak analiz edilir. Mıknatıs yardımı ile manyetik katı faz ve sıvı katı faz ayrımı kısa sürede ve basitçe gerçekleştirilir (Šafaříková ve Safarik 1999, Jalbani ve dię. 2016).



Şekil 3.1: Manyetik katı faz ekstraksiyonu şematik gösterimi (Nouri ve diğ. 2019).

3.2 Kolon Yöntemiyle katı faz ekstraksiyonu

Kolon tekniği, katı faz ekstraksiyonu tekniklerinden en yaygın kullanılanlardan birisidir. Bu teknikte, çoğunlukla 0,5-1 cm çapında, 10-15 cm cam musluklu küçük kolonlarından yararlanılarak zenginleştirme ve ayırma yapılmaktadır. Kolon ilk olarak, katı faz ile doldurulur. Adorbanın sabitlemek için kolon içerisine iki kısımdan cam pamuğu ile desteklenmektedir. Dolgu maddesi, çeşitli polimerik maddeleri, organik veya inorganik adsorblama kapasitesi olan maddelerdir. Ekstraksiyonu yapılacak analiti ihtiva eden çözeltinin iyonik şiddet, pH gibi parametreleri kontrol edilip çözelti kolona boşaltılır. Musluk kontrollü veya vakum pompası ile sabit akış hızıyla akması sağlanır. Analit bu reçine içinde adsorplanır. Adsorplanan analitler, elue edilecek uygun çözeltiyle istenilen hacme geri alınır. Kolon tekniği kullanılacak örneğin, öncesinde örnek çözücüsüne benzeyen bir çözeltinin kolondan geçirilmesine şartlandırma denir. Adorspsiyon işleminde adsorban içinde tutunmuş, yabancı maddeler olduğunda ise uygun çözelti ile yıkanarak, uzaklaştırılır (Karakosta ve diğ. 2012).



Şekil 3.2: Kolon tekniğiyle katı faz ekstraksiyonu basamakları (Moreano 2011).

3.3.Adsorban olarak kullanılan materyaller

Çeşitli ortamlardaki organik ve inorganik maddelerin gideriminde katı faz materyalleri kullanılır. Bu malzemeler içinde, tutunma mekanizmasının adsorpsiyona dayandığı materyallere adsorban maddeler denilmektedir. Adsorbanlar; zehirsiz, ucuz, kolay ulaşılabilir ve geri kazanılabilir, fonksiyonel gruplar içeren, suda çözünmeyen, geniş yüzey alanına sahip ve bilimsel olarak kabul görmüş olmalıdır. Doğal ve sentetik adsorbanlar olmak üzere iki türdür.

Doğal adsorbanlar, içeriklerine göre “inorganik adsorbanlar” ve “organik adsorbanlar” olarak ikiye ayrılabilir. İnorganik adsorbanlar doğadaki bulunurluk veya en çok tercih edilmiş sırasına göre zeolit, kil ve perlit’tir. Organik adsorbanlar; canlı olup olmadığına göre “canlı organik adsorbanlar” ve “cansız organik adsorbanlar” olarak sınıflandırılabilir. Canlı organik adsorbanlar mikroorganizmalardır. Cansız organik adsorbanlar ise kullanılmış meyve kabukları, kitosan, talaş, chia tohumu gibi çekirdek, bitki yaprakları, tohum, meyve kökleri gibi tarımsal maddeler, kil vb maddelerdir (Demir ve Yalçın 2014).

Sentetik adsorbanlar; ticari olarak üretilen, istenilen özellikte tasarlanıp üretilen malzemelerdir. Bunlar genel olarak; aktif karbon, aktif alimüna, uçucu

kül, silikajel, reçineler ve polimerler olarak sıralanabilir. E-Merck standardına göre, aktif alümina 155 m²/g yüzey alanına sahiptir. Ayrıca bazı metallerin sulu çözeltilerinin saflaştırılmasında ve nem alıcı olarak kullanılmaktadır Uçucu kül, işletme atığı bir maddedir ve genelde atık su arıtımında kullanılmaktadır (Demir ve Yalçın 2014)

Amberlit XAD reçineleri değişik kimyasal yapıları ve gözenek boyutu gibi özellikleriyle diğer reçinelerden ayrılan sentetik polimerlerdir. 750 m²/g yüzey alanına sahip olmaları sebebiyle aktif karbona benzemektedir. Adsorbsiyonları pH'a göre değişiklik göstermektedir Amberlit reçinelerinden olan XAD-1, XAD-2, XAD-3, XAD-4, XAD-5, XAD-6, XAD-7, XAD-8, XAD-9, XAD-11, XAD-1180, XAD-2000 ve XAD-2010 reçinelerin, spesifik yüzey alanları sırasıyla 100, 300, 300, 450, 140, 70, 70, 800, 600, 580 ve 660 m²/g'dır. Amberlit XAD reçinelerinin yüzey alanı ile adsorbsiyonları doğru orantılı olarak artmaktadır. XAD-2010, 2000, 1180, 16, 4, 2 ve 1 reçineleri polistiren divinil benzen (PS-DVB) yapısında ve hidrofobik karakterlidir. Poliarileter yapısında olanlar ise XAD-11, 9, 8 ve 7'dir, polariteleri orta derecedir (Kartal 2004).

Boyar maddelerin deriştirilmesi ve ayrılmasında doğal ve sentetik adsorbanların kullanıldığı güncel bazı literatür bilgisi aşağıda sunulmuştur.

Majdoubi ve diğ. (2023), Bu çalışmada, sudan mükemmel anyonik metil oranj (MO) boya çıkarma etkinliğine sahip, uygun maliyetli bir kitin bazlı magnezyum oksit (CHt@MgO) biyokompoziti geliştirilmiştir. CHt@MgO biyokompoziti, FT-IR, XRD, SEM-EDX ve TGA/DTG ile karakterize edildi. Sonuçlar, CHt@MgO biyokompozitinin başarılı sentezini kanıtladı. MO'nun CHt@MgO biyokompoziti üzerine adsorpsiyonu, pH, adsorban miktarı (m), temas süresi (t), sıcaklık (T) ve başlangıç MO konsantrasyonu (Co) gibi değişken deneysel koşullarla optimize edildi. CHt@MgO biyokompoziti tarafından MO giderimi için optimize edilmiş parametreler aşağıdaki gibidir: pH, 6; m, 2 g/L; t, 120 dak. İki yaygın izoterm modeli (Langmuir ve Freundlich) ve üç kinetik model (sözde birinci derece (PFO), yalancı ikinci derece (PSO) ve parçacık içi difüzyon (IPD)) deneysel veri uydurma için test edildi. Sonuçlar, Langmuir ve PFO'nun,

CHt@MgO biyokompoziti üzerindeki MO adsorpsiyonunun sırasıyla denge ve kinetik sonuçlarını açıklamak için en uygun olduğunu gösterdi. CHt@MgO biyokompozitinde MO boyasına karşı maksimum Langmuir tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 60°C'de 252 mg/g idi. Yeniden kullanılabilirlik testleri, CHt@MgO biyokompozitinin beşinci rejenerasyon döngüsünden sonra yüksek (%90,7) uzaklaştırma verimliliğine sahip olduğunu ortaya koydu.

Ferkous ve diğ. (2022) ,metilen mavisinin (MB) çeşitli sıcaklıklarda KOH (OR-KOH) ile işlenmiş zeytin atığı (kalıntı) ve bir OR-KOH ve PEG-silika jel kompozit (OR-KOH/PEG-SG) üzerine adsorpsiyon mekanizmaları kullanılarak incelenmiştir. deneysel analiz ve Monte Carlo ab-initio simülasyonlarının bir kombinasyonu. pH, sıcaklık ve başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonu gibi adsorpsiyon işlemi değişkenlerinin etkileri araştırıldı. Deneysel FT-IR spektrumları, elektrostatik çekimin ve hidrojen bağı oluşumunun, zeytin atıklarından üretilen adsorbanlara MB adsorpsiyonu için kritik olduğunu gösterdi. Monte Carlo atomistik simülasyonları kullanılarak gerçekleştirilen enerji analizleri, araştırılan adsorbanlar için diferansiyel afinitenin deneysel sonuçlarını açıkladı ve metilen mavisi ile adsorbanlar arasındaki etkileşimlerin doğasını van der Waals elektrostatik kuvvetleri olarak doğruladı.

Muniyandi ve diğ. (2021), sentetik tekstil atıklarından Metilen Mavisi (MB) boyasını gidermek için Palmyra kabuğundan (PSAC) türetilen aktif karbonunun etkisini çalkalama tekniği ile değerlendirmişlerdir. Optimum koşulları belirlemek için boyanın başlangıç derişimi, etkileşim süresi, adsorban miktarı ve boya çözeltisinin pH'ı gibi çeşitli parametreler değiştirilerek deneyler yapılmıştır. En yüksek yüzde giderim başlangıç konsantrasyonu: 55 ppm, temas süresi: 50 dakika, adsorban derişimi: 5 g/L ve pH: 10 olduğu şartlarda sağlanmıştır. Boyanın PSAC'ye adsorpsiyonuna yönelik izotermleri, Freundlich ve Langmuir izotermlerine oldukça uygundur. Boyanın Palmyra kabuğu aktif karbonu tarafından alındığı, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işını (EDX) ve FT-IR görüntülerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası değerlendirilerek doğrulanmıştır.

Tony (2021), şeker kamışı endüstrisinden geri kazanılan ve doğal olarak bol miktarda bulunan lignoselülozik malzemeyi bir tekstil boyası gideriminde

kullanılabilecek potansiyel bir adsorban olarak ortaya koymuştur. Bu çalışmada, kspe, alkali ile ıslatılır ve daha sonra selüloz lifleri üretmek için sülfürik asit ile işlenir. Adsorbani karakterize etmek için X-Işını Kırınım (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanıldı. SEM resimleri, kimyasal olarak işlenmiş kspe adsorbanının, adsorpsiyon kapasitesini artıran mikro lifli bir yapıya sahip olduğunu açıkladı. Deneysel adsorpsiyon sonuçları ve karakterizasyon verileri, Procion Blue (PB) boyasını sulu ortamdan gidermek için saf Şeker kamıı kspesi (BG), kimyasal olarak (BGT) veya kimyasal ve termal olarak işlem görmüş (BGT500) adsorbanların başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir. BGT adsorbani ile %98,5 boya giderimi sağlanmıştır. Freundlich izotermi ve yalanci ikinci dereceden modeller, kspe zerine Procion Blue adsorpsiyonunu iyi tanımlanmıştır. Termodinamik veriler, yani ΔG° , ΔH° ve ΔS° , fiziksel adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Bu araştırma, kspe kalıntısının tekstil boya atıklarının uzaklaştırılması için yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerine sahip düşük maliyetli bir adsorban olarak önermektedir.

Motamedi ve diğ. (2021), yeni bir termostabil/halotolerant metagenom türevli lakkaz (PersiLac2) enzimini saflatırmı ve tabakhane atık suyundan tekstil boyaalarını uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Enzimin, geniş bir sıcaklık ve pH aralığında oldukça aktif olduğu ve 50°C'de 30 gün sonra ilk aktivitesinin %73.35'ini koruduğunu göstermişlerdir. PersiLac2; 800 mM metal iyonlarında %53, üzerinde, 6 M NaCl'de %52.12 ve %20 organik çözücü ortamında %44.09'dan fazla aktivite göstererek çeşitli metal ve organik çözücüleri tolere edebilmektedir. PersiLac2 ile azo, antrakinin ve trifenilmetin ailelerinden sekiz farklı tekstil boyasının etkili bir Şekilde giderimi sağlanabilmiştir. 500 mg/L Alizarin sarısı, Karmin, Kongo kırmızısı ve Bromtimol mavisinin renkleri %99.74–55.85 aralığında verimle 15 dakika ve 50°C'de giderilmiştir. Sonuç olarak, PersiLac2 enziminin gelecekte atık suyun renk giderimi/detoksifikasyonu için faydalı olabileceği bildirilmiştir.

Gnanasekaran ve diğ. (2021), tekstil boyama atık sularının boya maddeleri, katkı maddeleri ve tuzlar dahil olmak üzere karmaşık bir karışımdan oluştuğu için, arttırılmış geçirgenliğe, kirlenme direncine, stabiliteye ve atık sudan

üstün boya ve tuz giderimine sahip membranlar üretilmesi gerekliliğini ifade etmişlerdir. Bu amaçla membranlara yüksek oranda suya dayanıklı bir metal-organik çerçeve (MOF'ler) dahil etmişlerdir. Çalışmalarında, film döküm tekniği ile kitosan (CS) içerisine MIL-100 (Fe) katılarak nanofiltre (NF) membranları üretilmiştir. FT-IR, XRD, temas açısı ölçümü, FESEM-EDS, XPS, zeta potansiyeli ve yüzey pürüzlülük analizi ile karakterizasyon yapılmıştır. CS/MIL-100 (Fe) membranı, katyonik metilen mavisi (MB) ve anyonik metil portakalı (MO) için 5 ila 52 L/m²h arasında saf su akışı ile %99 arıtım verimliliği sergilemiştir. CS/MIL-100 (Fe) kompozit membranın, yüksek tekrar kullanılabilirliği ve arıtma verimliliği ile tekstil boyama atık suyundaki toksik kirleticileri gidermek için umut verici bir aday olduğunu ifade edilmiştir.

Sanad ve diğ. (2021), organik boyaların uzaklaştırılması için mükemmel ve düşük maliyetli manyetik adsorban üretmek için basit, tek adımlı ve kuru bir hibridizasyon tekniği ile demir bağlanmış bentonit (BIF@BEN) kompozit hazırlamışlardır. Yapısal ve dokusal özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) kullanılarak açıkça araştırılmış, Brunauer –Emmett–Teller yüzey alanı (BET) ve gözeneklilik analizi (BJH) yapılmıştır. Boya giderim verimliliği, pH, sıcaklık, temas süresi ve ilk boya konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler incelenerek optimize edilmiş, kristal mor (CV) ve asit kırmızısı (AR) boyları için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 7, 60°C'de 60 dakikada sırasıyla yaklaşık 117 ve 91 mg/g olarak bulunmuştur. Her iki boyanın BIF@BEN kompoziti üzerindeki adsorpsiyonunun verileri, Langmuir izotermine uyumlu olduğunu göstermiştir. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden, endotermik ve yüksek sıcaklıklarda olduğunu ortaya koymuştur. Anyonik boya (AR) ve katyonik boyanın (CV) uzaklaştırılması için hazırlanan manyetik adsorbanın, aktifleştirilmiş bentonite göre daha yüksek adsorpsiyon performansı gösterdiği belirtilmiştir. Tekrar kullanılabilen ve kolayca ayrılabilen bu manyetik adsorbanın asit kırmızısı (AR) ve kristal mor (CV) boyları için giderme verimliliği sırasıyla %81 ve %74.5 olarak bulunmuştur.

Gupta ve Ahmaruzzaman (2021) çalışmalarında, sürdürülebilir çevresel uygulamalar için yeni teknolojik malzemelerin geliştirilmesinde atık plastik

malzeme kullanma olasılığını tartışıyor. Yeni Fe₂O₃ ile aktifleştirilmiş Bakalit nanokompozit, kimyasal çökeltme tekniği kullanılarak atık Bakalit (WB) malzemesi kullanılarak sentezlenmiş. Hazırlanan nanokompozitin yüzey, manyetik ve dokusal özellikleri FTIR, TEM, XRD, BET, VSM ve N₂ izoterm analizleri ile incelenmiştir. TEM mikrografı, küçük Fe₂O₃ nanoparçacık boncuklarının gözenekli karbon matrisi üzerinde eşit olarak dağıldığını göstermiştir. Doygunluk-manyetizasyon değeri, atık su arıtımında manyetik ayırma için yeterli olan 18.34 emu/ g olarak bulunmuştur. Hazırlanan bileşik, bir tekstil boyası olan Victoria Blue'nun (VB) sulu bir çözeltiden giderimi için kullanılmıştır. Temas süresi, çözelti pH'ı, adsorban miktarı ve adsorbat derişiminin giderim yüzdesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Adsorban, Victoria mavisi için mükemmel adsorpsiyon performansı göstermiş ve 52.63 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile 3 saat içinde %92'ye kadar adsorpsiyon verimliliği sergilemiştir. Ayrıca, adsorban, adsorpsiyon verimini fazla kaybetmeden kolayca yeniden üretilebilmiş ve birçok kez yeniden kullanılabilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon işlemi Langmuir modelini ve yalancı ikinci dereceden kinetiği izlemektedir. Genel olarak, sentezlenen Fe₂O₃ ile aktive edilmiş Bakalit nanokompozitinin verimli adsorpsiyon kapasitesi ve yeniden kullanılabilirliği ile atık suyun çevresel arıtımı için iyi bir adsorban olarak önerilmektedir.

Rehman ve diğ. (2021) bu çalışmada, tekstil endüstrisi atıklarında yaygın olarak bulunan Diamond green (DG) boyasının etkin bir şekilde uzaklaştırılması için asitle muamele edilmiş Punica granatum (PG) kabukları kullanmıştır. Asit muamelesi, mantar saldırısı riskini azaltarak, biyo-adsorbanın raf ömrünü ve stabilitesini artırmanın yanı sıra bu işlemin verimliliğini arttırmaktadır. PG kabuklarının tozu kullanılarak DG boyasının giderimi için optimize edilmiş optimum şartlar 35 dakikalık temas süresi, 75 rpm çalkalama hızı, 50°C sıcaklık ve pH 2'dir. İzotermal çalışma sonuçları, maksimum boya giderim kapasitesinin 29.08 mg/g olduğunu göstermiştir. ΔG ve ΔH değerleri sırasıyla -6.384 ve -0.05 kJ/mol'dür ve asitle muamele edilmiş PG kabuklarında DG boya adsorpsiyonunun kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. DG gibi bazik boyaların toplu ölçekte adsorptif uzaklaştırılması için asitle muamele edilmiş Punica granatum kabuklarının, yerli kaynaklarımızdan etkili bir şekilde kullanılacak etkili biyo-atık olduğu vurgulanmaktadır.

Titchou ve diğ. (2020), Fas'ın pozzolanik külünü; katyonik bir boya olan metilen mavisinin tekstil atık sularından uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmışlardır. Boyanın adsorpsiyon kinetiği ve izotermi deneysel olarak incelenmiştir. Pozzolanik kül; FTIR, SEM, X-ışını enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS), X-ışını floresansı ile karakterize edilmiş ve sıfır yük noktası (pHPZC) belirlenmiştir. Örnekler 25°C sıcaklıkta 60 dakika boyunca çalkalama tekniği kullanılarak adsorban ile muamele edilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 43,86 mg/g olarak bulunmuştur. Metilen mavisi tayinleri UV-Vis spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem gerçek tekstil atık sularına başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

De Assis ve diğ. (2020), tekstil boyalarının atık sulardan uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılacak grafen oksit (GO) nano tabaka sentezini modifiye Hummers yöntemi ile gerçekleştirmiş ve ticari grafen ile karşılaştırmışlardır. XRD, Raman spektroskopisi, spesifik yüzey alanı analizi ve sıfır şarj noktası (pH_{pzc}) analizleri ile karakterizasyon yapılmıştır. Hem GO hem de grafen nanomalzemeler tekstil endüstriyel atık sularında yaygın olarak bulunan kırmızı 81 ve Indosol SFGL mavi boyalarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. pH ve boya derişimi gibi süreci en çok etkileyen değişkenler optimize edilmiştir. Grafen oksit (hidroksil ve karboksilik gruplar nedeniyle) ve renklerine göre değişen boyaların aktif fonksiyonel grupları arasındaki etkileşimlere dayanan adsorpsiyon mekanizmalarının olduğu belirtilmiştir.

Capanema ve diğ. (2018), sulu çözeltide yeşil bir işlem kullanılarak sitrik asit (CA) ile kimyasal olarak çapraz bağlanmış karboksimetilselüloz bazlı yeni çevre dostu hidrojel adsorbanlar sentezlemiş ve metilen mavisi (MB) adsorpsiyonu için uygulamışlardır. Spektroskopik analizler, CMC'den gelen hidroksil fonksiyonel gruplarının CA ile reaksiyonu yoluyla çapraz bağlanma mekanizmasını göstermiştir. Bu CMC hidrojelleri, çapraz bağlamanın uzamasına bağlı olarak çok farklı morfolojik özellikler göstermekte ve nanomekanik özellikleri, %20 CA ile çapraz bağlamadan sonra yaklaşık %300 oranında artmaktadır. CMC bazlı hidrojeller 5 ila 25 mg/g aralığında kullanıldığında, katyonik organik kirletici olan metilen mavisi (MB) derişimine bağlı olarak (100-

500 mg L⁻¹ arasında) 24 saat sonra %90'ın üzerinde adsorpsiyon verimi ve giderim kapasitesi göstermiştir. Adsorpsiyonu, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline çok uygun bulunmuştur. MB'nin desorpsiyonu KCl çözeltisi (3 mol / L, 24 h) ile ve % 60'ın üzerinde bir geri kazanım verimi ile gerçekleştirilmiştir. Tersine, CMC hidrojenleri, anyonik kirletici olan metil turuncu boyasını bırakmış ve yüklü polielektrolit/boya komplekslerinin oluşumuyla adsorpsiyon mekanizması kanıtlanmıştır.

Morão ve diğ. (2017), *Aspidosperma polinoron* ağacından elde edilen talaşın tekstil boyasının atık sudan uzaklaştırılması için adsorpsiyon potansiyeli değerlendirmişlerdir. Talaş, adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için farklı ön işlemlere (asit, alkalın ve polietilenimin) tabi tutulmuştur. İzotermelerden elde edilen sonuçlara dayanarak, polietilenimin (PEI) ile muamele, en büyük adsorpsiyon kapasitesini sağladı ve adsorpsiyonun Freundlich modeline uyduğunu göstermiştir. Talaşla yapılan diğer işlemler Langmuir modeline en iyi şekilde uymaktadır, ancak işlenmemiş talaş, işlenmiş talaştan daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu sonuçlar sadece PEI ile muamele edilmiş talaş ile aşılmıştır. A. polyneuron, boyaları gidermek için bir adsorban olarak sunulmuştur.

Karthik ve diğ. (2016) üç farklı düşük maliyetli adsorban ile (muz lifi, Hindistan cevizi lifi ve talaş) metilen mavisi boyasının sudan adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Tüm adsorbanlar farklı başlangıç boya konsantrasyonu ile kontrol edilirken, maksimum adsorpsiyon 250 mg/ Lde gözlenmiştir. Optimizasyon farklı pH (3.0, 5.0, 7.0, 9.0 ve 11), sıcaklık (25, 30, 35, 40 ve 45°C), adsorban miktarı (1, 3, 5, 7 ve 10) ve temas süresi (30, 60, 90, 120, 150, 180 ve 210 dakika) çalışılarak yapılmıştır. Optimum şartlar pH 7, 40°C ve temas süresi 120 dakika olarak bulunmuştur. Sonuçlardan, Hindistan cevizi lifinin diğer adsorbanlara kıyasla daha fazla boya tutma yeteneği gösterdiği ve atıklarda bulunan bileşik boyaları büyük ölçekte uzaklaştırmak için etkili bir adsorban olabileceği sonucuna varılmıştır.

Habibi ve Askari (2015) çalışmalarında çinko zirkonat nanokompozit (ZZN) ince film cam yüzey üzerini zirkonyum asetilasetonat, çinko asetat, monoetanolamin ve 1,3-propandiol ile sol-jel kaplama tekniği ile kaplanmış ve çözeltide bulunan Reaktif Reactive Brilliant Kırmızı tekstil boyasının giderimi

için kullanmışlardır. Materyalin karakterizasyonu X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, X-ışınının enerji dağılımlı analizi ve UV-vis spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. XRD verileri, nanoyapılı çinko zirkonat ($ZnZrO_3$) tabakasının oluşumunu doğrulamıştır. Çözeltinin pH'ı ve boyanın başlangıç derişiminin bozunmayı etkilediği belirtilmiştir, %95 oranında giderim sağlanmıştır.

Khataee ve diğ. (2013), Bir mono azo boya olan C.I. Asit Mavisi 92 (AB92) çözeltisinin fitoremediasyonunda suda yaşayan bir eğrelti otu olan *Azolla filiculoides*'in potansiyelini incelemiştirlerdir. Reaksiyon süresi, boyanın başlangıç derişimi, eğrelti otunun taze ağırlığı, pH, sıcaklık ve eğrelti otunun yeniden kullanılabilirliği gibi parametrelerin biyobozunma verimliliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Biyobozunma işlemiyle üretilen ara bileşikler, GC-MS analizi kullanılarak analiz edilmiştir. Biyobozunma verimliliğini tahmin etmek için bir yapay sinir ağı (YSA) modeli geliştirilmiştir. Bulgular, YSA'nın makul bir tahmin performansı sağladığını göstermiştir ($R^2 = 0.961$). AB92 solüsyonlarının (10 ve 20 $mg L^{-1}$) büyüme, klorofil ve karotenoid içeriği, süperoksit dismutaz, peroksidaz ve katalaz gibi antioksidan enzimlerin aktivitesi ve malondialdehit oluşumu üzerindeki etkileri analiz edildi. AB92 genellikle büyüme üzerinde engelleyici etkiler göstermiştir. Ayrıca, uygulamalarda yapraklardaki fotosentetik pigmentler önemli ölçüde azalmıştır. Lipid peroksidasyonu ve antioksidan enzim aktivitesi için bir artış tespit edilmiş, bu da AB92'nin *Azolla* yapraklarında antioksidan enzimlerin indüklenen aktiviteleri tarafından temizlenen reaktif oksijen türlerinin üretimine neden olduğunu düşündürmüştür.

Sanlier ve diğ. (2013), direkt kırmızı 23 ticari boyasının giderimi için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip manyetik mikro boyutlu adsorbanlar hazırlamışlardır. Bu amaçla glutaraldehit ile çapraz bağlı manyetik kitosan boncukları oluşturulmuştur. Manyetik materyal boncukların işlemde sonra sudan kolayca ayrılabilmesi kullanılmıştır. Baryum ferrit, pH, inkübasyon süresi, boya konsantrasyonu ve glutaraldehit miktarlarının etkileri araştırılmış. Denge izotermelerini Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri ile tanımlanmıştır. Oda sıcaklığında ve pH 4'de adsorpsiyon kapasitesi 1250 mg/g olarak bulunmuştur. Aktif karbon ile karşılaştırıldığında, manyetik çapraz bağlı kitosan, anyonik boyaların adsorpsiyonunda mükemmel performans sergilmiş ve

boncukların manyetik özellikleri, işlemden sonra boncukları sudan kolayca ayrılmasını sağlamıştır.

Alencar ve diğ. (2012), Aqai palmiye sapını (*Euterpe oleracea*), doğal formunda (AS) ve protonlanmış (AAS) yapıda Procion Blue MX-R tekstil boyasının sulu çözeltilerden giderilmesi için biyosorbent olarak kullanmıştır. Bu biyosorbent, kızılötesi spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri ile karakterize edildirmiştir. pH, biyosorbent miktarı ve çalkalama süresinin biyosorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Boyanın maksimum biyosorpsiyonu pH 2'de ve minimum 8 saat temas süresi elde edilmiştir. Her iki boya için de denge verileri en iyi Sips izoterm modeline uymuştur. Boyahane çıkış suyun kullanılarak önerilen adsorbanların uygulanabilirliğini gösterilmiştir.

Adki ve diğ. (2012), *Cactaceae Nopalea cochenillifera* hücre kültürleri ve bozulmamış bitkilerin (*cladodes*), Red HE7B de dahil olmak üzere çeşitli toksik tekstil boyalarını daha az fitotoksik, tehlikeli olmayan metabolitlere dönüştürdüğünü bildirmişlerdir. Hücre içi laktaz (%687), tirozinaz (%219), azoreductase (%144) ve 2.6-diklorofenol-indopHenol redüktaz (%167) faaliyetlerinin önemli indüksiyonu bu enzimlerin Red HE7B'nin dönüşüm yollarına katılımını göstermiş, bu toksik boyanın fitotransformasyonu ile kesin olarak bağlantı kurulmamıştır. Bu yapılan temel çalışmalar ile endüstri atıklarından ve zararlı kimyasallardan istenmeyen ürünlerin fitoremediasyonu için *Cactaceae Nopalea cochenillifera*'nın iyi bir bitki adayı olabileceği belirtilmiştir.

Bello ve Ahmad (2011), Remazol Brilliant Black Reactive tekstil boyasının kakao dış kabuğu bazlı aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu araştırmışlardır. Hazırlanan adsorbent, gaz adsorpsiyon yüzey analizi (Brunauer Emmett Teller, BET), taramalı elektron mikroskopisi ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Boya konsantrasyonu, temas süresi, çözelti sıcaklığı ve çözelti pH'ının etkileri değerlendirilmiştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile değerlendirilmiş, en yüksek uyum Langmuir izoterm modelinde tek tabakalı olarak 111 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon pH 7'de gözlenmiştir. Standart serbest enerji, standart entalpi ve

standart entropi değerleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon etkileşiminin endotermik ve kendiliğinden olduğu bulunmuştur. Hem adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi hem de aktivasyon enerjisi mekanizmanın fiziksel adsorpsiyonla olduğunu göstermiştir.

Malamis ve diğ. (2011) tekstil atık sularının arıtılması için ultrafiltrasyon (UF) membran sistemini araştırmıştır. UF membranları, Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II), renk veren ve organik maddeleri gidermek için sorbent olarak kullanılan aktif çamur ve mineraller tarafından desteklenmiştir. Atık sularda farklı bileşiklerin bulunması nedeniyle aynı pH'da (6) bile farklı menşeli tekstil atıksu numuneleri arasında metal giderim verimliliklerinde önemli farklılıklar gözlenmiştir. İncelenen pH aralığında (5.63–9.21), bakır ve kurşunun uzaklaştırılmasında baskın mekanizma, askıda katı maddeler ve kolloidal maddeler üzerindeki metallerin adsorpsiyon dahil olmak üzere atık su bileşikleri ile metal iyonlarının okelmesi ve karmaşıklaşması nedeniyle çözünmeyen metallerin oluşumudur. Metallerin mineraller ve aktif çamur üzerindeki adsorpsiyon işlemi, düşük pH'da nikel ve çinko giderme için baskın süreç iken, daha yüksek pH'da kompleksleşme hakim olmaktadır. Gerçekleştirilen renk giderim işlemi boyanın türüne bağlı olarak %45-%70 aralığında bulunmuştur. İncelenen adsorpsiyon-UF sisteminin, belediye kanalizasyonlarına güvenli bir Şekilde boşaltılabilen düşük metal konsantrasyonlarına sahip işlenmiş bir atık üretebileceği belirtilmiştir.

Errais ve diğ. (2010), çalışmalarında kilin tekstil atık su arıtımında ve renk adsorpsiyonunda bir araç olarak kullanımını sunmaktır. Bu çalışmada kullanılan adsorban, katyon değişim kapasitesi yaklaşık 50 meq/100 g kil olan, %60 smektit, %30 kaolinit ve %10 illit içeren Fouchana bölgesinden (Tunus) doğal kildir. Biri li tekstil endüstrisinden ve diğeri boyama endüstrisinden olmak üzere İki tür su arıtılmıştır. Ayrıca, kil ile muamele, bir standart pıhtılaşma flokülasyon yöntemi ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, doğal kil ile yapılan işlemin, pıhtılaşma flokülasyonu ile yapılan geleneksel işlemden daha verimli olduğunu göstermektedir. Boya atıklarının renksizleştirilmesine ve biyokimyasal oksijen ihtiyaı için %97, askıda madde için %93, oksijen için kimyasal ihtiyaç için %95 ve spektral absorpsiyon katsayısı için %76'ya kadar bir azalma

sağlanabilmiştir. Böylece, boya atık suyunun kalitesi, Tunus serbest bırakma standartlarına (NT 106.02 ve 106.03, 1989) ulaştırılmıştır.

Khataee ve diğ. (2009), *Chlamydomonas* kullanarak C.I. Basic Green 4 (BG4) triphenylmethane boyasının biyosorpsiyon şartlarını araştırmışlardır. Boyanın başlangıç derişimi, sıcaklık, pH, reaksiyon süresi ve alg konsantrasyonu gibi parametrelerinin biyosorpsiyon ve renk giderim verimliliği üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Bu amaçla BG4 çözeltisinin biyosorpsiyon ve renk giderim tahmini için yapay bir sinir ağı modeli geliştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, *Chlamydomonas sp.*'nin BG4'i sulu ortamdan giderilebildiğini göstermiştir.

Cristóvão ve diğ. (2008), bir küf mantarı olan *Aspergillus*'tan elde edilen lakkaz enzimini reaktif tekstil boya olarak kullanılan reaktif kırmızı C I 180'in sulardan giderimi amacıyla kullanmışlardır. Optimizasyon çalışmaları üç faktörlü üç seviyeli Box–Behnken faktöryal tasarımı ve Yanıt Yüzey Metodolojisi ile gerçekleştirilmiştir. Enzim derişimi ve pH renk gidermede en etkin faktör olmuştur. Boya bozunması sıcaklıktan bağımsızdır. Modellemede, en yüksek renk gideriminin (> %92) 27°C, pH 7.5 ve 85 U l⁻¹ için elde edildiğini belirtilmiş, deneysel çalışmalarda olarak %93 ± 1.5'lik boya renk giderimi (540 nm) elde edilerek yöntem doğrulanmıştır.

Wang ve diğ. (2007) kompozit flokülantlar kullanılarak tekstil atık sularının renk giderimini incelenmişlerdir. Kompozit Fe(III) flokülantlar ve polidimetildiallylammonium klorürden (PDMDAAC) oluşmaktadır. Kompozit flokülantların renk giderme verimliliği, sırasıyla demir 3 klorür (FeCl₃), poliferrik klorür (PFC) ve PDMDAAC olmak üzere ayrı ayrı çalışılarak karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, kompozit flokülantların renk gidermede bireysel olanlara göre daha verimli olduğunu göstermiştir. Kompozit flokülantların renk giderme etkinliğinin, PDMDAAC'ın ağırlık yüzdesi (Wp), PFC esaslı (B) ve PDMDAAC'ın moleküler ağırlığı (MW) ile ilişkili olduğu bulundu. Wp ve MW değeri büyük ve B değeri düşük tutulduğunda renk giderim oranı daha yüksek bulunmuştur. Tekstil atık sularından kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi de bu çalışmada incelenmiştir. Kompozit flokülantlar tarafından renk giderimi sırasında, tekstil atık suyundan sadece %20'ye kadar KOİ giderilebilmiştir. Daha sonra, rengi giderilmiş atık sudan kalan KOİ'yi daha da uzaklaştırmak için FeCl₃

kullanılmıştır. Tekstil atık suyunun bu iki aşamalı arıtımı, KOİ'de %91,6'lık bir azalma ve renkte %88,9'luk bir azalma sağlayabilmektedir.

Channa ve diğ. (2022), çalışmalarında rodamin boyasının, modifiye amberlit XAD-4 reçinesi kullanarak tekstil atıksuyundan giderimini araştırmışlardır. Reçine modifikasyonu, amino grubu eklenerek FTIR ile karakterize edilmiştir. Temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç boyasının konsantrasyon ve pH etkisi boya gideriminde incelenmiştir. Maksimum uzaklaştırma % 93 olarak, pH 9'da 50 mg adsorban kullanılarak elde edilmiştir.

Datta ve diğ. (2021), malakit yeşili boyasının giderimini, Amberlite XAD 7, Amberlite 120H ve Amberlite IRA67 olmak üzere üç farklı polimerik reçine kullanılarak çalışmışlardır. Temas süresinin 0–120 dakika, reçine miktarı 0,05–0,40 g, başlangıç boya konsantrasyonu 10–50 mg/L, sıcaklığın 303–323 K aralığında deneyler yaparak optimum giderim şartlarını karşılatılmıştır.

Awasthi ve diğ. (2019), Aliquat 336 ile muamele edilmiş Amberlit XAD-7HP reçinesi kullanılarak Reaktif Blue-13 (RB-13) boyasının uzaklaştırılması için hem batch hem de kolon yöntemiyle adsorpsiyon çalışmaları yapmıştır. Langmuir izotermi, tüm sıcaklıklarda denge verileri için en uygun korelasyonu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği, hem yalancı ikinci dereceden ($=0.997$) hem de Elovich modelini ($=0.998$) izledi. ΔG_0 , ΔH_0 ve ΔS_0 'nun ortalama değerleri sırasıyla -30.828kJ/mol, -68.07kJ/mol ve -98.19kJ/mol olarak bulundu, bu da adsorpsiyon sürecinin ekzotermik, uygulanabilir ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. 4 g/L emdirilmiş reçine, RB-13 boyasının (50mg/L) 60 dakika içinde etkili şekilde uzaklaştırılmasını (~ %99) sağlamış ve çözelti pH'ındaki değişikliğin, giderim yüzdesini önemli ölçüde etkilemediğini göstermiştir. Reçinenin 2. kez rejenere edilebilir ve kullanılabilir olduğu belirtilmiştir.

Bişgin (2017), sunset yellow , tartrazin ve allura red gıda boyaalarının tayini için Amberlit XAD-1180 ve Amberlite XAD-16 ticari polimerik reçinelerini kullanarak ayrı ayrı iki farklı katı faz ekstraksiyon metodu geliştirmiş ve karşılatmıştır. Metotların pH, örnek ve eluent akış hızları, örnek hacimleri ve eluent türleri gibi parametreleri incelenmiş ve optimum koşullar

araştırılmıştır. Optimum koşullarda metotların gözlenebilme ve tayin sınırları belirlenmiş, yabancı iyon ve boyaların analize etkisi araştırılmıştır. Aynı çalışmada Niğde ve Nevşehir illerinden doğal olarak yetişen yenilebilir 16 farklı tür mantar örneği toplanmıştır

Wawrzkievicz (2013), Katyonik boya C.I.'nin adsorpsiyon davranışını, katyon değiştirici Lewatit MonoPlus SP 112 (SP 112) üzerindeki sulu çözeltiden Basic Blue 3 (BB3), işlevselleştirilmiş Dowex Oppore SD 2 (SD 2) ve işlevselleştirilmemiş Amberlit XAD 1180 (XAD 1180) polimerik sorbentler kullanarak tanımlamak için incelemiştir. Bu amaçla, temas süresinin (1 dakika-96 saat), boya konsantrasyonunun (100, 500, 1000 mg/L), yardımcı maddelerin mevcudiyetinin (NaCl, Na₂SO₄, yüzey aktif maddeler) ve adsorpsiyon sıcaklığının (20–50°C). bir fonksiyonu olarak bir dizi test gerçekleştirilmiştir. Langmuir izoterm modelinden 20 °C'de belirlenen adsorpsiyon kapasitesi (Q₀), SP 112 için 560,7 mg/g, SD 2 için 270,9 mg/g ve XAD 1180 için 35,7 mg/g olarak bulunmuştur.

Gomes ve diğ. (2012), SPADNS boyar maddesinin (2-(p-sulfofenilazo)-1,8-dihidroksinaftalin-3,6-disülfonik asidin trisodyum tuzu) XAD 2, XAD 7 reçineleri ve silika jel üzerine adsorpsiyonunu, katyonik sürfaktan CTAB (setil trimetilamonyum bromür) varlığında ve yokluğunda incelenmiştir. 2,5 CTAB / 1 SPADNS oranında sürfaktan, SPADNS adsorpsiyonunda belirgin bir artışa neden olmuştur.

4. ULTRAVİYOLE GÖRÜNÜR BÖLGE ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Çözelti içindeki madde miktarını çözülden geçen veya çözeltinin tuttuğu ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemine fotometri, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara da fotometre denir. Analiz edilen örnek üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderilen aletler kolorimetre veya fotometre olarak adlandırılırken, yarıklar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletler spektrofotometre olarak adlandırılır (Gündüz 2004, Skoog ve diğ. 2000).

Maddenin ışığı absorblamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrofotometresi veya absorpsiyon spektrometresi adı verilir (Gündüz 2004, Skoog ve diğ. 2000).

4.1. Spektrofotometrenin Kısımları

4.1.1. Işık Kaynağı

UV ve görünür bölgede, D₂, W, H₂, Xe, Hg buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten flaman lambası, görünür ve yakın IR bölgede ışık yayar. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten halojen lambası olarak adlandırılır. UV bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen ve döteryum elektriksel boşaltım lambaları olup bu lambalar 160-380 nm arasında ışık yayar (Ulutaş 2007).

4.1.2. Monokromatör (Dalgaboyu seçicisi)

Monokromatör, filtreli fotometrelerde ışık filtresidir, spektrofotometrelerde ise ışık prizmasıdır. Işık filtresi, camdan yapılmıştır ve uygun boyalarla boyanmış filtrelerdir. Filtrenin rengi, ölçüm yapılacak çözeltinin rengine göre seçilir. Işık prizmaları cam ya da kuartz olabilir. Kuartz prizmalar hem UV ışınlarını iyi geçirir hem de görünür ışık ve IR'ye yakın bölgelerde çalışmaya elverişlidir (Ulutaş 2007).

4.1.3. Örnek hücreleri

Spektrofotometrelerde örneğin konulduğu örnek kapları küvet olarak ifade edilir. Yuvarlak bir tüp veya dört köşe biçimde cam, kuartz ve ya plastikten yapılan kaplardır. Yumuşak camlar asidik çözeltiler, borosilikat camlar ise kuvvetli alkali çözeltiler için uygundur (Ulutaş 2007).

4.1.4. Dedektör

UV görünür bölgede fotovoltaik dedektör, fototüp ve fotoçoğaltıcı tüp olmak üzere 3 tip dedektör kullanılmaktadır.

Fotovoltaiik dedektör; absorpsiyon ile iletkenlik bandına çıkarılan elektronlar, ışık şiddeti ile doğru orantılı bir elektrik akımı oluşturur.

Fototüp; alkali metal oksit filmlerden yapılmış fotokatotlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden elektron koparır ve elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevirir.

Fotoçoğaltıcı tüp; fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksiz alanda hızlanır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha kopararak sayısı giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir (Ulutaş 2007).

4.1.5. Spektrofotometreler

Spektrofotometreler tek ışın demetli ve çift ışın demetli, olarak düzenlenmektedir.

Tek ışın demetli spektrofotometreler

Tek ışın demetli spektrofotometrelerin en yaygın olanı 1945'ten beri kullanılmakta olan beckman DU-2 cihazıdır. Işın kaynağı olarak ultraviyole alan için hidrojen lambası yakın ultraviyole ve görünür alan için de volfram lambası kullanılır. Bir lambada aynada yansıtılan ışın demet bir kere de giriş aynasında yansıtıldıktan sonra giriş aralığından geçerek toplayıcı iç bükey aynaya, orada da yansıtıldıktan sonralittrow prizmasına gelir. Littrow prizması açıları 30 ve 60 derece bir dik prizmadır ve 60 derecelik açının karşısındaki yüzey gümüşle kaplanmıştır. Böyle bir prizma üzerine düşen ışın demeti, dispersiyona uğrayarak, geldiği yüzeyden geri döner. Geri dönen ışın demeti artıkdalga boylarına ayrılmış olan ışık demetleri haline gelir. Littrow prizması bir düzenele döndürüldüğünden tek dalga boylu demetler sırasıyla çıkış aralığından bir filtreye, oradan da çözelti veya çözücü kabına gelirler. Çözelti veya çözücünden geçtikten sonra dedektöre ulaşırlar. Dedektörde şiddetleriyle orantılı elektrik akımı meydana getirirler. Dedektörler kırmızıya ve maviye daha hassas olmak üzere 2 türüdür. Maviye hassas olanı 625 nm ye kadar kullanılır (Gündüz 1999).

Çift ışın demetli spektrofotometreler

Çift ışın demeti cihazlar tek ışın demetli cihazlara göre hem optik, hem de elektronik yönden daha karışıktırlar.

Işın kaynağı hidrojen ve volfram lambalarıdır. Cihazda iki tane littrow prizması bulunur. Çıkış aralığından gelen ışın demeti bölücüsünde ikiye ayrılır. Ayrılan demetlerden birisi çözücünden öteki de çözeltiden geçerek ayrı ayrı detektörlere ulaşırlar. dedektörler arasındaki akım farkı yazıcıdan absorpsiyon veya geçirgenlik olarak okunur.

Bir başka çift ışın yollu cihaz da diyot serileri üzerine kurulmuştur. Böyle bir cihazın optik sistemi oldukça basittir. Bu cihaz bir ışın kaynağı ve bu ışın

kaynağından gelen ışınları dalga boylarına ayıran sabit bir yansıtma greytingi ihtiva eder, greytingin dalga boylarına ayırdığı demetleri diyot serisi üzerine gönderir. Diyot serisinde bu ışın demetlerinş ayrı ayrı elektrik sinyaline çevirir. cihazın elektronik sistemi optik sistemi kadar basit değildir.böyle bir cihazla spektrum bir iki saniyede alınmaktadır (Gündüz 1999).

4.1.6. Spektrofotometrik analiz

UV görünür bölgede spektrofotometrik ölçümler nitel ve nicel analizde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir.

Nitel analiz: Bu analizin temeli, kromofor grupların maksimum dalgaboyu değerlendirilmesidir. Saf maddelerdeki gruplar belirlenerek bu analiz yöntemi kullanılır.

Nicel analizde standart çözeltilerle kalibrasyon doğrusu çizilir, doğrusal bölgede analiz yapılır. Belirsiz derişimdeki örneğin UV cihazında absorbans değeri ölçülür ve doğru denkleminde yerine konarak hesaplama yapılır. Örnek, mutlaka homojen olmalıdır (Gündüz 1999).

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Ölçüm sistemleri ve kullanılan cihazlar

Bu çalışmada Synazol Blue KHL tekstil boyasının tayini spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Shimadzu UV-1601 model spektrofotometre kullanılmıştır (Şekil 5.1) Synazol Blue KHL renginin maksimum adsorbans gösterdiği 613 nm’de adsorbans ölçümü yapılmıştır.



Şekil 5.1: Shimadzu UV-1601 modeli

Tez boyunca pH ölçümleri inolab marka pH 7110 model pH metre ile gerçekleştirilmiştir. pH metre, her ölçüm öncesi uygun tampon çözeltiler ile ayarlanmıştır. Tartımlar için Denver marka Apx-200 model analitik terazi kullanılmıştır. Küçük hacimli çözelti aktarımlarında ISOLAB markalı YM5D074602 model 100-100 μ L ve 100-1000 μ L ayarlanabilir otomatik pipetler kullanılmıştır. Isıtma ve karıştırma işlemlerinde Nuve marka ST30 model karıştırıcılı ısıtıcı ve kurutmada Nüve marka EN 400 model etüv kullanılmıştır. Ultra saf su Human Power I Scholar Uv model saf su cihazıyla elde edilmiştir.

5.2. Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

Çalışma kapsamında yapılan deneylerde daima deiyonize ve ters ozmozla elde edilen direnci en az 18 MΩ olan ultra saf su kullanılmıştır. Deneyde kullanılan model çözeltiler standart çözeltilerin seyreltilmesiyle günlük olarak hazırlanmıştır. Model çözelti pH ayarlamaları; pH 2, 3 , 4, 5 ,6 , 7, 8, 9 ve 10 tampon çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

Biyokompozit malzeme hazırlanmasında; CaCl₂ H₂O (Merck, Almanya) , aljinik asit sodyum tuzu (Aldrich, Almanya) ve ticari demir (II-III) oksit (Fe₃O₄) kullanılmıştır.

Deneylerde, Denizli Irlıganlı'da hasat edilen nar kabukları tarımsal biyomateryal olarak kullanılmıştır. Alınan nar kabukları, çeşme suyunda yıkanarak distile sudan geçirildi ve oda sıcaklığında kurutuldu. Tamamen kuruduktan sonra etüvde 50 derecede 24 saat bekletildi. Nar kabukları kahve öğütücüde (Arzum Clipper -1034 model ile toz hale getirildi ve 70 mesh 242 mikron elek elenerek kullanıldı.

Stok boya çözeltisinin hazırlanışı

Synazol Blue KHL boyar maddesinden 0,01 gram analitik terazide tartılarak 10 mL balon jodede saf suyla tamamlanmış 1000 mg/L olarak hazırlanmıştır.

Tampon çözeltilerin hazırlanışı

Tampon pH 2 ve 3: 0,1 M Sitrik asit ve sodyum sitrat çözeltilerin karıştırılmasıyla pH metre kontrolünde hazırlanmıştır.

Tampon pH 4: 5,76 mL CH₃COOH (d=1,05 g/mL, % 100, 60,05 g/mol) ve 5,4 g CH₃COONH₄) alınıp 100 mL'ye saf suyla tamamlanmıştır.

Tampon pH 5: 0,1 M CH₃COOH ve CH₃COONH₄ çözeltilerin karıştırılmasıyla pH metre kontrolünde hazırlanmıştır.

Tampon pH 6: 0,5 mL derişik CH₃COOH (d=1,05 g/mL, % 100, 60,05 g/mol ve 11,7 (CH₃COONH₄) suda çözülerek saf suyla 100 ml ye tamamlanmıştır.

Tampon pH 7: 1,24 gr $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1,47 gr $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ suda çözülüp 100 ml'ye saf suyla tamamlanmıştır.

Tampon pH 8: 10,7 gr NH_4Cl az miktar saf suyla çözülüp üzerine 0,8 mL NH_3 derişik eklenerek hacim 100 mL ye saf suyla tamamlanmıştır.

Tampon pH 9: 0,1 M 500 mL NH_4Cl ve 0,1M 250 mL NH_3 çözeltileri karıştırıldı.

Tampon pH 10: 6 g NH_4Cl az miktar suda çözülüp üzerine 57 mL der. NH_3 eklendi. Saf suyla 100 mL ye tamamlandı.

Elüentlerin hazırlanışı

Aseton: Isolab marka %99,5'lik $d=0,79 \text{ g/cm}^3$ olan aseton kullanılmıştır.

Etanol: Isolab marka %99,9' luk $d=0,790 \text{ g/cm}^3$ olan etanol kullanılmıştır.

Metanol: Isolab marka %99,8'lik $d=0,792 \text{ g/cm}^3$ olan metanol kullanılmıştır.

Asetonitril: Sıgma-aldrich marka %99'luk $d=0,78 \text{ g/cm}^3$ asetonitril kullanılmıştır.

Etanolde 1 M HNO_3 çözeltilisinin hazırlanışı: % 70'lik $d =1,40 \text{ g/mL}$ olan HNO_3 'ten 6,45 mL alınıp 100 mL'ye etanol ile tamamlanmıştır.

Etanolde 1 M HCl çözeltilisinin hazırlanışı: % 37'lik $d=1,19 \text{ g/mL}$ olan HCl 'den 8,29 mL alınıp 100 mL' ye etanol ile tamamlanmıştır.

Metanolde 1 M HCl çözeltilisinin hazırlanışı: % 37'lik $d=1,19 \text{ g/mL}$ olan HCl 'den 8,29 mL alınıp 100 mL 'ye metanol ile tamamlanmıştır.

Metanolde 1 M HNO_3 çözeltilisinin hazırlanışı: % 70'lik $d=1,40 \text{ g/mL}$ olan HNO_3 'ten 6,45 mL alınıp 100 mL'ye metanol ile tamamlanmıştır.

Manyetik Özellikli Biyomateryal Hazırlanışı

Çalışmada tarımsal biyo malzeme olarak toz haline getirilen nar kabuğu kullanılmıştır. Nar kabuğu tozu, Fe_3O_4 ve sodyum aljinat kullanılarak kalsiyum klorür çözeltilisi içinde aljinat boncuk biyopolimerleri oluşturuldu ve biyokompozit malzeme elde edildi. Biyon kompozit (Nar tozu - Fe_3O_4 -Na Alj) sentezi yapılırken; Na-Aljinat:3 nar kabuğu tozu:1 ve Fe_3O_4 :1 kütleli oranı kullanıldı. 1,5 gram Na-aljinat, 0,5 gram nar kabuğu, 0,5 gram Fe_3O_4 hassas terazide tartılarak 100 ml'lik behere alındı. Üzerine 50 ml saf su ilave edilerek bagetle karıştırıldı. İçine balık atılarak karıştırıcıda 7-8 rpm de jel kıvamını elde etmek ve heterojen dağılıma engel olmak için 80°C dereceye gelene kadar sürekli karıştırılarak ısıtıldı. 80°C dereceye gelince 15 dakika daha karıştırmaya devam

edilerek sıcaklığın 80°C derecede sabit kalması sağlandı. 5,55 Gram CaCl_2 tartılarak 0,5 M 100 mL CaCl_2 çözeltisi hazırlandı ve 250 mL'lik behere alındı. Beher içine balık atılarak ısıtma olmadan manyetik karıştırıcıda 6-7 rpm de karıştırılırken şırınga yardımıyla damla damla nar kabuğu tozu- Fe_3O_4 - Na-aljinat sıcak süspansiyonu ilave edildi.

Oluşan biyonano kompozit boncuk polimerleri bir gece CaCl_2 'lü çözeltide bekletildi. Ertesi gün süzgeç kağıdıyla süzme işlemi yapıldı ve hazırlanan biyomalzeme 500 mL saf suyla yıkandı. Süzme işlemi bittikten sonra süzgeç kağıdındaki biyokompozit petri kabına alındı 48 saat 50°C'de etüvde kurumaya bırakıldı. Deneylerde kurutulmuş materyaller kullanıldı.



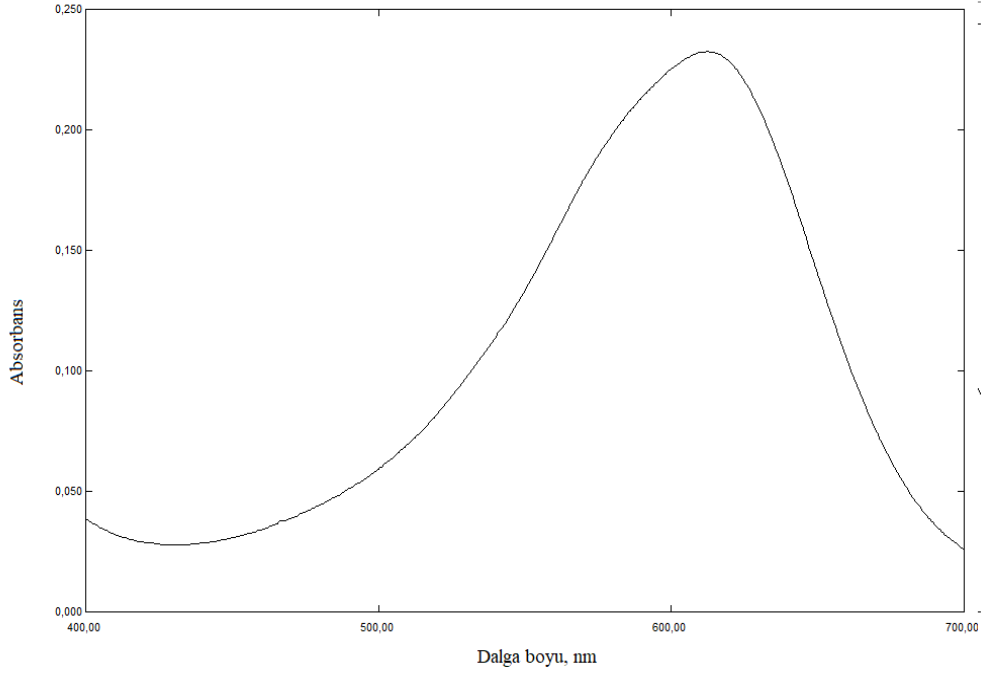
Şekil 5.2: Nar tozu ile biyokompozit görüntüsü

5.3. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

Synazol Blue KHL boyasından 0,01 gram tartılıp 10 ml lik balon jode stok çözelti hazırlanmıştır. Bu boya çözeltisinden 500 μL , 5 mL pH 8 tamponu ve 19,5 ml saf su ile karıştırılarak toplam hacim 25 mL olan model çözelti elde edilmiştir. Üzerine 0,1 g manyetik biyomalzeme eklenip ve çalkalayıcı su banyosunda 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmış ve daha sonra mıknatıs yardımıyla biyomateryal ayrılarak çözeltide kalan boyanın absorbansı 613 nm'de UV cihazında ölçülmüştür.

Synazol Blue KHL boyasının UV Görünürbölge Spektrumu

Boyar maddenin sulu çözeltisi hazırlanarak 400-800 nm aralığında dalga boyu taraması yapılmıştır. Maksimum absorbens değeri 613 nm'de görülmüştür.



Şekil 5.3: Synazol Blue KHL boyasının UV Görünürbölge Spektrumu

5.4. Amberlit XAD 2000 Reçinesi Dolgulu Kolonu ile Katı Faz Ekstraksiyonu

0,750±0,01 g Amberlit XAD-2000 reçinesi, analitik terazide tartıldı. Mini cam kolonda bulunan disk üzerine bir miktar cam pamuğu konarak reçine aktarıldı ve üzerine pamuğuyla desteklenerek mini cam kolonuna dolduruldu. Reçinedeki olası safsızlıkları uzaklaştırmak için sırasıyla 2 mL etanol, su, 2 mL aseton ve su kolondan geçirilmiştir. Bol suyla muamele edilmiştir.

Örnek hacminin 25 mL olduğu 500 µg Synazol Blue KHL (20 ppm) boyası içeren çözeltiler tamponlanarak kolondan geçirilmiş boyanın reçine üzerinde adsorplanması ve sulu çözeltilen giderimi değerlendirilmiştir. Ölçümler atık olarak alınan çözeltinin UV cihazında 613 nm'de ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Adsorplanan boya miktarı, sulu çözeltilerde ekstraksiyon/adsorpsiyon öncesi ve sonrası ölçülen absorbans değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. A_{boya} ve A_{ref} sırasıyla örnekler ve referans çözeltilerdeki Synazol blue KHL'ye ait absorbans değerleridir. Adsorpsiyon yüzdesini (%) hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = 100 - \left(\frac{A_{boya}}{A_{ref}} \times 100 \right)$$

Geri kazanım için ise:

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{A_{boya}}{A_{ref}} \times 100 \text{ formülü kullanılmıştır.}$$

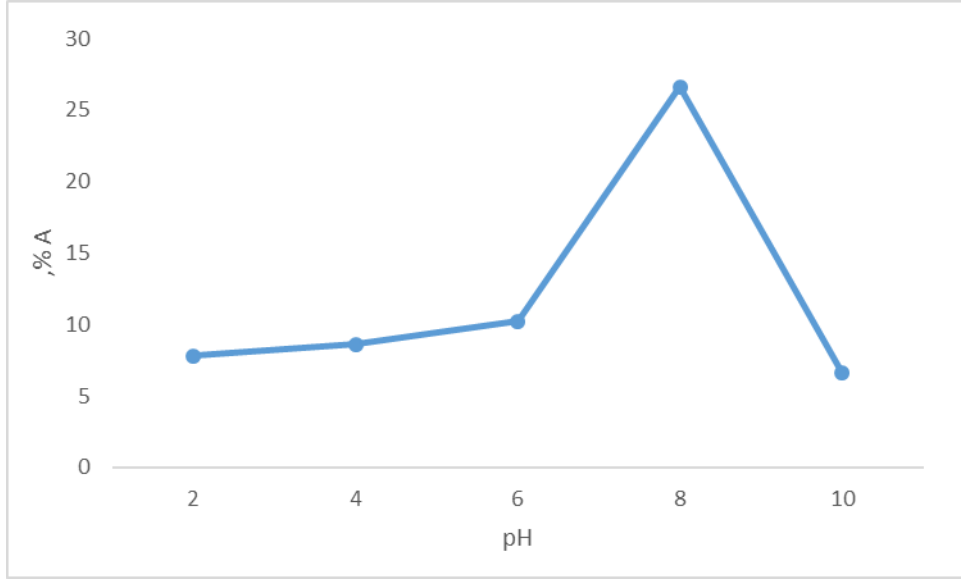
5.5. Deneysel Bulgular

Manyetik biyo malzemenin ve Amberlit XAD 2000 reçinesinin adsorban olarak kullanıldığı katı faz ekstraksiyon yöntemleri ile Synazol Blue KHL boyasının giderilmesi çalışmalarında; pH, sıcaklık, elüent türü, örnek hacmi ve adsorban miktarı gibi değişkenler incelenmiş, her iki yöntem ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

5.5.1. Synazol Blue KHL tekstil boyası gideriminde nar katkılı biyomateryal kullanımının araştırılması

5.5.1.1. pH etkisi

Örnek çözeltinin pH'sı analitlerin ekstraksiyonuna etki eden başlıca faktörlerden birisidir. Bu bağlamda optimizasyon çalışmalarına önce pH taraması ile başlanmıştır. Çalışma aralığı pH 2-10 olarak belirlenmiştir. Yüzde adsorpsiyon değerine pH etkisi grafiği çizilmiştir. Deneysel üç tekrarlı çalışma ile değerlendirilmiştir. İstenilen pH'a ayarlanmış sulu çözeltilere nar kabuğu tozu – Ca Aljinat –Fe₃O₄ biyokompoziti ilave edilmiş ve ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.4'de verilmiştir. En yüksek adsorpsiyon pH 8 de %28 olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.4: Synazol Blue KHL boyasının adsorbsiyonunun pH ile değişim grafiği

5.5.1.2. Sıcaklık etkisi

Biyosorbentlerin kullanıldığı yöntemlerde sıcaklık adsorpsiyon üzerinde etkili bir parametredir. Deneysel çalışma sıcaklık aralığı 25-60°C olarak taranmış ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığın 30, 40 ve 50°C olduğu çalışma şartlarında adsorpsiyon %21 olarak elde edilmiş (Tablo 5.1), optimum sıcaklık olarak 40°C seçilmiştir.

Tablo 5.1: Sıcaklığın Synazol Blue KHL boyasının adsorbsiyonuna etkisi

Sıcaklık	%A ($\bar{x} \pm s^*$)
25	16±1
30	21±1
40	21±1
50	21±1
60	14±2

5.5.1.3. Ekstraksiyon süresinin etkisi

Synazol Blue KHL tekstil boyasının giderimine ekstraksiyon süresi etkisi 30, 60 ve 120 dakika olarak çalışılmıştır. Süre arttıkça boyanın adsorblanmasının doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. Deneylein devamında 60 dakika uygulanmıştır.

Tablo 5.2: Synazol Blue KHL boyasının adsorbsiyonuna ekstraksiyon süresinin etkisi

Süre (min)	%A ($\bar{x} \pm s^*$)
30	0
60	23±1
120	27±1

5.5.1.4. Biyokompozit miktarının etkisi

Biyokompozit miktarının artırılması ile boyanın daha fazla giderilebileceği düşünöldüğünden sulu çözeltiye 0,1 gram ve 0,25 gram biyomateryal konularak deneyleler yapılmıştır. 0,25 gram kullanıldığında adsorpsiyon ve giderim %30'a çıkmıştır, ancak fark önemli düzeyde olmamıştır.

Tablo 5.3: Synazol Blue KHL boyasının adsorbsiyonuna madde miktarının etkisi

Biyokompozit miktarı (gram)	% A ($\bar{x} \pm s^*$)
0,1	27±1
0,25	30±1

5.5.1.5. Biyomateryal türünün etkisi

Bu çalışmada, biyomateryalin içeriği değiştirilerek farklı bitki türleri ile benzer sentezler gerçekleştirilmiş ve nar kabuğu tozu ilavesi ile optimize edilen aynı deneysel şartlarda çalışmalar yapılmıştır. Her yeni biyokompozitten 0,1 gram kullanılarak Synazol Blue KHL boyasının adsorpsiyonu ölçülmüş ve yüzde adsorpsiyon değerleri Tablo 5.4'te sunulmuştur.

Tablo 5.4: Farklı biyomateryallerin Synazol Blue KHL boyasının adsorpsiyonuna etkisi

Biyomateryal türü	% A ($\bar{x} \pm s^*$)
Kereviz	17±3
Muhabbet Çiçeği	27±0
Gence	25±1
Ceviz Kabuğu	26±1
Aspir	33±1
Meşe Palamutu Kabuğu	38±1
Greyfurt Kabuğu	33±1
Nar Kabuğu	30±1

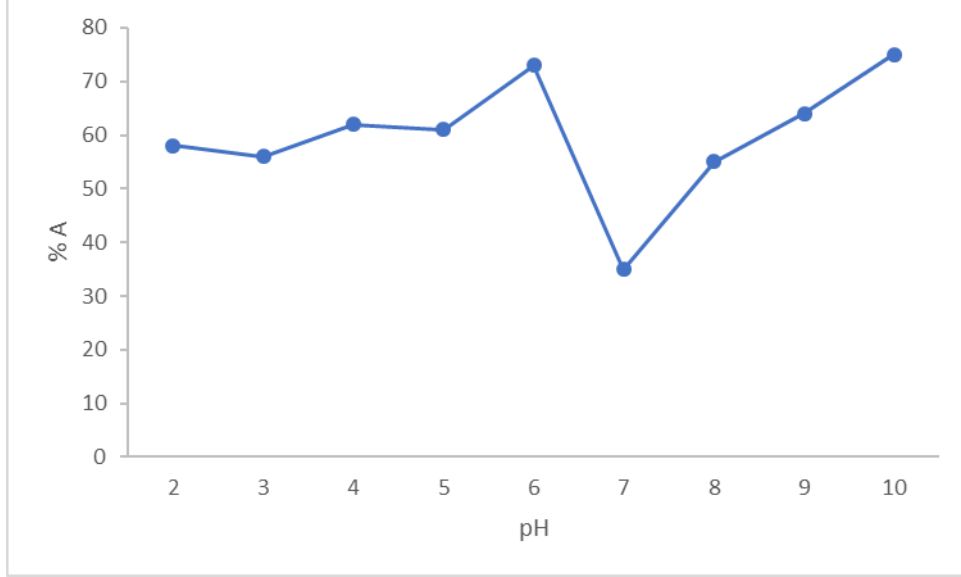
Bu deneylere göre en yüksek adsorpsiyon meşe palamutu kabuğuyla sentezlenen biyomateryalle elde edilmiştir. Maksimum boya adsorpsiyonu %38'dir.

5.5.2. Synazol Blue KHL tekstil boyası gideriminde Amberlit XAD 2000 Reçinesinin kullanımının araştırılması

5.5.2.1. pH Etkisi

Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında analitlerin geri kazanılmasına etki eden en önemli değişken örnek çözeltisinin pH'ı veya asitliğidir. Çünkü çözeltinin pH'ı, analitlerin ve adsorban yüzeylerinin kimyasal yapısını değiştirebilir. Bu sebeple adsorban yüzey ve analit arasındaki etkileşim çözelti pH'ından önemli

derecede etkilenir ve pH incelenen deneysel parametrelerden ilkidir. Çözelti pH'nın analitlerin ekstraksiyonuna etkisi, tampon çözelti kullanımıyla değerlendirilmiştir.



Şekil 5.5: Synazol Blue KHL boyasının XAD2000 reçinesi ile adsorpsiyonuna pH etkisi

Örnek hacminin 25 mL olduğu 500 µg Synazol Blue KHL boyası içeren çözeltiler pH 2 ile 10 aralığında tamponlanarak kolondan geçirilmiş boyanın reçine üzerinde adsorplanması ve sulu çözeltilerden giderimi değerlendirilmiştir. Ölçümler atık olarak alınan çözeltinin UV cihazında 613 nm'de ölçülmüştür. pH 6'da %73 ve pH 10'de %75 olarak bulunmuştur.

5.5.2.2. Reçine miktarı etkisi

Reçine miktarının etkisine karar verebilmek için yüksek giderimin sağlanabildiği pH 6 ve pH 10 olarak iki farklı pH'ta reçine miktarı taranmıştır. 500, 750 ve 1000 mg reçine ile doldurulmuş kolonlarda deneyler yapılmıştır.

Tablo 5.5: pH 6’da reçine miktarının Synazol Blue KHL boya adsorbsiyonuna etkisi

Reçine miktarı (mg)	%A ($\bar{x} \pm s^*$)
500	73±1
750	99±1
1000	99±1

Tablo 5.6: pH 10’da reçine miktarının Synazol Blue KHL boya adsorbsiyonuna etkisi

Reçine miktarı (mg)	%A ($\bar{x} \pm s^*$)
500	75±1
750	96±1
1000	98±1

En yüksek adsorpsiyon yüzdesi ve giderimin sağlandığı ve en az alınması gereken reçine miktarı olarak 750 mg seçilmiştir. Deneylere pH 6 ile çalışılarak devam edilmiştir.

5.5.2.3. Örnek akış hızı etkisi

Akış hızı orta, yavaş ve hızlı olmak üzere 3 farklı hızda çalışılmıştır. Akış hızı, kolon musluğu kontrol edilerek yerçekimine bağlı olarak değiştirilmiştir.

Tablo 5.7: Akış hızının Synazol Blue KHL boya adsorbsiyonuna etkisi

Akış hızı (mL/min)	%A ($\bar{x} \pm s^*$)
12,5	80±1
6,25	92±1
3,57	99±0

En yavaş akış hızı olan 3,57 mL/min’de en yüksek % 99 adsorbsiyon elde edilmiştir. Çalışmaya bu akış hızı ile devam edilmiştir.

5.5.2.4. Örnek hacmi etkisi

Örnek hacim etkisini araştırmak için 25-500 mL arasında hacim taraması yapılmıştır. Sonuçlar, Tablo 5.8’de gösterilmiştir. En yüksek adsorbsiyon 25 mL’de elde edilmiş olup, yöntem en fazla 100 mL ile çalışmaya imkan vermektedir.

Tablo 5.8: Örnek hacminin Synazol Blue KHL boya adsorbsiyonuna etkisi

Örnek hacmi (mL)	% A ($\bar{x} \pm s^*$)
25	99±1
50	94±1
100	97±1
150	84±1
200	78±2
250	78±2
500	52±2

5.5.2.5. Elüent türü ve hacminin etkisi

Synazol Blue KHL tekstil boyasının geri kazanımına elüent türünün etkisini araştırmak için aseton, etanol, metanol, asetonitril, asetonda 1 M HCl, asetonda 1 M HNO₃, etanolde 1 M HNO₃, etanolde 1 M HCl çözeltileri elüasyon çözeltileri olarak kullanılmıştır. pH 6’ya tamponlanan Synazol Blue KHL boya çözeltileri ayrı ayrı elüe edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.9’da verilmiştir. En yüksek geri kazanım asetonda 1 M HNO₃ ile %99 olarak elde edilmiştir.

Tablo 5.9: Elüent türünün Synazol Blue KHL boyasının geri kazanımına etkisi

Elüent türü	%Geri kazanım ($\bar{x} \pm s^*$)
Aseton	88±0
Etanol	86±1
Metanol	79±1
Asetonitril	60±1
Asetonda 1 M HCl	82±1
Asetonda 1 M HNO ₃	99±1
Etanolde 1 M HNO ₃	20±1
Etanolde 1 M HCl	64±2
Asetonda 0,5 M HNO ₃	72±3

Elüent hacmi yüksek deriştirme faktörünün elde edilebilmesi için önemli bir parametredir. Çalışmalar sonucunda geri kazanımın kantitatif olduğu en uygun elüent asetonda 1 M HNO₃ olduğu tespit edildikten sonra 10 mL, 5 mL ve 2 mL asetonda 1M HNO₃ ile kolonda tutunan Synazol Blue KHL boyasını geri almak amacıyla kullanılmıştır. Reçinede tutunan boya ancak 10 mL elüent ile kantitatif olarak geri alınabilmiştir.

Tablo 5.10: Elüent hacminin Synazol Blue KHL boyasının geri kazanımına etkisi

Elüent hacmi	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm s^*$)
10 mL	99±2
5 mL	88±4
2 mL	42±3

5.5.2.6. Yabancı iyonların etkisi

Boyar maddeler tekstil atık sularında ve çevresel sularda çeşitli katyon ve anyonlarla birlikte bulunur. Geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanması sırasında hedef analit için, katı fazın seçiciliği çoğunlukla yabancı iyonlar tarafından engellenebilir. Ortamda bulunan anyon ve katyonların varlığı, boyar maddelerin reçine üzerinde adsorpsiyonuna bozucu etki yapabilir, giderim ve geri kazanım miktarını etkileyebilir. Giderim amacıyla geliştirilen bir yöntem, farklı derişimlerde yabancı iyonların bulunduğu sulu çözeltilerde analitlerin tayinine bozucu etki göstermeksizin çalışabilir olmalıdır.

Amberlit XAD 2000 reçinesi ile doldurulmuş kolon SPE yöntemi ile Synazol Blue KHL tayini yapılacak olan gerçek numunelerde olması muhtemel çeşitli katyon ve anyon varlığında, yöntemin seçiciliği incelenmiştir. Artan derişimlerde ayrı ayrı yabancı iyonlar ve 20 mg L⁻¹ Synazol Blue KHL içeren 25 mL'lik çözeltilere, katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır (Tablo 5.11). Yabancı iyonların çalışılan derişimleri gösterilmiş ve sonuçlar yüzde adsorpsiyon olarak \pm % 3 bağıl hata ile verilmiştir.

Tablo 5.11: Yabancı iyonların Synazol Blue KHL boya adsorbsiyonuna etkisi

Yabancı iyon	Eklenen Tuz Türü	Derişim (mg/L)	% A ($\bar{x} \pm s^*$)
Na ⁺²	NaNO ₃	2000	91±2
		1800	95±2
		1500	93±1
Ca ⁺²	CaCl ₂	2000	91±1
		1500	90±0
		1250	90±2
		1000	90±0
Mg ⁺²	MgCl ₂	3000	90±1
		2500	93±0
		2000	96±1
		1500	97±0
K ⁺	KNO ₃	2000	88±1
		1500	87±2
		1000	93±1
SO ₄ ⁻²	Na ₂ SO ₄	5000	95±1
		3000	96±1
		2500	95±1
		2000	96±1
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	91±2
		4500	95±2
		4000	93±1
Cl ⁻	NaCl	10000	90±1
		8000	90±1
		5000	96±1
		2500	95±2
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	100	93±1
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	100	93±0
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	100	92±1
Cu ²⁺	CuSO ₄ ·5H ₂ O	100	96±1
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃	100	97±1
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃	5	90±1
Siyah	(Corofix Jetblack GDR)	0,25	90±1
Kırmızı	(Ramazol Ultrared RGB)	0,25	90±0
Sarı	(Synazol Yellow KHL)	0,25	92±0

Tablo 5.11'de görüldüğü gibi, Synazol Blue KHL tekstil boyasının Amberlit XAD 2000 reçinesi üzerinde adsorplanmasında, suda bulunması muhtemel Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, SO₄⁻², NO₃⁻, Cl⁻, Cd²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Al³⁺ iyonların maksimum tolere edilebilir (% 90 ve üzeri) derişimleri sırasıyla 2000, 2000, 3000, 1000, 5000, 5000, 10000, 100, 100, 100, 100, 100 ve 5 mg/L

olarak bulunmuş ve bozucu etki göstermemiştir. Çalışılan diğer tekstil boyalarında tolere edilebilen derişim 0,25 mg/L tespit edilmiştir. Buna göre, geliştirilen yöntemin içme suyu, kaynak suyu, atık su gibi çeşitli su örneklerine uygulanabileceği görülmüştür.

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Ülkemizin ve Denizli ilimizin Dünya pazarına açılan önemli bir yüzü tekstil sanayisidir. Üretim ham üründen ziyade mamul ürün olmaktadır. Bu da ürünlere çeşitli kimyasal işlemlerin uygulandığı prosesler bütünü gerektirmektedir. Özellikle tekstil ürünlerinin boyanması sanayide önemli bir yer tutmaktadır. Bu ve çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan ve atığa geçen boyaların sulardan uzaklaştırılmasını sağlayan yöntemlere ihtiyaç vardır. Sucul yaşamın devamı, çevre kirliliğinin kontrolü ve doğanın doğal yaşam döngüsü açısından önemli ve güncel araştırma alanlarından birisi tekstil boyar maddelerinin giderimidir.

Çalışmada öncelikli olarak, doğal yenilenebilir kaynakları kullanan ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri azaltan yeni bir biyokompozit materyalin hazırlanması ve adsorban olarak kullanımı hedeflenmiştir. Bu tezin ilk kısmında, katı faz olarak nar kabuğu ve Fe_3O_4 içeren manyetik biyokompozit malzeme hazırlanmış ve Synazol Blue KHL tekstil boyasının sulu çözeltiden giderimi amacıyla kullanım şartları araştırılmıştır. Adsorbsiyon verimini etkileyen pH, sıcaklık, ekstraksiyon süresi, adsorban miktarı ve biyomateryal türü parametreleri değerlendirilmiştir. Sulu çözeltide 20 ppm Synazol Blue KHL boya derişimine sahip 25mL'lik çözeltide maksimum giderim; 40°C, pH 8 ve 1 saat ekstraksiyon süresiyle % 30 olarak elde edilmiştir. Kereviz yaprağı, muhabbet çiçeği, gence otu yaprağı, ceviz kabuğu, aspir, meşe palamutu kabuğu ve greyfurt kabuğu biyomalzeme katkı materyali olarak denenmiştir. %17 ve %38 aralığında adsorbsiyon değeri göstermiştir. Bunlar arasında en yüksek boya giderimi %38 ile meşe palamudu kabuğuna aittir. Tezin bu kısmında çalışılan parametrelerin optimum değerlerinde Synazol Blue KHL boyasının adsorbsiyonu ve giderimi %40'ın altında kalmıştır. Bu nedenle kantitatif giderimin yapılamayacağı düşünülmüştür. Tarımsal katkılı manyetik özellikli hazırlanan biyomalzeme tekstilde ana renk olarak sıkça kullanılan Synazol Blue KHL mavi boyasının giderimini %38 oranında başarmıştır.

Tezin ikinci kısmında ise Synazol Blue KHL boyasının sulu çözeltiden kantitatif giderimini sağlamak amacıyla ticari reçine ile çalışmalar yapılmıştır. Bu

amaçla 750 mg Amberlit XAD 2000 reçinesi dolgulu kolon kullanılmıştır. Optimum şartlar; pH 6, 100 mL örnek hacmi ve 10 mL asetonda 1 M HNO₃ elüenti ile Synazol Blue KHL boyası % 99±1 oranında giderilebilmiştir. Kantitatif giderim ve geri kazanım elde edilebilmiştir. Yöntem gerçek örneklerle uygulanacağından matriks etkileri incelenmiş ve tolere edilebilen sınır değerleri (Tablo 5.11) sunulmuştur. Deneysel parametreler açısından optimize edilen yöntemin, analitik performans parametreleri açısından değerlendirilip doğruluğu gösterildikten sonra gerçek tekstil atık sularından Synazol Blue KHL boyasının gideriminde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Tekstil sanayisi ana renk boyar maddelerinden birisi olan Synazol Blue KHL'nin giderimi için geliştirilen yöntemin hem ilimiz, hem ülkemiz hem de dünya çevre korumasına yönelik önemli bir katkı ve bilimsel girdi oluşturacağı kanaatindeyiz.

7. KAYNAKLAR

Adki V. S., Jadhav J. P., Bapat V. A. “Exploring the pHytoremediation potential of cactus (nopaleacochenillifera salm. Dyck.) Cell cultures for textile dye degradation”, *International Journal of PHytoremediation*, 14:6, 554-569, (2012).

Awasthi A. ve Datta D. “Application of Amberlite XAD-7 Resin Impregnated with Aliquat 336 for the Removal Reactive Blue - 13 Dye: Batch and Fixed-bed Column Studies” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103502 (2019).

Alencar W. S., Lima E. C. , Royer B., Dos Santos B. D., Calvete T., Da Silva E. A., Alves C. N. “ Application of Aqai Stalks as Biosorbents for the Removal of the Dye Procion Blue MX-R from Aqueous Solution” *Separation Science and Technology*, 47:3, 513-526, (2012).

Bayram M, “Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler, zararlı kimyasal içerikleri ve ozon oksidasyonu ile arıtılmalarının koi ve renk bileşenleri üzerine etkisi” Yüksek Lisans Tezi,. Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ. (2019).

Bello O. S., Ahmad M. A.” Adsorptive removal of a synthetic textile dye using cocoa pod husks”, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 93:7, 1298-1308, (2011).

Bişgin A. T. “Çeşitli gıda ürünlerinde ve eser elementlerin ön ayrıştırılması ve tayinleri “Doktora tezi, Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı, Niğde. (2017).

Capanema N. S. V., Mansur A. A. P., Mansur H. S., De Jesus A .C., Carvalho S. M., Chagas P., De Oliveira L. C. “Ecofriendly and biocompatible cross-linked carboxymethylcellulose hydrogels as adsorbents for the removal of organic dye pollutants for environmental applications”, *Environmental Technology*, 39:22, 2856-2872, (2018).

Cristóvão R. O., Tavares A. P. M., Loureiro J. M., Boaventura R. A. R., Macedo E. A. “Optimisation of reactive dye degradation by laccase using box-behnken design” *Environmental Technology*, 29:12, 1357-1364, (2008).

Channa A. M., Talpur M. Y., Samoon M. S., Korejo K., Solongi S., Shah Z. H. “Removal of Rhodamine dye from textile wastewater using chemically modified XAD-4” 2435-6786, (2022).

Datta D., Gehlot G., Singh G., Bhardwaj A. and Kumar D. “Removal of malachite green, a cationic textile dye using Amberlite polymeric resins”, 63(4), 339-348 (2021).

Demir, E. ve Yalçın, H. “Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler”. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 70-79. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/derleme/issue/35093/389291> (2014).

Deveoğlu, O. ve Karadağ, R. “Genel Bir Bakış: Doğal Boyarmaddeler”. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 23 (1), 21-32. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/marufbd/issue/17871/187408> (2011).

De Assis L. K., Damasceno B. S., Carvalho M. N., Oliveira E. H. C., “Ghislandi M.G. Renkli tekstil boyalarının atık sulardan uzaklaştırılması için grafen oksit ve grafen nanoplateletler arasında adsorpsiyon kapasitesi karşılaştırması”, *Çevre Teknolojisi*, 41:18, 2360-2371, (2020).

Errais E., Duplay J., Darragi F., ” Textile dye removal by natural clay – case study of Fouchana Tunisian clay”, *Environmental Technology*, 31:4, 373-380, (2010).

Ferkous H., Rouibah K., Hammoudi N.-E.-H., Alam M., Djilani C., Delimi A., Laraba O., Yadav K.K., Ahn H.-J., Jeon B.-H., Benguerba Y., “The Removal of a Textile Dye from an Aqueous Solution Using a Biocomposite Adsorbent”. *Polymers*, 14, 2396 (2022).

Gnanasekaran G., Sudhakaran M. S. P., Kulmatova, D., Han, J., Arthanareeswaran G., Jwa E., Mok Y. S., “Efficient removal of anionic, cationic

textile dyes and salt mixture using a novel CS/MIL- 100 (Fe) based nanofiltration membrane” *Chemosphere*, 284, 131244. (2021).

Gomes A. C. R., Cafer L. D. F., Homem-de-Mello P., Coutinho-Neto Ivanise M. D, Gaubeur I., “The interaction of an azo compound with a surfactant and ion pair adsorption to solid phases”, 367, 370-377 (2012).

Gupta S. V. and Ahmaruzzaman M., “Development of efficient magnetic Fe₂O₃-activated Bakelite nanocomposite as an adsorbent for removal of Victoria blue dye from water, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1843025. (2021).

Gündüz, T., (2004) Elektronik Spektroskopi, İnrümental Analiz, Gazi Kitapevi, Ankara; 278-280.

Gündüz, T., İnrümental analiz, gazi büro kitapevi, Ankara, 1999.

Habibi M. H., Askari E.” Preparation of a Novel Zinc Zirconate Nanocomposite Coated on Glass for Removal of a Textile Dye (Reactive Brilliant Red X8B) From Water ” , *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45:10, 1457-1462, (2015).

Jalbani N., Yilmaz E., R. M. Alosmanov, Soylak M., “Solid-phase extraction of copper and zinc in water samples using diethylamine-modified phosphorus-containing polymer”, *Desalination and Water Treatment*, 57:6, 2834-2842, (2016).

Kartal, A., “Kurşun, demir ve kromun XAD 2000 kolonuyla derinleştirilmesi ve atomik adsorbsiyon spektrometresi ile tayinleri” Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2004).

Khattab T. A, Abdelrahmanl M.S, Reha M., “Textile dyeing industry” *environmental impacts and remediation* 27:3803–3818 (2020).

Kiron, M. I., “Reactive Dyes: Classification, Dyeing Mechanism, Application & Stripping” (2021). <https://textilelearner.net/reactive-dyes-classification-dyeing-mechanism/>.

Karthik R., Muthezhilan R., Hussain A.J., Ramalingam K., Rekha V., “Effective removal of methylene blue dye from water using three different low-cost adsorbents”, *Desalination and Water Treatment*, 57:23, 10626-10631 (2016).

Karakosta P. , Alegakis D., Georgiou V., Roumeliotaki T., Fthenou E., Vassilaki M., Boumpas D., Castanas E., Kogevinas M., Chatzi L., “Thyroid Dysfunction and Autoantibodies in Early Pregnancy Are Associated with Increased Risk of Gestational Diabetes and Adverse Birth Outcomes” , *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 97(12), 4464–4472, (2012).

Khataee A. R , Zarei M., Pourhassan M., ”Application of microalga *Chlamydomonas* sp. for biosorptive removal of a textile dye from contaminated water: Modelling by a neural network”, *Environmental Technology*, 30(14), 1615-1623, (2009).

Khataee A. R., Movafeghi A., Vafaei F, Lisar S. Y. S., “Zarei M. Potential of the aquatic fern *azolla filiculoides* in biodegradation of an azo dye: modeling of experimental results by artificial neural networks”, *International Journal of Phytoremediation*, 15: 729–742. (2013).

Majdoubi H., Alqadami A. A., Billah R. E. K., Otero M., Jeon B. H., Hannache H., Tamraoui Y., Khan M.A., “Chitin-Based Magnesium Oxide Biocomposite for the Removal of Methyl Orange from Water”, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 20, 831 (2023).

Malamis S., Katsou E., Haralambous K. J. “Evaluation of the Efficiency of a Combined Adsorption–Ultrafiltration System for the Removal of Heavy Metals, Color, and Organic Matter from Textile Wastewater”, *Separation Science and Technology*, 46:6, 920-932, (2011).
<https://doi.org/10.1080/01496395.2010.551166>

Moreano R. M., Nerín C., Taborda-Ocampo G., Rodríguez-Martínez G., “Caracterización química de la materia orgánica natural del río Pasto” *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas*.35(136),363-369. (2011).

Morão L. G., Dilarri G., Corso C. R. “An approach to textile dye removal using sawdust from *Aspidospermopolynuron*” *International Journal of Environmental Studies* , 74:1, 75-85 (2017).

Motamedi E., Kavousi K., Motahar S. F. S., Ghaffari M. R., Mamaghani A. S. A., Salekdeh G. H., Shohreh A., “Efficient removal of various textile dyes from wastewater by novel thermo-halotolerant laccase”, *Bioresource Technology*, 337, 125468. (2021).

Muniyandi M, Govindaraj P, Balji B.G., “Potential removal of Methylene Blue dye from synthetic textile effluent using activated carbon derived from Palmyra (Palm) Shell”, *Materials Today: Proceedings, in press*,47-1,299-311 (2021).

Nouri N., Khorram P., Sereshti H., Applications of three-dimensional graphenes for preconcentration, extraction, and sorption of chemical species: a review. *Microchim Acta* 186, 232 (2019).

Rehman R., Jamil A., Alakhras F., “Sorptive removal of diamond green dye by acid treated *Punicagranatum* peels in eco-friendly way” *International Journal of Phytoremediation*, <https://doi.org/10.1080/15226514.2021.1932732> (2021).

Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A., *Enstrümantal Analiz*, Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., *Bilim Yayıncılık*, 849. (2000).

Šafaříková, M., Šafařík, I., “Magnetic solid-phase extraction” (194), 1–3, 108-112. (1999).

Sanad M. M. S., Farahat M. M, Khalek M. A. A., “One-step processing of low-cost and superb natural magnetic adsorbent: kinetics and thermodynamics investigation for dye removal from textile wastewater” *Advanced Powder Technology*, 32,5,1573-1583, (2021).

Sanlier S. H. , Ak G. , Yılmaz H., Ozbakir G., Cagliyan. O . “Removal of textile dye, direct red 23, with glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan beads” *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 43:2, 163-176, (2013).

Shirazi E. K, Metzger J .W., Fischer K., Hassani A.H. “Simultaneous removal of a cationic and an anionic textile dye from water by a mixed sorbent of vermicompost and Persian charred dolomite” *Chemosphere*, 234, 618-629, (2019).

Starvin, A. M. “Offline and online solid phase extraction/preconcentration of inorganics” PH. D Thesis, Cochin University of Science and Technology, Thiruvananthapuram, 1-10 (2005).

Titchou F. E., Akbour A. R. A., Assabbane A., Hamdani M., “Removal of cationic dye from aqueous solution using Moroccan pozzolana as adsorbent: Isotherms, kinetic studies, and application on real textile wastewater treatment”, *Groundwater for Sustainable Development* 1, 100405. (2020).

Tony M. A., “An industrial ecology approach: green cellulosebased bio-adsorbent from sugar industry residue for treating textile industry wastewater effluent”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 101,2, 167-183, (2021).

Ulutaş G. H. “Çeşitli Numunelerde Vanadyum Tayini” Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2007).

Wang Y , Gao B. Y ., Yue Q. Y. , Wei J. C. , Zhou W. Z., Gu R. “Color Removal from Textile Industry Wastewater Using Composite Flocculants, *Environmental Technology*”, 28:6, 629-637, (2007).

Wawrzkievicz M., “Removal of C.I. Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters”. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.119> (2013).