

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



**MAXILON YELLOW 4GL BOYAR MADDESİNİN BAZI OKSİT
MİNERALLERİ YÜZEYİNE ADSORPSİYONUNA AİT
DENEYSEL DİZAYNI VE OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CİHAN YILDIZ

BALIKESİR, HAZİRAN - 2013

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



**MAXILON YELLOW 4GL BOYAR MADDESİNİN BAZI OKSİT
MİNERALLERİ YÜZEYİNE ADSORPSİYONUNA AİT
DENEYSEL DİZAYNI VE OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CİHAN YILDIZ

BALIKESİR, HAZİRAN - 2013

KABUL VE ONAY SAYFASI

Cihan YILDIZ tarafından hazırlanan “**MAXILON YELLOW 4GL BOYAR MADDESİNİN BAZI OKSİT MİNERALLERİ YÜZEYİNE ADSORPSİYONUNA AİT DENEYSEL DİZAYNI ve OPTİMİZASYONU**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 24.06.2013 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza


Doç. Dr. Özkan DEMİRBAŞ(Danışman)



Yrd. Doç. Dr Gamze DOLU



Yrd. Doç. Dr. Yasemin TURHAN



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

.....

Bu tez çalışması BAP tarafından “2012/68” nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

MAXILON YELLOW 4GL BOYAR MADDESİNİN BAZI OKSİT MİNERALLERİ YÜZEYİNE ADSORPSİYONUNA AİT DENEYSEL DİZAYNI VE OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CİHAN YILDIZ

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ÖZKAN DEMİRBAŞ)

BALIKESİR, HAZİRAN - 2013

Bu çalışmada; Maxilon Yellow 4GL (MY-4GL) boyar maddesinin sulu çözeltilerinin perlit, silika ve diatomit gibi bazı oksit minerallerinin yüzeyine adsorpsiyonu, üç farklı değere (seviye) sahip (en küçük değer; -1, orta değer; 0 ve en büyük değer; +1 şeklinde gösterildi) boyar madde derişimi, adsorbent miktarı, pH ve sıcaklık parametreleri (faktörleri) kullanılarak Taguchi deneysel tasarım yöntemi ile incelendi. Deneysel sonuçlar S/N (Sinyal/Gürültü) oranına göre değerlendirildi. Deneysel sonuçlara göre adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık olarak tüm oksit mineraller için 1 saat olduğu, oksit minerallerinin yüzeyine adsorbe olan boyar madde miktarlarının; azalan boyar madde derişimi, artan pH, sıcaklık ve adsorbent miktarı ile arttığı bulundu. Ayrıca deneylerde elde edilen minerallerin FTIR, TGA, SEM ve XRD ile karakterizasyonları yapıldı.

ANAHTAR KELİMELER: adsorpsiyon / deneysel tasarım / taguchi deneysel tasarım / oksit minerali/ MY- 4GL

ABSTRACT

EXPERIMENTAL DESIGN AND OPTIMIZATION OF MAXILON YELLOW 4GL WHICH BELONGS TO ADSORPTIONS TO THE SURFACE OF SOME OXIDE MINERALS MSC THESIS

CİHAN YILDIZ

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ÖZKAN DEMİRBAŞ)

BALIKESİR, JUNE 2013

In this study, aqueous solutions of dye Maxilon Yellow 4GL oxide mineral perlite, silica and diatomite to adsorption to the surface of the three levels (the smallest -1, 0, and the middle large +1) coloring agent concentration, the amount of adsorbent, the pH and temperature factors of experimental design reviewed. Experimental results of the S/N ratio was evaluated. According to experimental results; it were found that the dye adsorbed on the surface of the oxide minerals in amounts, decreasing dye concentration, increased pH values, increase with increasing temperature and increasing the amount of adsorbent. Also the adsorption equilibrium time was about 1 hour for all dye stuffs oxide minerals determined to be appropriate with the process. All experiments of analysis was characterised with FTIR, TGA, SEM and XRD.

KEYWORDS: adsorption / experimental design / taguchi experimental design / oxide mineral / MY-4GL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR KELİMELER	i
ABSTRACT, KEYWORDS	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	x
RESİM LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ	xiii
1.GİRİŞ	1
1.1 Boyar Maddeler	1
1.1.1 Boya ve Boyar Maddenin Tanımı	1
1.1.2 Boyar Maddelerin Tarihçesi	1
1.1.3 Boyar Maddeler ve Genel Özellikleri	2
1.1.4 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	3
1.1.4.1 Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	4
1.1.4.1.1 Suda Çözünen Boyar Maddeler	4
1.1.4.1.2 Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler	5
1.1.4.2 Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	6
1.1.4.2.1 Direk Boyar Maddeler	6
1.1.4.2.2 Küp Boyar Maddeler	6
1.1.4.2.3 Kükürt Boyar Maddeler	6
1.1.4.2.4 Naftol AS(Azoik) Boyar Maddeler	7
1.1.4.2.5 Reaktif Boyar Maddeler	7
1.1.4.2.6 İngrain Boyar Maddeler	7

1.1.4.2.7	Oksidasyon Boyar Maddeler	7
1.1.4.2.8	Asit Boyar Maddeler	7
1.1.4.2.9	Bazik Boyar Maddeler	8
1.1.4.2.10	Mordan Boyar Maddeler	8
1.1.4.2.11	Krom Boyar Maddeler	8
1.1.4.2.12	Metal-Kompleks Boyar Maddeler	8
1.1.4.2.13	Dispers Boyar Maddeler	8
1.1.4.2.14	Pigment Boyar Maddeler	9
1.1.4.3	Boyar Maddelerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması	9
1.1.5	Boya ve Boyar Madde Arasındaki Farklar	9
1.1.6	Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	10
1.1.7	Boya Üretimi ve Boyama Teknolojilerinin Ortaya Çıkardığı Çevre Sorunları	11
1.1.7.1	Su Kirliliği	11
1.1.7.1.1	Su Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi	12
1.2	Tekstil Atık Suları	12
1.2.1	Tekstil Atık Sularının Genel Karakteristiği	12
1.2.2	Tekstil Atık Sularının Arıtım Yöntemleri	14
1.2.2.1	Fiziksel Metodlarla Renk Giderimi	14
1.2.2.1.1	Adsorpsiyon	14
1.2.2.1.2	Membran Filtrasyonu	15
1.2.2.1.3	İyon Değişimi	16
1.2.2.2	Kimyasal Metodlarla Renk Giderimi	16
1.2.2.2.1	Oksidatif Prosesler	16
1.2.2.2.2	Fotokatalitik Metod	17
1.2.2.2.3	Sodyum Hipoklorit(NaOCl)	17
1.2.2.2.4	Elektrokimyasal Yöntem	18
1.2.2.2.5	Kimyasal Koagülasyon Metoduyla Renk Giderimi	19
1.2.2.2.6	Biyolojik Metodlarla Renk Giderimi	19
1.3	Kil Mineralleri	20
1.3.1	Perlit	21
1.3.1.1	Perlitin Bileşimi ve Özellikleri	21
1.3.1.2	Perlitin Kullanım Alanları	23

1.3.2	Diatomit	24
1.3.2.1	Diatomitin Bileşimi ve Özellikleri	24
1.3.2.2	Diatomitin Kullanım Alanları	25
1.3.3	Silika	26
1.3.3.1	Silikanın Bileşimi ve Özellikleri	26
1.3.3.2	Silikanın Kullanım Alanları	26
1.4	Adsorpsiyon	27
1.4.1	Adsorpsiyon Teorisi	27
1.4.2	Adsorpsiyon Çeşitleri	28
1.4.2.1	Fiziksel Adsorpsiyon	28
1.4.2.2	Kimyasal Adsorpsiyon	28
1.4.2.3	Elektiriksel Çift Tabaka ve İyon Değişim Adsorpsiyonu	29
1.4.3	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	29
1.4.3.1	Adsorbentın Yüzey Alanı	30
1.4.3.2	Adsorbentın Partikül Büyüklüğü	30
1.4.3.3	Adsorbatın Çözünürlüğü	31
1.4.3.4	Adsorbat Molekülünün Büyüklüğü	31
1.4.3.5	Çözeltinin pH değeri	31
1.4.3.6	Ortam Sıcaklığı	32
1.4.3.7	Karıştırma Hızı	32
1.5	Boyar Madde Gideriminde Kullanılan Bazı Optimizasyon Teknikleri	33
1.5.1	Optimizasyon Nedir?	33
1.5.2	Deneysel Tasarım Yöntemleri	33
1.5.2.1	Tam Faktöriyel Deneysel Tasarım	34
1.5.2.2	Kesirli Faktöriyel Deneysel Tasarım	34
1.5.2.3	Plackett-Burman Deneysel Tasarım	35
1.5.2.4	Taguchi Dizayn Deneysel Tasarım	35
1.6	Literatür Özeti	38
1.7	Çalışmanın Amacı	41
2.	MATERYAL ve YÖNTEM	42
2.1	Materyaller	42
2.2	Adsorpsiyon Deneyleri	43

3. BULGULAR	44
3.1 Zamanın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	44
3.2 Deneysel Faktörler (parametreler) ve Seviyeleri	45
3.3 FT-IR Analizleri	53
3.3.1 Perlit'in FT-IR Analizleri	53
3.3.2 Silika'nın FT-IR Analizleri	54
3.3.3 Diatomit'in FT-IR Analizleri	55
3.4 SEM Analizleri	56
3.4.1 Maxilon Yellow 4GL'nin SEM Analizi	56
3.4.2 Perlit'in SEM Analizleri	57
3.4.3 Silika'nın SEM Analizleri	58
3.4.4 Diatomit'in SEM Analizleri	59
3.5 TG Analizleri	60
3.5.1 Maxilon Yellow 4GL'nin TG Analizleri	60
3.5.2 Perlit'in TG Analizleri	61
3.5.3 Silika'nın TG Analizleri	62
3.5.4 Diatomit'in TG Analizleri	63
3.6 XRD Analizleri	64
3.6.1 Perlit'in XRD Analizleri	64
3.6.2 Silika'nın XRD Analizleri	65
3.6.3 Diatomit'in XRD Analizleri	65
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	66
4.1 Adsorpsiyon Deneylelerinin Optimizasyonu	66
4.2 Oksit Mineralleri Yüzeyine MY-4GL Adsorpsiyonuna Başlangıç Boyar MaddeDersişiminin Etkisi	69
4.3 Oksit Mineralleri Yüzeyine MY-4GL Adsorpsiyonuna Adsorbent Miktarının Etkisi	69
4.4 Oksit Mineralleri Yüzeyine MY-4GL Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	69
4.5 Oksit Mineralleri Yüzeyine MY-4GL Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	70
4.6 FT-IR Analizleri	70
4.7 TGA Analizleri	71

4.8 SEM Analizleri	72
4.9 XRD Analizleri	72
5. KAYNAKLAR	74

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Maxilon Yellow 4GL yapısı	42
Şekil 3.1 : Oksit mineraller için q _t -t grafiği	44
Şekil 3.2 : MY-4GL'nin Perlit yüzeyine adsorpsiyonu için A, B, C ve D faktörlerine ait S/N grafikleri	48
Şekil 3.3 : MY-4GL'nin Silika yüzeyine adsorpsiyonu için A, B, C ve D faktörlerine ait S/N grafikleri	50
Şekil 3.4 : MY-4GL'nin Diatomit yüzeyine adsorpsiyonu için A, B, C ve D faktörlerine ait S/N grafikleri	52
Şekil 3.5 : Perlit, MY-4GL boyar maddesi ve adsorpsiyonlu perlit FT-IR spektrumları	53
Şekil 3.6 : Silika, MY-4GL boyar maddesi ve adsorpsiyonlu silikanın FT-IR spektrumları.	54
Şekil 3.7 : Diatomit, MY-4GL boyar maddesi ve adsorpsiyonlu diatomitin FT-IR spektrumları.	55
Şekil 3.8 : Maxilon Yellow 4GL boyar madde TG eğrisi	60
Şekil 3.9 : Perlit, boyar madde adsorbe edilmiş perlit örneği ve MY-4GL için TG eğrileri	61
Şekil 3.10 : Silika, boyar madde adsorbe edilmiş silika örneği ve MY-4GL için TG eğrileri	62
Şekil 3.11 : Diatomit, boyar madde adsorbe edilmiş diatomit örneği ve MY-4GL için TG eğrileri	63
Şekil 3.12 : Perlit, MY-4GL boyar madde ve Boyar Madde+Perlit XRD deseni	64
Şekil 3.13 : Silika, MY-4GL boyar madde ve Boyar Madde+Silika XRD deseni	65
Şekil 3.14 : Diatomit, MY-4GL boyar madde ve Boyar Madde+Diatomit XRD deseni	65

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1 : MY-4GL'nin Perlit,Silika ve Diatomit yüzeyine adsorpsiyonuna ait deneylerde seçilen faktörler ve seviyeleri	45
Tablo 3.2 : MY-4GL'nin Perlit,Silika ve Diatomit yüzeyine adsorpsiyonu için Taguchi Deneysel Tasarım Kombinasyonu	46
Tablo 3.3 : MY-4GL'nin Perlit yüzeyine adsorpsiyonu için Taguchi dizaynına ilişkin L_{27} Deney Kombinasyonu ile q_e ve S/N değerleri	47
Tablo 3.4 : MY-4GL'nin Silika yüzeyine adsorpsiyonu için Taguchi dizaynına ilişkin L_{27} Deney Kombinasyonu ile q_e ve S/N değerleri	49
Tablo 3.5 : MY-4GL'nin Diatomit yüzeyine adsorpsiyonu için Taguchi dizaynına ilişkin L_{27} Deney Kombinasyonu ile q_e ve S/N değerleri	51
Tablo 4.1 : Perlit için S/N optimizasyon tablosu	66
Tablo 4.2 : Perlit için S/N optimizasyon verilerinin sonuçları	67
Tablo 4.3 : Silika için S/N optimizasyon tablosu	67
Tablo 4.4 : Silika için S/N optimizasyon verilerinin sonuçları	68
Tablo 4.5 : Diatomit için S/N optimizasyon tablosu	68
Tablo 4.6 : Diatomit için S/N optimizasyon verilerinin sonuçları	69

RESİM LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Resim 3.1 : Maxilon Yellow 4GL boyar maddesinin SEM görüntüsü	56
Resim 3.2 : Perlit'in SEM Görüntüsü	57
Resim 3.3 : Perlit ve MY-4GL boyar maddesinin SEM görüntüsü	57
Resim 3.4 : Silika'nın SEM görüntüsü	58
Resim 3.5 : Silika ve MY-4GL boyar maddesinin SEM görüntüsü	58
Resim 3.6 : Diatomit'in SEM görüntüsü	59
Resim 3.7 : Diatomit ve MY-4GL boyar maddesinin SEM görüntüsü	59

SEMBOL LİSTESİ

t ($^{\circ}\text{C}$)	:	sıcaklık
t (dakika)	:	zaman
q_e (mol.g^{-1})	:	Dengede 1gram adsorbent yüzeyine adsorplanan boyar madde miktarı
q_t (mol.g^{-1})	:	t zamanında 1gram adsorbent yüzeyine adsorplanan boyar madde miktarı
L₉	:	9 tekrarlı deneysel tasarım kombinasyonu
L₁₆	:	16 tekrarlı deneysel tasarım kombinasyonu
L₂₇	:	27 tekrarlı deneysel tasarım kombinasyonu
-1	:	Herhangi bir faktör için alınan en küçük değerlikli seviye
0	:	Herhangi bir faktör için alınan orta değerlikli seviye
+1	:	Herhangi bir faktör için alınan en büyük değerlikli seviye
A	:	Boyar madde konsantrasyonu
B	:	Adsorbent miktarı
C	:	pH
D	:	Sıcaklık
MY-4GL	:	Maxilon Yellow 4GL boyar maddesi

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum çalışmalarımın başlangıç aşamasından bitimine kadar bilgi ve deneyimleriyle; yönlendirici, hoşgörülü ve yardım sever davranışlarını esirgemeyen, bilim insanı davranışlarını ve hassasiyetini taşıyan danışman hocam Doç. Dr. Özkan DEMİRBAŞ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma sürecim de yardımlarını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Yasemin TURHAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite hayatımın büyük bir kısmında her konuda yardımlarını esirgemeyen Mevlüt ALNIAÇIK' a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans sürecimin her aşamasında desteklerini esirgemeyen ablam Sidar YILDIZ' a ve ev arkadaşım Hakan YILDIZ' a teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde hiçbir usanma eylemi sergilemeden manevi ve maddi desteklerini esirgemeyen ve hayatta oldukları süre boyunca aynı hassasiyette olacaklarını hissettiren sevgili annem ve babama teşekkürü sığmayacak manevi duygularım gönül borcumdur.

Balıkesir, 2013

Cihan YILDIZ

1. GİRİŞ

1.1 Boyar Maddeler

1.1.1 Boya ve Boyar Maddenin Tanımı

Cisimlerin yüzeylerini dış etkenlere karşı korumak için ya da cisimlere güzel bir görünüm sağlamak için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Boyar madde, uygulandığı malzemeye kalıcı bir şekilde renk veren, yoğun renkli ve karmaşık yapıları organik bileşiklere denir. Pigmentlerin aksine, boyar maddelerin hemen hemen hepsi suda çözünürler ve renk dağılımlarının düzenli olabilmesi için sulu çözeltileri halinde uygulanırlar. Başta tekstil ve dokuma olmak üzere kâğıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay (sentetik) birden fazla türü vardır. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin çoğu, petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanır. Ancak binlerce yıllık geçmişi olan boyama işlerinde (19.Yüzyılın ortalarında) ilk sentetik boyar maddelerin üretiminden önce sadece bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyar maddeler kullanılırdı. Bilinen ilk boyar maddeler, bitkisel kökenli kök boya, indigo ve safrandır [1-4].

1.1.2 Boyar Maddelerin Tarihçesi

Boyar maddelerin kullanımı, tarih öncesi çağlara dayanmaktadır. Bilinen en eski boya indigo, eski Mısırlılar tarafından mumya elbiselerinin boyanmasında kullanılmıştır. Fenike moru, Lübnan'ın Sur şehri kıyılarında yaşayan *Murex* salyangozlarından elde edilmiş ve Romalılar tarafından imparatorların togalarının boyanmasında kullanılmıştır [1]. 1856'da İngiliz Kimyacı Perkin, kinin sentezlemek için uğraşırken mor veya leylak rengi olarak bilinen boya özelliklerine sahip mavimsi bir madde elde etmiştir. Benzenin moleküler yapısının Kekule tarafından keşfedilmesi ile 1865'de yeni boyar maddeler ortaya çıkar ve sentetik boya pazarı

büyük canlılığını bu dönemden sonra kazanır. 20'inci yüzyılın başlarında, sentetik boyar maddeler, doğal boyaların neredeyse tamamının yerini almıştır [2].

1.1.3 Boyar Maddeler ve Genel Özellikleri

Boyar maddeler; başka maddelere renk vermekte kullanılırlar. Boyalar ve pigmentler olmak üzere başlıca iki gruba ayrılırlar. Boyalar, kullanma esnasında herhangi bir çözültide kristalleri çözünerek hazırlanan boyar maddelerdir. Bunların çoğu organik bileşiklerdir ve yapılarında aromatik gruplar bulundurulur. İnorganik boyaların kullanımı ise kısıtlıdır. Organik boyar maddeler, kromojen ve oksokrom gruplarından oluşurlar. Renkli bileşikler, kromofor denilen grupları içeren aromatik halkalar veya bir konjuge çift bağlı alifatik zincirlerden oluşur. Bunlara kromojen adı verilir. Oksokrom grupları ise, boyar maddenin rengine katkıda bulunan ve tekstil ürününe bağlanmayı sağlayan gruplardır. Belirli grupların moleküle bağlanması ile aromatik halkaların mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu, görünür spektrum bölgesine kayabilir. Bu şekilde etki gösteren gruplara “kromofor grup” denir. Kromofor grup içeren aromatik halkalı sistemlere “kromojen grup” denir. Kromojen gruplara oksokrom ya da antiokskrom grupların bağlanmasıyla boyar maddeler oluşur [4].

Başlıca kromofor (renk oluşturucu) gruplar;

Nitrozo grubu	: -NO veya =N-OH
Nitro grubu	: -NO ₂
Azo grubu	: -N=N-
Etilen grubu	: -C=C-
Karbonil grubu	: -C=O

Başlıca antiokskrom gruplar;

Karbonmonoksit	: -CO
Azotmonoksit	: -NO

Başlıca oksokrom gruplar;

Hidroksil grubu	: -OH
Amin grupları	: -NH ₂ veya -NHR

Pigmentler, herhangi bir çözültide çözünmeden ve kristal yapıları, bozunmadan kalan maddelerdir. İnce öğütülmüş pigmentler, içine karıştırıldıkları maddeleri renklendirirler. Pigmentlerin çoğu inorganik maddelerdir. Ancak son yıllarda organik yapılu pigmentler de yaygın olarak kullanılmaktadır [1,2].

1.1.4 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir. Renklendiriciler, boyar maddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılır. Boyar maddeler; tekstil materyalleri, deri, kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözüldüğü bir sıvı içinde uygulanır. Boyar maddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gereklidir. Boyar maddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılır. Bir maddenin tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılabilmesi için aşağıdaki dört özelliğe sahip olması gerekir;

- I)** Boyama işlemi sonrasında elyaf üzerinde renkli bir madde olarak kalabilmeli.
- II)** Boyama işleminin gerçekleştirilebilmesi için suda çözünürlüğü olmalı.
- III)** Elyaf ile boyarmadde arasında affinite (substantivite) olmalıdır. Boyama işlemi sonunda elyaf ile boyar maddemoleküller birbirlerine bağlanmalıdır.
- IV)** Boyanmış materyal üzerindeki boyar madde her etkiye karşı dirençli olabilmelidir, yani iyi bir renk özelliğine sahip olmalıdır [5].

1.1.4.1 Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

1.1.4.1.1 Suda Çözünen Boyar Maddeler

Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyar maddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan eklemek yoluyla da çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyar madde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grup karakterine göre üçe ayrılır [3,6].

Anyonik boyar maddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmende karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerir ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve COONa). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asit ve doğrudan boyar maddeler bu tipin örnekleridir [3-6].

Katyonik boyar maddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-\text{NH}_2$) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler, (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır [3-6].

Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Bunların molekülünde hem asidik, hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında, bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış gösterirler [3-6].

1.1.4.1.2 Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Tekstil de ve diğler alanlarda kullanılan, suda çözünmeyen boyar maddeler çeşitli gruplara ayrılır, bunlar:

Substratda çözünen boyar maddeler:

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersyon boyar maddeleri bu sınıfa girer [3,7].

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler:

Bu sınıfa giren boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyar maddeleri de denilen bu boyar maddeler spre y veya lak halinde uygulanır. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılırlar [3,7].

Geçici çözünürlüğe sahip olan boyar maddeler:

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilir. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küp ve kükürt boyar maddelerinin uygulanması bu prensibe göredir [3,7].

Polikondenzasyon boyar maddeleri:

Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan *Inthiyon* boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar [3,7].

Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler:

Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girer. Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyeninler bu sınıfa girer [3,7].

1.1.4.2 Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

1.1.4.2.1 Direkt Boyar Maddeler

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Bu nedenle $[B.M.SO_3]^- Na^+$ şeklinde gösterilirler. Pek çoğu kimyasal yapı bakımından azo boyar maddeler grubuna girerler. Selülozik elyafa doğrudan doğruya bağlanabilirler [4].

1.1.4.2.2 Küp Boyar Maddeler

Küp boyar maddeler suda çözünmezler, fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen leuko bileşiklerine dönüşürler. Selülozun leuko bileşiklerine karşı ilgisi vardır. Leuko bileşiği elyaf tarafından absorplandıktan sonra yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüşür [4].

1.1.4.2.3 Kükürt Boyar Maddeler

Kükürt boyar maddeler, kükürt içeren kompleks yapıli organik bileşiklerdir. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar [4].

1.1.4.2.4 Naftol AS (Azoik) Boyar Maddeler

Azoik boyar maddeler suda çözünmeyen pigmentlerdir. Suda çözünen kenetleme (naftol) komponentinin fularlanmasından sonra, di azolandırılmış bir bazla muamele sonucu elyaf içinde oluşturulurlar. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar [4].

1.1.4.2.5 Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler, selüloz ile kimyasal reaksiyon vererek kovalent bağ oluştururlar. Çoğu hallerde soğuk çözültide bile boyayabildiklerinden ısıdan tasarruf sağlarlar. Sürekli boyama metotları için en uygun boyar maddelerdir.

1.1.4.2.6 İngrain Boyar Maddeler

İngrain boyar maddeler, selülozik elyafın boyanmasında kullanılan ftalosiyanın boyar maddeleridir [4].

1.1.4.2.7 Oksidasyon Boyar Maddeler

Bu gruba anilinyum hidroklorürün elyaf içinde yükseltgenmesiyle oluşturulan anilin siyahı girer. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılır.

1.1.4.2.8 Asit Boyar Maddeler

Direkt boyar maddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. Çoğunun selülozik elyafa karşı ilgisi yoktur. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılırlar. Ender olarak selülozik elyafın boyanmasında da kullanılırlar [4].

1.1.4.2.9 Bazik Boyar Maddeler

Organik bazların genellikle hidroklorürü şeklinde bulunurlar. Yani renkli kısım katyon halinde olup $[B.M.NH_3]^+ Cl^-$ genel formülüyle gösterilebilirler. Bu nedenle bazik boyar maddelere “katyonik boyar maddeler” de denir. Eskiden yün ve pamuk boyar maddeleri olarak kullanılan bu maddeler, bugün poliakrilonitril elyaf boyanmasında büyük önem kazanmışlardır [4].

1.1.4.2.10 Mordan Boyar Maddeler

Bu grup, doğal ve sentetik birçok boyar maddeyi içerir. Sentetik olanlar genellikle antrasenden türer. Tekstilde materyale karşı direkt afiniteye sahip değildirler [4].

1.1.4.2.11 Krom Boyar Maddeler

Asit mordan boyar maddeleri de denilen bu grup, yün ve poliamid elyaf boyanmasında kullanılır. Önce bir asit boyar maddesi gibi elyaf üzerine çektirilir. Sonra kromlama yapılarak boyama tamamlanır [4].

1.1.4.2.12 Metal-Kompleks Boyar Maddeler

Metal kompleksleri şeklinde üretilen, yüksek haslıkta yün ve poliamid elyaf boyarmaddelerdir [4].

1.1.4.2.13 Dispers Boyar Maddeler

Hidrofob özelliğe sahip primer, sekonder asetat ve sentetik elyafın boyanmasında dispers boyar maddeler kullanılır. Bunlar, sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları şeklinde uygulanır [4].

1.1.4.2.14 Pigment Boyar Maddeler

Boyar maddelerin özel bir grubu olan pigment boyar maddelerin tekstil elyafa karşı affinitesi yoktur. Bu nedenle, reçine gibi bağlayıcı bir madde yardımıyla elyafa fikse edilirler. Bunların üstünlüğü elyafın kimyasal bileşimine ve histolojik yapısına bakmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleridir [1,2,4].

1.1.4.3 Boyar Maddelerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması

Boyar maddeler farklı kimyasal yapılar içermektedirler. Fakat genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadırlar. Kromofor, boyar maddenin rengini veren kısmıdır. Bir yada birden çok bağ içermektedir. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak, boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar. Boyar maddelerde en yaygın kullanılan kromofor grubu, azo grubudur. Diğer önemli gruplar indigo ve sülfür içermektedir. Fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır [8].

Boyar maddeler içerdikleri grupların yapılarına göre kimyasal olarak nitro, monoazo, diazo, triazo, poliazo, difenil metan, kükürt, indigo, antrakınon ve fitalosiyanın boyar maddeleri olarak sınıflara ayrılabilirler [9]. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilmektedir [10].

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler; azo boyar maddeler, nitro ve nitrozo boyar maddeler, polimetin boyar maddeleri, arilmetin boyar maddeleri olmak üzere sınıflandırılmaktadır [3,11].

1.1.5 Boya ve Boyar Madde Arasındaki Farklar

Boyalar bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Kristal ve partikül yapılarını korurlar. Anorganik ya da organik yapıda olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde bir değişime neden olmazlar ve kazındıkları takdirde maruz

görülen yüzeyden uzaklaşabilirler. Ancak boyar maddeler sulu çözelti ya da dispersiyon halinde uygulanırlar. Kristal yapılarını geçici olarak bozarlar. Organik bileşiklerdir. Uygulandıkları materyalin, malzemenin kimyasını değiştirirler. Uygulandıkları yüzeyden yıkama, kazıma ya da silme gibi işlemlerle değil de organik çözücüler yardımıyla uzaklaştırılabilirler [3].

1.1.6 Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Boyar maddelerin zehirli özelliklere sahip olduğu, bazı boyar maddelerin çalışma ortamında önceden belirlenen miktarlarda tutulması gerektiği, az miktarda fakat uzun süreli olarak bulduklarında kronik etkilerinin göz önünde tutulması zorunluluğu boya ile çalışan kişiler üzerinde araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, boyar maddelerin metabolizmalar üzerinde kanserojenik etkileri olduğu belirlenmiştir. Boyar maddelerin içerdiği kanserojen maddelerin ise nitro bileşikleri, polisiklik hidrokarbonlar ve benzeri diğer bileşikler olduğu ispatlanmıştır. Boyar maddeler özellikle mesane kanserine yol açmaktadır ve direkt olarak temas edilmesi halinde cilt hastalıkları ve alerjik haller oluşturabilmektedirler. Solunmalarının ve gözle temaslarının tehlikeli olduğu, özellikle alkali boyaların göz kayıplarına neden olabileceği belirlenmiştir. Boyar maddeler ayrıca yapılarındaki bileşenlere göre de tehlike oluşturmaktadırlar. Örneğin, kurşun içeren boyar maddelerle uzun süreli temas halinde kalmak kurşun zehirlenmelerine neden olmaktadır. Boyar maddelerin genellikle zehirlilik özelliği, aktarıldığı alıcı su ortamlarındaki canlılar için de tehlike yaratmaktadır. Boyar maddelerin pek çoğu, su canlıları üzerinde özellikle balıklar için öldürücü etkiye sahip değildir. Bununla birlikte alıcı su kaynağının yeterince yüksek seyrelme faktörüne sahip olmaması durumunda gerek zehirlilik özelliği gerek güneş ışınlarını absorplaması gerekse fotosentezin yavaşlamasına bağlı olarak çözünmüş oksijen miktarını azaltarak hem yaşamı tehdit etmekte hem de ekolojik dengeyi bozmaktadır. Ayrıca boyar maddeler estetik yönden de çevre kirliliğine neden olurlar. Özellikle insanların toplu olarak yaşadığı bölgelerde ve piknik yerlerinde bu tür kirlilik çevre insanı için büyük önem taşımaktadır [4,13,14].

Boyar madde içeren atık sulardan kaynaklanan başlıca problem, boyama uygulamalarının akabinde arta kalan boyaların neden olduğu renktir. Boyar maddeler

güneş ışığını absorblarlar ve fotosentetik aktiviteyi azaltırlar. Akarsuların deşarj edildiği yerdeki bitkilerin yok olmasına neden olurlar ve sonuçta akarsuların ekosistemini ciddi bir şekilde etkilerler. Atık sular halk sağlığını ve çevreyi büyük ölçüde etkilediği için artırılması zorunlu hale gelmiştir [4,13-15].

1.1.7 Boya Üretimi ve Boyama Teknolojilerinin Ortaya Çıkardığı Çevre Sorunları

Yüksek oranda organik madde içeren sektörlerden birisi de tekstil endüstrisidir. Bu sektörde 10.000 civarında farklı boyar madde ve pigment kullanılmaktadır. Dünyada her yıl 7×10^5 tonun üzerinde boya ve boyar madde üretilmektedir. Bunlar, yüksek oranda renk, organik madde ve sağlık açısında tehlikeli maddeler içerdii için çevre açısından ciddi problemlere sebep olmaktadır. Bu kirliliklerden en önemlilerinden birisi de su kirliliğidir [4,15,17].

1.1.7.1 Su Kirliliği

Su kirliliği; suların aktığı ortamlarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak doğal niteliğini ve görünümünü bozması olarak tarif edilebilir. Meydana geliş şekline göre fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere başlıca üç sınıfa ayrılmaktadır. Fiziksel kökenli kirlilik; suyun rengi, bulanıklılığı ve sıcaklığı gibi özelliklerinin bozulmasından kaynaklanan kirliliktir. Kimyasal kirlilik; sularda organik ve inorganik maddelerin bulunmasından kaynaklanan kirliliktir. En çok karşılaşılan tipi ise deterjanlar, proteinler, yağlar, gıda maddeleri ve karbonhidratlar nedeniyle oluşan organik kirliliktir. Flor, klor, sülfat ve fosfat gibi iyonlar da inorganik kirliliğe neden olmaktadır. Biyolojik kirlilik ise sularda patojenik bakteri, mantar ve alglerden kaynaklanan kirlilik tipidir. Diğer bir ifadeyle, suların tifo, kolera ve dizanteri gibi hastalıklar yapan mikro organizmalarla kirlenmesidir. Su kirliliğine sebep olan yabancı maddeler boyutlarına göre; askıda olanlar, kolloidal olanlar ve çözünenler olmak üzere üç ana gruba ayrılabilir. Askıda olan maddelerin çapları $1 \mu\text{m}$ 'den daha büyüktür. Genellikle çeşitli filtreler kullanılarak giderilebilmektedir. Bunlar aynı zamanda güneş ışığı absorbe edebilmektedirler. Bu nedenle ışık alt su katmanlarına

ulaşmamakta ve böylece suda yaşayan bitkiler fotosentez yapamamaktadır. Kolloidal ve çözülmüş özellikteki maddelerin çöktürülmesi ve filtrasyonu mümkün olmamaktadır. Bu durumda kimyasal işlemlerle bu maddelerin ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir [4,14,18].

1.1.7.1.1 Su Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Yeryüzünde ki kirlilik unsurları içinde insan sağlığını büyük boyutta tehdit eden ana unsurlar, su kirliliğine ait olanlarıdır. Dünya Sağlık Örgütünün verilerine göre, gelişmekte olan ülkelerde ortaya çıkan tüm hastalıkların %80'i içme suyundan kaynaklanmaktadır. İnsan sağlığının su kirliliğinden etkilenme sebepleri önem derecesine göre; mikro organizmalar, parazitler ve toksik maddelerdir. Bu nedenlerin ilk ikisi daha çok bulaşıcı veya mikroplara bağlı hastalıklar olduğu gibi toksik maddeler de canlılarda hastalık nedeni olabilir. İçme sularındaki iyonik maddelerin de insan sağlığı üzerinde önemli ölçüde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Sularda bulunan iyonların türlerine ve miktarlarına bağlı olarak insan sağlığı üzerindeki etkileri değişmektedir. Sularda bulunan kimyasal maddeler, insanlarda fizyolojik, akut ya da kronik hastalıklara da neden olabilmektedir. Ayrıca, ağır metallerin ve eser elementlerin içme sularındaki miktarları önemli seviyelere ulaşabilmekte ve bazı hallerde insan yaşamını da tehlike oluşturabilmektedir.

1.2 Tekstil Atık Suları

1.2.1 Tekstil Atık Sularının Genel Karakteristiği

Boyar maddeler; kompleks yapılı düşük biyolojik çökelme etkisine sahip olan polimerik maddelerdir. Boyanın gücüne ve işleme metoduna bağlı olarak boyama tankındaki konsantrasyonları 10-1000 mgxL⁻¹ arasındadır. Boya endüstrisinin yarısından çoğunun da en az bir azo grubu içeren azo bileşikleriyle, bir veya daha fazla alkil sülfonat reaktif grubu içeren yaklaşık 3000 değişik boya kullanılmaktadır [19].

Tekstil endüstrisi üretim prosesin de oldukça çok miktarda su tüketmektedir. Su, özellikle kumaşların boyandığı ve son ürünlerin elde edildiği boyama ve sonlanma işlemlerinde kullanılır. Boyama ve sonlanma işlemlerindeki kullanılmış su atık su olarak sonlanır ve boşaltılmadan önce mutlaka bir arıtım işlemine tabi tutulması gerekir. Boyama işleminde kullanılmış boyar maddelerin sıkça değiştirilmesi özellikle pH, renk ve atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri gibi atık su özelliklerinde oldukça büyük değişmelere neden olur. Ülkemiz de tekstil boyama ve sonlanma işlemlerinden kaynaklanan atık suyun hacmi 150 milyon $m^3 \cdot \text{yıl}^{-1}$ civarındadır [19]. Boyama prosesin de çok farklı türlerde boyalar kullanıldığından tekstil atık sularının pH'sı 2-12 gibi büyük bir aralığa sahiptir. Buna karşılık olarak atık suların temizlenmesinde kullanılan biyolojik ve kimyasal arıtım işlemleri pH'ya son derece bağlıdır. Bu nedenle tekstil atık sularının bu gibi yöntemlerle arıtımı pH ayarlaması yapılmaksızın mümkün olmamaktadır.

Kullanılan boyar maddenin tipine bağlı olarak suyun rengi, şiddet ve koyuluk çeşitliliklerinden dolayı kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyah renkli olabilir. Tekstil atık suyunun rengi günden güne ve hatta günde birkaç kez değişebilir. Bu olay boyama prosesinde kullanılan boyar madde, tüketicilerin ihtiyaçlarına göre sıkça değişebilmektedir ve bu şekilde boyar maddelerin sıkça değiştirilmesi kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerinde de değişikliklere neden olmaktadır [20].

Tekstil atık suyu diğer bir çok endüstriyel atık sularla karşılaştırıldığında sıcaklığı son derece yüksektir. Boyama esnasında çeşitli basamaklarda suyun sıcaklığı 90°C üzerine çıkabilmektedir. Tekstil atık sularının diğer önemli kirleticileri, küçük miktardaki polivinil alkol, karboksimetil selüloz ve el yapımı kimyasal ipliklerin boyutlandırılması için kullanılan koladır. Pek çok durumda düşük ve orta koyuluktaki atık su, çok koyu bir renge de sahip olabilir. Bu tür atık suların arıtılmasında ki zorluğun derecesi, onların büyük ölçüde rölatif renk şiddetiyle orantılıdır. Pek çok tekstil atık suları orta ve düşük renk şiddeti değerlerine sahiptir [20].

1.2.2 Tekstil Atık Sularının Arıtım Yöntemleri

Tekstil atık sularıyla ilgili olarak uygulanan geleneksel metotlar; biyolojik, fiziksel ve kimyasal metotların çeşitli kombinasyonlarından ibarettir [13,20]. Fiziksel metotlar; çökeltme veya çöktürme metotları (koagülasyon, flokülasyon, sedimantasyon), adsorpsiyon (aktif karbon, biyolojik çamur, silikajel üzerine), filtrasyon ve ters ozmoz gibi tekniklerden oluşur. Tekstil atık sularının arıtımında aerobik ve anaerobik parçalanma ve fungal bozundurma olarak sınıflandırılan biyolojik yöntemler de kullanılmaktadır. Atık suyun renk giderimi için ihtiyaç duyulan kimyasal maddelerin kullanıldığı kimyasal işlemler; indirgenme, yükseltgenme, kompleksometrik metotlar, iyon değişimi ve nötralizasyondan ibarettir [13].

1.2.2.1 Fiziksel Metodlarla Renk Giderimi

Sudaki ekosistemlerde biyolojik bozunmayı belirlemek için az sayıda metot vardır. Bu metotların uygulanmasında zaman önemli bir parametredir. Bazı organik maddeler için oldukça uzun süreler bile biyolojik parçalanmayı gerçekleştirmek için yeterli olmamaktadır. Bu tür maddeler için biyolojik yöntemlerin dışındaki diğer metotlara başvurulması gerekmekte ve bu durumda en önemli alternatif yöntemlerden birisi adsorpsiyon metodudur. Adsorpsiyon metodu tekstil atıklarının arıtılması ve renk uzaklaştırması amacıyla uygulanan en etkili fiziksel işlemdir [13,21,22].

1.2.2.1.1 Adsorpsiyon

Bir çözültide çözülmüş olarak bulunan iyon ya da moleküllerin, uygun bir ara yüzeyde yoğunlaşması veya konsantre olması işlemine adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat), katıya ise adsorplayıcı (adsorbent) adı verilir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı ya da bir diğer sıvı arasında olabilir. Adsorplama kapasitesi yüksek olan bazı katılar; killer, zeolitler, kömürler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, uçucu küller, yapay zeolitler, silika jeller ve metal

oksitleri şeklinde sıralanabilir [23]. Adsorpsiyon prosesinin hızı ve adsorplanan madde miktarı adsorbanın yüzey özelliklerine bağlıdır. Genelde sulu çözeltilerden çeşitli maddelerin veya gaz fazından herhangi bir maddenin gideriminde aktif karbon gibi yüzey alanı büyük olan adsorbanlar kullanılmaktadır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltildiğinde, adsorban daha fazla miktarda gaz adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltiden adsorpsiyonda, adsorbe olacak maddenin doğası ve çözelti içerisindeki derişimi çok önemlidir [24,25]. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tip adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası zayıf çekim kuvvetlerinden veya Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir ve bu tür adsorpsiyon için ΔH 'ın değeri $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 'den küçüktür. Fiziksel adsorpsiyona, asal gazların ve metanın adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir. Fiziksel olarak adsorplanmış sistemlerdeki bağlanma zayıf olduğu için gazın basıncını yada çözünenin konsantrasyonunu düşürmekle olay kolaylıkla tersine çevrilebilir. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorbat-adsorbent arasında daha kuvvetli çekim kuvvetleri söz konusudur. Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Genellikle adsorbat, adsorbent yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturduğundan dolayı adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket edemez. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüne bakılarak ayırt edilir. Genellikle kimyasal adsorpsiyon için adsorpsiyon entalpisi $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 'den daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbatla adsorbent arasındaki bağlanma çok kuvvetli olduğundan olay tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasındaki elektron değişimi ile karakterize edildiği için spektroskopik metodlar, yüzey bağlarının yapısını aydınlatmak için kullanılabilir [4,26,27].

1.2.2.1.2 Membran Filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal

aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımına açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [3,28].

1.2.2.1.3 İyon Değişimi

Boyar madde içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorbent kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir [3,28].

1.2.2.2 Kimyasal Metodlarla Renk Giderimi

1.2.2.2.1 Oksidatif Prosesler

Oksidasyon, uygulanması en kolay işlem olduğundan dolayı, en yaygın olarak kullanılan kimyasal renk giderim prosesidir. Pek çok durumda hidrojen peroksit saf halindeki kararlılığından dolayı oksitleyici reaktif olarak kullanılmakta ve renk giderim metotları hidrojen peroksitin aktifleştirilmesine göre değişmektedir.

H₂O₂-Fe(II) tuzları (fentom reaktifi): Fentom reaktifi [Fe(II) tuzu ile aktifleştirilmiş hidrojen peroksit] biyolojik işlemi inhibe eden veya zehirleyen atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Kimyasal oksijen ihtiyacı, renk ve toksikliği azaltması gibi avantajlarının yanında bu prosesin dezavantajları da vardır. Bu mekanizma flokulasyon adımı da içerdiğinden dolayı problemin kaynağı olan safsızlıklar atık sudan çamura transfer edilir. Bu durum ekolojik açıdan problem çözmez. Renk giderimi ile ilgili olmasının yanında bu metot farklı boya sınıfları içinde uygundur [13,19,29]. H₂O₂/O₃ kombinasyonu ile renk giderimi direkt, metal

kompleks ve bazı boyar maddelere uygulanabilmektedir [29]. H₂O₂/UV prosesinde hidrojen peroksit, UV ışınlarıyla daha aktif hale gelmiş H₂O₂ oksidasyonu sonucunda oluşan çamur, ozon eşliğinde yapılan H₂O₂ oksidasyona göre daha az kirlilik içerme avantajına sahiptir. Bu kombinasyonda renk gideriminin tek başına H₂O₂ kullanımına göre özellikle nötral pH civarında çok daha etkili olduğu bulunmuştur [29]. Renkli atık suların kimyasal oksidasyonunda kullanılan diğer bir oksitleyici madde asit ve direk boyar maddelerin renklerinin gideriminde etkili olan NaOCl'dir. Metal kompleks boyar maddelerin oksidasyonunda nispeten etkisiz olan bu oksidantla, reaktif boyar maddeler için daha uzun bir oksidasyon süresine ihtiyaç duyulurken, disperse boyar maddelerde hemen hemen hiç etkili değildir. NaOCl ile renk giderimi, artan klor konsantrasyonu ile artar [29].

1.2.2.2 Fotokatalitik Metod

Fotokatalitik proses, titandioksit katalizörlüğünde hava eşliğinde atık suyun ultraviyole ışınlarıyla etkileştirilmesinden ibarettir. Bu metodun sudaki titan dioksit çamurundaki organik türleri, fotokatalitik oksidasyon metoduyla karbondioksit vesuya veya mineral asitlere dönüştürdüğü bilinmektedir. Sonuçta tekstil boyar maddesi içeren atıksulara böyle bir prosesin uygulanmasıyla yalnızca renk giderimi değil, boyar maddelerin tamamen bozunması mümkün olmaktadır.

1.2.2.3 Sodyum Hipoklorit(NaOCl)

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metod da, Cl⁺ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonunda ki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyar maddelerin arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boyar maddelerin çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boyar maddelerin çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez. Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır.

1.2.2.2.4 Elektrokimyasal Yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine neden olur.

Boyar madde gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılmaktaydı ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (platin, rutenyum,...) kaplanmış titanyum elektrodlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekstil boyar maddesi içeren atıksularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım süresinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın % 80'leri aştığı belirlenmiştir. Pelegrini ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde Reaktif Blue 19 boyar maddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır [82,83].

Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Naumczyk ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloro organik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir [83]. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik

maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir [30].

1.2.2.2.5 Kimyasal Koagülasyon Metoduyla Renk Giderimi

Bu metotlar, renkli atık suların arıtılmasında başlangıç veya son aşamalarda ya da sonlanmada ana proses olarak kullanılabilir. Uygulama sonucunda ortaya çıkan büyük problem, oluşan yoğun miktardaki toksik çamurun yakılmasının gerekliliğidir [28]. Flokulasyondan dolayı yetersiz renk giderimi meydana gelmektedir. Koagülasyon/flokulasyon, biyolojik sistemlerle kombineli olarak veya tek başına kullanılır. Koagülasyon prosesinde kompleksleştirme reaksiyonları önemli bir yere sahiptir [13]. Alüminyum veya demir gibi metal iyonlarının kompleks oluşturma mekanizmasıyla boyar maddelerin renk gideriminde etkili oldukları bilinmektedir. Ayrıca ortama negatif yüklü bir polimerik koagülant eklenmesiyle etkin bir renk giderimi sağlanabilmektedir [32]. Uygulama esnasında, kimyasal koagülasyonun tek başına veya diğer yöntemlerle kullanıldığında polielektrolit kullanımının etkinliğini arttırdığı, fakat son oluşan atıkta bazı zararlı maddelerin ortaya çıktığı belirtilmektedir. Son derece etkili bir yöntem olan kimyasal koagülasyonun dezavantajı, kontrolsüz ve aşırı dozda kimyasal kullanımınıdır [32].

1.2.2.3 Biyolojik Metodlarla Renk Giderimi

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir [33]. Bu arıtım, denizleri ve akarsuları kirleten maddelerin alıcı ortama bırakılmadan önce belli bir yerde toplanarak biyokimyasal parçalanmanın daha hızlı ve kontrollü bir şekilde yapıldığı yaygın bir metottur. Mikro organizmalarla biyolojik parçalanma, endüstriyel proseslerden kaynaklanan organik maddelerin katı ve sıvı ekosistemlere transfer edilmeden önce uygulanan giderim yöntemidir. Biyolojik arıtımın ana prensibi mikroorganizmaların enzimleri tarafından atık sularda çözünen ve çözünmeyen organik maddeleri özümleyerek kolay ayrılabilen çamurlar haline getirmeleridir [34].

1.3 Kil Mineralleri

Wentworth 1922'de tane büyüklüğü 4 mikrondan (1/256 mm) daha küçük taneciklerin kil olarak isimlendirilmesini teklif etmiştir. Kil deyimi, bir kayaç terimi olarak, sedimenter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır [35].

Birbirinden farklı iki doğal ortam kil minerallerinin oluşmasını sağlamaktadır. Birinci ortam yüzeye yakın, ayrışma ve yıpranmanın etkin olduğu bölgedir. Burada atmosfer basıncı ve normal sıcaklıklar sürdüğünde su genellikle sıvı fazdadır. Bundan çok farklı olan ikinci ortam ise derinlerde hidrotermal koşulların sürmesi durumudur. Su büyük basınç altında ve buhar olarak bulunmaktadır. Birinci ortamda kilin oluşumu eriyiklerden kristalleşme, kayaçtaki silikat minerallerinin ayrışması, iyon değişimi ve yeniden sertleşme mekanizmaları ile tamamlanır [35].

Kil mineralleri çok büyük ve karmaşık bir mineral dizisine sahip olmalarından, içeriklerindeki yabancı maddelerin varlığı, oluşum yerleri ve özelliklerinin değişik oluşu gibi etmenlerden dolayı killer birçok şekilde sınıflandırılabilirler. Genelde bu sınıflandırmalar aşağıda ki gibidir:

Kil minerallerinin sınıflandırılması;

I. Minerolojik özelliklerine göre killer

- Kaolin Grubu
- Smektit (Montmorillonit) Grubu
- Mika Grubu
- Klorit Grubu
- İllit Grubu
- Attapulgit Grubu

III. Kimyasal içeriklerine göre

- Yüksek alüminyum içerikli
- Boksit içerikli
- Silikat içerikli
- Demir içerikli
- Kalsit içerikli
- Karbonat içerikli

II. Yapılarına göre killer

- Amorf Grup
- Kristal Grup

IV. Fiziksel içeriklerine göre

- Plastik özelliğine göre
- Tane boyutuna göre
- Refrakter özelliğine göre
- Renk özelliğine göre [36].

Çoğu mineral bilinenin aksine bir kil minerali olmayıp, oksit grupları içeren minerallerdir. Bunlardan biri de bu çalışmada kullandığımız perlitir.

1.3.1 Perlit

Perlit ticari bir isim değildir, fakat silisyum içeren doğal bir volkanik kayaç olarak isimlendirilebilir. 20. yy başlarında araştırmacılar perlit içeren bazı kayaların, diğer volkanik kayalardan farklı olarak, uygun bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında hacminin dört ile yirmi kat arttığını gözlemişlerdir. Bu genişleme, ham perlit kayası içinde %2-6 oranında hapsedilmiş olarak bulunan sudan kaynaklanmaktadır. Ham perlit, 870°C üzerine hızlı bir şekilde ısıtıldığı zaman su moleküllerinin buhar fazına geçmesi ile adeta mısır gibi patlar ve ham perlite göre daha parlak tanecikler meydana gelir [37].

1.3.1.1 Perlitin Bileşimi ve Özellikleri

Volkanik camı kayaçların çoğu genellikle dikkate değer miktarda kombine su ihtiva etmektedir. Birçok perlit analizlerinden perlitin içindeki su miktarı ortalama %3-4 arasın da olduğu, bu suyun çoğunun mineralin içinde moleküler halde ve sadece küçük bir kısmının serbest olarak bulunduğu anlaşılmıştır [37,38].

Volkanik cam mikroskobik ölçüdeki kristaller topluluğudur. Cam içerisinde %50 civarında fenokristaller bulunmaktadır [38]. Perlit içerisindeki su miktarı ve

püskürtme zamanlarının değişik olmasından dolayı farklı özellikler gösteririler [40,41]. Perlit daha çok camsı dokuya hakim olup, koyu renkli, yağlı parlaklıktadır. Petraografik doku ve görünümleri dikkate alındığında perlit çeşitleri:

- I) Taneli perlit
- II) Pomzalı perlit
- III) Konsantrik yapılı perlit
- IV) Lifli perlit
- V) Fenokristalli perlit

Kum halinde perlit olarak çok genel anlamda bir ayırım yapılmaktadır[40].

Perlitin teknik özellikleri;

Ham perlitin rengi, şeffaf açık griden, parlak siyaha kadar değişir. Genleşen perlit ise tamamen beyaz veya grimsi renk alır. Kırılma indisi 1,488 ile 1,506 arasında olup ortalama değeri 1,497 dir. Polarize ışıktaki perlit camsı izotropik olup, bazen hafif bir çift kırma gösterir [41].

X ışını analizleriyle perlitin en çok %4 serbest silis ihtiva ettiği tespit edilmiştir. Yumuşama noktası 750-1100°C arasında değişmektedir. Erime noktası 1250-1350°C arasında değişmekte olan perlit, sıcak konsantre alkali ve hidroflorik asitte tamamen erir. Özgül ağırlık 2-2,2 gxcm⁻³ ve sertliği mohs cetveline göre 5,5-7 gxcm⁻³ arasında değişmektedir [41,42].

Kimyasal olarak perlit, metastabil, amorf alüminyum silikat olup çeşitli diğer mineral ve metal oksitler içerir.

Perlitteki suyun bir kısmı 350°C ye kadar ısıtıldığında bünyeyi terk eder. Buna 'serbest su' denir. Geri kalan %1-2 kadar su ancak 750-1100°C arasında buharlaşır. Buna da 'efektif su' denir. Perlit genleşme kabiliyeti kimyasal bileşimine olduğu kadar, efektif su miktarına da bağlıdır. Genellikle 750 -900°C arasında genleşen perlitlere 'aktif perlit' 900-1100°C arasında genleşenlere 'pasif perlit'denir [41]. Perlitin genleşmesinde rol oynayan bir diğer sıcaklık değeride fırın sıcaklığı olarak kabul edilen 766-1102°C değerleridir. Ham perlit bu sıcaklıklar arasında ki fırınlara

atıldığında hemen yumuşama noktasına erişir ve bir kısım kombine su buharlaşarak, bünyeden ayrılır. Bu esnada cam kabarcıkları meydana gelerek patlar ve genişmiş perliti oluşturur.

Yüzey ve malzeme bilimi alanlarında perlitin birden fazla özelliği etkili olduğu bilinmektedir. Bunlar;

- 1) **Gözeneklilik:** Perlite emicilik ve yüzeyde adsorpsiyon özelliği verir.
- 2) **Hafiflik:** Gözenekliğin bir sonucu olarak ortaya çıkar ve özellikle prefabrik yapı malzemesi ve dolgu malzemelerinde önem taşır.
- 3) **Isı ve ses yalıtıcılık:** Bu özellikte gözenekli yapının bir sonucu olarak belirir.
- 4) **Kimyasal inertlik:** Kararlı kimyasal yapıya sahip perlit, kimyasal reaksiyona girmeyen ve suda çözünmeyen bir maddedir. Bu özelliğinden dolayı perlit çeşitli kimyasal maddelerle birlite, onları etkilemeden kullanılabilen ve fiziksel özellikleriyle de katkıda bulunmaktadır.
- 5) **Yanmazlık:** Hafiflik ve yalıtıcılıkta kendisine rekabet edebilecek organik kökenli yapay malzemelere oranla yanmazlık üstünlüğüne sahiptir. Yanmazlık özelliği yanında yüksek sıcaklıklara uzun süre bozulmadan dayanabilme ve ısı yalıtıcılık özelliği bulunduğu için yangından hasar görmemesi istenilen yapı elemanlarının korunmasında kullanılır [37].

1.3.1.2 Perlitin Kullanım Alanları

Perlit yalıtım karakterinin iyiliği ve parlak renkli olmasından dolayı inşaat alanında, duvar yapımında dolgu maddesi olarak tercih edilmektedir.

Ziraat alanında topraksız bitki yetiştirme işlemlerinde, endüstride plastiklerde, yüksek performansta dolgu maddesi olarak, çimento sanayinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yüzme havuzları, petrol, su ve jeotermal kuyuların yapımında aşındırıcı etkisi göz önünde bulundurularak ve sabun yapımında, temizleyici ve parlatici olarak, diş macunları içerisinde %70'den fazla silika içerdiğinden tercih edilmektedir. Adsorpsiyon olaylarında ve birçok ortamda inert olduğu için bir çok proseste mükemmel bir süzme yardımcı maddesi olarak

kullanılmaktadır. Ayrıca kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır [37].

1.3.2 Diatomit

Diatomit sözcüğü; kayacı oluşturan diatome adı verilen silisli alglerden türemektedir. Almanca ve Fransızca da 'kieselgur-kieselguhr' İngilizce de ise 'diatomaceous earth diatomite' adları ile kullanılır [43].

Başta süzme ve dolgu malzemesi olarak, endüstriyel kullanım alanlarının vazgeçilmez bir hammaddesi olan diatomitten yararlanma çok eskilere dayanır [43,44]. Diatomitin asıl endüstriyel kullanımı 19.yüzyılın ikinci yarısında başlamıştır. 19.yy sonlarında diatomit Avrupa'da süzme ve ısı izolasyon işlemlerinde kullanılmıştır. Amerika da ilk yataklar, 1884 yılında Marsilyada, 1890 yılında Kaliforniyada bulunmuştur [44,45]. Günlük yaşantıda diş macunundan araba lastiğine, ilaç ve kozmetik malzemesinden yapı tuğlasına kadar pek çok alanda hammadde olarak kullanılan diatomit, *diatome* adı verilen mikroskobik alglerin fosilleşmiş silis yapılarından oluşmuş bir çökeltidir.

1.3.2.1 Diatomitin Bileşimi ve Özellikleri

Diatomit; fosilleşmiş diatome alglerinin kabuklarından meydana gelmiş, aslında organik kökenli bir maddedir. Diatomiti oluşturan diatome kavkısı amorf silis-opal ($\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$) yapılıdır. Kayaç bunun yanı sıra değişik miktarlarda su, organik materyal ve başta alüminyum, demir ve kalsiyum olmak üzere değişik elementleri içerebilir [44,46].

Diatomitin rengi; beyaz, gri, sarı, esmerimsi ve yeşilimsi olup organik madde içeriği diatomite renk vermesi bakımından önemli bir etkidir. Az organik madde içeren diatomitlerde renk beyaz, açık toz gri iken bu oranın %30'a kadar çıktığı yerlerde, koyu yeşil, gri, hatta siyah renklerde olması olağandır [44,45].

Diatomitin en önemli özellikleri; diatome yapısından aldığı yüksek gözeneklilik ve geçirgenlik ile düşük özgül ağırlığıdır. Diatomit ağırlığının üç katına

kadar su emebilir. Kuru halde özgül ağırlığı $0.14-0.40 \text{ g/cm}^3$ arasında değişir. Elde un gibi dağılır. Kimyasal maddelere karşı dayanıklıdır, hidroflorik asit dışındaki asitlerin çoğundan etkilenmez. Elektirik, ısı iletimi iyi değildir.

Kimyasal analizlerinde diatomitte, SiO_2 'nin yanı sıra Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , TiO_2 , F_2O_5 tayin edilir. Ayrıca CO_2 ve SO_3 ölçümü de gerekebilir. İdeal bir diatomitin kimyasal bileşimi şu şekildedir; SiO_2 %70-90, Al_2O_3 %2-10, Fe_2O_3 %1-8, CaO %1-2, MgO %1-2, NaO %1-2 [45].

1.3.2.2 Diatomitin Kullanım Alanları

Diatomit sanayide doğal diatomit, kalsine diatomit ve beyaz kalsine (Flaks Kalsine) diatomit olarak pazarlanır. Her üç tip kendi aralarında, sanayinin gereksinimleri doğrultusunda tane boyutları, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değişik üretici firmalara ait çeşitli gruplara ayrılırlar [47].

Diatomit ürünleri; sanayide kullanım alanlarının önem sırasına şu şekilde sıralanabilir:

- I) Filtre ve süzme yardımcı malzemesi
- II) Dolgu malzemesi
- III) İzolasyon (ısı, ses, elektrik) malzemesi
- IV) Aşındırıcı
- V) Katalizör taşıyıcı
- VI) Hafif yapı malzemesi
- VII) Refrakter malzemesi

Diğer kullanım alanları; çimento sanayiinde su fazlasının giderilmesi ve homojeniteyi sağlamak için kullanılan diatomite betona %3 oranında katıldığında betonun basınç direncini %20, çekme direncini %10 oranında arttırmaktadır.

Deterjan, temizleyici, zararlı bitki ve mantar öldürücü ve seramik sır yapımında da kullanılan bir hammaddedir.

1.3.3 Silika

Bilinen elementler içinde oksijenden sonra en yaygın olarak bulunan silisyum (Si) pek çok oksit mineral yapısında görülmektedir. Silisyum temelde oksijen ile bileşik oluşturarak, silika (SiO_2) ve çeşitli silikatları (SiO_2 bileşikleri) oluşturup doğada geniş bir dağılım göstermektedir. Silika; kristal ve kristal olmayan çok çeşitli yapılarıyla doğada geniş bir dağılım göstermektedir.

Yerkabuğunda bilinen minerallerin %25'i ve yaygın minerallerin de %40'ı silikat mineralleri grubuna girer. Bu mineraller kilden kuvarsa kadar geniş bir yelpaze içinde sınıflandırılmaktadır. Silikat grubu mineralleri, Si^{4+} katyonu ile etrafında yer alan dört O^{2-} anyonunun oluşturduğu, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ temel formülü ile ifade edilen yapı taşlarının birbiriyle birleşmesine göre oluşurlar. [48].

1.3.3.1 Silikanın Bileşimi ve Özellikleri

Atmosfer basıncı ve oda sıcaklığında kararlı olan silika polimorfu hali daha yüksek sıcaklıklarda kuvars haline gelir. Kuvars mekanik etkenlerle aşınmamasından ve su içinde çözünmemesinden ötürü dünya üzerinde en çok bulunan moleküldür. Kuvars (SiO_2) bileşiminin de, sertliği 7, özgül ağırlığı 2.85 g/cm^3 , erime sıcaklığı 1785°C olan ve yerkabuğunda en yaygın bulunan minerallerdendir. Ayrıca kuvvetli yapısı içerisinde son derece az iyonik değişiklikler vardır. Kuvars saydam veya mat, renksiz veya beyaz, kırmızı, pembe, mavi, mor gibi farklı renklerde bulunabilmektedir [49].

1.3.3.2 Silikanın Kullanım Alanları

Silika; Dünyanın her yerinde bulunabilmesi ve kendisine özgü özellikleriyle, endüstri de son derece geniş bir kullanım alanı bulur. Silikanın son derece düşük iç sürtünmesine bağlı olarak kaliteli bir özelliği vardır, bunun yanında diğer silikat

malzemelere göre çok yüksek termal genleşme katsayısına sahiptir ve kimyasal olarak son derece inerttir.

Silikanın endüstride en çok kullanıldığı yerler:

- 1) Cam-ve seramik hammaddesi
- 2) Elektronik ve optik endüstrisi (sentetik tek kristal kuvars) olarak sıralanabilir [49].

Silikatlar; tetrahedral silikatlar (Olivin), çift tetrahedral silikatlar (Akermanit), zincir yapılı silikatlar (Diopsit, Tremolit), tabakalı silikatlar (Talk), halka silikatlar (Tremolit) ve kafes yapılı silikatlar(Kuvars) olarak yapılarına göre sınıflandırılırlar. Bu karışık farklılık silikat tetrahedrallerinin farklı bileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca silikatların sınıflandırılması oksijen paylaşımına göre yapılmıştır [48].

1.4 Adsorpsiyon

1.4.1 Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon olayı adsorbent üzerinde aktif merkez olarak adlandırılan yerlerde olur. Aktif merkezler, adsorbentin yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetlerinin tamamen doyurulmaması sonucu oluşurlar. Bunun yanında, adsorbent üzerine adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde ile yer değiştirilebilir. Çözünmüş bir bileşiğin adsorbent tarafından adsorpsiyonunun iki adımda gerçekleştiği belirtilmektedir [51];

- A) **Film Difüzyonu:** Adsorplanacak olan çözünen moleküller adsorbentin parçacıklarının içine girerek yüzey filmi oluştururlar.
- B) **Gözenek Difüzyonu:** Adsorbentin gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine doğru çözünen moleküllerin göçünü ifade eder.

1.4.2 Adsorpsiyon Çeşitleri

1.4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Moleküller arası zayıf çekim kuvvetlerinden dolayı meydana gelen adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyon da, adsorbe olan madde katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır ve sadece yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Bununla birlikte adsorbat, adsorbent yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Adsorbat iyonları, adsorbent yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorbentlerin yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Yani, adsorplanan maddenin adsorbent yüzeyinden ayrılması, desorpsiyonu söz konusudur.

Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyona, asal gazların ve metanın adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir. Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir [52].

1.4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan maddenin, adsorbent yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile fonksiyonel gruplara tutunması sonucu oluşur. Kimyasal bağın dayanıklılığı her adsorbat için farklıdır. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Genellikle adsorbat, adsorbent yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturduğundan dolayı adsorbent molekülleri yüzey üzerinde hareket edemez. Kimyasal adsorpsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörlerle etkileşim sonucu meydana gelir.

Kimyasal adsorpsiyon çoğunlukla tek bir tabakalıdır. Fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir [52].

1.4.2.3 Elektriksel Çift Tabaka ve İyon Değişim Adsorpsiyonu

Adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. Bir başka ifade ile, adsorbent üzerine çözeltilerin adsorplanmısından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Negatif yüklü adsorban parçacıkları ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Aynı konsantrasyondaki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbent yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir [52].

1.4.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Suda çözünebilirlik adsorpsiyonu etkileyen önemli bir faktördür. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda çözünemeyen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofobik ve hidrofilik olan iki gurubu içeren bir molekülün hidrofilik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir [7]. Adsorbentin gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az

adsorbe olur. Bunun nedeni aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir [7].

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; adsorbentin yüzey alan büyüklüğü, yapısı ve tanecik boyutu, süspansiyonun karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri ve sıcaklık olarak söylenebilir.

1.4.3.1 Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan yüzey alanı büyüklüğünün adsorpsiyonu olumlu yönde arttırdığını söyleyebiliriz. Burada adsorbentin (oksit minerallerin) yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temas yüzeyinin daha fazla olması demektir [52]. Adsorbentin yüzeyine moleküller adsorplandıkça yeni moleküllerin adsorpsiyonu için daha az yer kalır ve sonuçta adsorbent etkin adsorpsiyon özelliğini kaybeder. Adsorbente etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine ‘geri kazanım’ denir. Geri kazanım ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda adsorbent kullanılmasıyla giderilebilir. Ayrıca, geri kazanılan killerde gözenek boyutundaki değişiklik, gözeneklerde birikim gibi nedenlerle bir sonraki kullanımda bir önceki kullanıma kıyasla kapasite düşüklüğü oluşturabilir. Literatür de adsorbent olarak; perlit, bentonit, silika jeller, uçucu kül, linyit, diatomit, turba, pirinç kabuğu, hindistan gül ağacı kerestesi, sünger tozu taşı, piropilit, yumurta kabukları, sepiyolit, zeolit ve montmoriyonit gibi birçok maddenin kullanımı araştırılmıştır. Bunların ucuz ve kolay elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımlarını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır ve bu konudaki çalışmalar giderek artmaktadır [52].

1.4.3.2 Adsorbentin Partikül Büyüklüğü

Bir oksit mineralinin (adsorbent) partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını ve miktarını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı ve miktarı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır. Burada adsorbentin gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat

moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir. Atıksu arıtımında kullanılan toz haldeki oksit minerallerin adsorpsiyon hızı, granül oksit minerallerin adsorpsiyon hızından daha büyüktür [52].

1.4.3.3 Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorpsiyon olayında en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelmektedir.

1.4.3.4 Adsorbat Molekülünün Büyüklüğü

Eğer adsorpsiyon miktarı tanecik içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olmaktadır. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir.

1.4.3.5 Çözeltinin pH Değeri

Çözeltinin pH'ı adsorpsiyon için önemli bir parametredir. Reaktif boyar maddelerle yapılmış birçok çalışmada çözeltinin pH'nın artmasıyla adsorpsiyon denge kapasitesinin azaldığı görülmüştür [53]. Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik ya da bazik özelliğine bağlı olarak çeşitli fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa,

bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken, anyonik maddelerin negatif yüklü mineral yüzeylerine adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde daha fazla olmaktadır, katyonik maddelerin adsorpsiyonu ise yüksek pH değerlerinde daha fazla gerçekleşmektedir [54].

1.4.3.6 Ortam Sıcaklığı

Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbent partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir [55]. Gazların katı yüzeyine adsorpsiyonu genelde ekzotermiktir ve adsorpsiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon miktarı genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan şekilde, adsorpsiyon miktarları sıcaklığın artması ile artacaktır.

1.4.3.7 Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı, ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında partikül etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karıştırma sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Genelde gözenek difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı en önemli etmendir [7].

1.5 Boyar Maddelerin Gideriminde Kullanılan Bazı Optimizasyon Teknikleri

1.5.1 Optimizasyon Nedir?

Optimizasyon; mevcut koşullar altında en iyi koşulu arama sürecine denilmektedir. Daha teknik bir ifadeyle, belli şartlar altında bir fonksiyonun en yüksek ya da en düşük değerini bulmayla ilgilenen bir matematiksel disiplindir. Optimizasyon modelleri ise bir sistem çıktısını en iyi şekilde sunmak için, sistemin ilişkilerinin matematiksel ifadelerle tanımlanmış biçimidir. Optimizasyonun ilk ortaya çıkışı, 1940'larda George Dantzig'in askeri uygulamalar için (eğitim programları ve zaman çizelgesi) matematiksel teknikleri kullanmasıyla olmuştur. O tarihten bu yana doğrusal programlama teknikleri ve uzantıları, üretim araçlarını programlamadan hava yolları yönetimine geniş bir alanda uygulanmıştır.

Bugün, optimizasyon araştırması, yapay zeka ve bilgisayar bilimleri gibi birçok alanda karar vermenin nesnel aracıdır. Farklı uygulama alanları oluşacak problemlerin farklı çözüm yöntemlerini gerektirir. Son zamanlardaki eğilim ise bir problem için, tek bir yöntemin etkin olmadığı durumlarda, optimizasyon tekniklerinin bileşimini kullanmaktır. Bu teknikler bugün büyük ölçekli problemleri bile düşük maliyette ve yüksek kalite de çözebilmektedir [56,57].

1.5.2 Deneysel Tasarım Yöntemleri

Optimizasyon işlemleri için mevcut koşullarımızda en sık kullanılan tasarımlar; Tam Faktöriyel Deneysel Tasarımı, Kesirli Faktöriyel Deneysel Tasarımı, Plackett Burman Deneysel Tasarımı ve Taguchi Deneysel Tasarımı olabilir. Bu çalışmada Taguchi Deneysel Tasarımı tercih edildi ve Plackett Burman modeli ile deneysel faktörler belirlendi [58].

1.5.2.1 Tam Faktöriyel Deneysel Tasarımı

Tam faktöriyel deneysel tasarımları; seviye sayısı birden çok olan, birden fazla sayıdaki parametrenin (faktörün) deney materyali üzerindeki etkilerinin ele alındığı deney tasarımı yöntemleridir. Tam faktöriyel deney tasarımların en önemli avantajı, tüm faktörlerin performans karakteristiği üzerindeki etkisi ve faktörlerin birbirleriyle olan etkileşimleri en kolay ölçülebilen deney tasarımı yöntemi olmasıdır. Tam faktöriyel deney tasarımları deneyde mümkün olan bütün kombinasyonları denediği için diğer tasarım türlerine göre zaman ve maliyet kaybına neden olan bir yöntemdir. Fazla sayıdaki deneylerin her birinin uygulanması oldukça masraflı, zaman alıcı ve düşük etkinlikli olabilmektedir [30].

1.5.2.2 Kısmi Faktöriyel Deneysel Tasarımı

Kısmi (Fraksiyonlu) faktöriyel deneysel tasarım, tam faktöriyel deneysel tasarımının belirli bir orandaki kısmını kullanır ve ana parametre etkilerini ve bazı parametreler arası etkileşimleri bu orana göre dizayna dahil eder. Buna göre, kısmi faktöriyel deneysel tasarımı için, tam faktöriyel deneysel tasarım sistematik olarak düzenlenmiş bir alt kümesi olduğunu söyleyebiliriz.

Kısmi faktöriyel deneysel tasarım, tam faktöriyel deneysel tasarımdaki zaman ve maliyet kaybını azaltmaya yönelik olan bir deney tasarımı yöntemidir. Bu tür tasarımlarda ortogonal dizinler kullanılır. Her bir deneyde birden fazla sayıda faktörün seviyesi değiştirilerek az sayıda deney ile bütün faktörlerin seviyelerinin denenmesi mümkün olmaktadır. Kısmi faktöriyel deneysel tasarımda ki deneylerde amaç deney sayısını azaltmaktır. Ancak bunu yaparken incelenen faktörlerde değil faktörler arasındaki etkileşimlerin sayısında bir azaltma yapma daha uygun olacaktır.

Kısmi faktöriyel deneysel tasarımda deney sayılarının azaltılmasının diğer önemli bir yolu da faktörlere ait seviyelerin mümkün olduğunca ‘yüksek değer’ ve ‘düşük değer’ olarak 2 adet olarak seçilmesidir. Bu şekilde deneylerin tüm kombinasyonlarının yapılması yerine sadece sonucu etkileyeceği düşünülen faktörlerin iki değerinin performans karakteristiği üzerine olan etkisi araştırılabilir. Kısmi faktöriyel deney tasarımlarının en büyük dezavantajı tüm deneylerin

yapılmamasından dolayı bazı etkileşimlerin etkilerinin tam olarak anlaşılabilmesidir [30].

1.5.2.3 Plackett Burman Deneysel Tasarımı

Plackett-Burman deneysel tasarımı, her değişkenin ana etkenlerini (faktörleri) az sayıda tekrar ile inceleme imkanı sağlar. Birden fazla faktörden, etkili olanı belirleme ve önceliği hakkında bilgi edinmeye yardımcı olur. Bu yöntemin bir dezavantajı, bir değişkenin etkisi diğer bir değişkenin değeriyle değişiyorsa, tahmin edilen etkilerin taraflı olabilmesidir. Yani öncelikli olması düşünülen faktörler için yoruma dayalı bilgilerde literatür de var olan kabullenmelere yer verilebilir [58].

1.5.2.4 Taguchi Deneysel Tasarımı

Bu çalışmada incelenen Taguchi Deneysel Tasarım yöntemi de kısmi faktöriyel deney tasarımının bir türüdür.

Taguchi deneysel tasarım, Genichi Taguchi tarafından 1950'lerde bir proses optimizasyon tekniği olarak geliştirilmiştir [59]. Maliyetleri en düşük seviyede tutmak için, en az deney yapma prensibine dayanan yöntemlerden birisidir [60]. Taguchi'nin yaklaşımı, performans ve maliyet için en uygun tasarıma yakın faktörlerin belirlenmesinde sistematik ve etkin bir metot sağlamaya dayanır [61]. Taguchi tarafından geliştirilen bu deneysel tasarım, deneylerin tasarlanmasında ve analizinde kullanılan komplike ve tam anlamıyla eksiksiz bir uygulamadır. Deneyleme işlemlerinin optimizasyonu, bu veya bunun gibi metodlar "kalite mühendisliği" kavramı ile ifade edilir. Taguchi'nin fikirleri deneylerin tasarlanmasında matematiksel görünümü üzerine değil, felsefesi üzerine odaklanır. Onun metodlarında, klasik metodların kısımları, maliyet bedelleri ile birlikte ilave edilir. Taguchi deneysel tasarım ve klasik yöntemler arasındaki en büyük fark, Taguchi deneylerindeki dizilişler, etki parametrelerinin tekrar oluşturulması için kullanılır. Diğer bir fark ise çeşitli "sinyal/gürültü" (S/N) oranlarının bir Taguchi çalışmasında, hedef performans etrafındaki değişkenliği ölçmek için kullanılmasıdır.

Bu metotta L_9 , L_{16} ve L_{27} dizilimi; faktörlerin (parametrelerin) belirlenen seviyelerde (değerlerde) 9'lu, 16'lı ve 27'li anlamına gelen kombinasyonları kullanılır. Taguchi deneysel tasarımının asıl amacı; hedef değer etrafındaki değişkenliği azaltmaktır. Bunu sağlamak için, bu değişkenliğe sebep olan kontrol edilebilir faktörler tanımlanmalı ve kontrol edilemeyen faktörlerin etkisinin en az olacağı ürün ve proses geliştirme süreci tasarlanmalıdır. Taguchi deneysel tasarımının faktör seçimi için çeşitli karakteristik işlemler belli adımlarla takip edilmektedir. İlk olarak performans karakteristikleri tespit ediliyor ve işlem parametreleri tahmin edilerek seçilirdi. İkinci olarak, kaç adet faktör derecesi olduğunu ve işlem faktörleri için ne tür karşılıklı etkilerin olasılık dahilinde olduğu belirlenirdi. Daha sonra uygun diziliş seçiliyor ve faktörlerin işlemleri uygun dizilişle tanımlanırdı. Bundan sonra deneyler, ortogonal diziliş düzenlemesine yerleştirilmeye hazır hale gelirdi. Sonrasında performans istatistikleri ölçülürdü. Ölçümlerden sonra deneysel sonuçlar, performans istatistikleri ve tutarsızlık analizi yardımıyla analiz ediliyordu. Akabinde işlem faktörlerinin en uygun seviyelerinin seçimi vardı. Son olarak en uygun işlem faktörleri direkt olarak deney açıklamasında doğrulanırdı. Bu yöntemin diğer istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden farkı; bir deneyi etkileyen faktörleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelemesi ve çok sayıda faktörü ikiden fazla seviyede incelemeye imkan sağlamasıdır.

Deneysel çalışma sonunda belirlenecek optimum çalışma şartları, farklı çalışma ortamları veya farklı zamanlarda her zaman aynı veya birbirine çok yakın performans değerini verebilmelidir. Bunun için kullanılacak optimizasyon kriteri, performans değeri etrafındaki değişkenliğin minimum düzeyde tutulmasını kontrol edebilmelidir. Taguchi'ye göre, böyle bir optimizasyon kriteri performans istatistiğidir. En yaygın olarak, kalite güvence sistemleri kapsamında toplanan verilerin, istatistiksel analizinde kullanılmaktadır [62]. Taguchi'nin deneysel tasarım yöntemi, farklı faktörlerin, farklı seviyeleri arasından optimum kombinasyonu saptamak adına oldukça uygun bir yöntemdir. Optimum şart her bir faktörün ana etkileri çalışılarak belirlenir ve bu ana etkiler faktörlerin etkilerinin genel eğilimlerini gösterir. İstenen sonucu yüksek değer mi, yoksa düşük değer mi ortaya çıkardığı bilindiğinde, en iyi sonuçları ürettiği beklenen faktörlerin seviyeleri tahmin edilebilir. Taguchi, tüm analizi gerçekleştirmek için iki farklı yol teklif etmiştir. Birincisi bir tek çalışmanın sonucunu veya tekrarlanan çalışmaların ortalamalarını ana etki ve yukarıda ifade edilen ANOVA analizleri ile değerlendiren standart yaklaşımdır. Çok

parametrelili çalışmalar için kuvvetle önerilen ikinci yaklaşım ise, analizdeki aynı adımlar için S/N oranı (sinyal/gürültü) kullanır. S/N analizi, sonuçlardaki değişimlerden işlem şartları için en sağlıklı grubu belirler [63,64]. Elde edilen herhangi bir deneyin performans ölçümü niteliğine bakılmaksızın tek bir kriterle ya da birden çok kriterin bir kombinasyonu ile ölçüldüğünden, yapılan ölçüm aşağıdaki üç karakteristiğin birine ait olacaktır [69].

1. Daha büyük daha iyi
2. Daha küçük daha iyi
3. Nominal değer daha iyi

Faktörlerin optimum seviyelerinin tespit edilmesinde, yukarıda bahsedilen üç karakteristiğe ait performans istatistiği formüllerinden deneysel çalışmalarımız için kullanılan S/N oranı aşağıdaki gibidir [69].

$$S/N = -10 \text{Log} \left[\frac{1}{n} \sum (q_e)^2 \right]$$

Deneysel çalışmaların tam olarak Taguchi deneysel tasarıma göre gerçekleştirilmesi için aşağıdaki basamakların uygulanması gerekmektedir

1. Problemin tanımlanması.
2. Faktörlerin (parametrelerin) seçimi ve aralarındaki etkileşimlerin değerlendirilmesi.
3. Deney faktörlerine ait seviyelerin (değerlerin) belirlenmesi
4. Faktörler arasında etkileşimin olup olmadığının kontrol edilmesi
5. Deneye uygun dizinin seçilmesi
6. Tüm faktörlerin ve seviyelerinin sütuna atanması
7. Deneylerin belirli tekrarda yapılması ve sonuçların kaydedilmesi
8. Analizin yapılması ve etkin faktör/seviyelerinin belirlenmesi
9. İstenilen sonuca göre en iyi faktör/seviye kombinasyonunun belirlenmesi

Bu adımların izlenmesi sonucunda uygulanan işlem veya deneyler için optimum performansın elde edileceği deney parametreleri belirlenerek, deneyde ele alınan faktörlerin seviyelerinin kalitesi üzerine etkisi tahmin edilebilecek ve optimum deneyseviyeleri ile elde edilebilecek performansın en iyi olduğu değerler ön görülebilecektir [54,63,65].

1.6 Literatür Özeti

Nas bu çalışmasında tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimini araştırarak adsorplama kapasitesi üzerinde en önemli etkinin pH'daki değişmelerde olduğunu belirtti. Ayrıca adsorplama kapasitesi pH azaldıkça arttığını saptadı [7]. Başer ve İnanıcı genel olarak boyar maddelerin kimyasını araştırdılar [16]. Rys ve Zollinger boyaların kimyası ve uygulamalarının esaslarını incelediler [19]. Boyar maddelerin adsorpsiyonu ile renk giderimi için yapılan pek çok çalışma yapılmıştır ve bu çalışmaların çoğunda, zaman, pH, sıcaklık, derişim ve iyon şiddeti gibi adsorpsiyon parametreleri incelendi. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği ve izoterm analizleri yapılmıştır. İkinci bir tekstil boyası olan Poly R-478'in streptomisetler ile renk giderimini analiz ederek enzimlerle olan ilişkilerini inceledi [66]. Gülnaz ve arkadaşları reaktif boyar maddelerin adsorpsiyonu için kuru aktif çamurun yeniden kullanılması deneylerinde konsantrasyon etkisini, sıcaklık ve pH'ın etkilerini araştırdı [67]. Alkan ve arkadaşları sepiyolit ile sulu çözeltilerden acid yellow49'un giderimi deneyleri yaptılar ve atık sulardan tekstil boyar maddelerin gideriminde sepiyolit'in bir adsorban olarak seçileceğini belirlediler [24]. Boyar madde, uygulandığı malzemeye kalıcı bir şekilde rengini veren, yoğun renkli ve kompleks yapılı organik bileşiklere denir. Bazı boyar maddeler biyolojik rutubete karşı dayanıklıdır ve metal-kompleks boyar maddeleri ise toksiktirler. Bu nedenlerden dolayı, renkli atık maddeleri içeren suların arıtılması gerekmektedir. Aktif karbon yaygın olarak kullanılan bir adsorbandır ve organik bileşiklerin adsorpsiyonu için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak oldukça pahalı olup, rejenasyonu ekstra maliyet gerektirmektedir. Bu nedenle aktif karbona alternatif olabilecek daha ucuz adsorbanlar üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [24]. Doğan ve arkadaşları perlit yüzeyinde metilen mavisinin giderim mekanizmasını ve kinetiğini incelediler ve prosesin çok hızlı bir şekilde ve fiziksel olarak

gerçekleştirdiğini ve deneysel verilerin ikinci derece kinetik modele uyduğunu buldular [68]. Mehmet Doğan, M. Hamdi Karaoğlu ve Mahir Alkan bu çalışma da; düşük maliyetli malzeme olan ve toprak içinde ayrılmış en bol fillosilikat minerali olan kaolinit kullanarak, maxilon yellow 4GL (MY-4GL) ve maxilon red GRL (MR GRL) sulu çözeltilerden kaolinit üzerindeki boyaların adsorpsiyon kinetik hızı, başlangıç boya konsantrasyonu, iyon miktarı, pH, karıştırma süresi, sıcaklık, temas süresi gibi parametrelerin etkisi araştırdılar [71]. V. Gomez ve arkadaşları bu deneysel çalışma da aktif karbon üzerine boya adsorpsiyonunun da deneysel dizayn yöntemi kullanılmıştır. Üç farklı boyanın (Acid Red97, Acid Orange61 ve Acid Brown425) aktif karbonla adsorpsiyonunun da performansın en iyi olduğu parametreyi görmek için deneysel dizayn yöntemini seçmişlerdir [75]. L.S. Lima, M.D.M Araujo, S.P. Quinaia, D.W. Migliorine ve J.R. Garcia bu çalışmada çeşitli kökenlerden olan aktif karbona Cr, Cd, ve Cu'nun adsorpsiyon deneylerinde fraksiyonlu faktöriyel dizayn yöntemini kullanmıştır [77]. Aşağıda da bazı optimizasyon yöntemlerine ait çalışmalar özetlenmiştir.

Kullanılan Yöntem	DeneySEL	Parametreler	Optimum şartlar	Kaynak
Taguchi Dizaynı	Yer temizleme nanofiltrasyon (CIP) atıksuyunu nanofiltrasyon (NF) ile incelenmesi	pH	7	[69]
		Sıcaklık	25 ⁰ C	
		Membran üzerine kirlenme basıncı	30bar	
Taguchi Dizaynı	Karbon fiber ve silis dumanı içeren betonların mekanik özelliklerinin incelenmesi	Basınç ve sıcaklık etkileşimi	%5 karbon fiber ve %10 silika dumanı olan betonlarda 20 ⁰ C uygun sıcaklıktır.	[70]
		Eğilme dayanımı üzerine sıcaklık etkisi		
Taguchi Dizaynı	Modifiye mezo gözenekli karbondan Kurşun(Pb) ve Cıva (Hg) ayrılması	Sıcaklık	35 ⁰ C	[72]
		pH	6	
		Karıştırma süresi	120dk	
		Başlangıç kons.	0.7g.L ⁻¹	
Taguchi Dizaynı	Zeolit yüzeyine aminopropilmetildiet oksili (APMDES) bağlanması	Sıcaklık	85 ⁰ C	[79]
		Reksiyon süresi	24saat	
		APMDES miktarı	8ml. g ⁻¹	
		İzopropil miktarı	50ml.g ⁻¹	
Taguchi Dizaynı	Süper kritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) ve basınçlı sıvı ekstraksiyonu (PLE) Aktif magnolia özü üzerine etkisi	Basınç Tane boyutu Ekstraksiyon süresi Sıcaklık	Parametrelerin etkili olduğu ispatlanmıştır	[78]
Taguchi Dizaynı	Karbon nanotüplerle adsorbent temizlenmesi	Tuz miktarı	30mgL ⁻¹	[76]
		Sıcaklık	45 ⁰ C	
		pH	7	
Tam Faktöriyel Dizayn	Sepiyolit yüzeyine Brillant Yellow adsorpsiyonu	Sıcaklık	25-55 ⁰ C	[74]
		pH	2-9	
		iyon şiddeti	0.1 M NaCl	
Kesirli Faktöriyel Dizayn	Organofonksiyonel silikadan Bakır(Cu) adsorpsiyonu	Silika miktarı olarak 100mg yada 200mg	100mg	[73]
		Çözelti olarak su veya etanol	Etanol	
		Klorit yada asetat	Klorit	
Tam Faktöriyel Dizayn	Kalsiyum Klorür içeren atıksulardan kalsiyum giderilmesi	Cl ₂ gazı	+1	[30]
		SO ₂ gazı	+1	
		Reaksiyon süresi	+1	
		Karıştırma hızı	-1	
Tam Faktöriyel Dizayn	Bor katı atıklarından boraksın katı-sıvı özütleme ile geri kazanımı	Sıvı içerisindeki katı oranı (1/120-10/120)	1/120	[80]
		Reaksiyon süresi (5-60dk)	60dk	
		Reaksiyon sıcaklığı (25-75 ⁰ C)	75 ⁰ C	

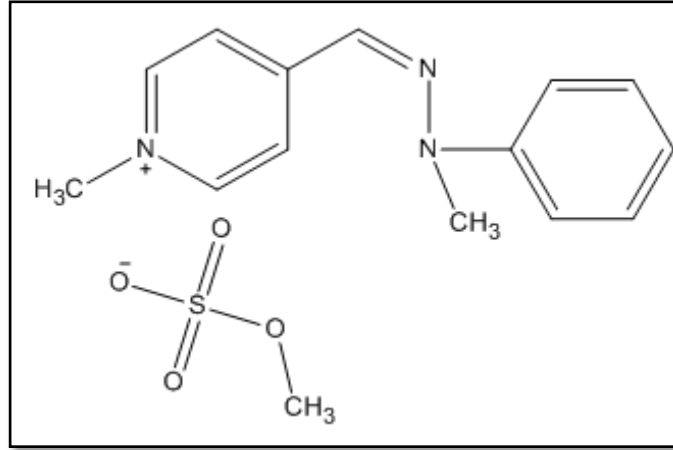
1.7 Çalışmanın Amacı

Boyar maddelerin zehirli özelliklere sahip olduğu, bazı boyar maddelerin çalışma ortamında önceden belirlenen miktarlarda tutulması gerektiği, az miktarda fakat uzun süreli olarak bulduklarında kronik etkilerinin göz önünde tutulması zorunluluğu boya ile çalışan kişiler üzerinde araştırılmıştır. Boyar maddeler ayrıca yapılarındaki bileşenlere göre de tehlike oluşturmaktadırlar. Örneğin, kurşun içeren boyar maddelerle uzun süreli temas halinde kalmak kurşun zehirlenmelerine neden olmaktadır. Boyar maddelerin genellikle zehirlilik özelliği, aktarıldığı alıcı su ortamlarındaki canlılar için de tehlike yaratmaktadır. Boyar maddelerin pek çoğu, su canlıları üzerinde özellikle balıklar için öldürücü etkiye sahip değildir. Bununla birlikte alıcı su kaynağının yeterince yüksek seyrelme faktörüne sahip olmaması durumunda gerek zehirlilik özelliği gerek güneş ışınlarını absorplaması gerekse fotosentezin yavaşlamasına bağlı olarak çözünmüş oksijen miktarını azaltarak hem yaşamı tehdit etmekte hem de ekolojik dengeyi bozmaktadır. Bu çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerden biri olan MY-4GL'nin sulu çözeltilerden; perlit, silika, diatomit gibi oksit minerallerin yüzeyine adsorpsiyonu ve deneysel tasarım yoluyla optimum şartlarda renk giderimi araştırıldı. Ağırlıklı olarak tekstil endüstrisi atık sularında karşımıza çıkan renk parametresi farklı yöntemlerle giderilsede son dönemde daha ekonomik ve pratik çözüm yolları araştırılmaktadır. Bu bakımdan deneysel çalışmalarda, ülkemizde rezervi olan perlit, silika ve diatomit kullanıldı. Adsorbat olarak ise reaktif boya sınıfından piyasa adı "Maxilon Yellow 4GL" olan ve kimyasal yapısı bilinen bir boyar madde seçilmiştir. Optimum deneysel şartların belirlenmesi, çalışmanın esas amacını oluşturmaktadır. Bu amaçla Taguchi deneysel tasarım kullanıldı. L₂₇ dizisi seçildi. Oluşturulan Taguchi deney kombinasyonu kapsamında tespit edilen faktörler ve seviyelerine bağlı olarak, her bir oksit mineralinin MY-4GL boyar maddesi ile adsorpsiyonu için 27 deneysel çalışma gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçları Taguchi deneysel tasarım yaklaşımıyla değerlendirilerek adsorpsiyon deneylerinde performansın en iyi olduğu durumların belirlenmesi sağlandı.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyaller

Çalışmalar da adsorbent madde olarak kullandığımız oksit mineralleri analitik saflıktadır ve ticari olarak satışı yapılan firmalardan alınmıştır. Deneylelerden önce öğütülerek, tane boyutu 0-50 µm aralığında olacak şekilde elenmiştir. Saflaştırma işlemi literatüre göre yapılmıştır [7]. Adsorbat olarak kullandığımız boyar madde ise kimyasal yapısı bilinen ve tekstil endüstrisinde kullanılan Maxilon Yellow 4GL'dir. Boyar maddenin molekül yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir. Optimizasyon işlemlerinin verileri Minitab16'nın Taguchi analiz kısmında çözümlendi. Tüm kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich firmalarından satın alınmıştır. Çalışma da ELGA saf su cihazından elde edilen ultra saf su kullanılmıştır.



Şekil 2.1: Maxilon Yellow 4 GL'nin molekül yapısı

Yapılan çalışmaların tamamında; Ohaus elektronik terazi, IKA RCT CL model manyetik karıştırıcı, HANNA HI 221 model mikro işlemcili pH metre, PGI T80 model UV-VIS spektrofotometre, PerkinElmer spektrum 65 model FT-IR spektrometre, Perkin Elmer Diamond TG/DTA, X-ışınları kırınım çekimleri için PAN analytic X'Pert PRP marka X-ışınları difraktometresi, Neo Scope JCM-5000 masa üstü SEM, otomatik pipet, sıcaklık kontrolü yapabilen çalkalayıcı su banyosu ve santrifüj cihazları kullanılmıştır.

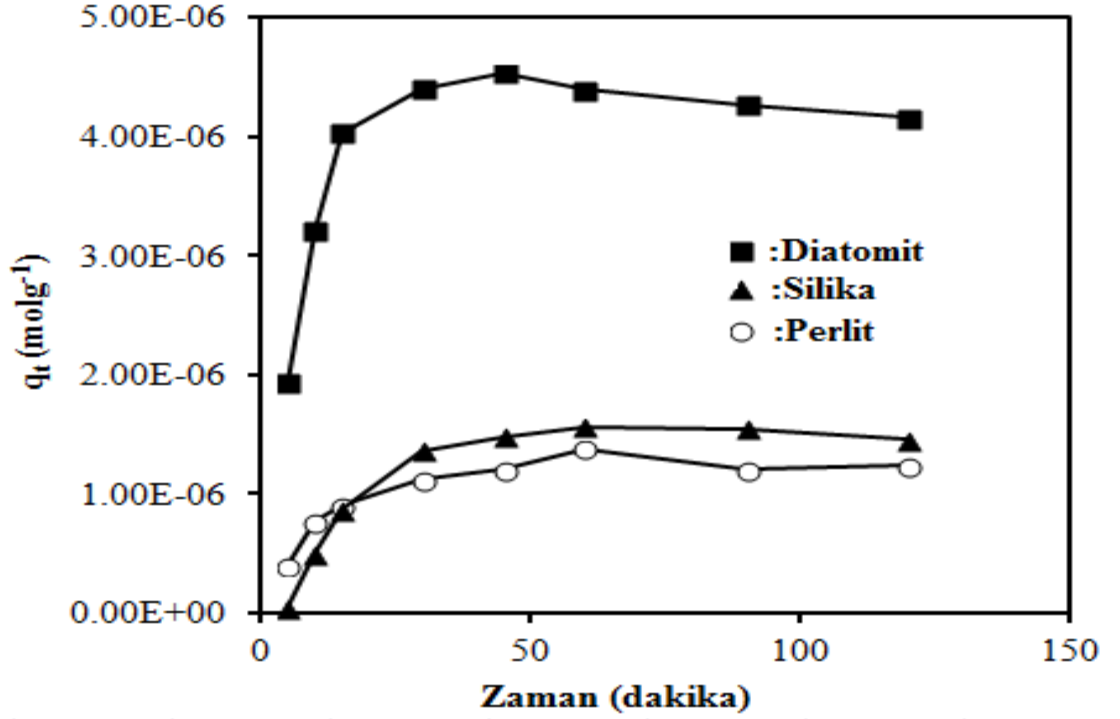
2.2 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri; boyar madde miktarı, adsorbent dozu, pH ve sıcaklık olmak üzere belirlediğimiz dört faktörün, en küçük (-1), orta (0) ve en büyük (+1) olmak üzere belirlediğimiz üç seviyesindeki değerleri aldığı deneysel tasarım kombinasyonu doğrultusunda hazırlandı. Üç farklı oksit minerali (perlit, diatomit, ve silika) için ayrı ayrı 27 farklı adsorpsiyon deneyi yapıldı. Boyar madde çözeltisi ile oksit mineralleri 60 dk boyunca 150 rpm hızdaki ısıtıcılı çalkalamalı su banyosunda çalkalandı. Deneylerde kullanılan boyar madde çözeltileri MY-4GL'nin $10^{-3} \text{ molxL}^{-1}$ 'lık stok çözeltileri kullanılarak hazırlandı. Perlit örnekleri için MY-4GL çözeltilerinin derişimi 1×10^{-5} - $1 \times 10^{-4} \text{ molxL}^{-1}$, silika için 2×10^{-5} - $1 \times 10^{-4} \text{ molxL}^{-1}$, diatomit için 1×10^{-4} - $3 \times 10^{-4} \text{ molxL}^{-1}$ aralığın da seçildi. Çözeltinin pH'sı 3-9 olarak seçildi ve kombine elektrot ile donatılmış bir HANNA HI 221 model mikro işlemcili pH-metre, kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarladık. pH-metre her ölçümden önce NBS tamponu ile kalibre edildi. Sıcaklığın etkisine ait deneyleri 25-55⁰C aralığın da, ısıtıcılı çalkalayıcı su banyosu yardımıyla ayarlayarak gerçekleştirdik. Adsorbent miktarı ise 0,1-1g aralığında olacak şekilde deneylerde kullanıldı. Adsorpsiyon periyodu sonucundaki süspansiyon 3000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Daha sonra geri kalan MY-4GL çözeltileri belirli oranlar da seyreltilerek derişimleri PGI T80 model UV-VIS spektrofotometre ile tayin edildi. Ölçümler MY-4GL'nin maksimum adsorbanslarına karşılık gelen 410nm dalga boyunda gerçekleştirildi. Adsorplanmış MY-4GL miktarları, adsorpsiyondan önceki ve sonraki çözeltilerin derişimlerinden, 1gram adsorbent üzerine adsorplanan adsorbanın mol sayısı olarak ($q_e = \text{molxg}^{-1}$) hesaplandı.

3. BULGULAR

3.1 Zamanın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

MY-4GL boyar maddesinin oksit mineralleri yüzeyine adsorpsiyonuna ilişkin zaman etkisine ait grafikler aşağıda verilmiştir. Buna göre adsorpsiyonun dengeye gelme süresi 60 dk olarak belirlendi.



Şekil 3.1: Oksit mineralleri için q_t - t grafiği

3.2 Deneysel Faktörler (Parametreler) ve Seviyeleri

Oksit mineralleri yüzeyine boyar madde adsorpsiyonuna ilişkin bu çalışma da adsorpsiyona etki edeceği düşünülen boyar madde derişimi, adsorbent miktarı, pH ve sıcaklık faktörleri incelendi. Taguchi deneysel tasarım için belirlenen bu dört faktör ve etkili olan üç farklı seviye Tablo 3.1’de gösterildi ve deneyler bu tabloya göre dizayn edildi.

Belirlenen 4 faktörün (boyar madde derişimi, adsorbent miktarı, sıcaklık, pH) 3 farklı değerinde (seviyesinde) (en küçük (-1), orta (0), en büyük (1)) birbirleri ile olan etkileşimleri ile adsorbent olarak seçilen perlit, silika ve diatomitin bu faktörlerle olan etkileşiminin, adsorpsiyon verimine olan etkisini incelemek amacıyla Taguchi deneysel tasarımı oluşturuldu. Bu amaçla L_{27} dizisi olarak her bir faktörün 9 tekrarlı deneysel kombinasyonu seçildi ve Tablo 3.2’de verildi.

Tablo 3.1: MY-4GL’nin perlit, silika ve diatomit yüzeyine adsorpsiyonuna ait deneylerde seçilen faktörler ve seviyeleri

	Faktörler	Seviyeler		
		(En küçük) -1	(Orta) 0	(En büyük) +1
Perlit	A: Boyar Madde Konsantrasyonu	$1 \times 10^{-5} \text{M}$	$5,5 \times 10^{-5} \text{M}$	$1 \times 10^{-4} \text{M}$
	B: Adsorbent Miktarı	0,1g	0,55g	1g
	C: pH	3	6	9
	D: Sıcaklık	25°C	40°C	55°C
Silika	A: Boyar Madde Konsantrasyonu	$2 \times 10^{-5} \text{M}$	$6 \times 10^{-5} \text{M}$	$1 \times 10^{-4} \text{M}$
	B: Adsorbent Miktarı	0,1g	0,55g	1g
	C: pH	3	6	9
	D: Sıcaklık	25°C	40°C	55°C
Diatomit	A: Boyar Madde Konsantrasyonu	$1 \times 10^{-4} \text{M}$	$2 \times 10^{-4} \text{M}$	$3 \times 10^{-4} \text{M}$
	B: Adsorbent Miktarı	0,1g	0,55g	1g
	C: pH	3	6	9
	D: Sıcaklık	25°C	40°C	55°C

Tablo 3.2: MY-4GL'nin perlit, silika ve diatomit yüzeyine adsorpsiyonu için Taguchi deneysel tasarım kombinasyonu

Deneysel No	A (Boyar Madde Konsantrasyonu)	B (Adsorbent Miktarı)	C (pH)	D (Sıcaklık)
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	-1
3	-1	-1	-1	-1
4	-1	0	0	0
5	-1	0	0	0
6	-1	0	0	0
7	-1	+1	+1	+1
8	-1	+1	+1	+1
9	-1	+1	+1	+1
10	0	-1	0	+1
11	0	-1	0	+1
12	0	-1	0	+1
13	0	0	+1	-1
14	0	0	+1	-1
15	0	0	+1	-1
16	0	+1	-1	0
17	0	+1	-1	0
18	0	+1	-1	0
19	+1	-1	+1	0
20	+1	-1	+1	0
21	+1	-1	+1	0
22	+1	0	-1	+1
23	+1	0	-1	+1
24	+1	0	-1	+1
25	+1	+1	0	-1
26	+1	+1	0	-1
27	+1	+1	0	-1

Tablo 3.1'deki parametreler ve Tablo 3.2'deki Taguchi deneysel tasarımına ait kombinasyonu ile her bir mineral ve boyar madde ile deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Her bir deneysel çalışmanın qe (1 gram adsorbent ile sulu çözeltilerden giderilen boyar maddenin mol sayısı (mol g^{-1})) değerlerine ait sonuçlar Tablo 3.3, 3.4 ve 3.5'de gösterildi. Toplanan veriler, Minitab16 programı ile çözümlendi.

Taguchi deneysel tasarımında kaliteye ait karakteristiklerinin ölçülmesinde ve değerlendirilmesinde kullanılan ölçüt, ölçülmek istenen sinyalin (S), gürültü faktörüne (N) oranıdır (S/N). Sinyal değeri, sistemin verdiği ve ölçülmek istenen gerçek değeri, gürültü faktörü ise ölçülen değer içerisindeki istenmeyen faktörlerin

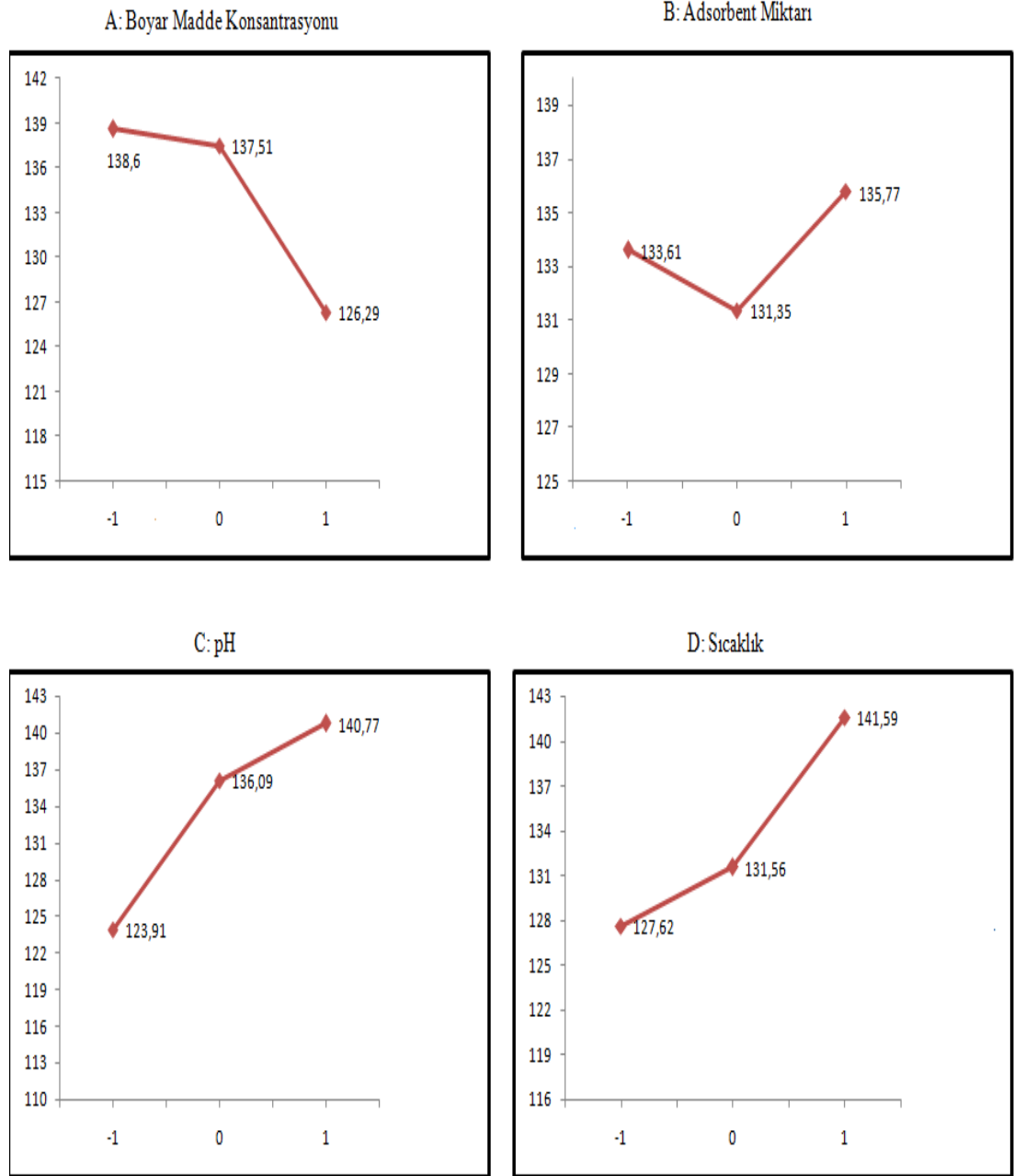
payını temsil etmektedir. Sinyal/gürültü (S/N) oranının hesaplanmasında deneyler sonucunda ulaşılmaması hedeflenen kalite değerinin özelliği de önemlidir [56].

Perlit için, Tablo 3.3’de Taguchi deneysel tasarım ile gerçekleştirilen ve adsorpsiyon deneylerine ait verilerden hesaplanan q_e ve S/N oranlarına ait sonuçlar verildi. Tablo 3.1’de gösterildiği gibi, A: boyar madde derişimini, B: adsorbent miktarını, C: pH’ı ve D: sıcaklığı sembolize etmektedir. Perlit için 9. deney numaralı kombinasyon (S/N oranı en yüksek olanı), A₋₁, B₊₁, C₊₁, D₊₁, deneysel performansın en iyi olduğu seviyeleri göstermektedir.

Tablo 3.3: MY-4GL’nin Perlit yüzeyine adsorpsiyonu için Taguchi dizaynına ilişkin L₂₇ kombinasyonu ile q_e ve S/N değerleri

Deney No	A	B	C	D	q_e	S/N
1	-1	-1	-1	-1	$8,68 \times 10^{-7}$	121,23
2	-1	-1	-1	-1	$6,16 \times 10^{-7}$	124,21
3	-1	-1	-1	-1	$7,30 \times 10^{-7}$	122,73
4	-1	0	0	0	$1,54 \times 10^{-7}$	136,25
5	-1	0	0	0	$1,58 \times 10^{-7}$	136,03
6	-1	0	0	0	$1,33 \times 10^{-7}$	137,52
7	-1	+1	+1	+1	$1,61 \times 10^{-8}$	155,86
8	-1	+1	+1	+1	$2,94 \times 10^{-8}$	150,63
9	-1	+1	+1	+1	$9,10 \times 10^{-9}$	160,82
10	0	-1	0	+1	$1,45 \times 10^{-7}$	136,77
11	0	-1	0	+1	$3,86 \times 10^{-8}$	148,27
12	0	-1	0	+1	$1,81 \times 10^{-8}$	154,85
13	0	0	+1	-1	$1,65 \times 10^{-7}$	135,65
14	0	0	+1	-1	$2,00 \times 10^{-7}$	133,98
15	0	0	+1	-1	$1,65 \times 10^{-7}$	135,65
16	0	+1	-1	0	$1,45 \times 10^{-6}$	116,77
17	0	+1	-1	0	$3,50 \times 10^{-7}$	129,12
18	0	+1	-1	0	$2,00 \times 10^{-7}$	133,98
19	+1	-1	+1	0	$2,75 \times 10^{-7}$	131,21
20	+1	-1	+1	0	$1,80 \times 10^{-7}$	134,89
21	+1	-1	+1	0	$3,85 \times 10^{-7}$	128,29
22	+1	0	-1	+1	$1,47 \times 10^{-6}$	116,65
23	+1	0	-1	+1	$5,00 \times 10^{-7}$	126,02
24	+1	0	-1	+1	$6,00 \times 10^{-7}$	124,44
25	+1	+1	0	-1	$5,63 \times 10^{-7}$	124,99
26	+1	+1	0	-1	$2,67 \times 10^{-7}$	131,47
27	+1	+1	0	-1	$1,16 \times 10^{-6}$	118,71

Perlit için, Şekil 3.2’de Taguchi deneysel tasarımı ile gerçekleştirilen MY-4GL boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait deneysel verilerden hesaplanan S/N oranları da aşağıda verildi.



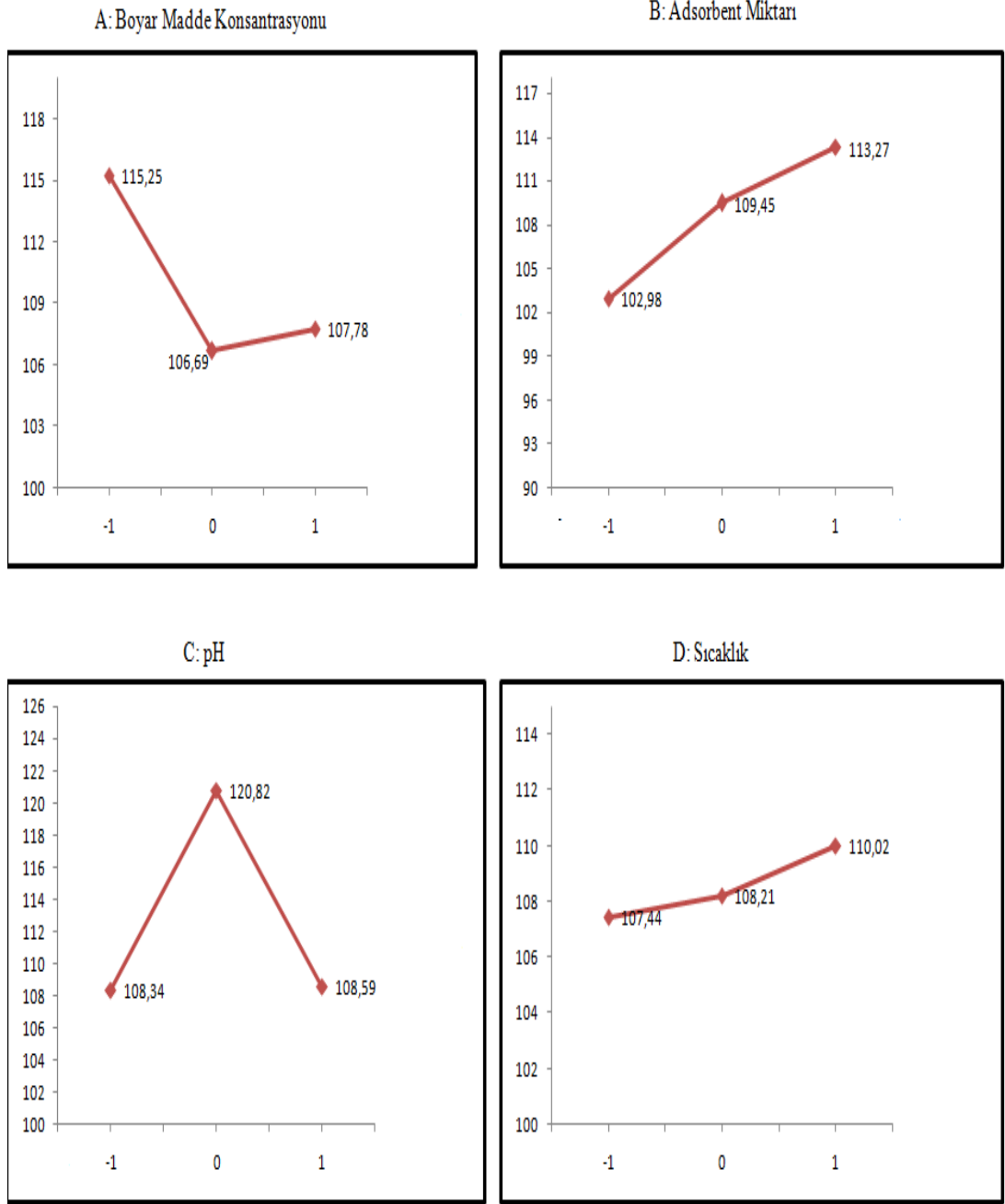
Şekil 3.2: MY-4GL'nin Perlit yüzeyine adsorpsiyonu için A, B, C ve D faktörlerine ait S/N grafikleri

Silika için, Tablo 3.4’de Taguchi deneysel tasarım ile gerçekleştirilen ve adsorpsiyon deneylerine ait verilerden hesaplanan q_e ve S/N oranlarına ait sonuçlar verildi. Silika için 8. deney numaralı kombinasyon (S/N oranı en yüksek olanı) A₋₁, B₊₁, C₊₁, D₊₁, deneysel performansın en iyi olduğu seviyeleri göstermektedir.

Tablo 3.4: MY-4GL’nin Silika yüzeyine adsorpsiyonu için Taguchi dizaynına ilişkin L₂₇ kombinasyonu ile q_e ve S/N değerleri

Deney No	A	B	C	D	q_e	S/N
1	-1	-1	-1	-1	$4,30 \times 10^{-6}$	107,33
2	-1	-1	-1	-1	$3,55 \times 10^{-6}$	108,99
3	-1	-1	-1	-1	$3,75 \times 10^{-6}$	108,52
4	-1	0	0	0	$1,57 \times 10^{-6}$	116,08
5	-1	0	0	0	$1,63 \times 10^{-6}$	115,76
6	-1	0	0	0	$1,60 \times 10^{-6}$	115,92
7	-1	+1	+1	+1	$8,40 \times 10^{-7}$	121,51
8	-1	+1	+1	+1	$8,30 \times 10^{-7}$	121,62
9	-1	+1	+1	+1	$8,65 \times 10^{-7}$	121,26
10	0	-1	0	+1	$5,10 \times 10^{-6}$	105,85
11	0	-1	0	+1	$9,30 \times 10^{-6}$	100,63
12	0	-1	0	+1	$8,25 \times 10^{-6}$	101,67
13	0	0	+1	-1	$4,72 \times 10^{-6}$	106,52
14	0	0	+1	-1	$4,68 \times 10^{-6}$	106,59
15	0	0	+1	-1	$4,74 \times 10^{-6}$	106,48
16	0	+1	-1	0	$2,33 \times 10^{-6}$	112,65
17	0	+1	-1	0	$2,42 \times 10^{-6}$	112,32
18	0	+1	-1	0	$4,19 \times 10^{-6}$	107,56
19	+1	-1	+1	0	$1,26 \times 10^{-5}$	97,99
20	+1	-1	+1	0	$1,23 \times 10^{-5}$	98,20
21	+1	-1	+1	0	$1,31 \times 10^{-5}$	97,65
22	+1	0	-1	+1	$5,16 \times 10^{-6}$	105,75
23	+1	0	-1	+1	$5,24 \times 10^{-6}$	105,61
24	+1	0	-1	+1	$4,81 \times 10^{-6}$	106,36
25	+1	+1	0	-1	$4,51 \times 10^{-6}$	106,92
26	+1	+1	0	-1	$4,56 \times 10^{-6}$	108,82
27	+1	+1	0	-1	$4,54 \times 10^{-6}$	106,82

Silika için, Şekil 3.3’de Taguchi deneysel tasarımı ile gerçekleştirilen MY-4GL boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait deneysel verilerden hesaplanan S/N oranları aşağıda verildi.



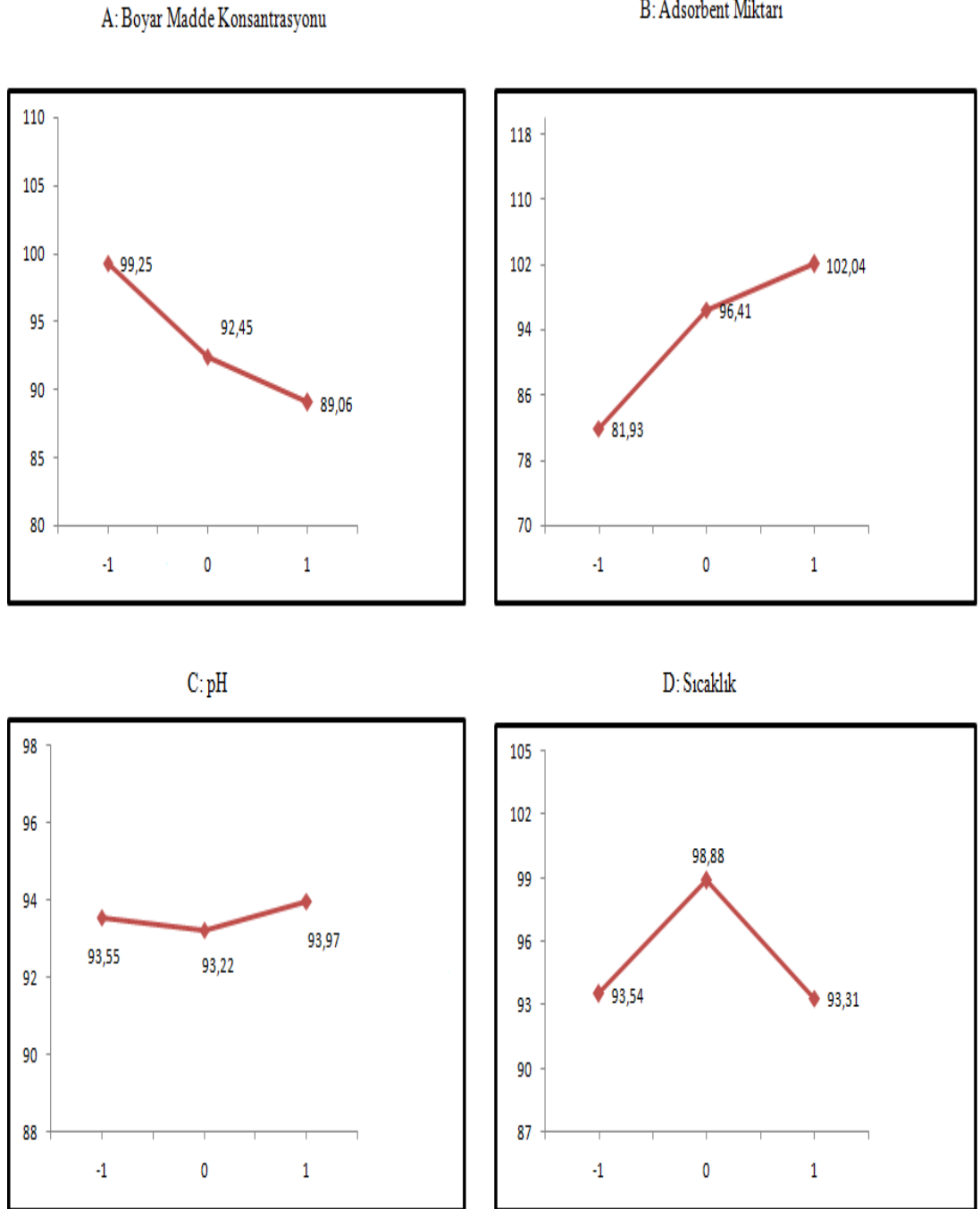
Şekil 3.3 : MY-4GL'nin Silika yüzeyine adsorpsiyonu için A, B, C ve D faktörlerine ait S/N grafikleri

Diatomit için, Tablo 3.5’de Taguchi deneysel tasarım ile gerçekleştirilen ve adsorpsiyon deneylerine ait verilerden hesaplanan q_e ve S/N oranlarına ait sonuçlar verildi. Diatomit için 9. deney numaralı kombinasyon (S/N oranı en yüksek olanı) A₋₁, B₊₁, C₊₁, D₊₁, deneysel performansın en iyi olduğu seviyeleri göstermektedir.

Tablo 3.5: MY-4GL’nin Diatomit yüzeyine adsorpsiyonu için Taguchi dizaynına ilişkin L₂₇ kombinasyonu ile q_e ve S/N değerleri

Deney No	A	B	C	D	q_e	S/N
1	-1	-1	-1	-1	$4,18 \times 10^{-5}$	87,53
2	-1	-1	-1	-1	$4,25 \times 10^{-5}$	87,43
3	-1	-1	-1	-1	$3,75 \times 10^{-5}$	88,52
4	-1	0	0	0	$7,89 \times 10^{-6}$	102,06
5	-1	0	0	0	$7,95 \times 10^{-6}$	101,99
6	-1	0	0	0	$8,05 \times 10^{-6}$	101,88
7	-1	+1	+1	+1	$4,52 \times 10^{-6}$	106,88
8	-1	+1	+1	+1	$4,17 \times 10^{-6}$	107,60
9	-1	+1	+1	+1	$3,58 \times 10^{-6}$	108,92
10	0	-1	0	+1	$9,38 \times 10^{-5}$	80,56
11	0	-1	0	+1	$9,50 \times 10^{-5}$	80,45
12	0	-1	0	+1	$9,45 \times 10^{-5}$	80,49
13	0	0	+1	-1	$1,71 \times 10^{-5}$	95,34
14	0	0	+1	-1	$1,51 \times 10^{-5}$	96,42
15	0	0	+1	-1	$1,74 \times 10^{-5}$	95,19
16	0	+1	-1	0	$8,75 \times 10^{-6}$	101,16
17	0	+1	-1	0	$9,03 \times 10^{-6}$	100,88
18	0	+1	-1	0	$8,35 \times 10^{-6}$	101,57
19	+1	-1	+1	0	$1,22 \times 10^{-4}$	78,27
20	+1	-1	+1	0	$1,17 \times 10^{-4}$	78,64
21	+1	-1	+1	0	$1,19 \times 10^{-4}$	78,49
22	+1	0	-1	+1	$2,56 \times 10^{-5}$	91,84
23	+1	0	-1	+1	$2,67 \times 10^{-5}$	91,47
24	+1	0	-1	+1	$2,65 \times 10^{-5}$	91,54
25	+1	+1	0	-1	$1,42 \times 10^{-5}$	96,95
26	+1	+1	0	-1	$1,34 \times 10^{-5}$	97,46
27	+1	+1	0	-1	$1,42 \times 10^{-5}$	96,95

Diatomit için, Şekil 3.4’da Taguchi deneysel tasarımı ile gerçekleştirilen MY-4GL boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait deneysel verilerden hesaplanan S/N oranları aşağıda verildi.



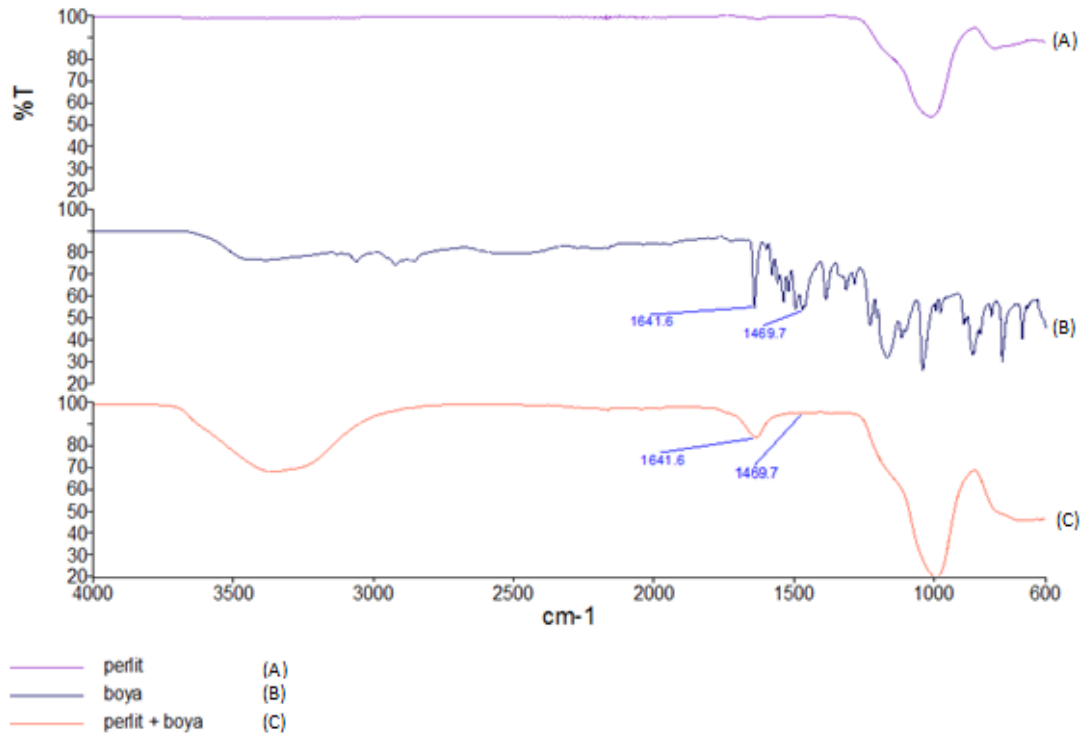
Şekil 3.4 : MY-4GL’nin Diatomit yüzeyine adsorpsiyonu için A, B, C ve D faktörlerine ait S/N grafikleri

3.3 FT-IR Analizleri

FT-IR analizleri için oksit mineralleri olan perlit, silika, diatomit örnekleri ve boyar madde olan Maxilon Yellow 4GL boyar maddesi ile adsorpsiyon deneyleri tamamlanmış olan boyar maddeli oksit mineral örneklerimizin karakteristik pikleri karşılaştırılmıştır.

3.3.1 Perlit'in FT-IR Analizleri

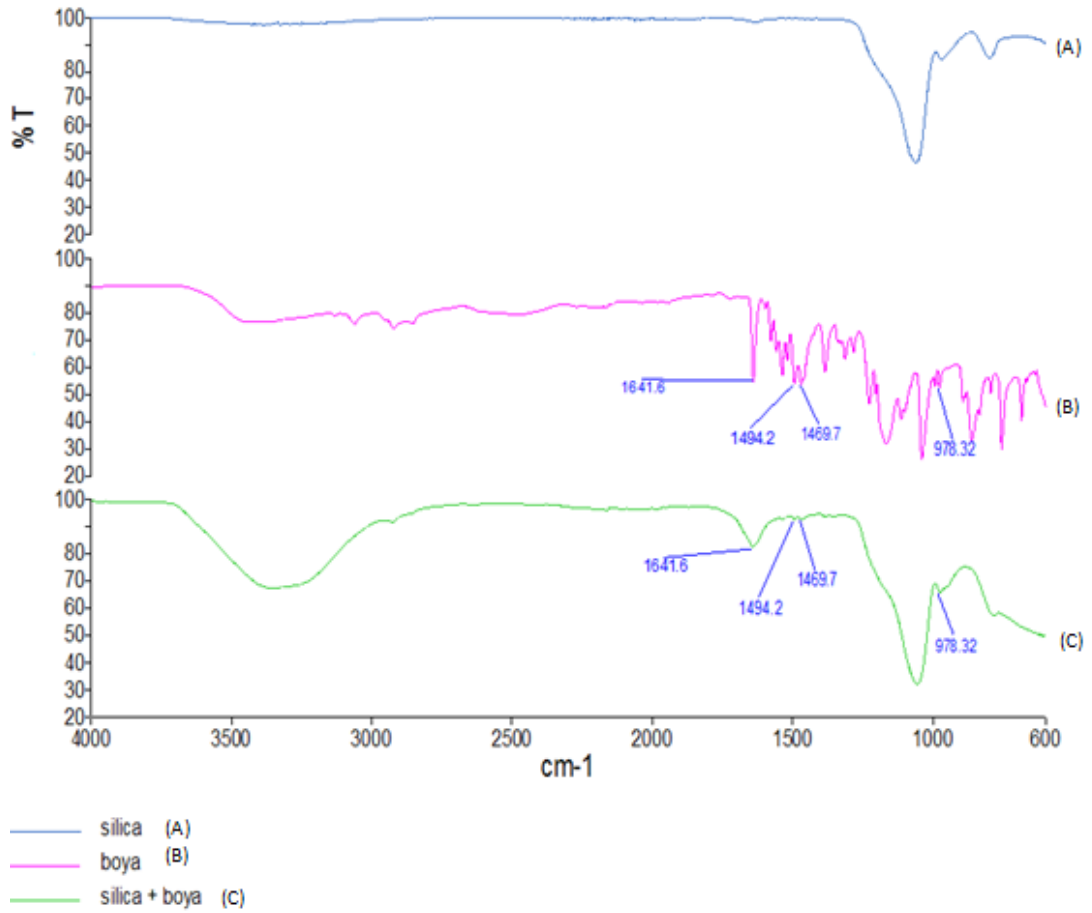
FT-IR analizleri için; analitik saflıktaki Perlit, Maxilon Yellow 4GL boyar maddesi ve Taguchi deneysel tasarım doğrultusunda adsorpsiyon performansının en iyi olduğu deneysel çalışmadaki MY-4GL adsorbe edilmiş perlit örneğinin karakteristik pikleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.5 : Perlit, MY-4GL boyar maddesi ve adsorpsiyonlu perlit FT-IR spektrumları.

3.3.2 Silika'nın FT-IR Analizleri

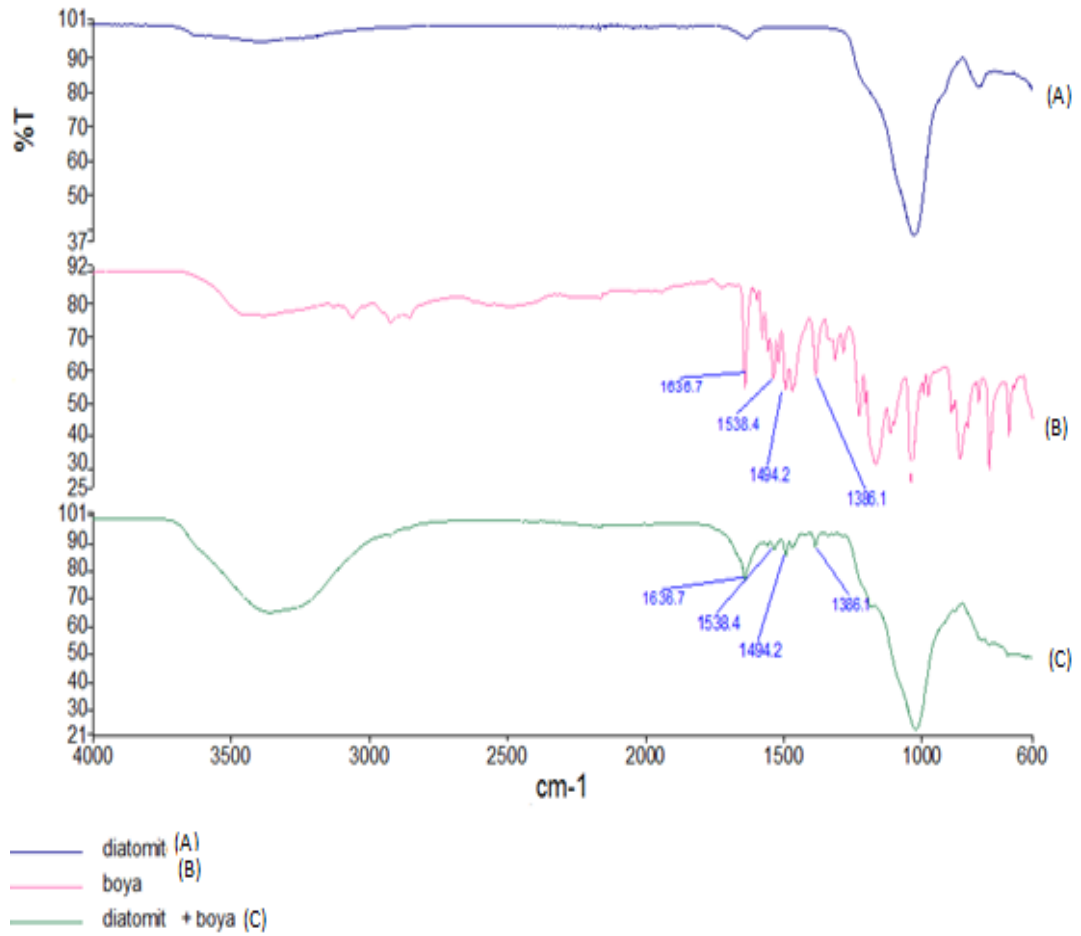
FT-IR analizleri için; analitik saflıkta ki Silika, Maxilon Yellow 4GL boyar maddesi ve Taguchi deneysel tasarım doğrultusunda adsorpsiyon performansının en iyi olduğu deneysel çalışmadaki MY-4GL adsorbe edilmiş silika örneğinin karakteristik pikleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.6 : Silika, MY-4GL boyar maddesi ve adsorpsiyonlu silikanın FT-IR spektrumları.

3.3.3 Diatomit'in FT-IR Analizleri

FT-IR analizleri için; analitik saflıkta ki Diatomit, Maxilon Yellow 4GL boyar maddesi ve Taguchi deneysel tasarım doğrultusunda adsorpsiyon performansının en iyi olduğu deneysel çalışmadaki MY-4GL adsorbe edilmiş diatomit örneğinin karakteristik pikleri karşılaştırılmıştır.

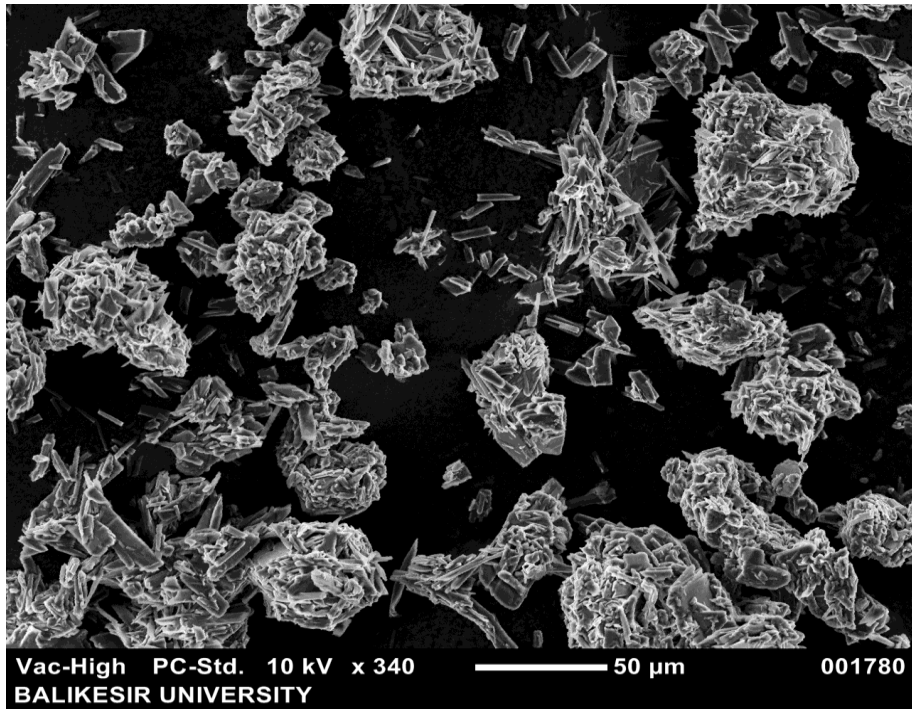


Şekil 3.7 : Diatomit, MY-4GL boyar maddesi ve adsorpsiyonlu diatomitin FT-IR spektrumları.

3.4 SEM Analizleri

3.4.1 Maxilon Yellow 4GL SEM Analizi

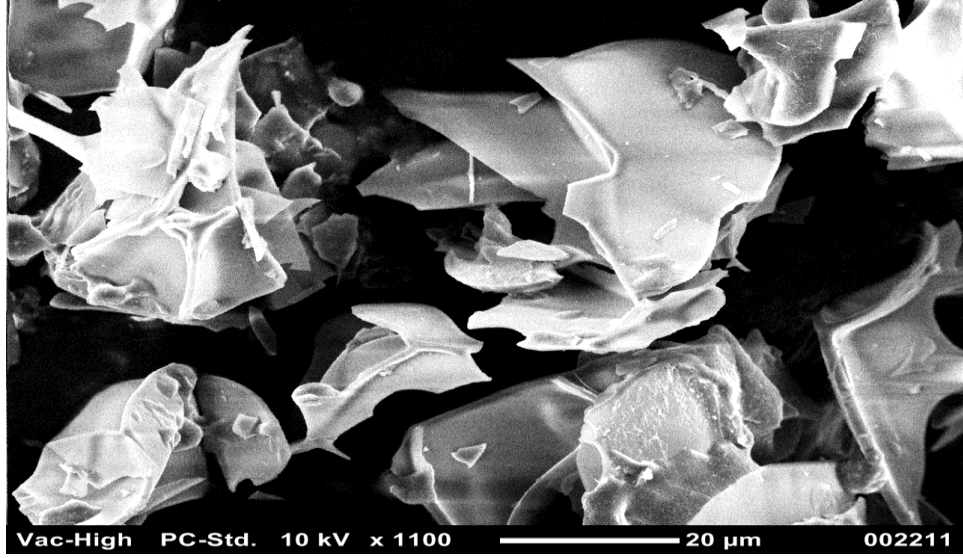
Tane boyutu belli olan ve 0-50 μ m arasında olduğu bilinen Maxilon Yellow 4GL boyar maddesinin adsorpsiyon deneylerine başlamadan önceki SEM görüntüsü Resim 3.1 'de verilmiştir.



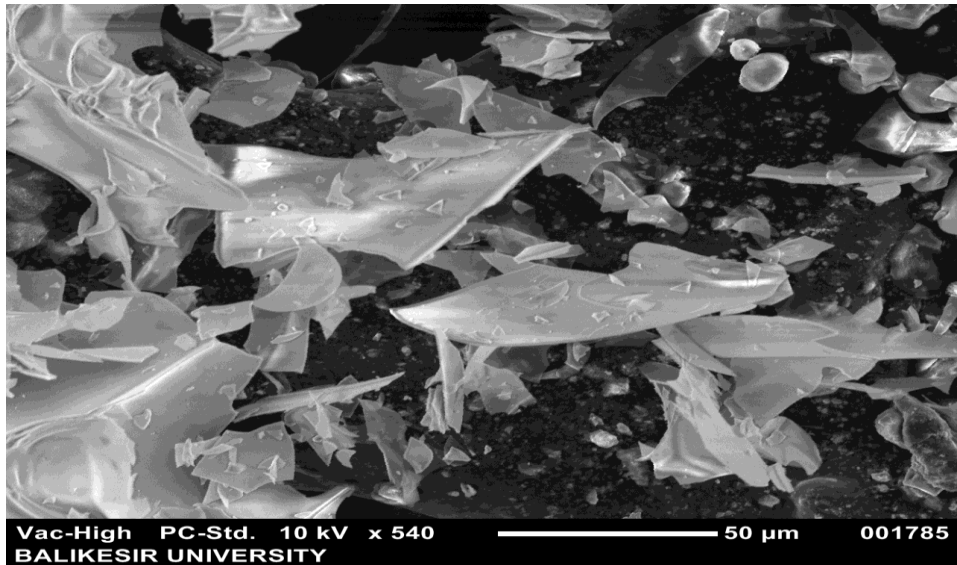
Resim 3.1: MY-4GL boyar maddesinin SEM görüntüsü

3.4.2 Perlit'in SEM Analizleri

Tane boyutu 0-50 μm arasında olan perlit örneğinin adsorpsiyon öncesi ve MY-4GL boyar maddesi ile adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri Resim 3.2 ve Resim 3.3'de gösterilmektedir.



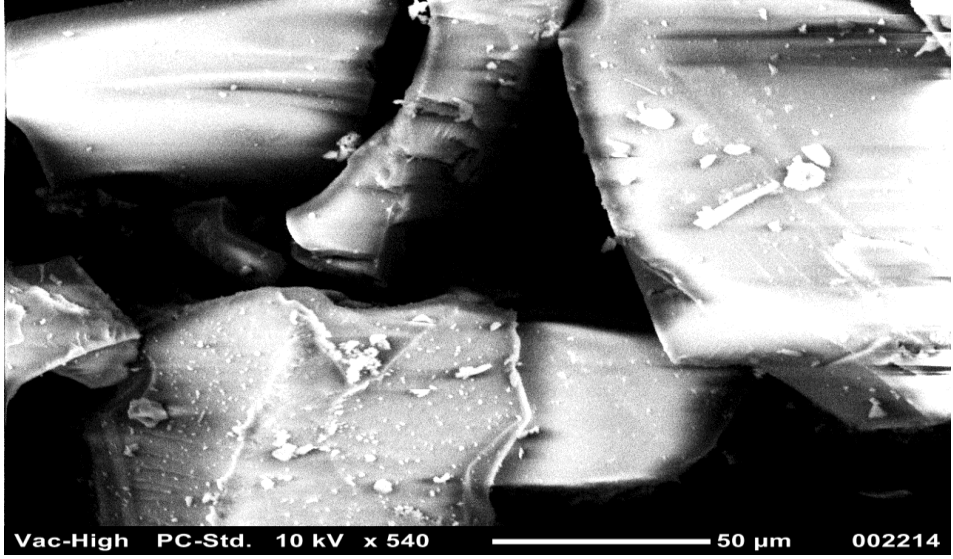
Resim 3.2: Perlit'in SEM görüntüsü



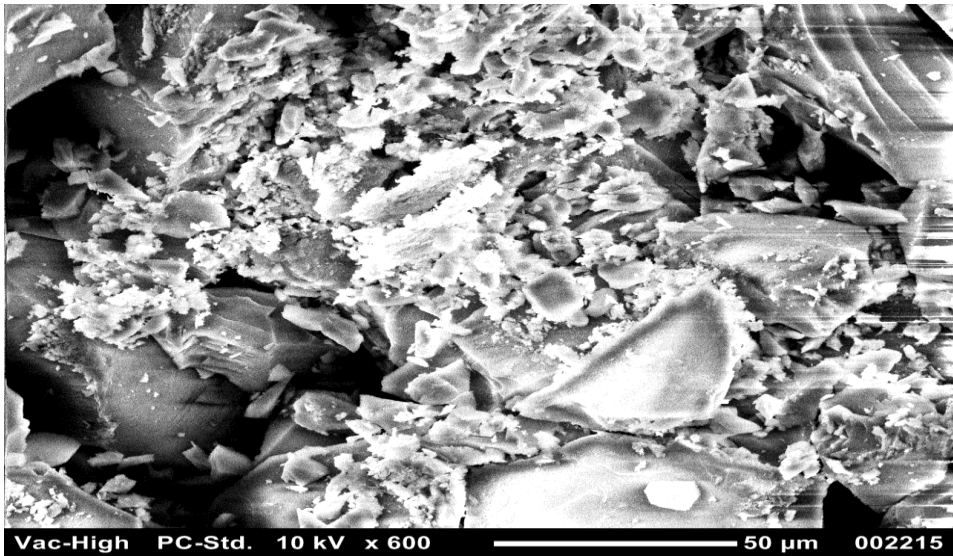
Resim 3.3: Perlit ve MY-4GL boyar maddesinin SEM görüntüsü

3.4.3 Silika'nın SEM Analizleri

Tane boyutu 0-50 μm arasında olacak şekilde elenen silikanın boyar madde adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki SEM görüntüleri Resim 3.4 ve Resim 3.5'de gösterildi.



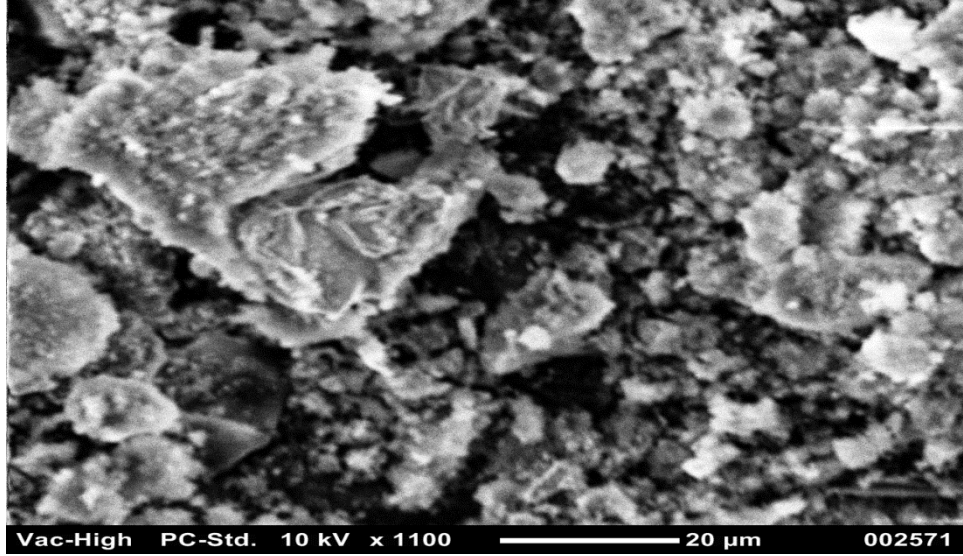
Resim 3.4: Silika'nın SEM görüntüsü



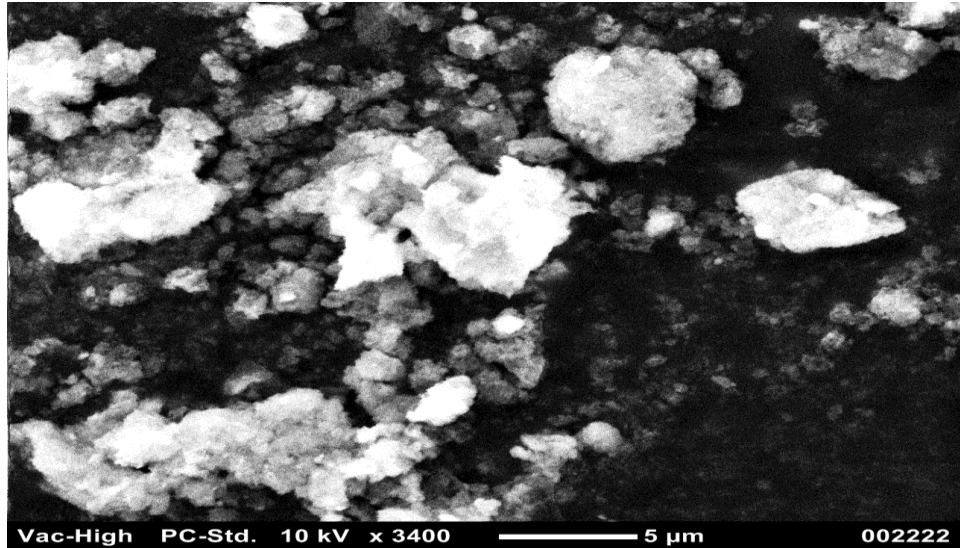
Resim 3.5: Silika ve MY-4GL boyar maddesinin SEM görüntüsü

3.4.4 Diatomit'in SEM Analizleri

Tane boyutu 0-50 μm arasında olduğu bilinen diatomitin adsorpsiyon öncesi ve MY-4GL boyar maddesi ile adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri Resim 3.6 ve Resim 3.7'de gösterilmektedir.



Resim 3.6: Diatomit'in SEM görüntüsü

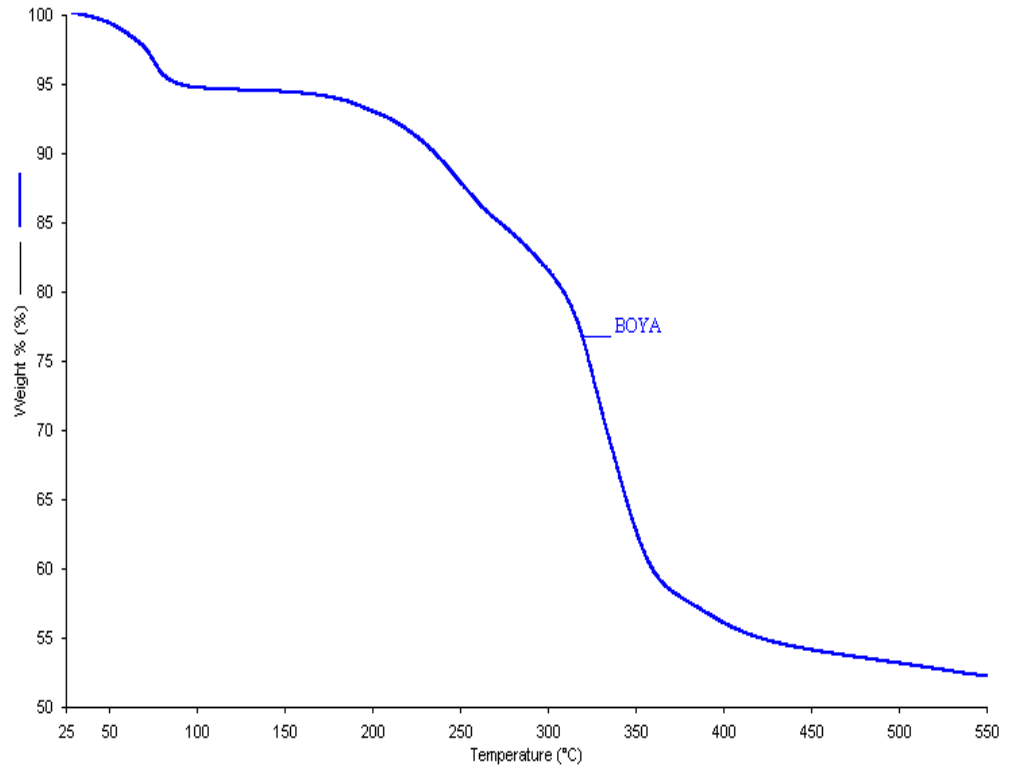


Resim 3.7: Diatomit ve MY-4GL boyar maddesinin SEM görüntüsü

3.5 TG Analizleri

3.5.1 Maxilon Yellow 4GL TG Analizleri

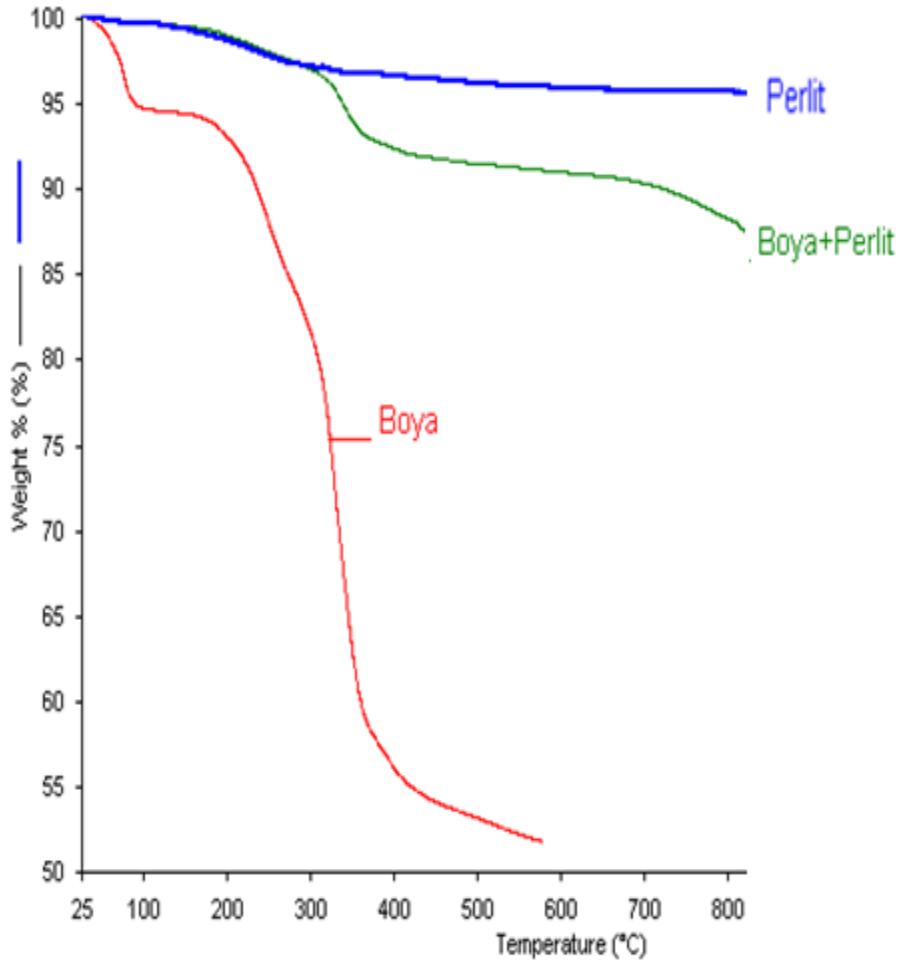
Maxilon Yellow 4GL boyar maddesinin TG eğrisi Şekil 3.8’de gösterilmektedir.



Şekil 3.8 : Maxilon Yellow 4 GL boyar maddesinin TG eğrisi

3.5.2 Perlit'in TG Analizleri

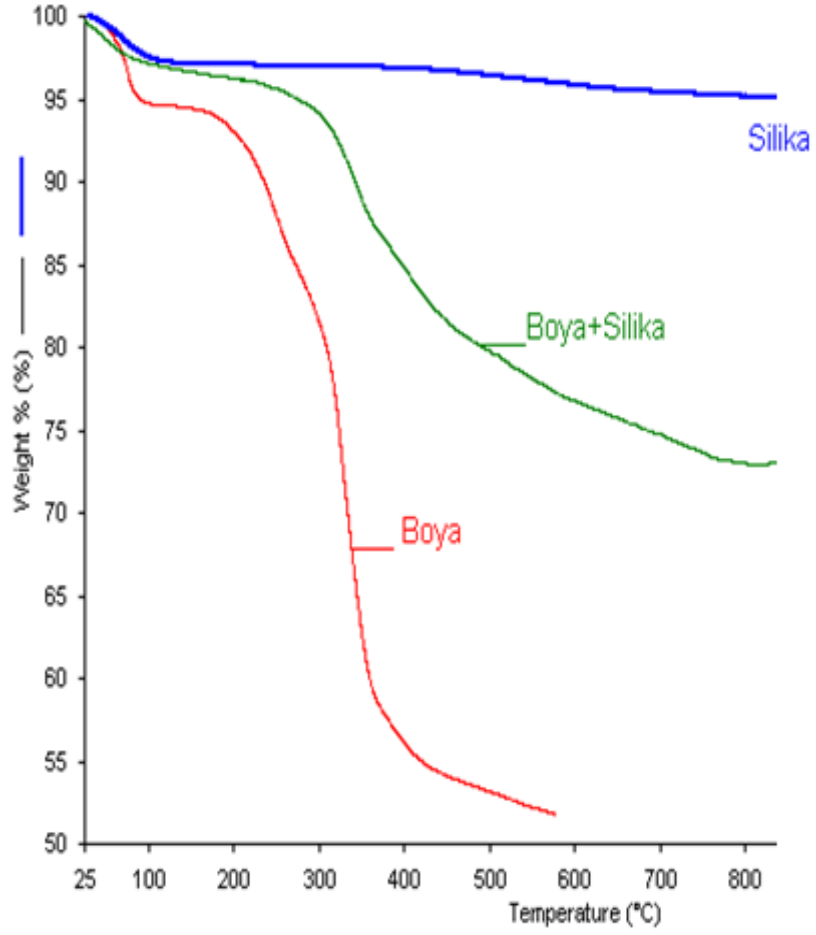
Boyar madde, Perlit'in adsorpsiyon öncesi ve MY-4GL boyar maddesi ile adsorpsiyonu sonrası TG eğrisi Şekil 3.9'de gösterilmektedir.



Şekil 3.9 : Perlit, boyar madde adsorbe edilmiş perlit örneği ve MY-4GL için TG eğrileri

3.5.3 Silika'nın TG Analizleri

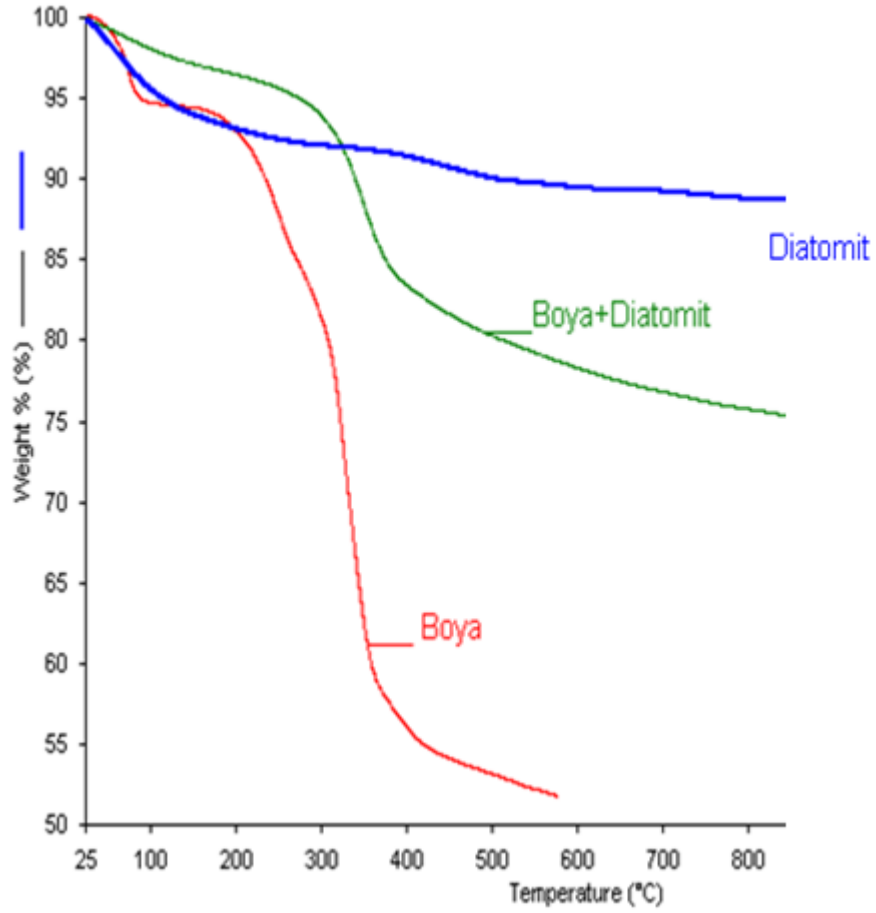
Boyar madde, Silika'nın adsorpsiyon öncesi ve MY-4GL boyar maddesi ile adsorpsiyonu sonrası TG eğrisi Şekil 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10 : Silika, boyar madde adsorbe edilmiş silika örneği ve MY-4GL için TG eğrileri

3.5.4 Diatomit'in TG Analizleri

Boyar madde, Diatomitin adsorpsiyon öncesi ve MY-4GL boyar maddesi ile adsorpsiyonu sonrası TG eğrileri Şekil 3.11'da gösterilmektedir.

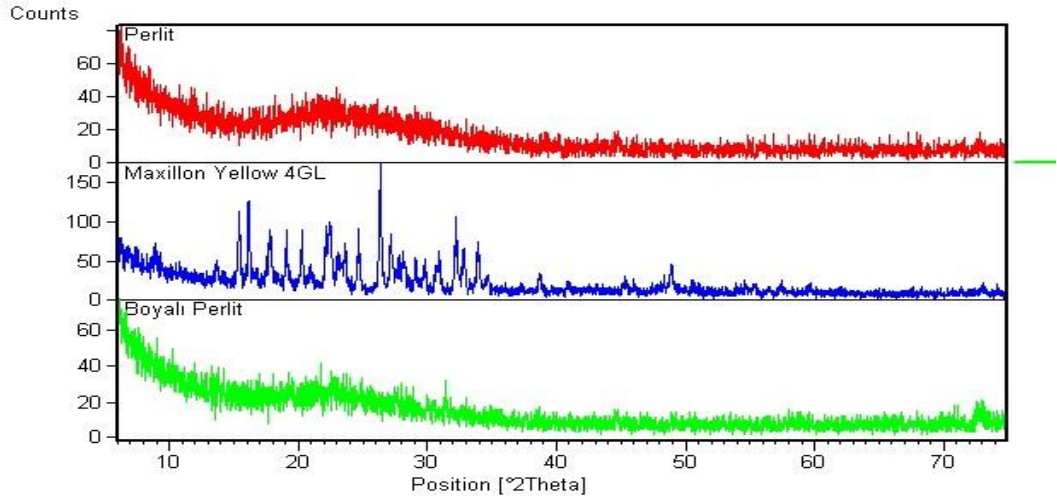


Şekil 3.11 : Diatomit, boyar madde adsorbe edilmiş diatomit örneği ve MY-4GL için TG eğrileri

3.6 XRD Analizleri

3.6.1 Perlit'in XRD Analizleri

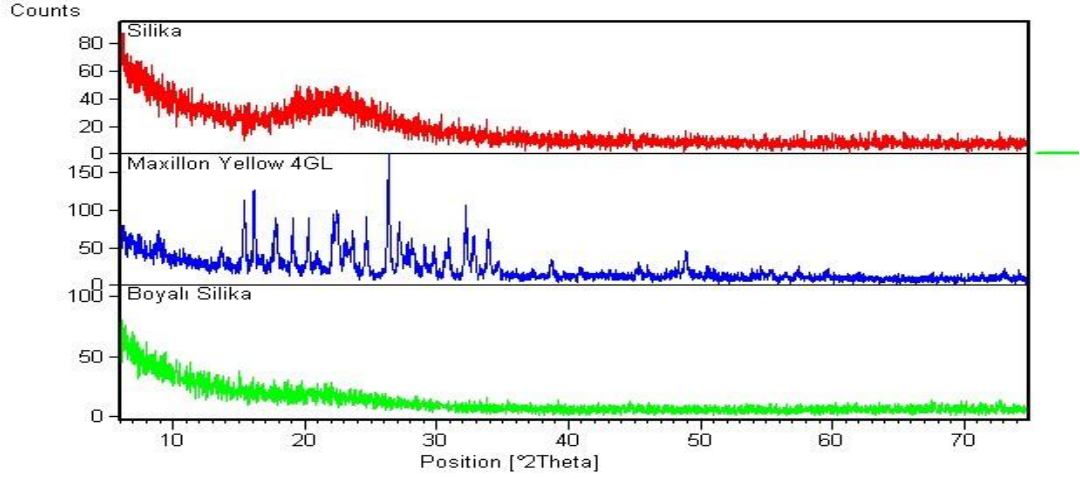
Perlit'in adsorpsiyon öncesi XRD deseni ve MY-4GL boyar maddesi ile adsorpsiyonu sonrasının XRD deseni Şekil 3.12'de gösterildi.



Şekil 3.12 : Perlit, MY-4GL boyar madde ve Perlit+Boyar Madde XRD deseni

3.6.2 Silika'nın XRD Analizleri

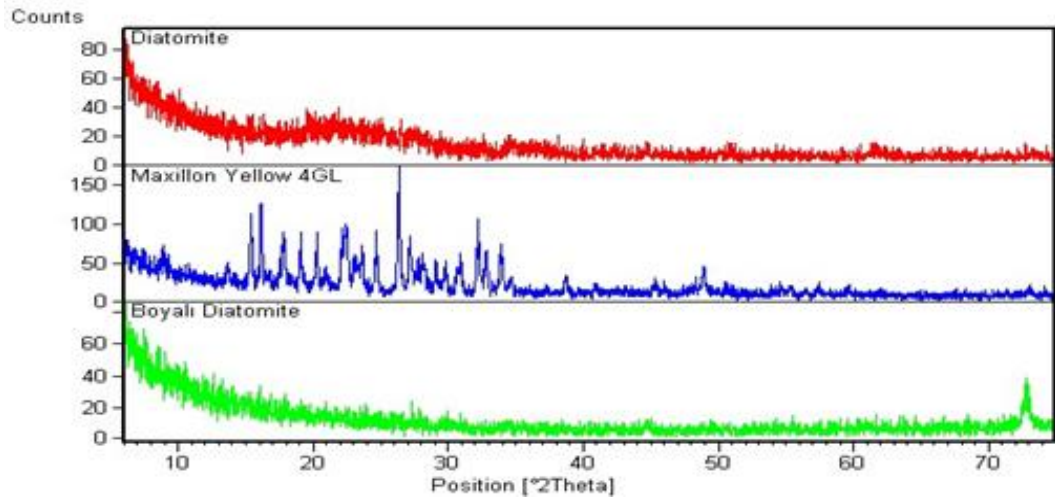
Silika'nın adsorpsiyon öncesi XRD deseni ve MY-4GL boyar maddesi ile adsorpsiyonu sonrasında XRD deseni Şekil 3.13'de gösterilmektedir.



Şekil 3.13 : Silika, MY-4GL boyar madde ve Boyar Madde+Silika XRD deseni

3.6.3 Diatomit'in XRD Analizleri

Diatomit'in adsorpsiyon öncesi XRD deseni ve MY-4GL boyar maddesi ile adsorpsiyonu sonrasında XRD deseni Şekil 3.14'de gösterilmektedir.



Şekil 3.14 : Diatomit, MY-4GL boyar madde ve Boyar Madde+Diatomit XRD deseni

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Adsorpsiyon DeneYlerinin Optimizasyonu

Taguchi deneysel tasarım yöntemi ile elde edilen sonuçların analizleri ve oksit minerallerine ait optimizasyon değerleri için oluşturulan çizelgeler aşağıda gösterildi.

Tablo 4.1: Perlit için S/N optimizasyon tablosu

	J=1	J=2	J=3	J=4	J=5	J=6	J=7	J=8	J=9	M
A₋₁	121,23	124,21	122,73	136,25	136,03	137,52	155,86	150,63	160,82	138,36
A₀	136,77	148,27	154,85	135,65	133,98	135,65	116,77	129,12	133,98	137,51
A₊₁	131,21	134,89	128,29	116,65	126,02	124,44	124,99	131,47	118,71	126,29
B₋₁	121,23	124,21	122,73	136,77	148,27	154,85	131,21	134,89	128,29	133,61
B₀	136,25	136,03	137,52	135,65	133,98	135,65	116,65	126,02	124,44	131,35
B₊₁	155,86	150,63	160,82	116,77	129,12	133,88	124,99	131,47	118,71	135,77
C₋₁	121,23	124,21	122,73	116,77	129,12	133,98	116,65	126,02	124,44	123,91
C₀	136,25	136,03	137,52	136,77	148,27	154,85	124,99	131,47	118,71	136,09
C₊₁	155,86	150,63	160,82	135,65	133,98	135,65	131,21	134,89	128,29	140,77
D₋₁	121,23	124,21	122,73	135,65	133,98	135,65	124,99	131,47	118,71	127,62
D₀	136,25	136,03	137,52	116,77	129,12	133,98	131,21	137,89	128,29	131,56
D₊₁	155,86	150,63	160,82	136,77	148,27	154,85	116,65	126,02	124,44	141,59

Tablo 4.1’de dört faktörün her bir seviyesini içeren 9 deney göz önünde bulundurularak ortalamaları alındı. Tablo 4.1’e göre perlit için A₋₁, B₊₁, C₊₁, D₊₁ değerlerinde deneysel performans ve giderimin en iyi olduğu sonunca varıldı. Buna göre MY-4GL’nin perlit yüzeyine adsorpsiyonu düşük boyar madde konsantrasyonu ve yüksek adsorbent miktarı, yüksek pH ve yüksek sıcaklık değerlerinde optimize edilmelidir.

Tablo 4.2: Perlit için S/N optimizasyon verilerinin sonuçları

	Boyar Madde Miktarı	Adsorbent Miktarı	pH	Sıcaklık
S/N Optimizasyon Tablosu	-1 (1×10^{-5})	+1 (1g)	+1 (9)	+1 (55 ⁰ C)

Tablo 4.3'e göre silika için A₋₁, B₊₁, C₀, D₊₁ değerlerinde deneysel performans ve giderimin en iyi olduğu sonunca varıldı. Buna göre MY-4GL'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonu düşük boyar madde konsantrasyonu ve yüksek adsorbent miktarı, orta pH ve yüksek sıcaklık değerlerinde optimize edilmelidir.

Tablo 4.3 : Silika için S/N optimizasyon tablosu

	J=1	J=2	J=3	J=4	J=5	J=6	J=7	J=8	J=9	M
A₋₁	107,33	108,99	108,52	116,08	115,76	115,92	121,51	121,26	121,62	115,25
A₀	105,85	100,63	101,67	106,52	106,59	106,48	112,65	112,32	107,56	106,69
A₊₁	97,99	98,20	97,65	105,75	105,61	106,36	106,82	108,82	106,82	107,78
B₋₁	107,33	108,99	108,52	105,85	100,63	101,67	97,99	98,20	97,65	102,98
B₀	116,08	115,76	115,92	106,52	106,59	106,48	105,75	105,61	106,36	109,45
B₊₁	121,51	121,06	121,62	112,65	112,32	107,56	106,92	108,82	106,82	113,27
C₋₁	107,33	108,99	108,52	112,65	112,32	107,56	105,75	105,61	106,36	108,34
C₀	116,08	115,76	115,92	105,85	100,63	101,67	106,92	108,82	106,82	120,82
C₊₁	121,51	121,26	121,62	106,52	106,59	106,48	97,99	98,20	97,65	108,59
D₋₁	107,33	108,99	108,52	106,52	106,59	106,48	106,92	108,82	106,82	107,44
D₀	116,08	115,76	115,92	112,65	112,32	107,56	97,99	98,20	97,65	108,21
D₊₁	121,51	121,26	121,62	105,85	100,63	101,67	105,75	105,61	106,36	110,02

Tablo 4.4 : Silika için S/N optimizasyon verilerinin sonuçları

	Boyar Madde Miktarı	Adsorbent Miktarı	pH	Sıcaklık
S/N Optimizasyon Tablosu	-1 (2×10^{-5})	+1 (1g)	0 (6)	+1 (55°C)

Tablo 4.5'e göre diatomit için A₋₁, B₊₁, C₊₁, D₀ değerlerinde deneysel performans ve giderimin en iyi olduğu sonunca varıldı. Buna göre MY-4GL'nin perlit yüzeyine adsorpsiyonu düşük boyar madde konsantrasyonu ve yüksek adsorbent miktarı, yüksek pH ve orta sıcaklık değerlerinde optimize edilmelidir.

Tablo 4.5 : Diatomit için S/N optimizasyon tablosu

	J=1	J=2	J=3	J=4	J=5	J=6	J=7	J=8	J=9	M
A₋₁	87,58	87,43	88,52	102,06	101,99	101,88	106,9	107,6	108,92	99,25
A₀	80,56	80,45	80,49	95,34	96,42	95,19	101,16	100,88	101,57	92,45
A₊₁	78,27	78,64	78,49	91,84	91,47	91,54	96,95	97,46	96,95	89,06
B₋₁	87,58	87,43	85,52	80,56	80,45	80,49	78,27	78,64	78,49	81,93
B₀	102,06	101,99	101,88	95,34	96,42	95,19	91,84	91,47	91,54	96,41
B₊₁	106,9	107,60	108,92	101,16	100,88	101,57	96,95	97,46	96,95	102,04
C₋₁	87,58	87,43	88,52	101,16	100,88	101,57	91,84	91,47	91,54	93,55
C₀	102,06	101,99	101,88	80,56	80,45	80,49	96,95	97,46	96,95	93,2
C₊₁	106,9	107,60	108,92	95,34	96,42	95,19	78,27	78,64	78,49	93,97
D₋₁	87,58	87,43	88,52	95,34	96,42	95,19	96,95	97,46	96,95	93,54
D₀	102,06	101,99	101,88	101,16	100,88	101,57	78,27	78,64	78,49	93,88
D₊₁	106,90	107,60	108,92	80,56	80,45	80,49	91,84	91,47	91,54	93,31

Tablo 4.6 : Diatomit için S/N optimizasyon verilerinin sonuçları

	Boyar Madde Miktarı	Adsorbent Miktarı	pH	Sıcaklık
S/N Optimizasyon Tablosu	-1 (1×10^{-4})	+1 (1g)	+1 (9)	0 (40°C)

4.2 Oksit mineralleri yüzeyine MY-4GL adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişiminin etkisi

MY-4GL boyar maddesinin oksit mineralleri yüzeyindeki adsorpsiyonuna, başlangıç boyar madde derişiminin etkisi Taguchi deneysel tasarımı ile yapılan deneyler sonucunda incelendi. Elde edilen verilerden her bir oksit minerali örneğinin yüzeyine adsorbe olan boyar maddenin, düşük başlangıç boyar madde derişiminde optimum değerde olduğu bulundu.

4.3 Oksit mineralleri yüzeyine MY-4GL adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi

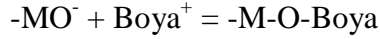
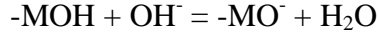
Adsorpsiyon deneylerinde en önemli etkenlerden biri de adsorbent miktarıdır. Adsorbentin temas ettiği adsorbent miktarının artması adsorpsiyon miktarını arttırdı. Deneysel tasarımda 0,1 – 1 g aralığında olacak şekilde adsorbent miktarları kullanıldı. Deneysel sonuçlara göre artan adsorbent miktarlarında adsorpsiyon için optimum değerler gözlemlendi.

4.4 Oksit mineralleri yüzeyine MY-4GL adsorpsiyonuna pH'nin etkisi

MY-4GL boyar maddesinin oksit minerallerin yüzeyine adsorpsiyonunda pH'nin etkisini incelemek için 3-9 aralığındaki pH değerlerinde deneyler gerçekleştirildi.

Boyar madde çözeltisinin pH'sı yükseldikçe, daha negatif yüklü hale gelecek olan oksit minerallerin yüzeyine boyar madde katyonlarının tutunması çok daha

kolay olacaktır [83]. Deneysel verilerden artan pH değerlerinde adsorpsiyon için optimum değerler gözlemlendi. Bu durumda;



eşitlikleri yazılabilir, burada “M” mineral yüzeyini anlatmaktadır [37].

4.5 Oksit mineralleri yüzeyine MY-4GL adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkiye sahiptir. Sıcaklıktaki artma dış sınır tabakaya karşı ve çözeltinin viskozitesindeki azalmadan dolayı adsorbent taneciklerinin iç gözeneklerin de adsorbat moleküllerinin difüzyon hızının artmasına neden olur. Ayrıca sıcaklıktaki değişim, belli bir adsorbat için adsorbentin denge kapasitesini de değiştirebilir, hareketsiz olan büyük boyar madde molekülleri hareketinde artma olur [81]. Deneysel veriler sonucunda 25-55⁰C’de aralığındaki sıcaklık değerlerinde artan sıcaklıkla MY-4GL’nin oksit minerallerin yüzeyindeki adsorplanan miktarının arttığı bulundu. Bu durum, MY-4GL’nin oksit minerallerinin yüzeyindeki adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğunu da göstermektedir. Deneysel verilerden artan sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon için optimum değerlerin gözlemlendiği sonucu çıkarılmaktadır.

4.6 FTIR Analizleri

Şekil 3.4’de MY-4GL’nin perlit yüzeyine adsorpsiyonuna ilişkin karakteristik pikler 1641,6 cm⁻¹ noktasında C=N’a ait ve 1469,7 cm⁻¹ noktasında C-H’e ait pikler görülmektedir. Şekil 3.5’de MY-4GL’nin silika yüzeyine adsorpsiyonuna ilişkin yukarıdaki piklere ilave olarak 978,32 cm⁻¹ noktasında C-H’e ait bir pik

görülmektedir. Şekil 3.6'da ise MY-4GL'nin diatomit yüzeyine adsorpsiyonuna ilişkin FT-IR spektrumunda 1636,7 cm^{-1} noktasında C=N'a ait, 1538,4 cm^{-1} noktasında -C=C-'a ait, 1494,2 cm^{-1} noktasında C-H'a ait ve 1386,1 cm^{-1} noktasında C-N'a ait karakteristik pikler görülmektedir.

Sonuç olarak boyar madde molekülüne ait piklerden bazıları boyar maddenin adsorbe edildiği perlit, silika ve diatomit örneklerindeki spektrumlarda net bir şekilde görülmektedir. Bu durum bize perlit, silika ve diatomit minerallerinin MY-4GL ile etkileşiminin gerçekleştiğini göstermektedir.

4.7 TG Analizleri

Oksit mineralleri ve MY-4GL için termal gravimetrik analizler için (TGA) elde edilen eğrilerden şu sonuçlar çıkarılabilir: Şekil 3.8'de, MY-4GL boyar maddesi için elde edilen eğrinin I. bölgesinde, 25-100 $^{\circ}\text{C}$ aralığında yaklaşık %5'lik bir kütle azalması görülmektedir. Bu azalmanın boyar maddede bulunan yüzey neminden kaynaklandığı söylenebilir. II. bölge de, 100-200 $^{\circ}\text{C}$ aralığında büyük oranda değişim gözlenmemektedir. III. bölge de ise, 200-400 $^{\circ}\text{C}$ aralığında boyar madde kütlelerinde %55'e düşecek kadar ani bir azalma görülmektedir. Bu azalmanın sebebinin boyar maddenin yapısındaki -C, -N, gibi grupların yanması sonucundan kaynaklandığı söylenebilir. IV. bölge de, 400-500 $^{\circ}\text{C}$ aralığında kütlede anlamlı bir değişim gözlenmemektedir. Şekil 3.9-11'deki ve diğer örneklere ait TG eğrilerinde perlit, silika ve diatomit için benzer yorumlar yapılabilir. Buna göre mineraller için I. bölge de, 25-100 $^{\circ}\text{C}$ aralığında perlit için, silika için ve diatomit için sırası ile yaklaşık %2-3-7'lik bir azalma görülmektedir. Bu azalma minerallerde bulunan yüzey neminin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. II. bölge de, 100-200 $^{\circ}\text{C}$ aralığında her minerallerin kristal yapısında bulunan kristal suların uzaklaşmasından dolayı kütlede bir azalma görülmektedir. III. bölge de, 350-400 $^{\circ}\text{C}$ aralığında minerallerin yüzeyinde bulunan OH- gruplarının deformasyonu ve yapıdan uzaklaşmasının gerçekleştiği söylenebilir. IV. bölge de, 400 $^{\circ}\text{C}$ den sonra minerallerin kütlelerinde anlamlı bir değişiklik gözlenmemektedir. MY-4GL adsorbe edilmiş mineraller için de benzer yorumlar yapılabilir. Şekil 3.9-11'de görüldüğü gibi boyar madde adsorbe edilen minerallerin TG eğrilerinde 25-100 $^{\circ}\text{C}$ aralığında yaklaşık %5lik bir azalma görülmektedir. Bu azalma örnekte bulunan yüzey neminden kaynaklanmaktadır. II.

bölgede, 200-300⁰C aralığında minerallerin yapısındaki kristal suyunun uzaklaşmaya başlaması, III. bölge de 300-400⁰C aralığında, minerallere adsorbe olan boyar maddenin yapısında bulunan -C, -N gibi grupların yanması ve minerallerin OH-gruplarının yapıdan uzaklaşması sonucu ortaya çıkan kütle kaybı olduğu söylenebilir. IV. bölge de, 400⁰C den sonra kütlelerde anlamlı bir değişiklik gözlenmemektedir.

4.8 SEM Analizleri

Resim 3.1 ile 3.7’de ki SEM görüntülerinden MY-4GL boyar maddesinin kristalimsi yapısı ve perlit plakaları görülmektedir. Resim 3.3’de perlitin adsorpsiyon sonrasındaki SEM görüntüsünde perlitin yüzey morfolojisinde fazla bir değişikliğin olmadığı gözlenmektedir. Resim 3.4’den silika yüzeyinin morfolojik olarak camsı, pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu, MY-4GL’nin silika yüzeyine adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsünde ise camsı yüzeydeki pürüzlü yapıların görüldüğü ve bunun sebebinin boyar maddeden kaynaklandığı söylenebilir. Resim 3.6’dan diatomit yüzeyinde silika yüzeyine benzer ancak daha küçük taneciklere sahip olduğu görülmektedir. Resim 3.7’de diatomitin MY-4GL adsorbe edilmiş SEM görüntüsünde de yüzeyin morfolojisinde bazı değişimler gözlenmiştir. Bu değişimlerin sebebinde boyar maddeye ait olduğu söylenebilir.

4.9 XRD Analizleri

Şekil 3.12-14 XRD grafiklerinden görüldüğü gibi boyar madde ile perlit, silika ve diatomit’in etkileşimi sonucunda minerallerin amorf yapılarında herhangi bir değişikliğin olmadığı gözlenmektedir.

Yapılan bu çalışmada özet olarak aşağıdaki sonuçlar elde edildi;

- I) MY-4GL boyar maddesinin oksit mineralleri yüzeyine adsorpsiyon denge süresi yaklaşık olarak 60 dk olduğu,
- II) Oksit mineralleri yüzeyine adsorplanmış MY-4GL boyar maddesinin miktarının artan pH, artan sıcaklık ve artan adsorbent miktarı ile arttığı, artan boyar madde derişimi ile azaldığı bulundu,
- III) Perlit için A₋₁, B₊₁, C₊₁, D₊₁ değerlerinde, silika için A₋₁, B₊₁, C₀, D₊₁ değerlerinde, diatomit için ise A₋₁, B₊₁, C₊₁, D₀ değerlerinde deneysel performans ve giderimin en iyi olduğu sonuna varıldı.
- IV) Boyar madde molekülüne ait FTIR spektrum piklerinden bazıları boyar maddenin adsorbe edildiği perlit, silika ve diatomit örneklerindeki spektrumlarda da net bir şekilde görülmektedir. Bu durum bu minerallerin MY-4GL ile etkileşiminin gerçekleştiğini göstermektedir.
- V) Oksit mineralleri ile MY-4GL adsorpsiyonundan elde edilen örneklerin termal gravimetrik analizler için (TGA) elde edilen eğrilerden 300-400°C aralığında, minerallere adsorbe olan boyar maddenin yapısında bulunan -C, -N gibi grupların yanması ve minerallerin OH- gruplarının yapıdan uzaklaşması sonucu ortaya çıkan kütle kaybı görüldü.
- VI) SEM görüntüleri; MY-4GL boyar maddesinin kristalimsi yapısı, perlit plakaları, silika yüzeyinin camsı, pürüzsüz bir yüzeyi ile diatomitin gözenekli morfolojisi, boyar madde adsorpsiyonundan sonra perlitte az, diğer minerallerin yüzey morfolojilerinde anlamlı bir değişimin olduğunu gözlemlendi.
- VII) XRD grafiklerinden boyar madde ile perlit, silika ve diatomit'in etkileşimi sonucunda minerallerin amorf yapılarında herhangi bir değişikliğin olmadığı gözlemlendi.

5. KAYNAKLAR

- [1] Kirişken, B. ve Kalkan, A., “ Tekstil boyar maddeleri ”, Bitirme çalışması, *Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi*, Kimya Bölümü, Manisa, (2002).
- [2] Kurbanova, R., Miroğulu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E., “Boya ve Tekstil Kimyası Teknolojisi”, *Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları*, Konya, (1998).
- [3] Dalkıran, V., “Kazein Yüzeyine Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2011).
- [4] Karaoğlu, M.H., “Sulu Çözeltilerde Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2007).
- [5] Kuruoğlu, H.E., “Aspergillus oryzae ile procion blau boyar maddesinin renk giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin, (2006).
- [6] Pekkuş, H., “Talaşın Yüzey Özelliklerinin Boyar Madde Adsorpsiyonu İle Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, Diyarbakır, (2006).
- [7] Nas, M.Z., “Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, Gebze, (2006).
- [8] Kayıkoğlu, G., Debik, E., “Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes”, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, (2006).

- [9] Oğuz, A., “Yüksek Fırın Cürufu Ve Kazanaltı Külünün Asidik Boyar Maddelerin Gideriminde Kullanılabilirliği”, Yüksek Lisans Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Zonguldak, (2008).
- [10] Ekizoğlu, D., “DemirIII (Fe^{+3}), DemirII (Fe^{+2}), BakırII (Cu^{+2}), SeryumIV, (Ce^{+4}) İyonları Ve Bu İyonların Karışımı İle Modifiye Edilmiş Zeolit Minerali Varlığında Azo Boya Çözeltilisinin Heterojen Foto Oksidasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gebze, (2008).
- [11] Yılmaz, N., “Doğal Kil Minerali Bentonit İle Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Sivas, (2007).
- [12] Bakır, M., “Kalsiyum Aljinatta İmmobilize Edilen Termofil Phormidiumsp. İle Boya Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Ankara, (2006).
- [13] Doğan, Ç., “Bazı reaktif boyaların elektrokoagülasyonunun kavramsal ve istatistiksel olarak incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, (2000).
- [14] Koparal, S.A., “Sudaki boyar maddelerin bir elektrokimyasal reaktör de renklerinin giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, (1991).
- [15] Başer, İ., İnanıcı, Y., “Boyar madde kimyası”, *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları*, İstanbul, (1990).
- [16] Chen, L.C., “Effect of factors and interacted factors on the optimal decolorization proces of methyl orange by ozone”, *Wat. Res.*, (2000).
- [17] Çalışkan, M., Değirmenci, M. ve Çiner, F., “Kot Boyama Tekstil Atıksuyunda Kalıcı KOİ'nin Belirlenmesi”, *DEÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, (2002).

- [18] Özdemir, F.A., “Atıksulardan boya giderimi için yeni bir yöntem”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul, (2008).
- [19] İnce, N.H. and Tezcanlı, G., “Treatability of textile dye-both effluents by advanced oxidation; preparation for reuse”, *Water. Sci. Tech.*, (1999).
- [20] Mercimek, H.A., “Tramets versicolorin tekstil boyalarının gideriminde kullanım olanakları”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Biyoteknoloji Ana Bilim Dalı, Adana, (2007).
- [21] Lin, S.H., “Adsorption of disperse dye by various adsorbents”, *J. Chemtechnal Biotechnal*, 58(2), 159-163, (1993).
- [22] Nicolet, L. and Rott, U., “Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants”, *Wat. Sci. Tech.*, 40(1), 191-198, (1999).
- [23] Alyüz, B. and Veli, V., “Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated wastewater treatment”, *Journal of Engeneering and Natural Sciences*, 3, 94-102, (2005).
- [24] Özdemir, Y., “Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Kinetiği”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2005).
- [25] Alkan, M. and Doğan, M., “Adsorption of copper(II) on to perlite”, *Journal of colloid and interface Science*, 243, 280-291, (2001).
- [26] Atterd, G. and Barnes, C., “Surfaces”, *Oxford Science Publications*, 8(6), 1-36, (1998).
- [27] Doğan, M., “ Sulu ortamdan perlit yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2001).

- [28] Copper, P., "Removing colour from dye house wastewater a critical review of technology available", 109(3), 97-100, *J. Soc. Dye. Col.*, (1993).
- [29] Slokar, Y.M. and Marechal, M.L., "Methods of decoloration of textile wastewaters", *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356, (1998).
- [30] Kavcı, E., "CaCl₂ İçeren Atık Sulardan Kalsiyum Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, (2007).
- [31] Uğurlu, M., "Kağıt Endüstrisi Atık Sularının Adsorpsiyon Ve Elektrokimyasal Metotlarla Arıtılması", Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, (2002).
- [32] Hsu, Y.-C., Yen, C.-H. and Huang, H.-C., "Multistage Treatment of High Strength dye Wastewater by Coagulation and ozonation", *J. Chen. Tech. Biotech*, 71(1), 71-76, (1998).
- [33] Şengül F., Özer, A., Çatalkaya, E.Ç., Oktav, E., Evcil, H., Çolak, O., Şağır, Y., "Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi", *Dokuz Eylül Üniversitesi*, İzmir, (2003).
- [34] Tutuş, A. ve Eroğlu H., "Kağıt atıksularının çevreye olan zararları ve artılması", Kayseri 1. Atık Su Arıtım Sempozyumu, Kayseri, (1998).
- [35] Akıncı, Ö., "Seramik Killeri ve Jeolojisi", Maden Teknik ve Arama Enstitüsü, 71, 65-66, Ankara, (1968).
- [36] Malayoğlu, U., Akar, A., "Killerin Sınıflandırılmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi", Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, Maden Mühendisliği, İzmir, (1995).
- [37] Demirbaş, Ö., "Viktorya Mavisinin Perlit Yüzeyine Asorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2001).

- [38] Allen, J.E., "Perlite Deposit Near the Deschutes River, Southern Wasco Conty", *Oregon Dept of Geo. and Mineral. Industries*, 16-17, (1946).
- [39] Özgür, T., "Parçalı Volkanik Kayaların Sınıflandırılması", *Yeryuvarı ve İnsan*, 1, 1, (1976).
- [40] Taşkın C., "Perlitin Özellikleri, Endüstri Ve Ekonomik Durumu İle Türkiye Perlit Yatakları", M.T.A. Arşiv No:687, Ankara, (1972).
- [41] Klinefelter, T.D., "Perlit Hakkında Bazı Teknik Bilgiler", M.T.A. Rap. No:687, Ankara, (1960).
- [42] "Etiper-Perlit Ürünleri İle Yalıtım", Etibank, Ankara, (1984).
- [43] Talieferro, N.L., "Relation of Volcanism to Diatomaceous and Associated Siliceous Sediments", *Bull. Unv., Goe. Sci.*, 23, 1-56, (1933).
- [44] Kaddey, L.F., "Diyatomit-indüstriyel Rocks and Minerals", New York, (1978), Çeviri; Okay L., (1978), M.T.A, Rap. No:1206, Ankara, (1978).
- [45] Çelik, E., Uygun, A., "Endüstriyel Hammadde Diyatomit", *Yeryuvarı ve İnsan*, T.J.K., 3(2), 46-53, (1979).
- [46] Topluoğlu, S., "Diyatomit Hakkında Genel Bilgiler", M.T.A Der. Rap. No:1185, Ankara, (1982).
- [47] Bircan, A., Türkiye Diyatomit Envanteri, M.T.A.E., Yayın No:138, Ankara, (1968).
- [48] Perkins, D., *Mineralogy. Prentice-Hall Dnc.*, New Jersey, 8, (2002).
- [49] Açıkalın, N., "Türkiye'de ve Dünyada Diyatomit", M.T.A Genel Müdürlüğü, F.E.D., syf 1-30, Ankara, (1991).
- [50] Karadaş, M., "Perlitin bazı yüzey aktif madde çözeltilerindeki elektrokinetik ve adsorpsiyon özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2004).

- [51] Alkan, M. and Doğan, M., *Journal of Colloid and Interface Science*. 243, 280-291, (2001).
- [52] Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S., Doğan, M., “Sorption of acid red57 from aqueous solutions onto sepiolite”, *Journal of Hazardous Materials*, 116, 135-145, (2004).
- [53] Gülnaz, O., Kaya, A., Dinçer, S., “The Reused of Dired Activated Sludge for Adsorption of Reactive Dye”, *J. of Hazardous Materials*, B134, 190-196, (2006).
- [54] Rosa, S., Laranjeira, M.C.M., Riela, H.G., Favere, V.T., ”Cross-linked quaternaj chitosan as an adsorbant for the removal of the reactive dye from aqueous solutions”, *journal of Hazardous Materials*, 155, 253-260, (2007).
- [55] Wang, S., Li, H., “Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon, Dyes and Pigments”, 72; 308-314, (2007).
- [56] Lee, H.K.K., “Model selection for neural network classification”, *J classif*, 18, 227-43, (2001).
- [57] Abdul-Kareem, S., Baba, ř., Zubairi, Y.Z., Zubari, Y.Z., “Back propagation neural network for medical prognosis a comparison of different training algorithms”, *ElectronicJournal of the School of Advanced Technologies*, 3(1), (2001).
- [58] Albayrak, B., “Süreç İyileştirmede Altı Sigma Yaklaşımı: Petek Yapılı Malzeme Üretim Sürecinde Bir Uygulama”, Yüksek Lisans Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (2007).
- [59] Ranjit, K.R., “A primer on the Taguchi method”, New York: Van Nostrand Reinhold, 13(1), (1990).
- [60] Taguchi, G., System of experimental design, New York: Unibub, White plains, (1987).

- [61] William, Y.F. and Creveling M.C., “Engineering methods for robots product design”, MA: Addison-Wesley, 403, (1995).
- [62] Gural, G., “Gazaltı Kaynağında Proses Prarametrelerinin optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, (2003).
- [63] Savaşkan, M., Taptık, Y., Ürgen, M., “Deney tasarımı yöntemi ile matkap uçlarında performans optimizasyonu”, *İTÜ Dergisi/d Mühendislik*, 3(6), 117-128, (2004).
- [64] Julie, Z.Z., Joseph, C.C., Daniel, K., “Surface roughness optimization in end-milling operation using the Taguchi design method”, *Jornal of Materials Processing Technology*, 184(1), 233-239, (2007).
- [65] Taylan, D., ”Taguchi Deney Tasarımı Uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, (2009).
- [66] Ekinci, İ., “Bir tekstil boyası olan poly R-478’in streptomisetler ile renk giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Mersin, (2007).
- [67] Gülnaz, O., Kaya, A., Dinçer, S., “The reused of dried activated sludge for adsorption of reactive dye”, *J. of Hazardous Materials*, 134, 190-196, (2006).
- [68] Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A. and Özdemir, Y., “Kinetics and mechanism of removal of methylene blue on to perlite”, *Journal of Hazardous Materials*, B109, 141-148, (2004).
- [69] Gönder, Z.B., Kaya, Y., Vergili, I., Barlas, H., “Optimization of filtration conditions for CIP wastewater treatment by nanofiltration process using Taguchi approach”, *Separation and Purification Technology*, 70, 265-273, (2010).

- [70] Tanyıldızı, H., “Effect of temperature, carbon fibers, and silica fume on the mechanical properties of lightweight concretes”, *New carbon materials*, 23(4), 339-344, (2008).
- [71] Doğan, M., Karaoğlu, M.H., Alkan, M., “Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite”, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1142-1151, (2009).
- [72] Zolfaghari, G., Sari, A.E., Anbia, M., Younesi, H., “Taguchi optimization approach for Pb(II) and Hg(II) removal from aqueous solution using modified mesoporous carbon”, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1046-1055, (2011).
- [73] Cestari, A.R., Bruns, R.E., Airoidi, C., “A fractional factorial applied to organofunctionalized silicas for adsorption optimization”, *Colloids and Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects*, 117, 7-13, (1996).
- [74] Bingöl, D., Tekin, N., Alkan, M., “Brilliant Yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design”, *Applied Clay Science*, 50, 315-321, (2010).
- [75] Gomez, V., Callao, M.P., “Modelling the adsorption of dyes onto activated carbon by using experimental design”, *Talanta*, 77, 84-89, (2008).
- [76] Tofighy, M.A., Mohammadi, T., “Application of Taguchi experimental design in optimization of desalination using purified carbon nanotubes as adsorbent”, *Materials Research Bulletin*, 47, 2389-2395, (2012).
- [77] Lima, L.S., Araujo, M.D.M., Quinaia, S.P., Migliorine, D.W., Garcia, J.R., “Adsorption modeling of Cr, Cd and Cu on activated carbon of different origins by using fractional factorial design”, *Chemical Engineering Journal*, 166, 881-889, (2011).

- [78] Cheah, E.L.C., Heng, P.W.S., Chan, L.W., “Optimization of supercritical fluid extraction and pressurized liquid extraction of active principles from *Magnolia officinalis* using the Taguchi design”, *Separation and Purification Technology*, 71, 293-301, (2010).
- [79] Nik, O.G., Sadrzadeh, M., Kaliaguine, S., “Surface grafting of FAU/EMT zeolite with (3-aminopropyl) methyl-diethoxysilane optimized using Taguchi experimental design”, *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 1313-1321, (2012).
- [80] Özdemir, M., Kıpçak, İ., Öztürk, N., “Bor Endüstri Katı Atıklarından Boraksın Katı-Sıvı Özütleme İle Geri Kazanımı”, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5.1, (2003).
- [81] Aksu, Z. and Tezer, S. "Equilibrium and kinetic modeling of biosorption of remazol black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system". *Process Biochem*, 36, 431–439,(2000).
- [82] Pelegrini, R., Zamora, P.P., Andrade, A.R., Reyes, J. and Duran, N. “Electrochemically Assisted Photocatalytic Degredation of Reactive Dyes”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 83-90, (1990).
- [83] Doğan, M., Alkan, M. and Çakır Ü., *Colloid Interface Sci.*, 192, 114, (1997).