

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berika ERGAN

**AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNE NANO MATERYAL
İLAVESİ İLE SENTETİK TEKSTİL ATIKSULARINDAN
RENK GİDERİMİ ARAŞTIRILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA-2022

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKTİF ÇAMUR SİSTEMLERİNE NANO MATERYAL İLAVESİ İLE SENTETİK TEKSTİL ATIKSULARINDAN RENK GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Berika ERGAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Behzat BALCI
Yıl: 2022, Sayfa: 67
Jüri : Doç. Dr. Behzat BALCI
: Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
: Doç. Dr. E. Ümmü DEVECİ

Bu çalışmada, yeni bir adsorpsiyon/biyosorpsiyon hibrit sistemi olan Magnetit/Aktif Çamur (M/AÇ) sürecinin, Reaktif Kırmızı 195'in (RK195) simüle tekstil atıksuyundan (STA) gideriminde potansiyel kullanımı araştırılmıştır. Magnetitin karakterizasyonunu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağıtıcı X-ışını (EDX) ve Fourier İletim Kızılötesi (FTIR) ve Özgül Yüzey Alanı (BET) analizleri ile araştırılmıştır. RR195 giderim çalışmaları magnetit ve Magnetit/Aktif Çamur hibrit prosesi ile ayrı gerçekleştirilmiştir. RR195'in magnetit üzerine adsorpsiyon mekanizması Freundlich izoterm modeli ($R^2=0,999$) ile tanımlanmıştır. RR195 için magnetitin maksimum deneysel adsorpsiyon kapasitesi 65,28 mg/g olarak hesaplanmıştır. M/AÇ hibrit prosesinde farklı konsantrasyonlarda karışık sıvıda askıda katı madde (MLSS) ve farklı magnetit dozları eş zamanlı kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar, MLSS konsantrasyonu ve magnetit dozunun artmasıyla RR195 giderim veriminin arttığını göstermiştir. M/AÇ hibrit prosesi ile STA'dan RB19 gideriminde optimum MLSS konsantrasyonu 4000 mg/L olarak tespit edilmiştir. 4000 mg/L MLSS içeren aktif çamur ile 90 dakika sonunda RR195 giderim %76,10 iken, aktif çamur prosesine 0,5 gram magnetit ilave edilmesi ile bu verim %99,5'e yükselmiştir. 1,0 g magnetit/4000 mg/L MLSS hibrit prosesi ile Kimyasal Oksijen İhtiyacı giderim verimi %94,32 olarak belirlenmiştir. Magnetit partikülleri, M/AÇ hibrit proses uygulamasının ardından harici bir manyetik alan uygulaması ile STA'dan kolayca ayrılabilir.

Anahtar Kelime: Aktif Çamur, Magnetit, Tekstil Boyası, Hibrit Proses

ABSTRACT

MSc. THESIS

INVESTIGATION OF COLOR REMOVAL FROM SYNTHETIC TEXTILE WASTEWATER WITH NANO MATERIAL ADDITION TO ACTIVATED SLUDGE SYSTEMS

Berika ERGAN

**CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

Supervisor : Assoc Prof. Dr. Behzat BALCI
Year: 2022, Pages: 67
Jury : Assoc Prof. Dr. Behzat BALCI
: Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
: Assoc. Prof. Dr. E. Ümmü DEVECİ

In the present study the potential of using Magnetite/Activated Sludge (M/AS) process as a novel adsorption/biosorption hybrid system was investigated for the removal of Reactive RED 195 (RR195) from simulated textile. The characterization of the Magnetite was carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-ray (EDX), X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transmission Infrared (FTIR) and Specific Surface Area analyzes. RR195 removal studies were performed with Magnetite and M/AS hybrid process separately. The adsorption mechanism of the RR195 onto magnetite was explained by Freundlich isotherm model ($R^2 = 0.999$). The maximum experimental adsorption capacity of magnetite for RR195 was calculated 65.28 mg/g. Different concentrations of mixed liquor suspended solids (MLSS) and the magnetite dosages were used simultaneously in M/AS hybrid process. The experiments showed that the RR195 removal efficiencies increased with increasing MLSS concentrations and the magnetite dosages. 4000 mg/L was determined as optimum MLSS concentration for the removal of the RR195 from simulated textile wastewater by M/AS hybrid process. While the RR195 removal efficiency was 76.10% by 4000 mg/L MLSS in 90 minutes, the efficiency increased to 99.5% with the addition of 0.5 gram magnetite to the activated sludge process. Chemical Oxygen Demand removal efficiency was determined as 94.32% by 1.0 g magnetite/4000 mg/L MLSS hybrid process. The magnetite particles can be easily separated from simulated textile wastewater after M/AS hybrid process treatment by applying magnetic field.

Keyword: Activated Sludge, Magnetite, Textile Dye, Hybrid Process

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünlerini imal eden bir endüstri dalıdır. Tekstil endüstrisi atıksuları genel olarak üretim, hammadde, su kullanımı ve kullanılan teknolojiler yönünden farklılıklar göstermektedir.

Su tüketiminin oldukça yüksek olduğu tekstil endüstrisi atıksuları hem miktarları hem de bileşimleri açısından oldukça değişkendirler. Tekstil boyalarının biyolojik olarak ayrışmaya karşı dirençli olması tekstil atıksularından rengin giderilmesini daha da zor hale getirmiştir. Tekstil endüstrisinden deşarj edilen boyalı atıksular yeterli oranda bertaraf edilmediğinde çevre için tehlikeli olmaktadır. Oldukça renkli olan bu sular alıcı su ortamlarına deşarj edildikleri zaman alıcı ortamın oksijen kazanma kapasitesini düşürmekte, güneş ışığının geçişini keserek su içerisindeki biyolojik yaşamın durmasına sebep olmaktadır. Çevre bilimciler ve mühendisler tekstil sektöründeki boyar maddeler gibi spesifik kirleticilerin giderilmesi için çeşitli yöntemler geliştirmektedir. Oldukça karmaşık ve değişken olan endüstriyel atıksuların arıtımı için pahalı arıtma sistemleri yerine alternatif, etkili ve ucuz yöntemler arayışı devam etmektedir. Bu yöntemler kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemler olarak sınıflandırılmaktadır.

Magnetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) gibi nano partiküller, spesifik büyüklükte yüzey alanları, yüksek manyetizasyon doygunluğu, oldukça fazla aktif sorpsiyon sitlerinden ve bir manyetik alan uygulamasıyla atıksudan hızlı ve etkili bir şekilde ayrılabilmesinden dolayı kirleticilerin atıksulardan gideriminde kullanılmaları son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmanın amacı, aktif çamur sistemlerine nano materyaller ilavesi ile sentetik tekstil atıksularından boyar madde gideriminin araştırılmasıdır. Aktif çamur ile nano materyal kullanımı çalışmanın özgünlüğünü içermektedir.

Bu çalışmada, simüle edilmiş tekstil atık suyundan (STA) RR195'i gidermek için yeni bir Magnetit ve Aktif Çamur hibrit prosesi (M/AÇ)

kullanılmıştır. RR195'in STA'dan magnetit tarafından adsorpsiyonu ayrı olarak incelenmiştir. RR195'in magnetit tarafından adsorpsiyonu, Freundlich izotermi ($R^2= 0,999$) tarafından açıklanmıştır. Magnetitin (0,0625 g) RR195 (100 mg/L) için denge anında deneysel adsorpsiyon kapasitesi 65,28 mg/g olarak hesaplanmıştır. 0,0625, 0,5 ve 2,0 g magnetit için denge zamanında STA'dan 100 mg/L RR195'in giderim verimleri sırasıyla %20,4, 77,9 ve %87,97 olarak tespit edilmiştir. M/AÇ tarafından STA'dan RR195'in giderimi için optimum MLSS konsantrasyonu 4000 mg/L olarak belirlenmiştir. 4000 mg/L MLSS ve 4000 mg/L 0,5 g magnetit/4000 mg/L MLSS ile 90 dakika sonunda RR195 giderim verimleri sırasıyla; %76,10 ve %99,0 olarak hesaplanmıştır. 1,0 g magneite/4000 mg/L MLSS hibrit süreci ile %94,32 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Magnetit, harici bir manyetik alan ile (M/AÇ) işleminden sonra STA ve biyokütleden ayrılabilir. (M/AÇ), simüle edilmiş tekstil atık suyundan renk gideriminde çevre dostu yeni bir biyosorpsiyon/adsorpsiyon hibrit prosesidir.

TEŞEKKÜR

Öncelikle çalışmamda desteklerini hiç esirgemeyen, minnet duyduğum ve örnek aldığım saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Behzat BALCI'ya, yönlendirmeleri ve yardımlarından dolayı değerli hocam Dr. Öğr. Üye. F. Elçin ERKURT'ta ve lisans eğitimim boyunca kıymetli görüşlerinden yararlandığım yol göstericim saygıdeğer hocam Dr. Öğr. Üye Şükrü Taner Azgın'a çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca emeklerini ödeyemeceğim sevgili aileme ve tez aşamasında yollarımın kesiştiği çalışmalarında beni cesaretlendiren, destekleyen arkadaşım Oğuzhan Has'a teşekkür ederim.

Ayrıca Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimine ve Çevre Mühendisliği bölümüne sağladığı imkânlardan dolayı ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGE VE KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Tekstil Endüstrisine Genel Bakış.....	3
1.1.1. Tekstil Endüstrisinden Kaynaklı Atık Suların Arıtma Güçlükleri.....	6
1.2. Boyar Madde	7
1.2.1. Boyar Maddelerin Yapısı ve Alıcı Ortama Etkisi.....	7
1.3. Alıcı Ortamda Boyar madde Giderim Yöntemleri	8
1.3.1. Kimyasal Arıtma Yöntemleri.....	9
1.3.1.1. Oksidasyon ile Arıtma	9
1.3.1.2. Elektrokimyasal Arıtma.....	9
1.3.1.3. Koagülasyon ve Flokülasyon.....	10
1.3.2. Biyolojik Arıtma Yöntemleri.....	11
1.3.2.1. Aerobik aktif çamur sistemi.....	12
1.3.2.2. Anaerobik Arıtma	13
1.3.3. Fiziksel Yöntemler.....	15
1.3.3.1. Membran Filtrasyon.....	15
1.3.3.2. Adsorpsiyon.....	15
1.3.3.2.(1) Adsorpsiyon Türleri.....	16
1.3.3.2.(2) Adsorban Türü: Manyetik Nanomateryaller.....	20

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	25
3. MATERYAL METOD	29
3.1. Magnetit Üretimi	29
3.2. Magnetitin Karakterizasyonu.....	29
3.3. STA Bileşimi	29
3.4 Analitik metodlar	31
3.5. Boyar Madde Giderim Deneyleri	31
3.5.1 RR195'in STA'dan Magnetit Tarafından Adsorpsiyonu	31
3.5.2. M/AÇ tarafından STA'den RR195 Giderim Çalışmaları	33
4. BİLGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1. Magnetit Karakterizasyonu.....	35
4.1.1. Magnetitin Element Analizi.....	35
4.1.2. Magnetitin BET Analizi.....	36
4.1.3. Magnetitin XRD Modeli.....	36
4.1.4. FTIR Analizi	37
4.1.5. Magnetitin Manyetik Özellikleri	38
4.2. RR195'in STA'dan Magnetit tarafından adsorpsiyonu	39
4.3. M/AÇ Süreci ile STA'dan RR195 Giderimi	42
4.3.1. RR195'in Gideriminde MLSS Konsantrasyonunun ve Magnetit Dozajının Etkisi.....	42
4.3.2. RR195 Konsantrasyonunun RR195'in Giderim Etkisi	44
4.4. M/AÇ Süreci ile STA'den KOİ Giderimi	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Biyolojik renk giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	14
Çizelge 3.1. Simüle Tekstil Atıksuyunun Bileşimi	30
Çizelge 4.1.Adsorpsiyon İzoterm Parametreleri ve Hata Fonksiyonları Değerleri.	41





ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Çevrede boya atığının varlığından sorumlu endüstriler	5
Şekil 1.2. Hematit, magnetit ve maghemitin kristal yapısı ve kristalografik verileri (siyah top Fe^{2+} , yeşil top Fe^{3+} ve kırmızı top O^{2-}).	22
Şekil 4.1. SEM ve EDX Manyetik Analizi	35
Şekil 4.2. Magnetitin BET Analizi.....	36
Şekil 4.3. Magnetitin XRD Analizi.....	37
Şekil 4.4. Magnetitin FTIR Analizi.....	38
Şekil 4.5. Magnetit'in Manyetik Özelliği.....	39
Şekil 4.6. RR195'in Farklı Miktarlarda Magnetit Tarafından Adsorpsiyonu.....	40
Şekil 4.7. MLSS Konsantrasyonunun ve Magnetit dozajının M/AÇ ile RR195'in Giderime Etkisi	44
Şekil 4.8. 4000 karışık sıvıda askıda katı madde + 0,25 g Magnetit (a), 4000 karışık sıvıda askıda katı madde + 0,50 g Magnetit (b) ve 4000 karışık sıvıda askıda katı madde+ 0,75 g Magnetit (c) ile RR195'in farklı konsantrasyonların giderim verimleri	45
Şekil 4.9. M/AÇ ile STA'dan KOİ Giderimi	47
Şekil 4.10. Magnetit Parçacıklarının Ayrılması	48



SİMGE VE KISALTMALAR

STA	: Simüle Tekstil Atıksuyu
M/AÇ	: Magnetit Aktif Çamur Hibrit Prosesi
pH	: Power of hydrogen / hidrojenin gücü
KOI	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
q_e	: Dengede birim adsorban/biyosorban yüzeyinde adsorplanan/biyosorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	: t sürede adsorplanan veya biyosorplanan madde miktarı (mg/g)
RR195	: Reaktif Kırmızı 195
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	: Enerji Dağıtıcı X-ışını
FTIR	: Fourier İletim Kızılötesi
LD	: Özgül Yüzey Alanı ve Lazer Parçacık Boyutu Kırınımı
Fe_3O_4	: Magnetit
Fe_2O_4	: Maghemit
Fe_2O_3	: Hematit



1. GİRİŞ

Biyolojik atıksu arıtma süreci, biyosorpsiyon ve biyolojik parçalanmaya dayanan düşük maliyetli ve çevre dostu olarak bilinen bir sistemdir. (Haddad ve ark, 2018). Azo boyalar aerobik biyolojik parçalanmaya karşı dirençli yapıdadırlar (Albahnasawi ve ark, 2020). Azo bağların direçli yapısının bozulması, anaerobik veya anoksik sistemlerde elektronların NADH'den azo bağlarına taşınımı sonucu oluşur. Aerobik sistemlerde ise elektronların geçişi oksijen tarafından engellenmektedir. Bu nedenle azo boyaların biyolojik parçalanması sadece anaerobik/anoksik prosesle sağlanabilir (Cai ve ark, 2021). Anaerobik/anoksik proses ile azo bağlarının kırılması ile renksiz aromatik aminler oluşur. Aromatik aminler, insanlar, hayvanlar ve bitkiler için kanserojen ve mutajenik gibi zararlı etkiler oluşturabilir (Zhou ve ark, 2020). Bazı aromatik amin türleri, azo boyalardan daha toksik olabilir. Aromatik aminler anaerobik arıtmaya karşı dirençlidir. Bu nedenle tekstil atıksuların arıtımında anaerobik arıtmadan sonra aerobik prosese ihtiyaç duyulmaktadır (Albahnasawi ve ark, 2020). Azo boya içeren tekstil atıklarının arıtılması için yaygın olarak kullanılan biyolojik yöntem, ardışık anaerobik ve aerobik procestir (Kozak ve ark, 2021; Lourenco ve ark, 2015). Aromatik aminlerin aerobik proseslerdeki akıbeti kimyasal yapılarına göre değişlik göstermektedir. Farklı aromatik aminlerin aerobik biyolojik süreçlerde giderim verimleri %37 ile %100 arasında değişmektedir (Albahnasawi ve ark, 2020; Jayapal ve ark, 2018; Baêta ve ark, 2015). Aromatik aminler, aerobik biyokütle için toksik olabilir ve aerobik biyokütlenin degradasyon potansiyelini azaltabilir (Zhuang ve ark, 2020). Aerobik proseslerde aromatik aminlerin giderim oksidasyon ve biyosorpsiyona dayalı mekanizmalar ile gerçekleşir. Aromatik aminleri içeren aerobik çamurun arazide bertarafı toprak ekosistemleri için tehlike oluşturabilir (Albahnasawi ve ark, 2020; Liang ve ark, 2016). Azo boya içeren tekstil atık sularının anaerobik ve aerobik sistem ile arıtılması, atık sularda ve

aerobik çamurda kalan aromatik aminler nedeniyle çevre sağlığı açısından risk oluşturmaktadır.

Adsorpsiyon, tekstil atıksularından boyar maddelerin giderimi için yaygın kullanılan bir yöntemdir (Liu ve ark, 2020). Ancak atıksulardan organik maddelerin giderimi için adsorpsiyon yöntemi tek başına yeterli değildir. Bu nedenle tekstil atıksularında kimyasal oksijen ihtiyacının istenilen seviyeye gelmesi için ek yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorpsiyon ve aerobik bozunma gibi iki sürecin birlikte uygulanması, arıtma verimlerini arttırabilir. Adsorpsiyon ve aerobik bozunma gibi iki prosesin tek bir reaktörde eş zamanlı kullanılması; kolay işletme, kısa atıksu akışı, düşük arıtma süresi ve düşük kimyasal dozaj kullanımı sağlayabilir (Lin ve ark, 2022). Biyolojik ve adsorpsiyon proseslerinin tek bir reaktörde hibrit uygulaması dirençli organik kirleticilerin ve boyar maddenin giderilmesinde bazı avantajlar sağlayabilir. Bu hibrit sistemler, her iki süreçten de yararlanma konusunda fırsat sağlar. Ayrıca, aerobik prosese adsorban ilavesi prosesin stabilitesini iyileştirebilir ve organik bileşiklerin kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) giderim verimini arttırabilir (García ve ark, 2021). Toz halindeki aktif karbon (PAC), kirleticilerin giderim verimini arttırmak için aerobik proseslere eklenebilir. PAC, doğrudan havalandırma tankına veya biyolojik arıtmanın çamur geri devir hattına eklenebilir. Aktif çamur proseslerinin havalandırma tankına PAC ilavesi, toz aktif karbon arıtma (PACT) prosesi olarak bilinir. (Widjaja ve ark, 2004). Aktif karbonun sistemde kalma süresi, çamur yaşıyla (SRT) ile ilgilidir. Ancak PAC, çamur susuzlaştırma ve çürütme proseslerinden önce biyokütleyle bütünleşir ve ayrılamaz. Böylece, aktif çamura PAC ilavesi, çamur susuzlaştırma ve çürütme yükünü arttırır. Ayrıca PAC, inorganik formu nedeniyle çamur çürütücüde metan üretimini azaltır. Bu nedenle, böyle hibrit sistemlerde adsorbanın biyolojik çamurdan ayrılabilmesi büyük önem arz eder. Son zamanlarda endüstriyel atıksuların arıtımında manyetik demir oksit materyallerin kullanımı üzerine araştırmalar artmıştır (Cao ve ark, 2022, Xu ve ark, 2022, He ve ark, 2021). Maghemit (Fe_2O_3) ve magnetit (Fe_3O_4) ile endüstriyel atıksuların arıtılması üzerine

yapılan araştırmalar, düşük maliyetli üretimleri ve yüksek manyetizasyon değerleri gibi özellikleri nedeniyle yaygındır. Magnetit, geniş spesifik yüzey alanı, yüksek manyetik doygunluk ve toksik olmaması gibi özellikleri nedeniyle öne çıkmaktadır (Stan ve ark, 2019). Ayrıca magnetit parçacıkların kristal yapılarında Fe^{+3} ve Fe^{+2} kanyonları vardır (Abu-Dalo ve ark, 2021). Magnetit parçacıkları, adsorpsiyon işleminden sonra harici bir manyetik alan uygulanarak sulu çözeltiden kolayca ayrılabilir (Mahmoud ve ark, 2022).

Tekstil üretimi karmaşık bir süreçtir ve tekstil atıksuları birçok farklı kimyasal içermektedir (Kuleyin ve ark, 2021, Hongjie ve ark 2020). Adsorpsiyon/Biyolojik Parçalanma hibrit sisteminde bu kimyasallar ve boya molekülleri arasında rekabetçi bir adsorpsiyon meydana gelebilir. Ayrıca bu kimyasallar biyolojik prosesin performansını düşürebilir. Tekstil atıksuyundan boya giderimine dayalı çalışmalarda, atıksuyun sürekli değişen bileşimi ve kısa depolama süreleri nedeniyle gerçek tekstil atıksuyunun kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle, gerçek uygulamalarda proses verimliliğini tahmin etmek için boyar madde giderim çalışmalarında gerçekçi bir simüle tekstil atıksuyunun (STA) hazırlanması önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, simüle tekstil atık sularından Reaktif Kırmızı 195'in (RK195) giderilmesinde magnetit aktif çamur hibrit prosesinin (M/AÇ) potansiyelini araştırmaktır. Magnetitin manyetik özellikleri, aerobik çamurdan ve STA'dan verimli bir şekilde ayrılmasını sağlayabilmektedir. Bu çalışma, tekstil boyasının giderimi için magnetit/aktif çamur hibrit prosesinin potansiyelinin araştırılmasına yönelik özgün bir çalışmadır. Bu çalışmanın sonuçları, boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtılması için adsorpsiyon ve aerobik bozunma hibrit proseslerinin tasarımının oluşturulmasına yardımcı olma niteliğine sahip olabilir.

1.1. Tekstil Endüstrisine Genel Bakış

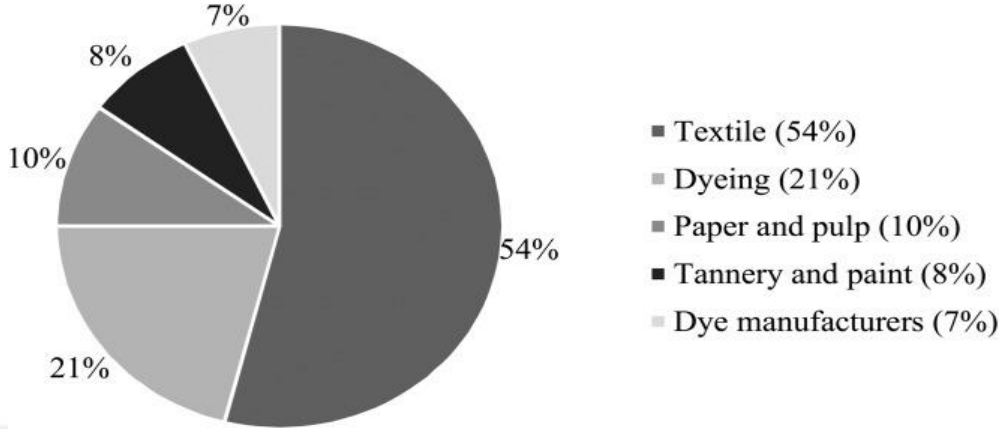
Tekstil endüstrisinden kaynaklı atık sular, dünya çapında ciddi kirlilik sorunlarının ana kaynaklarından biri olarak bilinmektedir. Özellikle, tekstil

endüstrisi diğer endüstri bazlı atıksulardan farklı olarak boyar madde içeren renkli atıksuların toksik ve dirençli özellikler göstermesi nedeniyle önem arz etmektedir. Alıcı ortamda istenmeyen bir duruma neden olmaktadır (Weisburger, 2002). Alıcı ortama verilen boyar madde içerikli tekstil atık suları güneş ışınlarının yüzeysel sulara geçişini ve suda yaşayan bitkilerin fotosentezini engellemektedir. Bu durum sucul ortamda çözünmüş oksijenin tamamen tükenmesine sebebiyet oluşturur.

Tekstil endüstrisi, çok fazla su ve kimyasal tüketen endüstrilerden biri olarak boyama işlemi sırasında uygulanan boyaların yaklaşık %20-50'si sulu fazda kalarak atık akışının renklenmesine neden olur. Tekstil endüstrisinde hem boya hem de çeşitli yardımcı kimyasallar kullanılır. Boya ve kimyasallar nedeniyle çıkan atık su oldukça karmaşık ve değişkendir (Spagni ve ark, 2012).

Değişken yapılı tekstil atık suları renk, bulanıklık, koku, yüzey aktif maddeler, bakterisitler, yağlar, çözücüler ve koruyucu maddeler gibi yüksek miktarda organik ve toksik kimyasal maddeler içerirdikleri için balıklara, vahşi yaşama ve dolayısıyla besin zincirine zarar verirler (Mackey ve ark, 1996). Bu nedenle, çevreye verilen zararı indirmek için tekstil atık su arıtma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Atık sudan boyaların uzaklaştırılması için adsorpsiyon, pıhtılaşma, aktif çamur arıtımı ve ozon veya hipoklorit ile oksidasyon gibi birçok kimyasal ve fiziksel proses gibi yöntemler geliştirilmiştir.

Çoğunlukla sanayi kuruluşlarında çoğunlukla boyalar üretim prosesindeki işlevini tamamladıktan sonra arıtma yapılmadan çevresel su kütlelerine atılır. Şekil 1.1'de gösterilen beş ana endüstrinin, çevredeki boya atıklarının varlığından sorumlu olduğu bilinmektedir.



Şekil 1.1. Çevrede boya atığının varlığından sorumlu endüstriler (Muhammad ve ark, 2012).

Tekstil endüstrileri (% 54), dünya çapında görülen mevcut boya atıklarının yarısını oluşturuyor, ardından boyama endüstrileri (%21), kağıt ve kağıt hamuru endüstrileri (%10), tabakhane ve boya endüstrileri (%8) ve boya üretim endüstrileri (% 7) (Gisi ve ark, 2016).

Tekstil atık sularının çevreye deşarjının aşğıdaki gibi çeşitli doğrudan ve dolaylı etkileri vardır bunları aşğıdaki gibi sıralanmaktadır.

- Balıklar, bitkiler ve memeliler gibi suda yaşayan türlerin ölümü.
- Ötrofikasyon,
- Renkli alerjenler, genotoksisiteyi ve mikrotoksisiteyi hızlandırır.
- İnsanların bağışıklık sistemini baskılar.
- Bazen davranış bozuklukları, göz veya deri enfeksiyonları, kusma, hiperventilasyon, hepatit, doku nekrozu ve ishal gibi hastalıklara neden olur.
- Yeraltı suyu sistemleri, topraktaki sızıntı nedeniyle kirleticilerden etkilenir.
- Alıcı ortamlarda çözünmüş oksijen tüketimi ve nehirlerde yeniden oksijenlenmenin baskılanması.

- Renk değişikliğinden kaynaklanan koku ve estetik problemler.
- Renk birikimi, fotosentetik aktivitede bir değişikliğe neden olabilecek ve böylece flora ve faunanın doğal dengesini değiştirebilecek ışık radyasyonunun suya nüfuz etmesini önler (Collivignarelli ve ark, 2019).

1.1.1. Tekstil Endüstrisinden Kaynaklı Atık Suların Arıtma Güçlükleri

Çeşitli tekstil endüstrilerinden üretim kaynaklı kullanılan bazı sentetik boyalar (toplam tüketimin %10-20'si), atık su arıtımı olarak geleneksel arıtmalar renklerin giderimi için yeterli olmayabilir. Geleneksel atık su arıtma teknikleri genellikle biyolojik oksijen talebine (BOİ) ve kimyasal oksijen talebinin (KOİ) giderilmesine dayanır, ancak çıkış suyundan boyar madde gideriminde etkisizdir. Kavramsal olarak, rengin adsorpsiyonu ve bozulması gibi birden fazla sürecin kombinasyonları ile yapılacak arıtım teknolojileriyle bu sorunun çözümleri sağlanmaktadır(Chatterje ve ark, 2001). Atık sudaki kirlетici maddelerin izin verilen konsantrasyonlara indirgenmesi, optimum çevresel sürdürülebilirlik sağlamak ve sınırlı su kaynaklarını göz önünde bulundurmak adına atık suyun yeniden kullanımı ve arıtımı oldukça önemli bir konudur(Baawain ve ark, 2020).

Atıksuların boyar madde içermesi sucul yaşamı olumsuz etkilemektedir. Su sisteminden gelen güneş ışığının engellenmesi ve fotokimyasal reaksiyonlara direnmenin neden olduğu suda çözünmüş oksijen (DO) seviyesini düşürmek, doğal su ekosistemindeki boyaların varlığının yan etkilerinden biridir. Boyalar, su kaynaklarının kimyasal oksijen ihtiyacı ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) seviyelerini yükseltmektedir. Tekstil atık sularının karakterizasyonu konulu bir araştırmaya göre, son on yılda KOİ ve BOİ ortalama olarak sırasıyla (150-30.000) mg L^{-1} ve (80-6000) mg L^{-1} aralığında olup (Yaseen ve Scholz, 2019), bu durum çevre ve insan sağlığı üzerinde zararlı etkilere neden olacaktır (Ahmad ve ark, 2015). Bu zararlı etkilerin yanı sıra karmaşık ve değişken yapıları tekstil atıksuyundan boyar madde giderimi için kullanılacak yöntemlerde tekstil atık suyundan renk gidermek için tamamlayıcı bir işlem sürecine ihtiyaç vardır. Tekstil

üretiminin ve terbiye sürecinin her aşamasında büyük miktarlarda kimyasal ve su gerektirir. Kimyasalları kullanılan kumaş ve her adımın başında ve sonunda yıkamak için suya ihtiyaç vardır.

Arıtma yöntemlerinde ekonomik ve optimum fayda sağlamak adına yeni çevre teknolojilerine ihtiyaç duyulmalıdır (Kant, 2012).

1.2. Boyar Madde

Boyarlar; kumaşlar, kağıtlar veya herhangi bir renklendirilebilir malzemeye ton vermek için tasarlanmış renkli maddelerdir. Tarih öncesi zamandan beri doğal boyarmaddeler; tekstil elyafı (yün, pamuk, ipek, deri vb.), duvar resimleri, tablolar gibi çeşitli alanlarda kullanılmıştır. Doğal boyarmaddelerin kullanımı 1856'da sentetik boyarmaddelerin keşif edilmesinden sonra hızlı bir şekilde azalmıştır. (Cristea ve Vileram, 2006) Bu keşif ile birlikte boya kullanan endüstrilerden çıkan atık suların uygun işlem görmeden çevreye salıverildiği için çevresel sorunlar ortaya çıktı. Bu durum su kaynaklarındaki boyaların varlığına sebep olmasıyla da oksik yapısı nedeniyle çevredeki canlılar için tehdit oluşturması nedeniyle çevre problemi adı altında sonuçlar doğurdu (Gholami-Borujeni, 2011).

Günümüzde ise sentetik boyalar, tekstil, kozmetik, plastik ve baskıya renk vermek için yaygın olarak kullanılan önemli bir bileşen haline gelmiştir

1.2.1. Boyar Maddelerin Yapısı ve Alıcı Ortama Etkisi

Tekstil boyaları, geleneksel yöntemlerle kolayca arıtilamayan karboksilik amin ve azo grupları gibi fonksiyonel gruplar içerir (Temesgen ve ark, 2018). Sıklıkla kullanılan alkali boyalar nedeniyle renkli olan atık sular aynı zamanda biyositler, klorofenoller, kanserojen aminler, serbest formaldehit, yüzey aktif maddeler, dezenfektanlar, çözücüler, yumuşatıcılar, ağır metaller ve tuzlar içerebilir (Jadhav ve ark, 2015).

Endüstride kullanılan tüm boyaların yaklaşık % 70'i azo boyalardır. Azo boyalar, sentetik renklendirilerdir ve tekstil, baskı, kağıt imalatı vb. alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Atıksular içeriğindeki boyar maddelerin kimyasal yapılarındaki azo bağları nedeniyle parçalanmaya karşı dirençlidir. Asidik ve bazik şartlar altında kararlı olmaları, aerobik parçalanmaya, ısı ve ışığa karşı dayanıklılık göstermeleri boyar maddelerin konvansiyonel arıtma yöntemleriyle arıtılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, bazı durumlarda reaktif boyar madde arıtım işleminde noksanlık oluşturabilir. Ayrıca azo boyalar, insanlar ve suda yaşayan canlılar üzerindeki zararlı etkiler oluşturmalarından dolayı azo boya içeren atık sulardan giderimi konusu oldukça önemlidir (Benkhaya ve ark, 2020). Tekstil endüstrisinin kalıntı sularının çoğunun bileşiminde, nispeten yüksek seviyelerde biyokimyasal oksijen talebi ve kimyasal oksijen talebi vardır (Setiadi ve ark, 2006).

Tekstil atıksuları alıcı ortamda estetik problemler, sucul ekosisteme zararlı etkiler, çözünmüş oksijen miktarının azalması gibi birçok istenmeyen etkiye sebep olabilmektedir. Ekosisteme faydalı su florası ve faunası, hayvanlar ve hatta insanlar üzerinde dünya çapında çeşitli bileşenlere tehlikeli etkileri bildirilmektedir. Tekstil endüstrisi başta olmak üzere endüstriyel atık suları akarsu, deniz ve alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce çeşitli yöntemlerle arıtılmalı, ayrıca atık su yöntemlerine göre ön arıtım yapılarak kirlilik miktarının azaltılması gerekmektedir (Kao ve ark, 2001).

1.3. Alıcı Ortamda Boyar madde Giderim Yöntemleri

Boya içeren tekstil atıksuları genellikle çok karmaşıktır ve yoğun işlem gerektirir. Özellikle, boyalar gibi çevreye potansiyel tehlike oluşturan aromatik bileşiklerin giderimi çevre için önemli bir faktördür(Youssef, 2018). Boyar madde giderim yöntemleri Fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olarak sınıflandırılır.

1.3.1. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Kimyasal arıtım sistemleri bir seri fiziksel ve kimyasal süreçlerin birleşmesinden meydana gelmiştir. Bu sistem içerisinde dengeleme, hızlı karıştırma, yumaklaştırma, çöktürme, çamur giderme, filtrasyon ve dezenfeksiyon birimleri bulunur.

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolare edilebilir olmasıdır (Socha, 1991).

1.3.1.1. Oksidasyon ile Arıtma

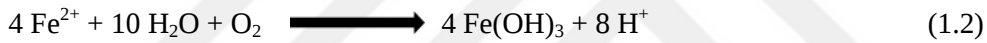
Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Kimyasal oksidasyon, kimyasal türler arasında elektronların transferi prosesidir. Bu proses indirgenme ve yükseltgenme olarak da isimlendirilmektedir. Atıksu içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenmesini sağlar. Oksitleme proseslerinde, oksitleyiciler ile boyarmadde ya biyolojik olarak parçalanabilir bir forma dönüştürülmekte ya da tamamen oksitlenmektedir. Bu amaçla klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidasyon vasıtaları oksidan olarak kullanılmaktadır (Copper, 1995).

1.3.1.2. Elektrokimyasal Arıtma

Tekstil atıksuları gibi karmaşık ve değişken yapılı suların renk gideriminde gelişmiş oksidasyon prosesleri, renk işleme için kimyasal ve biyolojik proseslere alternatif bir proses olabilir, ancak bu metotlar çok pahalıdır ve genellikle operasyonel problemlere sahiptir. Bu sorunlar elektrokimyasal süreçler kullanılarak çözülebilir. Uygulama doğrudan kimyasal maddeler eklenmeden gerçekleştirilebilir, yaygınlaşması ve uygulanması kolaydır. Bu yöntem, atık suyun KOİ, bulanıklık ve rengini azaltmada yüksek verimliliğe sahiptir (Núñez ve ark, 2019).

Elektrokimyasal arıtma, elektrot yüzeyinde elektrolitik reaksiyonlar, su fazında anodik metal ve metal hidroksit katyonlarının oluşumu, çözünebilir veya koloidal kirleticilerin metal hidroksitlerin yüzeyine adsorpsiyonu, kirleticilerin elektroflotasyonu, sedimentasyon gibi çeşitli işlemlerin kombinasyonundan oluşur (Sahu ve Chaudhari, 2015).

Elektrokimyasal yöntemlerin reaksiyon tepkimeleri karmaşık yapıdadır. Bu yöntemin temel şartlarda elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon ve elektroflotasyon olmak üzere 3 mekanizması bulunmaktadır. Oksidasyon ve redüksiyon aşamalarında anot ve demir elektrot ile meydana getirilen katotta aşağıdaki tepkimeler gerçekleşmektedir.



1.3.1.3. Koagülasyon ve Flokülasyon

Tekstil atıksularında boyar madde gideriminde kimyasal koagülasyonla ön, temel ve ileri arıtma kademeleri mevcut proses sürecini oluşturur. Yumaklaştırıcı olarak genellikle demir ve alüminyum tuzları ile kireç/demir tuzları kombinasyonu bazen de aktif alümina, bentonit ve kaolin kullanılmaktadır. Yumaklaşma probleminin olduğu durumlarda sisteme anyonik, katyonik veya non-iyonik organik polimerlerde ilave edilmektedir. Ancak, oluşan çamurun toksik olması ve zararlı atık olarak uzaklaştırılması dezavantajdır. Çamur oluşumu dezavantaj olmasına rağmen, kimyasal koagülasyon ve flokülasyon prosesleri tekstil atıksu uygulamalarında avantajlı hale gelebilir. Bazı kimyasalların (polielektrolit) ilavesi büyümeyi hızlandırarak flokların hızlı koagülasyonunu artırır. Polielektrolitler, yüksek yapılı ağır polimerlerdir. Adsorblanabilir gruplar içerir ve polielektrolitin (1

mg/l ve 5 mg/l) küçük dozları bile etkilidir. Polielektrolitler, pH değişimlerinden etkilenmez ve kolloidler üzerinde etkili yükü azaltarak koagülant olarak görev yapar. Suda büyük miktarda iyonlar üreterek polimer ve elektrolit özelliği gösterir. Büyük floklar, flok başlama hızını arttırır, renk giderim masrafını azaltır (Bidhendi ve ark, 2007).

1.3.2. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Biyolojik arıtma, işletme süreçlerinden deşarja kadar aktarılan organik maddelerin giderildiği sistemlerdir. Biyolojik arıtma yöntemlerinin kimyasal ve fiziksel arıtım yöntemlerinden daha düşük maliyetli olması, daha az çamur oluşturmaya ya da deşarj edilen alanda zararlı başka ürünlerin meydana gelmemesi gibi özellikler bu sektör için uygun bir çözüm olmaktadır (Kereci, 2014).

Tekstil atıksuyunda mevcut boya maddelerin çeşitli ve temel yapı taşları arasındaki kuvvetli bağ yapısından dolayı atıksuyun arıtılmasında renk sorun teşkil etmektedir. Biyolojik arıtma birçok sektörün atıksu arıtımında kullandığı önemli bir yöntemdir ve yüksek verim anlamına gelir. Biyolojik arıtmada atıksuyun içerisinde mevcut askıdaki koloidal ya da erimiş organik maddeler, bakteriler tarafından parçalanmakta ya da besin kaynağı olarak tüketilmektedir. Çökebilan biyolojik floklar ile de atıksuda kalan ya da gaz olarak atmosfere karışan sabit inorganiklere dönüşmektedir. Biyolojik arıtmanın temel noktası doğanın, organik kirleticileri kendiliğinden zamanla yok olmasını sağladığı mineralizasyon ve bioflokülasyon gibi parçalanma süreçlerini denetim altında bir yapıda hızlandırması ve daha verimli şekilde işlem görmesidir (Öztürk, 2019).

Genel olarak tekstil endüstrisi atık sularının KOİ\BOİ₅ oranı 3 ile 4 arasındadır. Bunun anlamı atık suyun biyolojik olarak ayrışabilirliğidir. Biyolojik parçalanmadan dolayı %40-50 renk giderimi olacağı önceden tahmin edilmekte ve boyaların floküle olmuş çamurun üzerinde adsorblanacağı belirtilmektedir. Ayrıca

KOİ gideriminde %70'lere ulaşılabilceğı belirtilmektedir (Marmagne ve Coste, 1996). Yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma proseslerinin çoğı, KOİ ve bulanıklık gideriminde etkili olmalarına rağmen renk gidermede etkisiz kalmaktadırlar (Lin ve Chen, 1997). Çünkü geleneksel aktif çamur sistemleri ile tekstil endüstrisinde kullanılan birçok boya bileşikleri ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da hiç bozunmamaktadır. Bu sebeple tekstil atıksuyu ile evsel atıksu karıştırılarak arıtılsa bile konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde etkili bir renk giderimine ulaşılammamaktadır (Namal, 2017).

1.3.2.1. Aerobik aktif çamur sistemi

Aerobik arıtma sistemlerinde en yaygın uygulanan yöntem aktif çamur yöntemidir. Bu sistemler; dezenfeksiyon, havalandırma, çökeltme ve dengeleme proseslerinden oluşmaktadır. Aktif çamur koloidal yapıdaki çözünmüş maddelerin mikroorganizmalarla çökelebilir flok yapıda olduğu proseslerdir ve bu proseste havalandırma havuzundaki mikroorganizmaların askıda tutulması temeline dayanır. Biyolojik arıtma prosesinde organik maddeler askıda büyüyen mikroorganizmalarca havalandırma işlemi sonucu parçalanmaktadır. Organik maddelerin oksitlenmesi sonucunda organik maddeler oksitlenir ve biyokütleyle dönüşür. Sistem verimliliğinin sağlanması için çökeltme havuzundan bir miktar biokütle sistemden uzaklaştırılırken bir kısmı da havalandırma havuzuna geri devredilir (Yamaç, 2016).

Tekstil atıksu içindeki birçok çözünmüş inorganik katı madde kimyasal arıtmaya gereksinim duyar. Biyolojik olarak parçalanabilen bazı organik katılar da biyolojik arıtmaya ihtiyaç duymaktadırlar. Tekstil atıksuyunun doğal pH değeri 9 ile 10,3 arasındadır. Mikroorganizmalar 9-9,5 arasında pH değerine sahip olan atıksuları kolaylıkla parçalayabilmektedirler. Daha önceki çalışmalarda hem uzun havalandırmalı aktif çamur hem de havalandırmalı lagün sistemleri 9-10,5 arasındaki pH değerlerinde başarıyla çalışmaktadır. Buda şunu gösterir ki tekstil

atıksuları ön pH ayarlaması olmadan biyolojik olarak arıtılabilir (Abu-Ghunm ve Jamrah, 2006).

Boyarmaddelerin (Acid Yellow 17 ve Maxillon red BL-N) aktif çamur organizmalarına adsorpsiyonla uzaklaştırılması, Başbüyük ve Forster tarafından incelenmiştir. Maxillon kırmızısının aktif çamur organizmaları tarafından iyi adsorbe edildiği bulundu ve denge verileri Langmuir izotermiyle temsil edildi. Adsorpsiyon işleminin kinetiğinin sözde ikinci derece modele uygun olduğu bulundu.

Otero ve arkadaşları, kanalizasyon çamurlarından üretilen adsorbanlar kullanılarak metilen mavisinin giderilmesini araştırdı. Kentsel ve tarımsal gıda endüstrisi atık su arıtma tesislerinden elde edilen kurutulmuş, pirolize ve kimyasal olarak aktive edilmiş/pirolize edilmiş kanalizasyon çamurları, metilen mavisinin giderilmesi için kullanılmıştır. Denge ve kinetik veriler, kurutulmuş kentsel kanalizasyon çamurlarının, metilen mavisinin giderilmesi için test edilenler arasında en etkili adsorbanlar olduğunu gösterdi(Otero ve ark, 2003).

1.3.2.2. Anaerobik Arıtma

Anaerobik yöntemde, tekstil atıksularının %60-70'inde klasik ve mevcut yöntemlerle giderilemeyen azo boya maddeleri ve başka çözünür boya maddelerin renk giderimi sağlanır. Giderim işlemi oksidasyon indirgenme tepkimeleriyle gerçekleştirilir. Bu sistemde biyogazın elde edilmesi büyük avantajdır. Elde edilen biyogaz güç kaynağı ve ısı olarak tekrar kullanılabilirken enerjiden de tasarruf edilir (Yüce, 2007).

Anaerobik arıtma yöntemleri üzerine yapılan laboratuvar şartlarında renk giderimi için iyi sonuçlar alınmasına rağmen, bir takım problemler mevcuttur. Gerçek bir tekstil atıksuyunda sülfat ve nitrat gibi iyonların bulunması sistemin verimini azaltabilmektedir. Ayrıca anaerobik arıtmada oluşan H_2S gazı diğer önemli bir problemdir. Tekstil atıksularının anaerobik arıtımında azo boyar maddelerin parçalanması sonucu aromatik aminlerin oluşumu ancak anaerobik bir ortamda gerçekleşmektedir (Başbüyük ve ark, 1998).

Çizelge 1.1. Biyolojik renk giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Katherasan ve ark, 2018)

YÖNTEM	AÇIKLAMA	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Mikrobiyal biyokütle tarafından adsorpsiyon	Organik moleküllü organizmaların karışımı, boya moleküllerini emecek şekilde tasarlanmıştır.	Seçilen boyalar, mikrobiyal biyokütleyle karşı istisnai bir afiniteye sahiptir.	Tüm boyalar için etkili bir yöntem değildir.
Alg bozulması	Alg kendi kendine büyümek için boya partikülünü kullanır.	Boyaları tüketebilir. Ucuz. Kolayca değerlendirilebilir. Çevre dostu süreç.	Kararsız sistem
Aerobik-anaerobik kombinasyon (geleneksel yöntem)	Hazırlanan çamur, karmaşık boya moleküllerini parçalamaktadır.	Çeşitli boya türlerini oldukça renklendirmek mümkün. Ucuz. Köpük oluşumu yok.	Tüm boya parçacıklarını tamamen ortadan kaldırmaz. Yan ürünler olarak metan ve hidrojen sülfür oluşumu. Esnek olmayan yöntem Geniş arazi alanı gerektirir. Çamur üretir. Uzun zaman alır.
Enzim bozulması	Ekstrakte edilmiş enzim, boya moleküllerini parçalamak için kullanılır.	Ucuz. Yüksek verim. Toksik olmayan. Enzimler kullanarak boyaları bozma özelliğine sahiptir. Yeniden kullanılabilir.	Güvenilmez miktarda enzim üretimi
Mantar kültürleri	Mantar, boya moleküllerini yıkar ve kendi gelişimleri için onları tüketir.	Aynı anda çeşitli boya tiplerini ortadan kaldırabilir. Esnek yöntem.	Uzun büyüme aşaması. Büyümek için azotla sınırlı bir alana ihtiyaç var. Tam boya sökümü için büyük reaktörler gerektirir. Kararsız sistem.
Karışık bakteri gibi mikrobiyal kültürler	Boya partiküllerini gidermek için kimyasallar veya diğer bakterilerle karıştırılan bakteriler.	Hızlı sayılan boya atık suyunun renklendirilmesinde maksimum 30 saat sürer.	Sınırlı sayıda boyaya etkilidir. Yüksek maliyet nedeniyle büyük ölçekli uygulama tercih edilir.
Saf ve karışık kültür	Boyayı gidermek için gerekli kimyasallarla alg, bakteri veya mantar karışımları.	Yeniden kullanılabilir. Yalnızca azo boyasının çıkarılması için uygundur.	Renksiz toksik yan ürünler. Çamur üretir. Arıtım sonrası geleneksel yöntem gerektirir.

1.3.3. Fiziksel Yöntemler

Fiziksel renk giderim yöntemleri genellikle kütle transfer mekanizması tarafından yaygın olarak gerçekleştirilen basit yöntemlerdir. Geleneksel fiziksel renk giderim yöntemleri adsorpsiyon, koagülasyon ve flokülasyon, iyon değişimi, nano filtrasyon, membran filtrasyon, ters ozmozdur. Üç yöntem arasında (fiziksel, kimyasal, biyolojik) fiziksel boya giderim yöntemleri en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Tercih edilme nedeni ise fiziksel yöntemlerin basitliği ve verimliliğidir (Katherasan ve ark, 2018).

1.3.3.1. Membran Filtrasyon

Fiziksel yöntemlerden bir tanesi olan Membran sistemleri tekstil atıksularından boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir ileri arıtma uygulamasıdır. Bu prosesler, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajlar sağlamaktadır.

Membran teknolojileri 1980'lerde vat, indigo boyarmaddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılmaya başlanmıştır. Geri kazanma için iyi bir ayırma prosesi olan membran proseslerin gelişimi ve kullanımının gelecekte artması beklenmektedir. Bu sistemlerin en önemli problemi ise membranlarda yoğunlaşan maddelerin uzaklaştırılmasıdır (Uygun, 2003).

Membran proseslerinin en çok kullanılanları basınç uygulamalı olanlardır. Bunlar boşluk büyüklüklerine bağlı olarak ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon'dan oluşmaktadır.

1.3.3.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon terimi, bir maddenin iki faz arasındaki arayüzde (sıvı-katı arayüzü veya gaz-katı arayüzü) birikimini ifade eder. Ara yüzeyde biriken maddeye adsorbat adsorpsiyonun gerçekleştiği katı ise adsorbandır. Adsorpsiyon, endüstrilerin atık suda bulunan tehlikeli inorganik/organik kirleticileri azaltmak için kullandıkları en etkili atık su arıtma süreçlerinden biridir. Adsorpsiyon süreci,

çözünmüş organik kirleticilerin boya olarak uzaklaştırılmasında yüksek kaliteli çıkış suyu sağlaması nedeniyle ön plana çıkmaktadır (Zhu ve ark, 2020).

Adsorpsiyon prosesi, boya gibi çözünmüş organik kirleticilerin endüstriyel atıksudan uzaklaştırılmasında en etkili yöntemlerden biri olarak kullanılır. Adsorpsiyon, fiziksel veya kimyasal bağ yoluyla ekler oluşturmak için katı bir adsorbentin yüzeyine çok bileşenli bir sıvı (gaz veya sıvı) karışımının eklendiği bir yüzey olgusudur. Katı yüzeyi sağlayan madde adsorbent olarak adlandırılırken, sıvı fazdan çıkartılan materyal adsorbat olarak bilinir (Seow ve Lim, 2016).

Adsorpsiyon verimliliğini etkileyen faktörler arasında adsorbat-adsorban etkileşimi, adsorban yüzey alanı, adsorbanın adsorbat oranı, adsorban partikül boyutu, sıcaklık, pH ve temas süresi yer alır (Crini, 2006).

İdeal bir adsorbanda istenen diğer özellikler arasında, istenen sorbat için güçlü afinite göstermesi ve geniş bir yüzey alanına sahip olması, dolayısıyla aktif veya bağlanma alanlarına sahip olması beklenir. Ayrıca adsorban, olumsuz çevresel koşullara direnç gösterebilmesi için hidrotermal ve kimyasal olarak stabil olmalıdır. İdeal bir adsorban kolayca yeniden oluşturulmalı ve yeniden kullanım için arıtılmış sudan ayrılmalıdır (Li ve ark, 2011). Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbanların yüksek hızda adsorplama yapabilmesi ve adsorpsiyon kapasiteleri çok önemli iki faktör olarak karşımıza çıkmaktadır (Wiersum ve ark, 2013). Bu bağlamda yüksek adsorpsiyon yüzey alanına sahip olabilen nano yapıli absorbanlar, yüksek verimli adsorpsiyon sistemleri açısından büyük ilgi görmektedir (Manyangadze ve ark, 2020)

1.3.3.2.(1) Adsorpsiyon Türleri

i.Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Fiziksel sorpsiyon, 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 kJ/mol'den küçüktür. Fiziksel adsorpsiyona, asal gazların, metanın adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir. Fiziksel olarak adsorplanmış sistemlerdeki bağlanma zayıf olduğu için gazın basıncını ya da çözünenin konsantrasyonunu düşürmekle olay kolaylıkla tersine çevrilebilir (Attard ve Barnes, 1998; Doğan, 2001).

ii. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorbat-adsorbent arasında daha kuvvetli çekim kuvvetleri söz konusudur. Genellikle adsorbat, adsorbent yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturduğundan dolayı adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüne bakılarak ayırt edilir. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon için adsorpsiyon entalpisi 60 kJ/mol'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 (Attard ve Barnes, 1998; Doğan, 2001).

Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon verilerinin izoterm modellerine uygulaması, adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için kullanılan yaygın bir metottur. Adsorpsiyon izotermi, denge zamanında sıvı veya gaz fazdan katı fazın yüzeyine taşınan moleküllerin dağılımını anlamaya yardımcı olur. Ayrıca, bazı izoterm modelleri, adsorbatın denge zamanı için adsorbent maksimum adsorpsiyon kapasitesinin tahmin edilmesini sağlar (Senthil ve ark, 2010).

Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı yüzey adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun adsorbat oranlarını dengelemektedir. (Langmuir, 1918). q_e dengedeki adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g), C_e denge zamanında çözeltideki adsorbat konsantrasyonudur (mg/L), q_{max} maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g) ve K_L izoterm sabitidir (L) /mg (Denklem, 1.4).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.4)$$

Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, moleküllerin heterojen yüzeylere adsorpsiyonudur. K_F , adsorpsiyon kapasitesi (L/mg) ile ilgili izoterm sabitidir. “n”, yüzeyin enerji dağılımını ve yoğunluğunu gösterir (Denklem, 1.5). 1'den büyük bir "n" değeri, adsorpsiyonun uygun olduğunu gösterir (Ayawei ve ark, 2017; Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

Dubinin-Radushkevich İzotermi

D-R izoterm modeli, adsorbatların Gauss enerji dağılımını hesaplayarak heterojen yüzeyler üzerine adsorpsiyon mekanizmasını ifade eder (Munagapati ve ark, 2022). B_D ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) Dubinin-Radushkevich izoterm sabitidir, ϵ Polanyi potansiyelidir (Denklem, 1.6-7) (Popoola, 2019).

$$q_e = q_{max} \exp(-B_D \epsilon^2) \quad (1.6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.7)$$

Sips İzotermi

Sips izotermi, Langmuir ve Freundlich izotermilerinin kombinasyonundan türetilen hibrit bir modeldir. Sips izotermi, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon mekanizmasını tanımlar. K_S model sabitidir. n_S model katsayısıdır (Denklem, 1.8) (Majd ve ark, 2021).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}} \quad (1.8)$$

Toth Modeli

Toth modeli, Langmuir izotermine deneysel modifikasyonu ile elde edilmiştir. Bu izoterm, yüksek ve düşük konsantrasyonlarda heterojen yüzeylerde adsorbat adsorpsiyonunu ifade etmekte oldukça başarılıdır. K_T , izoterm sabitidir (L/mg). “ n_T ”, yüzey heterojenliğini karakterize eder (Denklem, 9). “ n_T ” değeri 1 ise denklem Langmuir modeline indirgenir (Taoufik ve ark, 2022; Ramsenthil ve Dhanasekaran, 2018).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_T C_e}{\left[1 + (K_T C_e)^{n_T} \right]^{1/n_T}} \quad (1.9)$$

Jovanovich İzotermi

Jovanovich izotermi (Denklem, 10), Langmuir izotermine adsorban ve adsorbat mekanik etkileşimleri eklenerek modellenmesiyle edilmesiyle elde edilmiştir. Model, tek tabakalı adsorpsiyon işlemlerini ifade etmekte başarılıdır.

Model, düşük adsorbat konsantrasyonlarında Henry Yasasına yaklaşır. K_J ($\text{mg}^{-1} \text{L}$) Jovanovich sabitidir (Majd ve ark, 2021; Leal ve ark, 2021).

$$q_e = q_{\max}[1 - \exp(-K_J C_e)] \quad (1.10)$$

Redlich –Peterson İzotermi

Redlich-Peterson izotermi, Langmuir ve Freundlich izotermilerinin deneysel bir hibrit adsorpsiyon modelidir. Bu model homojen ve heterojen yüzeyler için uygulanabilir. K_R (L/g) ve a_R (L/mg) izoterm sabitleridir. β , modelin katsayısıdır ve 0-1 (Denklem 1.11) arasında değişir. β 1'e yakın olduğunda model Langmuir modeline yakın, $\beta = 0$ ise model Freundlich modeline yönelir (De Almeida Ohana ve ark, 2022).

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (1.11)$$

1.3.3.2.(2) Adsorban Türü: Manyetik Nanomateriyaller

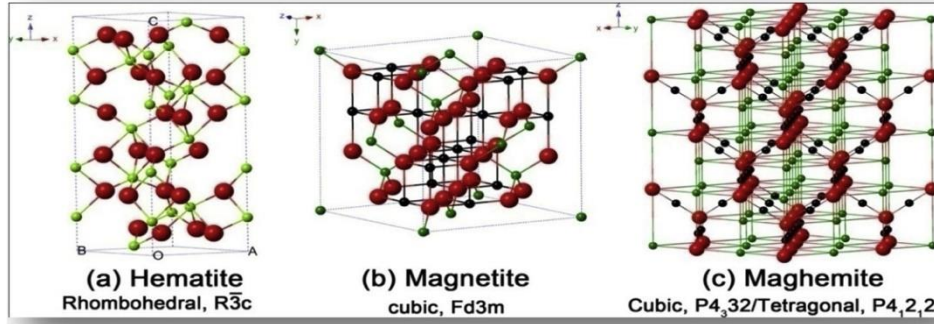
Boyalara atık sudan ayırmak için kullanılan adsorbanlar, yüksek yatırım, işletme maliyetleri rejenerasyon zorlukları gibi dezavantajlardan ötürü düşük maliyetli ve kullanışlı adsorbanlara ihtiyaç artmaktadır. Son zamanlarda manyetik ayırma özelliğine sahip manyetik nano partiküller yeni adsorban türü olarak dikkat çekmektedir. Manyetik ayırma, hiçbir kirletici madde üretmediğinden ve kısa bir süre içinde büyük miktarda atık suyu arıtma yeteneğine sahiptir (Rocher ve ark, 2008).

Nano malzemeler, yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve çok düşük konsantrasyonlarda bile metal iyon kirleticileri verimli bir şekilde işleyebilen ucuz malzemelere olan ihtiyaca çok iyi yanıt vermiştir. Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu, zorlu ortamlarda adsorpsiyon kapasitesi,

adsorpsiyon verimliliği, dağıtılabilirlik ve stabilite ve/veya eylemsizlik açısından uygulanabilirliklerini önemli ölçüde iyileştiren bir araç olarak gösterilmiştir (Manyangadze, 2020). Mevcut adsorbanlar arasında, nano boyutlandırılmış demir oksitler, manganez oksitler, alüminyum oksitler, titanyum oksitler, magnezyum oksitler ve seryum oksitler dahil olmak üzere nano boyutlandırılmış metal oksitler (NMO'lar), sulu sistemlerden ağır metallerin çıkarılması için umut verici olanlar olarak sınıflandırılır (Agrawal ve Sahu, 2006). Nano demir oksitler sentez kolaylıkları ve demirin doğada yaygın bulunan metaller arasında yer almasından düşük maliyetli adsorban olarak tercih edilmektedir. Çevre dostu olarak tanımlanabilen demir oksitler sulu ortamda adsorbsiyon yöntemiyle kirleticileri uzaklaştırmak için adsorban görevinde kullanılmaktadır (Kumari ve ark, 2019).

Özellikle yeni bir adsorban türü olan Fe_3O_4 , kolay ayrılma, yüzey modifikasyon kolaylığı gibi mükemmel performansları nedeniyle, atık su çözeltilerinden boyaların çıkarılmasında birçok bilim insanının dikkatini çekmiştir. , toksik değildir ve yenilenmesi kolaydır (Hui ve ark, 2011).

Bununla birlikte, ham Fe_3O_4 parçacıklar kolayca, özellikle asidik çözeltilerde hava ile oksitlenir ve sulu çözeltide kolayca toplanır böylece adsorpsiyon kapasitesi düşürülmüş olur. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için, Fe_3O_4 'ün sert bir ortamda oksidasyonunu ve birikmesini önlemekle kalmayıp aynı zamanda Fe_3O_4 'ün kimyasal stabilitesini de iyileştirir. (Morel ve ark, 2008). En yaygın demir bazlı nanopartikül adsorban materyali maghemit (γ - Fe_2O_3), hematit (α - Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4) ve Geothite (α - $FeOOH$) tir. Magnetit nanopartikül (Fe_3O_4), nano-adsorban materyalinin en önemli türlerinden biri olarak kabul edilir. Magnetit nanopartikülün (Fe_3O_4), demir iyonları (Fe^{+2} ve Fe^{+3}) içeren bir sulu çözeltiye alkalın karbonat ilavesi gibi kimyasal kopresipitasyon yöntemiyle sentezlenebilen, etkili bir adsorban malzemedir. Laboratuvarda sentezlenen Fe_3O_4 adsorbanın ticari Fe_3O_4 adsorbandan daha yüksek adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğu tahmin edilmektedir



Şekil 1.2. Hematit, magnetit ve maghemitin kristal yapısı ve kristalografik verileri (siyah top Fe^{2+} , yeşil top Fe^{3+} ve kırmızı top O^{2-}).

Şekildeki demir oksitlerin en yaygın olanı magnetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) ve hematit ($\alpha-Fe_2O_3$) olmak üzere, doğada birçok biçimde demir oksitler bulunur. Bu üç demir oksit, teknolojik olarak da çok önemlidir. Bununla birlikte, bu demir oksitler, onları teknik ve biyomedikal uygulamalar için popüler adaylar yapan benzersiz biyokimyasal, manyetik, katalitik ve diğer özelliklere sahiptir.

Hematit ($\alpha-Fe_2O_3$)

Ortam koşulları altında en kararlı demir oksit ve n - tipi yarı iletken olan hematit ($\alpha-Fe_2O_3$), düşük maliyeti ve korozyona karşı yüksek direnci nedeniyle katalizörlerde, pigmentlerde ve gaz sensörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son birkaç on yılda hem temel bilimsel çıkarlar hem de teknolojik uygulamalar için yoğun bir şekilde takip edilen magnetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma-Fe_2$

O_3) sentezi için bir başlangıç malzemesi olarak da kullanılabilir. (Wu ve ark 2015).

Magnetit (Fe_3O_4)

Hem iki değerli hem de üç değerlikli demir içerdiğinden diğer demir oksitlerin çoğundan farklıdır. Fe_3O_4 , oktahedral bölgelerin yarısında Fe^{2+} iyonlarının bulunduğu ve Fe^{3+} 'nın sol oktahedral bölgelere ve tetrahedral bölgelere eşitolarak bölündüğü oksit iyonlarının kübik yakın paket düzenine sahip kübik ters omurga konfigürasyonundan oluşur. Siteler. 10-15 nm boyutundaki Fe_3O_4 NP'ler sentezlendi ve ultra-sonik destekli adsorpsiyon için kullanıldı (Ghaedi ve ark, 2015). Kimyasal birlikte çökeltme, 1:2 molar oranında Fe^{2+} ve Fe^{3+} içeren çözeltiye alkali karbonat ekleyerek magnetit nanopartikülleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Tartaj ve ark, 2005). Hazırlama sırasında bir yüzey aktif madde (oleik asit gibi) kullanıldığında partikül boyutunun küçüldüğü bulunmuştur (Maity ve Agrawal, 2007).

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Maghemit, 32 O^{2-} iyonu, 21^{1/3} Fe^{3+} iyonu ve 2^{1/3} boşluktan oluşan kübik yapıya sahiptir. Oksijen anyonları kübik yakın paketli düzenleme oluştururken, ferrik iyonlar tetrahedral bölgelere (birim hücre başına sekiz Fe iyonu) ve oktahedral bölgelere (kalan Fe iyonları ve boşluklar) saçılır. Bu nedenle maghemit, n-tipi yarı iletken karakteristikleri ve 2.0 eV'lik bant aralığı ile tamamen oksitlenmiş magnetitten iyi bir şekilde düşünülebilir (Wu ve ark, 2015).

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanojeller NH ekleyerek, bir sol-jel yöntemi ile hazırlanabilir 4FeC karışımı OH çözeltisi 3 ve FeC_2 deoksijene ve azot gazı ile fokurdatıldı saflaştırılmış su içinde. Ürün, kırmızı-kahverengi bir $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanogel ve etanol ilave edildikten sonra dış manyetik alan yoluyla toplanmıştır. Hazırlanan maghemit nanopartiküllerinin manyetik alanlara kalıcı bir manyetizasyon olmadan iyi tepki vermesi beklenir, çünkü sentezlenen partiküllerin doyma momenti, titreşen numune manyetometresinden (VSM) ölçülen histerezis döngüsü ile belirlendiğinden, hacimli partiküllerin değerine benzerdi.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Taher ve arkadaşları çalışmalarında magnetit-nanoparçacıkla kaplanmış NiFe LDH (MNP@NiFe LDH), birlikte çökeltme yöntemi ve ardından hidrotermal işlem ile sentez oluşturmuşlardır. Bulguları sonucu boyar madde giderimi yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sergilenmiş ve iyi manyetik özellikler gösterdiği raporlanmıştır. Adsorpsiyon çalışması, kinetik, izoterm ve termodinamik, adsorpsiyon mekanizmasının, LDH'nin pozitif yüklü yüzeyi ile negatif yüklü boya molekülleri arasındaki iyonik etkileşim tarafından yönetildiğini göstermiş olup kango kırmızı boyar maddesinin sulu çözeltiden giderimi için yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde ettiklerini raporlamışlardır.

Ünal ve arkadaşları azo boya giderim etkinlikleri üzerindeki aktiviteleri adsorpsiyon ve fenton oksidasyonu ile araştırılmıştır. AR88 ve BR18 boyalarının %100 ve %81,7 renk giderimi Fenton oksidasyonu ile elde edilmiş ve kaplanmış magnetit nanopartiküller, art arda beş kullanımdan sonra toz magnetit nanopartiküllere göre stabilitelerini daha iyi koruduklarını tespit etmişler. Renk giderme verimliliği, düşük maliyetli ve kolay temin edilebilen bir adsorban olan cam altlık üzerine kaplanmış magnetit nano partiküllerin, tekstil boyalarının sulu çözeltiden giderim veriminin yüksek olduğunu raporlamışlardır. (Ünal ve ark,2019).

Rajabi ve arkadaşları MNP'le reaktör kullanılarak kimyasal birlikte çöktürme yöntemiyle sentezledi. CTAB gibi iyonik yüzey aktif maddelerin metal oksitlerin yüzeyine adsorpsiyonu uygun bir işlemdir. Eklenen yüzey aktif madde miktarına bağlı olarak metal oksitlerin yüzeyinde farklı yapılar oluşturabilir etkin bir adsorban olarak CTAB kaplı MNP'ler, sulu çözeltilerden dispers boyaları uzaklaştırmak için kullanmışlar(Rajabi ve ark, 2016).

Kulal ve Badalamoole çalışmalarında kullandığı magnetit nanopartikülleri, hidrojel boyunca yerinde bir yöntemle üretildi. Sentezlenen $\kappa\text{C}-\text{g}-\text{PHEAA}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ gözenekli yapıya, manyetik yapıya, yüksek yüzey alanına, kolay rejenerasyona,

biyoyoumluluğa, maliyet etkinliğine ve yüksek seçiciliğe sahip olduğu raporlanmıştır. Adsorpsiyon sentezi yararlı bir malzeme ortaya çıkarmış. Adsorbanın sulu çözeltiden uzaklaştırılması için bir manyetik alan uygulanması, çevre açısından değerli bir sonuç oluşturmuş olduğunu raporlamışlardır.

Faraji ve arkadaşları, reaktif siyah 5 (RBBA), reaktif kırmızı 198 (RRR) ve reaktif maviyi çıkarmak için verimli bir adsorban olarak katyonik bir yüzey aktif madde (setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)) ile modifiye edilmiş magnetit nanoparçacıkların (Fe_3O_4 NP'ler) kullanımı başarıyla gerçekleştirmişlerdir. Çalışmasında elde edilen sonuçlar, CTAB kaplı Fe_3O_4 NP'ler, sulu çözeltilerden reaktif boyaların uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olarak tespit etmişlerdir(Faraji ve ark,2010).

Zhang ve Kong organik boyaların sulu çözeltilerinden adsorban olarak manyetik Fe_3O_4 çekirdek-kabuk nanopartikülleri tarafından adsorpsiyonunu inceledi. Çalışılan konsantrasyon aralığında metilen mavisi (MB) ve Congo kırmızısı (CR) için adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 44,38 mg/g ve 11,22 mg/g olduğunu bildirdiler. Kinetik çalışmaların adsorpsiyon sürecini ve ardından ikinci derece kinetik modeli gösterdiğini buldular.

Kızıлтаş, çalışmasında $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartikülleri hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartiküllerinin adsorban etkisi ise tekstilde sıklıkla kullanılan OG boyası üzerinde değerlendirilmiştir. Deneysel veriler adsorpsiyon izotermine uygulandığında en uygun modelin Freundlich izotermi olduğu ortaya konmuştur. Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 333,33 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlarında, adsorban miktarı arttıkça artan aktif yüzey alanına bağlı olarak boya giderim oranı artmıştır $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartikülleri yüksek adsorpsiyon kapasitesi avantaj sağlamış ayrıca yüksek çözelti ortamından uzaklaşma etkinliği, basit ve ucuz sentezlenebilmesi nedenlerinden dolayı adsorban olarak kullanılabileceğini raporlamışlardır (Kızıлтаş,2021).

Balcı ve Erkurt çalışmalarında adsorbent olarak yüzeyi nano magnetit ile kaplanmış *Eucalyptus camaldulensis* kabuklarını, bir tekstil boyar maddesi olan Reaktif Black 39'un (RB39) distile su ve sentetik atıksudan giderimi kullanmışlardır. Araştırmaları sonucu elde ettikleri bulgulara adsorpsiyon sürecine pH, sıcaklık ve adsorbent dozunun etken olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin önemini ortaya koymuşlardır. Düşük maliyetli adsorbent olarak kullanılabileceğini raporlamışlardır.

Cruz ve arkadaşları projelerinde, maghemit, hematit ve grejitten oluşan farklı morfolojilere sahip yeni malzemeler sentezlemişler. IONs-1, Fe^{3+} , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ten oluşur ve bir nanoçubuk formatı sunar. IONs-2, Fe^{3+} , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3S_4 ten oluşmakta ve bir nanosheet formatı sunar. Bu materyaller, gerçekleştirilen deneylerde DR80'in yaklaşık %100'ünün gideriminin gerçekleştiği gözlenmiş ve sulu fazdan boya giderme yoluyla kanıtlanmış uygulama verimliliğine sahip olduğunu raporlamışlardır.

Dinh ve arkadaşları çalışmalarında metilen mavisini (MB) sulu çözeltiden gidermek için Fe, FeO_4 manyetik nanomateryalini sentezlemek için basit bir kimyasal çökeltme yöntemi kullanmışlar ve demir oksit nanomalzemeyi MB'yi sulu çözeltiden başarıyla uzaklaştırdıklarını raporlamışlar. Özellikle, MB'nin sulu çözeltiden Fe, Fe_2O_4 manyetik nanomateryal ile çıkarılması için birincil bir mekanizma olarak oynadığını raporlarında öne çıkarmışlardır.

Nassar, çalışmasında asit kırmızı boyasının 27 (AR27) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ üzerine adsorpsiyonu kırmızı boyanın sulu çözeltilerden batch adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması için nanoadsorbentler çalışılmıştır. Adsorpsiyonun boya konsantrasyonuna, çözelti pH'ına ve sıcaklığa büyük ölçüde bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Daha düşük çözelti pH'ı, AR27'nin adsorpsiyonuna uygun bulunmuş olup aynı zamanda adsorpsiyon, artan başlangıç konsantrasyonu ve azalan sıcaklık ile artmıştır. Çalışmanın sonucunda maghemit Fe_2O_3 nano adsorbentlerin atık sudan boyaların gideriminde ucuz ve etkili olarak kullanılabileceği raporlanmıştır.



3. MATERYAL METOD

3.1. Magnetit Üretimi

Magnetit analitik saflıktaki kimyasallarla alkali koşullarda birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlenmiştir. Magnetit üretimi için $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Magnetit oluşumu için $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ 'nin stokiometrik molar oranı 2:1'dir. (Rahmayanti, 2020). 9.2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 5g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 200 mL distile su içinde çözülmüştür. Ardında karışıma stabilizatör olarak 0,5 mL oleik asit ilavesi yapılmıştır. Son olarak, siyah demir oksit çökeltisinin oluşumu için 20 mL NH_4OH (%25) solüsyonu damla damla eklenmiş ve karışım, nitrojen atmosferi altında 2 saat boyunca 80 °C'de karıştırılmıştır. İşlem sounda katı faz santrifüj ile ayrılıp saf su ve etanol ile yıkanmıştır. Ürün 60 °C'de 24 saat kurutulmuş ve nitrojen atmosferinde saklanmıştır.

3.2. Magnetitin Karakterizasyonu

Magnetitin element analizi, enerji dağıtan X-ışını spektroskopisi (EDX) (FEI Quanta 650 Alan Emisyonu) ile gerçekleştirilmiştir. Magnetitin özgül yüzey alanının belirlenmesi için Brunauer–Emmet–Teller (BET) yöntemi kullanılmıştır (Quantachrome, Sorptometer 1042). Magnetitin fonksiyonel grupları, Fourier transimyon kızılötesi spektroskopisi (FTIR) (Jasco, FT/IR-6700) ile araştırılmıştır. Magnetitin kristal fazları, 10-90° (PANalytical EMPYREAN XRD) 2θ tarama aralığında X-ışını Kırınımı (XRD) ile tanımlanmıştır.

3.3. STA Bileşimi

STA bileşimi, Türkiye'nin Adana ilinde sentetik/pamuk ürünleri üreten yerel bir tekstil tesisinin üretim aşamaları baz alınarak hazırlanmıştır. STA'daki yardımcı kimyasalların konsantrasyonları, üretim aşamalarındaki kullanım dozajına ve üretimden tesiste atıksu oluşumuna kadar seyreltme faktörüne göre belirlenmiştir. Ayrıca aktif çamur biyokütlesi için STA'ya inorganik besinler ve eser elementler eklenmiştir. İnorganik besinlerin bileşimi; NH_4Cl 25 mg/L;

K_2HPO_4 , 20 mg/L; $CaCl_2$, 20 mg/L; $MgSO_4$, 15 mg/L; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 15 mg/L. İçerdiği eser element çözeltisi (mg/L olarak): H_3BO_3 , 50; $ZnCl_2$, 50; $CuCl_2$, 30; $MnSO_4 \cdot H_2O$, 50; $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 50; $AlCl_3$, 50; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 50 ve $NiCl_2$, 50. STA'daki eser element çözeltisinin miktarı 1 ml/L'dir (Zheng ve ark, 2005). STA'nın başlıca Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) kaynakları modifiye nişasta, organik bazlı yardımcı kimyasallar ve RR195'tir. Simüle tekstil atıksuyunun bileşimi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Simüle Tekstil Atıksuyunun Bileşimi

Kimyasallar	Tanım	STA miktarı
RR195	Boya	50-300 mg/L
Modifiye Nişasta	Haşılama	1000 mg/L
NaCl	Boya Destekleyici	3000 mg/L
$NaHCO_3$	Boya Destekleyici, pH Ayarı	1500 mg/L
Acetic Acid	pH ayarı	0,11 ml/L
%10 NaOH	Merserizasyon	0,57 ml/L
H_2O_2	Ağartma	0,18 ml/L
Stabilol ZM	Dengeleyici	0,60 ml/L
Cottonclarin TR	Nemlendirici	0,40 ml/L
Serawet CAS	Nemlendirici	0,20 ml/L
Perlavin SRD	Sabunlama	0,50 ml/L
Securon 1420	Boyama İçin Kompleks Madde	0,20 ml/L
Locanite CNT	Yıkama	60 mg/L
Seragal MIP- O_2	Boyama Yardımcısı	125 mg/L
Serocon MLU	Boyama Yardımcısı	50 mg/L
Colorfix NF2P	Boyama Yardımcısı	50 mg/L
Setasil KF-1920	Yumuşatma	50 mg/L
Tubingal MAC	Yardımcı Sanforlama	125 mg/L
Belsoft 200	Yumuşatma	50 mg/L
KOİ		1945-2320 mg/L
pH		7,81

3.4 Analitik metodlar

RR195 konsantrasyonu, 541 nm dalga boyunda spektrofotometre ile ölçülmüştür (Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS spektrofotometre). Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) analizi, Standart Yöntemlere (5220 C) göre yapılmıştır.

3.5. Boyar Madde Giderim Deneyleri

3.5.1 RR195'in STA'dan Magnetit Tarafından Adsorpsiyonu

RR195'in STA'dan magnetit ile giderimi için adsorpsiyon deneyleri kesikli süreç ile yapılmıştır. Deneyler 200 mL STA, 100 mg/L RR195 ile Adsorpsiyon sekiz farklı magnetit dozu (0,0625, 0,125, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,5 ve 2,0 g) ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler belirli zaman aralıklarıyla alınarak 5 dakika 3000 rpm'de santrifüjlenerek sıvı fazda kalıtın boya analizi yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler farklı adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Adsorban tarafından farklı zamanlarda (q_t) adsorbe edilen RR195 miktarı Denklem 1'den hesaplanmıştır. Tüm deneyler pH 7 ve 20 °C'de gerçekleştirilmiştir.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3.1)$$

C_0 = Başlangıç RR195 konsantrasyonu, mg/L

C_t = Zamandaki (t) RR195 konsantrasyonu, mg/L

V= Sulu fazın hacmi, L

m= Magnetit miktarı, g.

Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için Adsorpsiyon verilerinin izoterm modellerine uygulaması yaygın bir yöntemdir. Adsorpsiyon izotermi, denge zamanında sıvı veya gaz fazdan katı fazın yüzeyine taşınan moleküllerin dağılımını anlamaya yardımcı olur. Ayrıca, bazı izoterm modelleri, adsorbatın denge zamanı için adsorbanın maksimum adsorbsiyon kapasitesinin tahmin edilmesini sağlar

(Senthil ve ark, 2010). Adsorpsiyon verileri Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Toth, Jovanovich ve Sips izoterm modellerine uygulandı (Tablo 2).

Deneyisel veri ile hesaplanan verinin farklarının karelerin toplamını en aza indirmek için tekrarlanan bir sayısal optimizasyon yöntemi olan doğrusal olmayan regresyon analizi, izoterm parametrelerini elde etmek için kullanılmıştır (Lima ve ark, 2015). Doğrusal olmayan regresyon analizi, izoterm parametrelerini hesaplayan izoterm denkleminin orijinalini formunun kullanılmasını sağlar (Jasper ve ark, 2020). Farklı manyetik dozlarından elde edilen sekiz veri noktası izoterm parametrelerini içeren doğrusal olmayan regresyon analizinin çözümünde kullanılmıştır. Uygun izoterm modelinin tayin edilmesinde, Regresyon katsayısı (R^2) (Denklem, 3.2), Toplam Kare Hatası (ERRSQ) (Denklem, 3.3), Ortalama Yüzde Hataları (APE %) (Denklem, 3.4), Ki-Kare Testi (X^2) (Denklem, 3.5) , Hibrit Kesirli Hata Fonksiyonu (HYBRID) (Denklem, 3.6) ve Marquardt's Yüzde Standart Sapma (MPSD) (Denklem, 3.7) hata fonksiyonları değerlendirilmiştir. En uygun izoterm seçimi, R^2 katsayısının yüksek değeri ve ERRSQ, APE %, X^2 , HYBRID ve MPSD'nin düşük değerlerine göre tespit edilmiştir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020).

$$R^2 = \frac{(q_{e,exp} - \overline{q_{e,cal}})^2}{\sum (q_{e,exp} - \overline{q_{e,cal}})^2 + (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2} \quad (3.2)$$

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^N (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2 \quad (3.3)$$

$$APE\% = \frac{\sum_{i=1}^N |(q_{e,exp} - q_{e,cal}) / q_{e,exp}|}{N} \times 100 \quad (3.4)$$

$$X^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{q_{e,exp}} \quad (3.5)$$

$$HYBRID = \frac{100}{N - P} \sum_{i=1}^N \left[\frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,exp}} \right] \quad (3.6)$$

$$MPSD = \sqrt{\frac{1}{N - P} \sum_{i=1}^N \left(\frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})}{q_{e,exp}} \right)^2} \quad (3.7)$$

$q_{e,exp}$, deneysel işlemle belirlenen denge zamanında adsorbanın birim miktarı (mg/g) başına adsorbe edilen adsorbat miktarı, $q_{e,cal}$ adsorbanın birim miktarı başına adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g), N deneysel veri sayısı, P izoterm parametrelerinin sayısıdır (Ayawei ve ark, 2017).

3.5.2. M/AÇ tarafından STA'den RR195 Giderim Çalışmaları

M/AÇ deneylerinden önce aktif çamurun STA'ya adaptasyon süreci sağlanmıştır. Boya moleküllerinin aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorpsiyonunu önlemek için adaptasyon sürecinde STA'ya RR195 boyar maddesi ilave edilmemiştir. Aktif çamurun STA'ya uyum sağlaması Ardışık kesikli Reaktör (SBR) süreci ile işletilmiştir. Aklımasyon süreci, 8 litrelik silindirik bir tankta 3000 mg/L MLSS, 24 saat hidrolik bekletme süresi (HRT) ve 15 gün çamur bekletme süresi (SRT) ile işletilmiştir. Hava ihtiyacı ve karıştırma işlemi tankın alt kısmından hava difüzörleri ile sağlanmıştır. Adaptasyon aşaması, çıkış suyunda kararlı bir KOİ değeri elde edilene kadar sürdürülmüştür. M/AÇ tarafından RR195 giderim çalışmaları, 100 mg/L RR195 içeren 200 mL STA içeren 500 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. M/AÇ'nin karıştırılması ve havalandırılması, 300 rpm'de orbital çalkalama ile gerçekleştirilmiştir. RR195 giderim çalışmaları, üç

farklı MLSS konsantrasyonu (2000, 3000 ve 4000 mg/L) ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca her MLSS konsantrasyonu için beş farklı magnetit dozu (0,0625, 0,125, 0,25, 0,50 ve 0,75 g) kullanılmıştır. 4000 mg/L MLSS’de farklı miktarlarda magnetit ilave edilerek beş farklı RR195 konsantrasyonu (50, 100, 150, 200 ve 300 mg/L) çalışılmıştır. Ayrıca, üç farklı MLSS konsantrasyonu (2000, 3000 ve 4000 mg/L) ve beş farklı magnetit dozu (0,25, 0,50, 0,75 ve 1,0 g) ile KOİ giderim çalışmaları yapılmıştır. Tüm M/AÇ deneyleri 20 °C’de ve pH 7’ de gerçekleştirilmiştir.

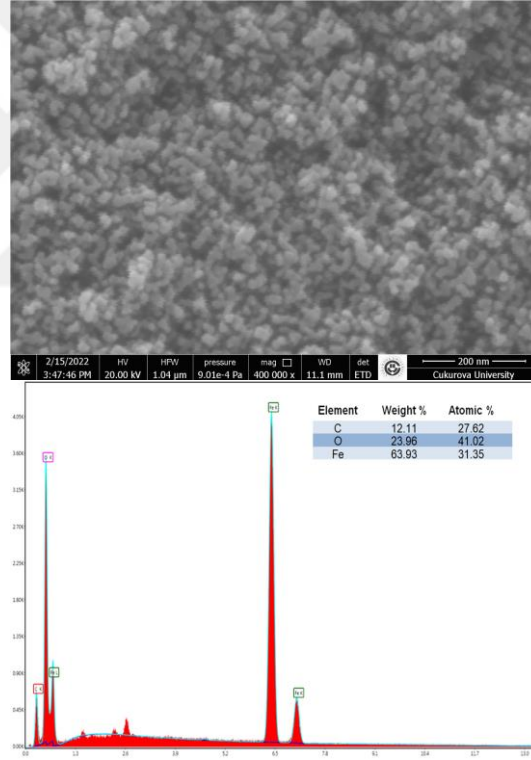


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Magnetit Karakterizasyonu

4.1.1. Magnetitin Element Analizi

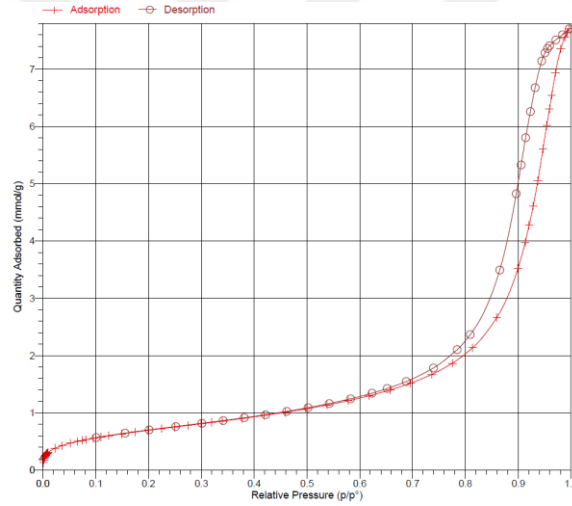
Magnetitin morfolojik ve elementel analizi sırasıyla SEM ve EDX ile yapılmıştır (Şekil 4.1). Magnetitin (400.000x) SEM analizi, magnetit parçacıklarının düzensiz ve küresel şekillere sahip olduğunu göstermiştir. Magnetitin demir ve oksijen elementinin ağırlık yüzdesi sırasıyla %23,96 ve %63,93 olarak belirlenmiştir. Karbon elementinin sinyali (%12,11), dengeleyici olarak kullanılan oleik aside kaynaklıdır.



Şekil 4.1. SEM ve EDX Manyetik Analizi

4.1.2. Magnetitin BET Analizi

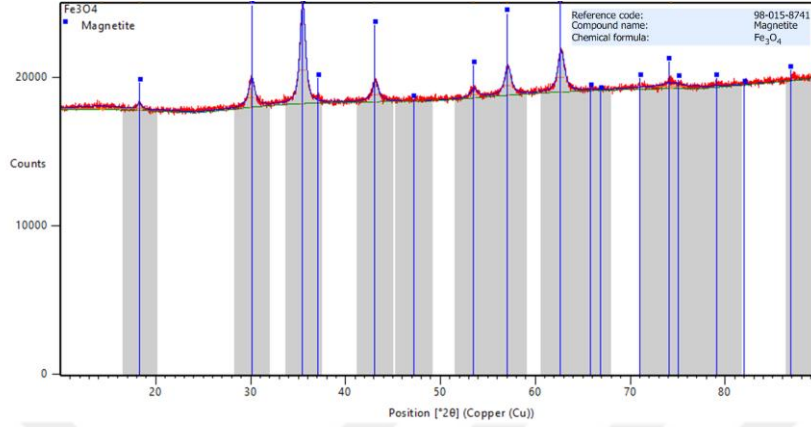
Adsorpsiyon işleminde bir adsorbanın spesifik yüzey alanı, adsorbanın sorpsiyon potansiyelini gösterebilen önemli bir parametredir (Joshi ve ark, 2022; Duan ve ark, 2019). Magnetitin özgül yüzey alanı, mikro gözenek alanı ve mikro gözenek hacmi Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi ile sırasıyla 55,873 m²/g, 5,010 m²/g ve 0,210 cm³/g olarak belirlenmiştir (Şekil 4.2). magnetitin BET izoterm eğrisi Tip IV izotermine uyum göstermektedir. Tip IV izoterm genellikle uniform mezogözenekli yapıda adsorbanları tanımlanmaktadır (Masuku ve ark, 2021).



Şekil 4.2. Magnetitin BET Analizi

4.1.3. Magnetitin XRD Modeli

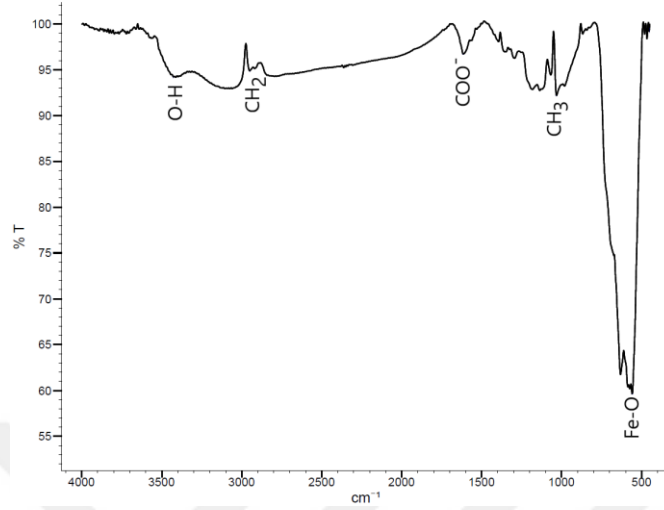
Magnetit kristal yapısı, 10-90°'lik 2θ tarama aralığında XRD tekniği ile araştırılmıştır (Şekil 4.3). XRD analizi sonucunda elde edilen demir oksit, magnetit magnetit bileşiği ile güçlü bir şekilde eşleşmiştir (Kart No: 98-015-8741). Magnetitin kristal doğası kübik spinel bir yapıdır (Lee ve Kim, 2021). Magnetitin kübik spinel kristal yapısına karşılık gelen net ve şiddetli pikler XRD analizinde tespit edilmiştir. XRD analizi, üretilen adsorbanın magnetit olduğunu doğrulamıştır



Şekil 4.3. Magnetitin XRD Analizi

4.1.4. FTIR Analizi

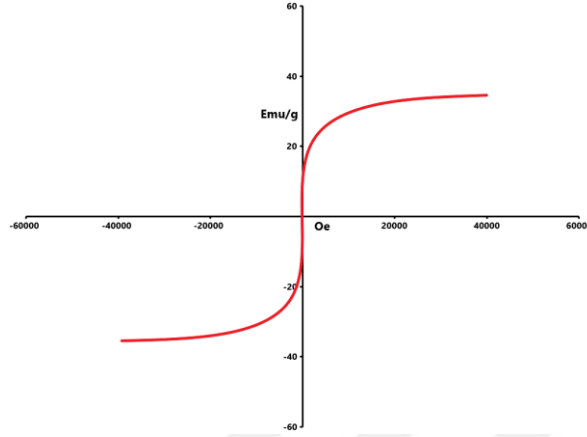
FTIR analizi, magnetitin fonksiyonel gruplarını araştırmak için uygulanmıştır (Şekil 4.4). Magnetitin FTIR spektrumunda, 3427 cm⁻¹'de ortaya çıkan geniş tepe, su moleküllerinin magnetit yüzeyi üzerine adsorpsiyonundan dolayı -OH grubunun gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Masuku ve ark, 2021; Sajedeh ve ark, 2020). 557 cm⁻¹'de güçlü bir absorbansa sahip olan pik, Fe—O bağlarının gerilme titreşimleriyle ilgilidir (Masuku ve ark, 2021; Gopal ve Joe, 2017). 2950 cm⁻¹'de tespit edilen pik, oleik asitten kaynaklı CH₂'nin gerilme modlarıyla ilgilidir (Masuku ve ark, 2021). 1032 cm⁻¹'deki pik, oleik asitten kaynaklı CH₃ bükülmesine aittir. 1616 cm⁻¹'de ortaya çıkan sinyal, oleik asitten kaynaklı karboksilat (COO⁻) ile ilgilidir (Harnchana ve ark, 2018). CH₂, CH₃ ve COO⁻'nin varlığı, magnetitin yüzeyinin oleik asit ile kaplandığını göstermektedir.



Şekil 4.4. Magnetitin FTIR Analizi

4.1.5. Magnetitin Manyetik Özellikleri

Manyetik doygunluk, adsorbanı sıvı fazdan ayırma etkisini gösteren önemli bir parametredir. Genel olarak süperparamanyetik demir oksit parçacıklarının manyetik doygunluk değerleri 30 ila 50 emu/g aralığındadır. Parçacık boyutu dağılımı, parçacıklar arasındaki boşluklar ve demir oksidin kristal yapısı manyetik özellikleri etkiler (Jude ve ark, 2013). Elde edilen magnetitin manyetik eğrisi süperparamanyetik davranış modeline uyum göstermektedir (Şekil 4.5) (Masuku ve ark, 2021). Magnetitin doygunluk manyetizasyon değeri 35,72 emu/g olarak tespit edilmiştir. Magnetitin manyetik özelliği, magnetitin bir manyetik alan uygulanarak sıvı fazdan ayrılabilceğini göstermektedir.

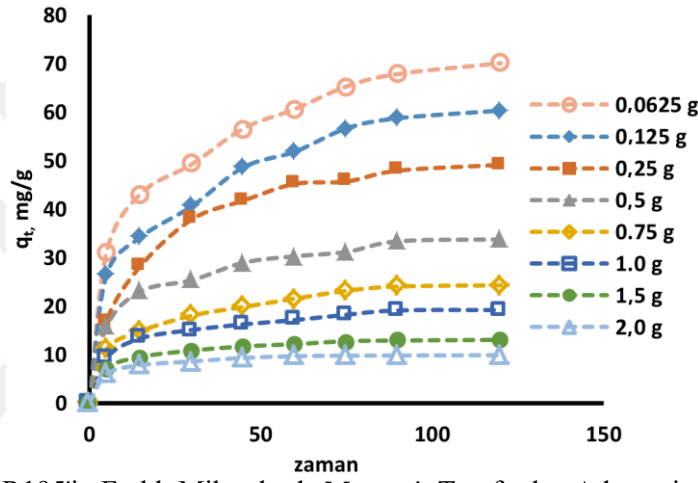


Şekil 4.5. Magnetit'in Manyetik Özelliği

4.2. RR195'in STA'dan Magnetit tarafından adsorpsiyonu

Farklı miktarlarda magnetit (0,0625-2,0 g) tarafından STA'dan 100 mg/L RR195 adsorpsiyonu için deneyler pH 7'de ve 20 °C'de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6). Denge süresinin belirlenmesi, adsorpsiyon deneyleri için önemli bir adımdır. Denge süresinin doğru bir şekilde belirlenmesi, gerçek ölçekli adsorpsiyon proseslerinin tasarımına önemli ölçüde katkıda bulunur. Denge zamanında adsorbanın birim ağırlığında (g) adsorbe edilen çözünen miktarı (mg) olan “ q_e ” değerinin belirlenmesi gereklidir. Ancak birçok adsorpsiyon prosesinde ilk hızlı reaksiyondan sonra adsorbat ve adsorban arasındaki yavaş etkileşim nedeniyle gerçek “ q_e ” değerini belirlemek zordur. Bu gibi durumlarda en yakın “ q_e ” değeri seçilir (Gupta ve Krishna, 2011). 0,0625, 0,125, 0,25 ve 0,5 g magnetit için denge süreleri 75 dakika olarak belirlenirken, 0,75, 1,0, 1,5 ve 2,0 g magnetit için ise 30 dakika, 0,5 g'ın üzerindeki dozlarda magnetit tarafından RR195'in adsorpsiyonu 15 dakika olarak tespit edilmiştir. Bu durum RR195 molekülü başına yüksek sorpsiyon bölgelerine, magnetitin parçacık içine hızlı difüzyonu ile açıklanabilir (Akbal, 2005). 0,0625, 0,5 ve 2,0 g magnetit için denge zamanında adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 65,28, 31,16 ve 9,77 mg/g olarak hesaplanmıştır. STA'daki boya molekülleri ile magnetitin yüzeyi arasındaki konsantrasyon gradyanı magnetit

dozunun artmasıyla ile adsorpsiyon kapasitesindeki düşüşü açıklayabilir (Sara ve Tushar, 2012). 0,0625, 0,5 ve 2,0 g magnetit için denge zamanında STA'dan RR195 giderme verimlerinin sırasıyla %20,4, %77,9 ve %97,78 olduğu bulunmuştur (Şekil gösterilmemiştir). Magnetit adsorban dozajının arttırılmasıyla RR195'in uzaklaştırma etkinliğinin artması, daha fazla aktif bağlanma bölgelerinin mevcudiyeti ile açıklanabilir (Aragaw ve Alene, 2022).



Şekil 4.6. RR195'in Farklı Miktarlarda Magnetit Tarafından Adsorpsiyonu

RR195 için magnetitin en yüksek maksimum adsorpsiyon kapasitesi (93,197 mg/g), orta derecede yüksek bir R^2 (0,985) değerine sahip Langmuir izoterminden elde edilmiştir (Çizelge 4.1). Ancak Langmuir izotermi için yüksek ERRSQ (63,146) ve HYBRID (68,777) fonksiyon değerleri, bu izotermi deneyssel verilerin tanımlanması için uygun olmadığını göstermiştir. Doğrusal olmayan çözüm yönteminde izoterm seçimi için R^2 değeri yeterli değildir. Doğrusal olmayan yöntemden yüksek R^2 değerlerinin yanı sıra yüksek hata fonksiyon değerleri de elde edilebilir (Mohammad ve ark, 2020). En düşük R^2 ve en yüksek APE %, ERRSQ ve HYBRID değerleri Dubinin-Radushkevich izotermi için hesaplanmıştır. Dubinin-Radushkevich modeli, RB19'un magnetit üzerine adsorpsiyonunu açıklamada uygun bir izoterm olmadığı görülmüştür. Sips

izoterminin hata fonksiyonu değerleri Dubinin-Radushkevich izotermiyle benzerlik göstermektedir. Jovanovich modeli, maksimum adsorpsiyon kapasitesini 68,998 mg/g olarak, maksimum deneysel q_e (65,28 mg/g) değerine yakın yüksek hata fonksiyonu değerleri ile tahminetmiştir. Çizelge 4.1'den adsorpsiyon verilerinin Freundlich ve Redlich-Peterson izotermlerine iyi uyduğu görülebilir. Test edilen izotermelerden en yüksek R^2 değeri (0,999), en düşük ERRSQ (2,76), X^2 (0,417), HYBRID (2,08) ve MPSD (0,0485) değerleri Freundlich izoterm modelinden elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. Adsorpsiyon İzoterm Parametreleri ve Hata Fonksiyonları Değerleri

İzoterm		Hata Fonksiyonları					
Langmuir	Sabitler	R^2	ERRSQ	APE%	X^2	HYBRID	MPSD
q_{max}	93,197	0,985	63,146	13,493	4,126	68,777	0,241
K_L	2,351						
Freundlich		0,999	2,76	2,54	0,417	2,08	0,0485
K_F	5,541						
n	1,785						
Dubinin-Radushkevich		0,932	294,6	29,472	18,941	315,695	1,508
q_{max}	69,774						
K_{DR}	0,007						
Redlich-Peterson		0,998	3,015	1,573	0,435	2,37	0,411
K_r	132,695						
a_r	23,348						
β	0,443						
Toth		0,990	40,014	11,216	2,999	59,997	1,230
q_{max}	65,241						
K_T	28,755						
n_T	1,045						
Jovanovich		0,986	75,281	14,880	4,443	25,813	1,62
q_{max}	68,998						
K_J	0,028						
Sips		0,934	224,016	19,832	8,86	177,234	2,82
q_{max}	61,215						
K_S	0,021						
n_S	0,727						

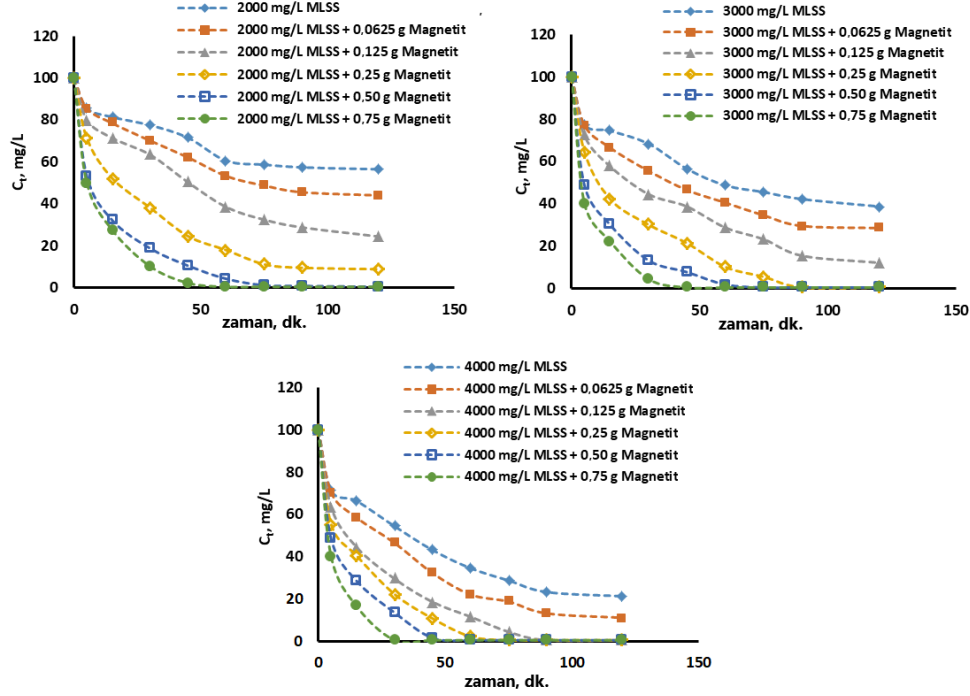
4.3. M/AÇ Süreci ile STA'dan RR195 Giderimi

Üç farklı MLSS konsantrasyonu (2000, 3000 ve 4000 mg/L) ve beş farklı magnetit dozu (0,0625, 0,125, 0,25, 0,50, 0,75 g) ile STA'dan M/AÇ ile 100 mg/L RR195 giderim çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca, farklı miktarlarda magnetit ile 4000 mg/L MLSS ile beş farklı RR195 konsantrasyonunun (50, 100, 150, 200 ve 300 mg/L) giderilmesi incelenmiştir. MLSS'nin uçucu askıda katı madde yüzdesinin %84 ile %87 arasında olduğu belirlenmiştir. Aktif çamur prosesinin boyasız sentetik atıksuya adaptasyon aşamasında yaklaşık 28 gün sonra stabil bir KOİ çıkışı elde edilmiştir.

4.3.1. RR195'in Gideriminde MLSS Konsantrasyonunun ve Magnetit Dozajının Etkisi

Deneyler, 100 mg/L RR195 boyar madde konsantrasyonu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7). Çalışmanın sonuçları, MLSS konsantrasyonunun boyar madde gideriminde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Boya giderimi magnetitsiz 2000 mg/L MLSS ile 60 dakikada tamamlanırken, 3000 ve 4000 mg/L MLSS konsantrasyonlarında giderimi 90 dakikada tamamlanmıştır. MLSS konsantrasyonunun artmasıyla RR195 giderim etkisinin arttığı belirlenmiştir. Magnetit içermeyen 2000, 3000 ve 4000 mg/L MLSS için 90 dakika sonunda RB195 giderim verimleri sırasıyla %42,5, 57,7 ve %76,1 olarak hesaplanmıştır. Birçok çalışma, reaktif tekstil boyalarının aktif çamur üzerine biyosorpsiyonunun ortamın pH'ı azaldıkça arttığını bildirmiştir (Gao ve ark, 2011; Caner ve ark, 2009; Gulnaz ve ark, 2006). Karboksil, fosfat ve amin iyonize grupları, aktif çamur biyokütlesinin yüzey yükünü negatif hale getirir. Sülfonatlı gruplar nedeniyle reaktif boyalar negatif yüklüdür. Bu nedenle reaktif boyalar ve aktif çamur arasındaki elektrostatik itici kuvvetler biyosorpsiyon sürecini olumsuz etkileyebilir. Çözeltinin pH değeri hücre yüzey yükünün izoelektrik noktasının altına ayarlandığında, amin gruplarının protonlanması sonucu aktif çamurun yükü pozitif hale gelir (Aksu ve Akın, 2010). Pozitif yüklü amin grupları, Reaktif boyaların adsorpsiyonundan sorumludur (Junxiong ve ark, 2009). Ancak aktif

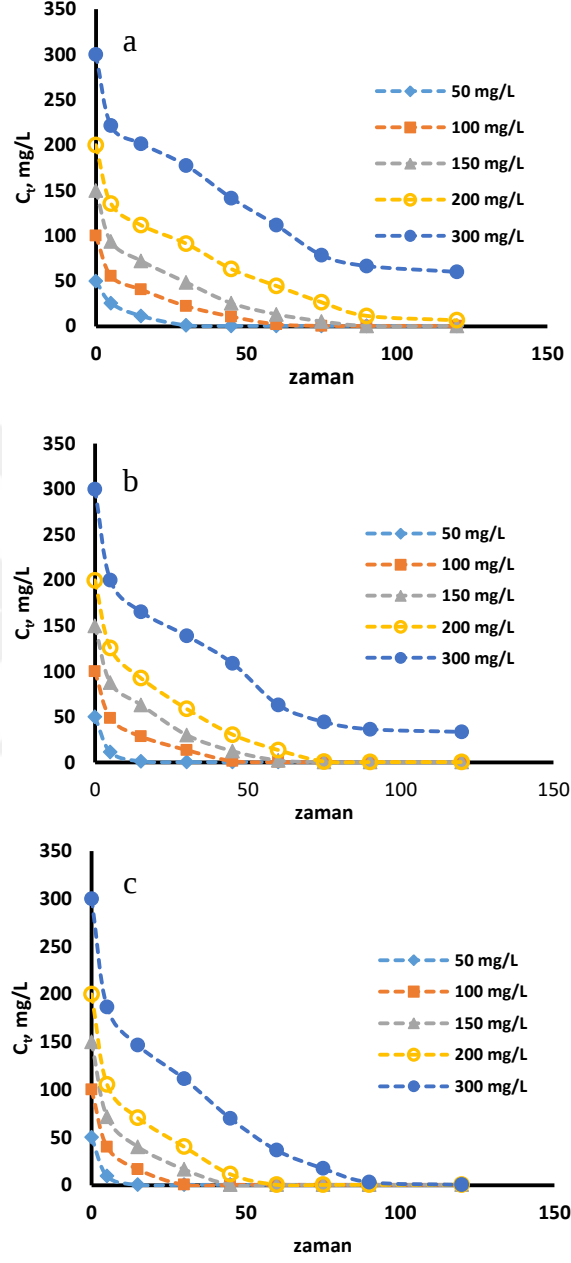
çamur sistemlerinde mikroorganizmaların inhibisyonu nedeniyle tekstil atıksuyunun asidik değerlere getirilmesi mümkün değildir. M/AÇ deneyleri, magnetit dozunun boya giderimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. 2000 mg/L MLSS'ye 0,0625, 0,25 ve 0,75 g magnetitin eklenmesiyle 60 dakika içinde RR195 giderme verimleri sırasıyla 46,70, 82,20 ve %99,50 olarak belirlenmiştir. Deneyler, 2000 mg/L MLSS içeren aktif çamur prosesi için 90 dakika içerisinde %90'dan fazla boya giderimi sağlamak için en az 0,25 g magnetit dozunun eklenmesi gerektiğini göstermiştir. Öte yandan 2000 mg/L biyokütle içeren aktif çamur prosesine 0,75 g magnetit eklenerek 30 dakika içerisinde ~ %90 RR195 giderim verimi elde edilmiştir. 3000 mg/L MLSS + 0,0625 magnetit, 3000 mg/L MLSS + 0,50 magnetit ve 3000 mg/L MLSS + 0,75 g magnetit için 60 dakika içindeki RR195 giderim verimleri sırasıyla %59,4, %89,20 ve %99,50 olarak bulunmuştur. 3000 mg/L MLSS içeren aktif çamur prosesine 0,25 g magnetit eklenerek 90 dakikada %99,5 RR195 giderim verimi elde edilebilmektedir. Bu verim 0,75 g magnetit ilavesi ile 45 dakikada sağlanmıştır. En yüksek RR195 giderme verimliliği, 4000 mg/L MLSS + Magnetit hibrit sisteminden elde edilmiştir. 4000 mg/L MLSS + 0,125 g magnetit, 4000 mg/L MLSS + 0,25 g magnetit, 4000 mg/L MLSS + 0,50 g magnetit ve 4000 mg/L MLSS + 0,75 g magnetit ile %99,50 RR195 giderim verimi sırasıyla 90, 75, 60 ve 30 dakikada elde edilmiştir. Daha yüksek biyokütle konsantrasyonları ile daha yüksek RR195 giderim verimleri, artan MLSS konsantrasyonu ile boya biyosorpsiyonundan muhtemelen sorumlu olan asidik polisakkaritler, karboksil, fosfonat, amino, hidroksil grupları gibi fonksiyonel grupların artması ile açıklanabilir (Aksu ve Akın, 2010). Ayrıca, daha yüksek magnetit dozajları ile daha yüksek renk giderim verimlerinin elde edilmesi, daha fazla aktif sorpsiyon bölgelerinin varlığından kaynaklanmaktadır (Aragaw ve Alene, 2022). M/AÇ deneyleri, daha kısa temas sürelerinde ve daha düşük magnetit dozajlarının eklenmesiyle yeterli boya giderim verimliliği elde etmek için optimum MLSS konsantrasyonunun 4000 mg/L olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.7. MLSS Konsantrasyonunun ve Magnetit dozajının M/AÇ ile RR195'in Giderime Etkisi

4.3.2. RR195 Konsantrasyonunun RR195'in Giderim Etkisi

4000 mg/L MLSS konsantrasyonu içeren aktif çamura farklı miktarda magnetit (0,25, 0,50, 0,75 g) ilave edilerek beş farklı RR195 konsantrasyonu (50, 100, 150, 200 ve 300 mg/L) çalışılmıştır (Şekil 4.8). 0,25 g magnetit ilavesi, 50 mg/L RB195'i %99 verimle 45 dakika içinde giderebilmek için yeterli bulunmuştur. 300 mg/L RR195, 4000 mg/L MLSS + 0,25 g magnetit ile 90 dakika içerisinde %77,8 verimle giderildiği tespit edilmiştir. 200 mg/L RR195'in 4000 mg/L MLSS + 0,50 g magnetit ile 120 dakikada giderim verimi %99,50 olarak hesaplanmıştır. Tüm RR195 konsantrasyonları, 4000 mg/L MLSS içeren aktif çamura 0,75 g magnetitin eklenmesiyle farklı temas sürelerinde %99 verimin üzerinde giderilmiştir.

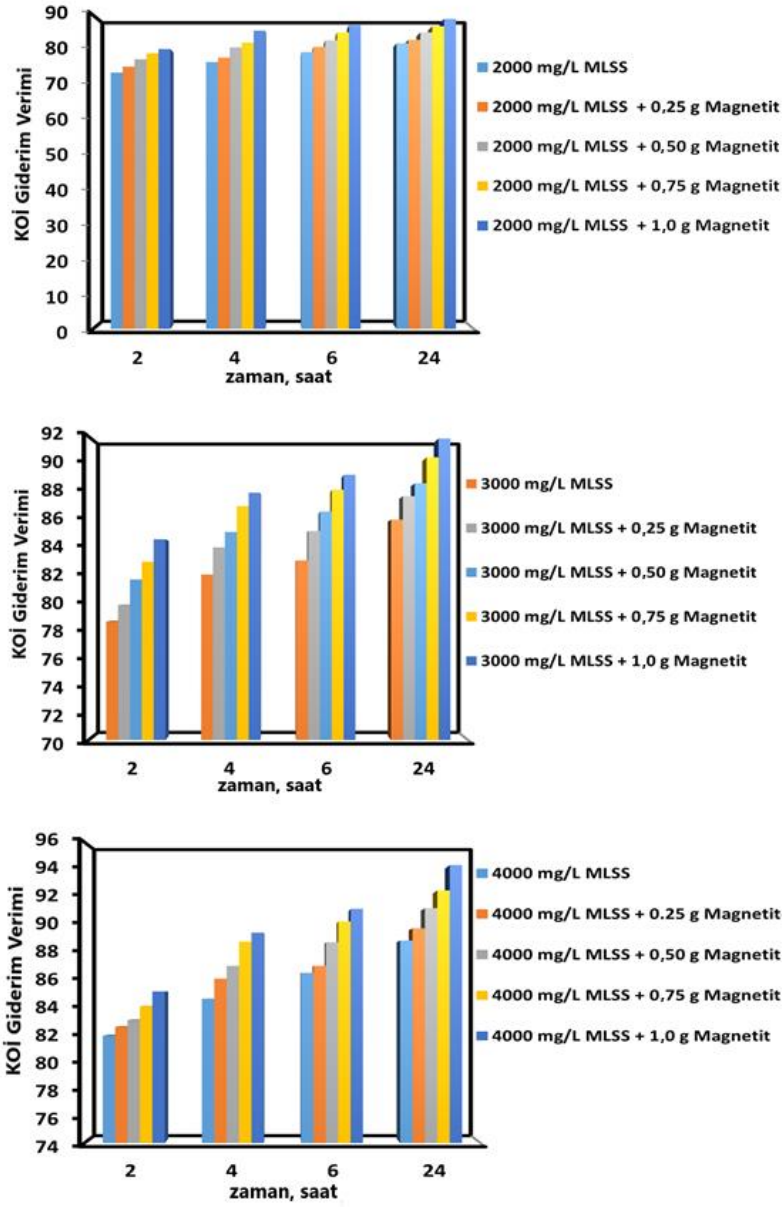


Şekil 4.8. 4000 karışık sıvıda askıda katı madde + 0,25 g Magnetit (a), 4000 karışık sıvıda askıda katı madde + 0,50 g Magnetit (b) ve 4000 karışık sıvıda askıda katı madde+ 0,75 g Magnetit (c) ile RR195'in farklı konsantrasyonların giderim verimleri

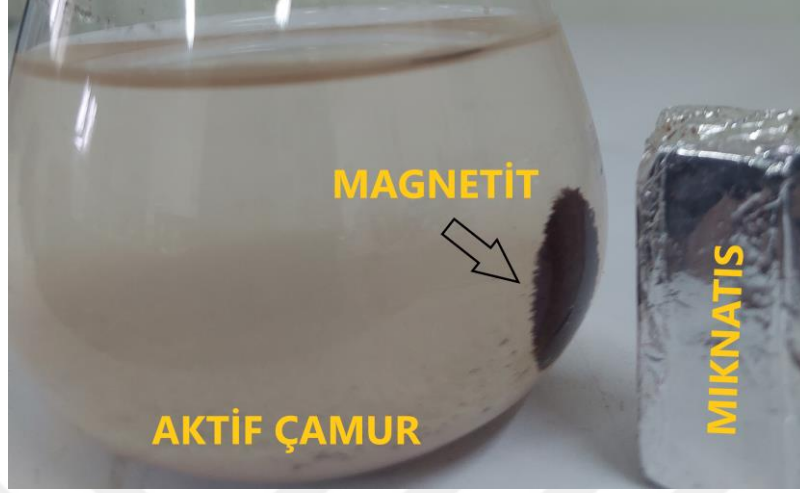
4.4. M/AÇ Süreci ile STA'den KOİ Giderimi

100 mg/L RR195 içeren STA'dan KOİ giderimi ile ilgili çalışmalar, 2000, 3000 ve 4000 mg/L MLSS içeren aktif çamura dört farklı magnetit dozajının (0,25-1,0 g) eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9). M/AÇ ve aktif çamur prosesinin KOİ giderim verimleri 120, 240, 360 ve 1440 dakikalar için hesaplanmıştır. 100 mg/L RR195 içeren STA'nın başlangıç KOİ'si 2155 mg/L olarak hesaplanmıştır. Aynı 100 mg/L RR195'in KOİ değeri, 100 mg/L RR195 içeren saf suyun KOİ analizine göre 85,25 mg/L olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar önemli miktarda KOİ gideriminin ilk 120 dakika içerisinde gerçekleştiğini göstermiştir. KOİ giderim verimleri süre, MLSS konsantrasyonu ve magnetit dozlarının artmasıyla artış göstermiştir. Magnetitsiz 2000, 3000 ve 4000 mg/L MLSS içeren aktif çamurun 120 dakika içindeki KOİ giderme verimleri sırasıyla %73,45, %78,58 ve %82,4 olarak tespit edilmiştir. 24 saat içinde 4000 mg/L MLSS, 4000 mg/L MLSS + 0,25 g magnetit ve 4000 mg/L MLSS + 1,0 g magnetit için KOİ giderme verimleri sırasıyla %88,40, %89,69 ve %94,32 olarak hesaplanmıştır. KOİ'yi STA'dan >%90 verimle gidermek için yüksek miktarda magnetit ve uzun temas sürelerinin gerekli olduğu bulunmuştur.

Öte yandan, daha düşük KOİ değerleri içeren tekstil atıksuları için bu gereksinimler değişecektir. Magnetit parçacıklarının hibrit proses sonunda aktif çamur sürecinden manyetik bir alan uygulaması ile ayrılabilirdiği görülmüştür (Şekil 4.10).



Şekil 4.9. M/AÇ ile STA'dan KOİ Giderimi



Şekil 4.10. Magnetit Parçacıklarının Ayrılması

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, simüle edilmiş tekstil atık suyundan boyar madde giderimi sağlamak için yeni bir Magnetit ve Aktif Çamur hibrit prosesi M/AÇ kullanılmıştır. RR195'in STA'dan magnetit tarafından adsorpsiyon yöntemiyle giderimi ayrı ayrı incelenmiştir. RR195'in magnetit tarafından adsorpsiyonu, Freundlich izotermi ($R^2 = 0,999$) ile açıklanmıştır. Magnetitin (0,0625 g) RR195 (100 mg/L) için denge anında deneysel adsorpsiyon kapasitesi 65,28 mg/g olarak hesaplanmıştır. 0,0625, 0,5 ve 2,0 g magnetit için denge zamanında STA'dan 100 mg/L RR195'in giderim verimi sonuçları sırasıyla %20,4, 77,9 ve %87,97 olarak tespit edilmiştir. RR195'in aktif çamur tarafından biyosorpsiyonu ve magnetit tarafından adsorpsiyon M/AÇ'de aynı anda meydana gelmektedir. Karışık sıvıda akıda katı madde konsantrasyonunun ve magnetit dozajının artması ile RR195 giderim verimlerinin de arttığı tespit edilmiştir. M/AÇ tarafından STA'dan RR195'in giderimi için optimum karışık sıvıda askıda katı madde konsantrasyonu 4000 mg/L olarak belirlenmiş olup 4000 mg/L karışık sıvıda askıda katı madde ve 4000 mg/L karışık sıvıda askıda katı madde + 0,5 g magnetit ile 90 dakika içerisinde RR195 giderim verimi sırasıyla %76,10 ve %99,50 olarak bulunmuştur. 300 mg/L RR195, M/AÇ tarafından %99,5 verimlilikle giderildiği görülmüştür. 4000 mg/L karışık sıvıda askıda katı madde+ 1,0 g magnetit ile %94,32 KOİ giderim verimliliği elde edilmiştir. Magnetit, harici bir manyetik alan ile M/AÇ işleminden sonra STA ve biyokütleden etkin bir şekilde ayrılabilir.

M/AÇ, simüle tekstil atık suyundan bir reaktif boyayı gidermek için çevre dostu yeni bir biyosorpsiyon/adsorpsiyon hibrit prosesidir. Bu çalışmadan elde edilen veriler, gerçek ölçekli uygulamalarda biyosorpsiyon/adsorpsiyon hibrit prosesi ile tekstil atık sularının arıtılması projelerine fayda sağlayacaktır.

Bu çalışmanın daha ileri aşamalara taşınması için farklı aerobik proseslerde farklı demir oksitlerin hibrit denemeleri yapılabilir.



KAYNAKLAR

- Abu-Dalo, M., Abdelnabi, J., Al-Rawashdeh, N. A., Albiss, B., & Al Bawab, A., 2021. Coupling coagulation-flocculation to volcanic tuff-magnetite nanoparticles adsorption for olive mill wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 100626.
- Abu-Ghunmi L.N., and Jamrah, A.I, 2006. Biological Treatment Of Textil Wastewater Using Sequencing Batch Reactor Technology. *Environmental Modeling and Assessment*, 11:333-343
- Agrawal, A., Sahu, K.K., 2006. Kinetic and isotherm studies of cadmium Adsorption on manganese nodule residue. *J. Hazard. Mater.*, 137:915-924
- Akbal, F., 2005. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of colloid and interface science*, 286(2), 455-458.
- Aksu, Z., & Akin, A. B., 2010. Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge. *Chemical Engineering Journal*, 165(1), 184-193.
- Albahnasawi, A., Yüksel E., Gürbulak E., Duyum, F., 2020. Fate of aromatic amines through decolorization of real textile wastewater under anoxic-aerobic membrane bioreactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8:104226.
- Al-Ghouti M. A., and Da'ana, D.A., 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393:122383.
- Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü, Temel Biyoteknoloji Anabilim Dalı, Ankara
- Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry *J. Hazard Mater.*, 371: 705-711

- Aragaw, T. A., and Alene, A. N., 2022. A comparative study of acidic, basic, and reactive dyes adsorption from aqueous solution onto kaolin adsorbent: Effect of operating parameters, isotherms, kinetics, and thermodynamics. *Emerging Contaminants*, 8:59-74.
- Attard, G., and Barnes, C., 1998. Oxford Science Publications, England, Oxford, Surfaces, 1-36.
- Ayawei, Nimibofa, Augustus Newton Ebelegi, and Donbebe Wankasi. "Modelling and interpretation of adsorption isotherms." *Journal of chemistry* 2017 (2017).
- Baawain, MS, Al-Mamun, A., Omidvarborna, H., Al-Sabti, A. And Choudri, B., 2020. Public perceptions of reusing treated wastewater for urban and industrial applications: challenges and opportunities. *Environment, Development and Sustainability* 22 :1859 - 1871
- Baêta, B.E.L., Lima, D.R.S., Silva, S.Q., Aquino., S.F., 2015. Evaluation of soluble microbial products and aromatic amines accumulation during a combined anaerobic/aerobic treatment of a model azo dye. *Chemical Engineering Journal*, 259:936-944
- Bahadır, E., 2012. Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atıksularında Renk ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojisi ile Gideriminin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi.
- Balcı, B., 2007. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaçkabuğu Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Banu, T., 2012. Sentetik Tekstil Atıksularının Anaerobik-Aerobik Ardışık Sistemlerde Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi.
- Başıbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., 1998. "Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler ", Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, s 82-86, Kayseri,

- Benkhaya, S., M'rabet, S., and El Harfi, A., 2020. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1).
- Bidhendi GR N, Torabian A., Ehsani, H., Razmkhah, N., (2007). Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coagulant aid. *Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering* 4:29-36.
- Bioresour Technol, 97(9):1061-1085
- Borujeni, F.G., Mahvi, A. H., Naseri, S., Faramarzi, MA., Nabizadeh, R., Alimohammadi, M., 2012. Application of immobilized horseradish peroxidase for removal and detoxification of azo dye from aqueous solution. *Res. J. of Chem. Environ.*, 15 (2): 217-222
- Bulut, F., 2011. Tekstil Endüstrisinde Atıksuların Entegre Membran Arıtma Sistemi ile Arıtımı ve Geri Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi.
- Büyükdere, A., 2008. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojileri ile Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi.
- Cai, F., Lei, L., Li, Y., Chen, Y., 2021. A review of aerobic granular sludge (AGS) treating recalcitrant wastewater: Refractory organics removal mechanism, application and prospect. *Science of the Total Environment*, 782:146852.
- Caner, N., Kiran, I., İlhan, S., & İscen, C. F., 2009. Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. *Journal of hazardous materials*, 165(1-3):279-284.
- Cao, R., Liu, S., Yang, X., Wang, C., Wang, Y., Wang, W., Yunqing, P., 2022. Enhanced remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater by coupling electrokinetics with ZVI/Fe₃O₄/AC-based permeable reactive barrier. *Journal of Environmental Sciences*, 112:280-290.
- Collivignarelli, M.C., Abbà, A., Miino, M.C., Damiani, S., 2019. Treatments for color removal from wastewater: state of the art *J. Environ. Manag.*, 236:727-745

- Copper, P., 1995. Colour in Dyehouse Effluent, Technical Executive , Courtaulds Textiles, Nottingham,
- Core-shell, J., 2011. Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles synthesized with well-dispersed
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: areview,
- Cristea, D. ve Vilarem, G., 2006. Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn. Dyes and Pigments, 70(3):238-245.
- Cruz, J.C., Nascimento, M.A., Luciano, V.A., Souza, F.C., Oliveira J.W.V., Ardisson, J.D., Teixeira, A.P.C., 2021. A novel method to synthesize iron oxide nanomaterials: Characterization, properties, and performance on the direct red 80 dye removal from aqueous solution. Ceramics International, 47(3):4357-4360
- D. Chatterjee , B. Ruj , A. MahataUçucu kül ve güneş ışığı kullanarak atık sudan renk gideriminin adsorpsiyonu ve fotokatalizi Katal. Commun. , 2 (2001) , s. 113 - 117
- De Almeida Ohana, N., HM, L. F., & Luis, N. G. 2022. Adsorption of arsenic anions in water using modified lignocellulosic adsorbents. *Results in Engineering*, 13:100340.
- Demir, E., Yalçın, H. 2014. Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7(2): 70-79.
- Dinh, V., Tran., N. Q., Le, N.Q.T., Tran, Q.H., Nguyen, T.D., Le, V.T., 2019. Facile synthesis of FeFe₂O₄ magnetic nanomaterial for removing methylene blue from aqueous solution Progress İn Natural Science : Materials International, 29(6):648-654
- Doğan, M., 2001. Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Duan, X. L., Yuan, C. G., Jing, T. T., and Yuan, X. D., 2019. Removal of elemental mercury using large surface area micro-porous corn cob activated carbon by zinc chloride activation. *Fuel*, 239:830-840.

- Erkurt, E. ve Balcı, B., 2018. Fenolün Sulu Çözeltinin Düşük Maliyetli bir Nano Kompozit ile Giderimi, Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 33(3):101-112.
- Faraji, M., Yamini, Y., and Rezaee, M., 2010. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications, Journal of the Iranian Chemical Society, 7:1-37
- Freundlich, H., 1906. Over the adsorption in solution J Phys Chem, 57:385-470
- Freundlich, H.M., 1906. Over the adsorption in solution. The journal of physical chemistry, 57: 385–470.
- Gao, J. F., Zhang, Q., Wang, J. H., Wu, X. L., Wang, S. Y., and Peng, Y. Z. 2011. Contributions of functional groups and extracellular polymeric substances on the biosorption of dyes by aerobic granules. *Bioresource Technology*, 102(2):805-813.
- García, L., Leyva-Díaz, JC, Díaz, E., Ordóñez, S., 2021. A review of the adsorption-biological hybrid processes for the abatement of emerging pollutants: Removal efficiencies, physicochemical analysis, and economic evaluation. *Science of the Total Environment*, 780: 146554.
- Ghaedi, M., Hajjati, S., Mahmudi, Z., Tyagi, I., Agarwal, S., Maity, A., Gupta, VK., 2015. Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes – Methylene blue and Safranin-O using Fe₃O₄ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 268 :28 – 37
- Gholami-Borujeni, F., Mahvi, A. H., Naseri, S., Faramarzi, M. A., Nabizadeh, R., and Alimohammadi, M., 2011. Application of immobilized horse radish peroxidase for removal and detoxification of azo dye from aqueous solution. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 15(2):218-222.
- Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M., 2016. Characteristics and Adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review *Sustainable Materials Technologies*, 9:10-40

- Gopal, S.V., and Joe I.H., 2017. Bio-activity of superparamagnetic maghemite nanorods capped with dl-alanine. *Journal of molecular liquids*, 234:382-390.
- Gulnaz, O., Kaya, A., and Dincer, S., 2006. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*, 134(1-3): 190-196.
- Haddad, M., Abid, S., Hamdi, M., Bouallagui, H., 2018. Reduction of adsorbed dyes content in the discharged sludge coming from an industrial textile wastewater treatment plant using aerobic activated sludge process. *Journal of Environmental Management* 223:936–946.
- Harnchana, V., Phuwongkrai, A., Thomas, C., and Amornkitbamrung, V. 2018. Facile and economical synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles coated with oleic acid using sonochemical route. *Materials Today: Proceedings*, 5(6): 13995-14001.
- He, L., Wang, L., Zhu, H., Wang, Z., Zhang, L., Yang, L., Dai, Y., Mo, H., Zhang, J., Shen, J., 2021. A reusable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO-COOH}$ nano-adsorbent for Ca^{2+} and Cu^{2+} removal from oilfield wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*, 166: 248-258
- Hongjie, Z., Lyu, Z., and Keke, M., 2020. Microfiber from textile dyeing and printing wastewater of a typical industrial park in China: Occurrence, removal and release. *Science of the total environment*, 739:140329.
- Hongjie, Z., Lyu, Z., and Keke, M., 2020. Microfiber from textile dyeing and printing wastewater of a typical industrial park in China: Occurrence, removal and release. *Science of the total environment*, 739:140329.
- Hui, C., Shen, C., Tian, J., Bao, L., Ding, H., Li, C., Tian, Y., Shiab, X.Z., Gao hydrophilic Fe_3O_4 seeds. *Nano*, 3:701-705
- Jadhav, S., Chougale A., Shah, D., Pereira, C., Jadhav, J., 2015. Application of response surface methodology for the optimization of textile effluent

- biodecolorization and its toxicity perspectives using plant toxicity, plasmid nicking assays. *Clean Technologies Environmental Policy*, 17: 709–720
- Jasper, E. E., Ajibola, V. O., and Onwuka, J. C., 2020. Nonlinear regression analysis of the sorption of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions onto an agro-waste derived activated carbon. *Applied Water Science*, 10(6): 1-11.
- Jayapal, M., Jagadeesan, H., Shanmugam, M., J., PD., Murugesan, S., 2018. Sequential anaerobic-aerobic treatment using plant microbe integrated system for degradation of azo dyes and their aromatic amines by-products. *Journal of Hazardous Materials*, 354:231-243.
- Jingjie, C., Hui, W., Jia, Z., Qiang, X., and Honghan, C., 2021. New insight into adsorption and reduction of hexavalent chromium by magnetite: Multi-step reaction mechanism and kinetic model developing. *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 611:125784.
- Joshi, S., Shrestha, R. G., Pradhananga, R. R., Ariga, K., and Shrestha, L. K. 2022. High Surface Area Nanoporous Activated Carbons Materials from Areca catechu Nut with Excellent Iodine and Methylene Blue Adsorption. *C*, 8(1): 2.
- Jude N., Josepha F., Derek T. N., Divine M. Y., Rui W. M. K., "Synthesis and Magnetic Properties of a Superparamagnetic Nanocomposite “Pectin-Magnetite Nanocomposite”, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, 137275.
- Junxiong, C. A. I., Longzhe, C. U. I., Yanxin, W. A. N. G., & Chengfu, L. I. U., 2009. Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes. *Journal of Environmental Sciences*, 21(4):534-538.
- Kao, CM., Chou, MS., Fang, WL., Liu, BW., Huang, BR., 2001. Regulating colored textile wastewater by 3/31 wavelength admittance methods in Taiwan. *Chemosphere*, 44:1055–1063

- Katheresan, V., Kansedo, J., S. Yon-Lau., 2018. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4): 4676-4697
- Katheresan, V., Kansedo, J., S. Yon-Lau., 2018. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4): 4676-4697
- Kereci, F. N., “Tekstil Atıksularındaki Rengin Tekstil Atık Külü ile Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş, (2014).
- Kızıldaş, H., 2021. Orange G’nin Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması için α -Fe₂O₃ Nanopartiküllerinin Adsorban Olarak Kullanılması; Adsorpsiyon, Kinetik ve Termodinamik Özellikleri, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 21:43-52
- Kozak, M., Cirik, K., Basak, S., 2021. Treatment of textile wastewater using combined anaerobic moving bed biofilm reactor and powdered activated carbon-aerobic membrane reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9:105596.
- Kulal, P., Budalamoole, V., 2020. Hybrid nanocomposite of kappa-carrageenan and magnetite as adsorbent material for water purification, *International Journal of Biological Macromolecules*, 165:542-553.
- Kuleyin, A., Gok, A., and Akbal, F., 2021. Treatment of textile industry wastewater by electro-Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode. *Journal of environmental chemical engineering*, 9:104782.
- Kuleyin, A., Gok, A., and Akbal, F., 2021. Treatment of textile industry wastewater by electro-Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode. *Journal of environmental chemical engineering*, 9: 104782.

- Kumari, P., Alam, M., Siddiqi, W. A., 2019. Usage of nanoparticles as adsorbents for waste water treatment: An emerging trend. *Sustainable Materials and Technologies*, 22: 1-14
- Langmuir, I., 1918. Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum. *Journal of the american chemical society*, 40, 136–403.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum *J Am Chem Soc*, 40 (9):1361-1403
- Leal, P. V. B., Pereira, D. H., Papini, R. M., & Magriotis, Z. M., 2021. Effect of dimethyl sulfoxide intercalation into kaolinite on etheramine adsorption: experimental and theoretical investigation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4): 105503.
- Lee, W. H., and Kim, J.O. 2021. Phosphate Recovery from Anaerobic Digestion Effluent using Synthetic Magnetite Particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 107103.,
- Li, Z., Yang, Y., Jáuregui-Haza, U., Guo Z., and Campos L. C., 2019. The iMASHP of humic acid on metaldehyde adsorption onto powdered activated carbon in aqueous solution. *RSC advances*, 9(1):11–22.
- Liang, J., Ning, X., An, T., Sun, J., Zhang, Y., Wang, Y., 2016. School. Degradation of aromatic amines in textile-dyeing sludge by combining the ultrasound technique with potassium permanganate treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 314:1–10.
- Lima, E.C., Adebayo, M.A., and Machado, F.M., 2015. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, 33-69.
- Lin Y., Dai Y., Zhang L., Wu Q. 2022. Efficient degradation of phenol in aqueous solution by $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CaO}_2$ system. *Environmental Technology & Innovation*, 102320
- Lin, C. C., Lee, C. Y., 2019. Adsorption of ciprofloxacin in water using Fe_3O_4 nanoparticles formed at low temperature and high reactant concentrations

- in a rotating packed bed with co-precipitation. *Materials Chemistry and Physics*, 240: 1-7.
- Lin, S.H. and Chen, M.L., 1997. Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse, *Water Research*, 31(4):868-876.
- Liu Z., Zhou X., Wu F., Liu Z., 2020. Microwave-assisted preparation of activated carbon modified by zinc chloride as a packing material for column separation of saccharides *ACS Omega*, 5:10106-10114
- Liu, Q., Li Y., Chen, H., Lu, J., Yu, G., Moslang, M., and Zhou, Y., 2020. Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions. *Journal of hazardous materials*, 382:121040.
- Lourenco, N.D., Franca, R.D.G., Moreira, M.A., Gil, F.N, Viegas, C.A. Pinheiroi, H.M, 2015. Comparing aerobic granular sludge and flocculent sequencing batchreactor technologies for textile wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, 104:57–63.
- Mackey, E.A., Becker, P.R., Demiralaph, R., Greenberg, P.R., Koster, B.J., Wise, S.A., 1996. Bioaccumulation of vanadium and other trace metals in livers of Alaskan cetaceans and pinnipeds. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 30: 503–512.
- Mahmoud, M. E., Amira, M. F., Azab, M. M., & Abdelfattah, A. M., 2022. An innovative amino-magnetite@ graphene oxide@ amino-manganese dioxide as a nitrogen-rich nanocomposite for removal of Congo red dye. *Diamond and Related Materials*, 121, 108744.
- Maity, D., Agrawal, D.C., 2007. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *J. Magn. Magn. Mater.*, 308:46-55
- Majd, M. M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., & Sillanpää, M., 2021. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 151334.

- Manyangadze, M., Chikuruwo, N. H. M., Narsaiah, T. B., Chakra, C. S., Radhakumari, M., Danha, G., 2020. Enhancing adsorption capacity of nano-adsorbents via surface modification: A review. *South African Journal of Chemical Engineering*, 31:25-32.
- Marmagne, O. and Coste., C., 1996. Color Removal From Textile Plant Effluents , American Dyestuff Reporter.
- Masuku, M., Ouma, L. and Pholosi, A. (2021). Microwave assisted synthesis of oleic acid modified magnetite nanoparticles for benzene adsorption. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15: 100429.
- Masuku, M., Ouma, L., & Pholosi, A., 2021. Microwave assisted synthesis of oleic acid modified magnetite nanoparticles for benzene adsorption. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15: 100429.
- Mikroorganizmalarla Reaktif Black B ve Krom (VI) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Mohammad, M., Soudabeh, H., Shahin, A., Mostafa, S., and Chinenye, A. I., 2020. Hydrothermal synthesis of LaFeO_3 nanoparticles adsorbent: Characterization and application of error functions for adsorption of fluoride. *Methods X*, 7: 100786.
- Morel, A., Nikitenko, S.I., Gionnet, K., Wattiaux, A., Lai-Kee, J., Him, C. Labrugere, C. Chevalier, B. Deleris, G., Petibois, C., Brisson, A., Simonof M., 2008. Sonochemical approach to the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core shell nanoparticles with tunable properties *ACS Nano*, 5:847-856
- Muhammad, A., Rauf, S., Salman, A., 2012. Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 209:520-530
- Munagapati, V. S., Wen, H. Y., Gollakota, A. R., Wen, J. C., Shu, C. M., Lin, K. Y. A., ... & Zyryanov, G. V., 2022. Magnetic Fe_3O_4 nanoparticles loaded

- papaya (*Carica papaya L.*) seed powder as an effective and recyclable adsorbent material for the separation of anionic azo dye (Congo Red) from liquid phase: Evaluation of adsorption properties. *Journal of Molecular Liquids*, 345:118255.
- Nassar, NN., 2010. Kinetics, Mechanistic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Acid Red Dye from Wastewater by γ Fe₂O₃ Nanoadsorbents, *Separations Science and Technology*, 45(8):1092-1103
- Núñez, J., Yeber, M., Cisternas, N., Thibaut, R., Medina, P., Carrasco, C., 2019.
- Öztürk, A., 2019. Tekstil Endüstri Atıksularının Sülfat Radikali Kullanımı ile Arıtılması Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli
- Popoola, L. T., 2019. Characterization and adsorptive behaviour of snail shell-rice husk (SS-RH) calcined particles (CPs) towards cationic dye. *Heliyon*, 5(1), e01153.
- Rahmayanti, M., 2020. Synthesis of Magnetite Nanoparticles Using Reverse Co-precipitation Method With NH₄OH as Precipitating Agent and Its Stability Test at Various pH. *Journal of Science and Technology* 9: 54 -58.
- Rajabi, A., Yamini, Y., Faraji, M., Nourmohammadian, F., 2016. Modified magnetite nanoparticles with cetyltrimethylammonium bromide as superior adsorbent for rapid removal of the disperse dyes from wastewater of textile companies. *Nanochemistry Research*, 1(1):49-56
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent : A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77(3):247-255.
- Rocher, V., Siaugue, J.M., Cabuil, V., Bee, A., 2008. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads *Water Research*, 42 (4-5):1290-1298

- Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.I., Martin-V, J., Otero M., 2003. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 87:221-230
- Sahu, O.P., Chaudhari, P.K., 2015. Electrochemical treatment of sugar industry wastewater: COD and color removal *J. Electroanal. Chem.*, 739:122-129
- Senthil, K. P., Ramakrishnan, K., Dinesh, K. S., and Sivanesan, S., 2010. Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk. *Brazilian journal of chemical engineering*, 27(2): 347–355.
- Seow, T.W., and Lim, C.K., 2016. Removal of Dye by Adsorption: A Review. *International Journal of Applied Engineering Research*, 11(4): 2675-2679
- Setiadi, T., Andriani, Y. And Erlania, M., Textile Wastewater Treatment By A Combination of Anaerobic and Aerobic Processes: From Laboratory to Industrial Scale. Department of Chemical Engineering, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesa 10, Bandung 40132, Indonesia
- Socha, K., 1991. Treatment of Textile Effluents, *TextileMonth*, 12:52-56.
- Spagni, A., Casu, S., and Grilli, S., 2012. Decolourisation of textile wastewater in a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 117:180-185.
- Srinivasan, A., Viraraghavan, T., 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *J Environ Manage*, 91 (10) :1915-1929
- Stan, M., Lung, I., Soran, M. L., Opris, O., Leostean, C., Popa, A., and Porav, A. S., 2019. Starch-coated green synthesized magnetite nanoparticles for removal of textile dye Optilan Blue from aqueous media. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 100:65-73.
- Taher, T., Putra, R., Palapa NR., Lesbani A., 2021. Preparation of magnetite-nanoparticle-decorated NiFe layered double hydroxide and its adsorption performance for congo red dye removal, *Chemical Physics Letters*, 777:138712.

- Taoufik, N., Boumya, W., Elmoubarki, R., Elhalil, A., Achak, M., Abdennouri, M., & Barka, N., 2022. Experimental design, machine learning approaches for the optimization and modeling of caffeine adsorption. *Materials Today Chemistry*, 23:100732.
- Temesgen, F., Gabbiye, N., and Sahu, O., 2018. Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile. *Surfaces and Interfaces*, 12:151–159
- Ünal, B., Bilici, Z., Uğur, N., Işık, Z., Harputlu, E., Dizge, N., Ocakoğlu, K., 2019. Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate, *Journal of Water Process Engineering*, 32:100897
- Uygun, R., 2003. Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli
- Wang, J., and Guo, X., 2020. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258: 127279.
- Weisburger, JH., 2002. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research*, 506:9-20
- Widjaja, T., Miyata, T., Nakano, Y., Nishijima, W., Okada, M., 2004. Adsorption capacity of powdered activated carbon for 3,5-dichlorophenol in activated sludge. *Chemosphere* 57:1219–1224.
- Wiersum, A.D., Chang, J.-S., Serre, C., Llewellyn, P. L., 2013. An adsorbent performance indicator as a first step evaluation of novel sorbents for gas separations: application to metal–organic frameworks. *Langmuir*, 29(10):3301-3309.
- Wu, W., Xiao X., Zhang, S., Zhou, J., Fan, L., Ren, F., and Jiang, C., 2010. Large-Scale and Controlled Synthesis of Iron Oxide Magnetic Short Nanotubes: Shape Evolution, Growth Mechanism, and Magnetic Properties. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 114(39): 16092-16103

- Yaseen, DA., and Scholz, M., 2019. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16:1193-1226.
- Youssef, Z., Colombeau, L., Yesmurzayeva, N., Baros, F., Vanderesse, R., Hamieh, T., Toufaily, J., Frochot, C., Roques-Carmes, T., and Acherar, S., 2018. Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification. *Dyes and Pigments*, 159:49 – 71
- Yüce, M., 2007. Aritma Yapılmamış Tekstil Atıksularından İzole Edilen
- Zhang, Z., and Kong, J., 2011. Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 193:325-329
- Zheng, Y., Yu, H., and Sheng, G., 2005. Physical and chemical characteristics of granular activated sludge from a sequencing batch airlift reactor. *Process Biochemistry*, 40(2):645-650.
- Zhu K., Song G., Ren X., Chen C., 2020. Solvent-free engineering of FeO/Fe₃C nanoparticles encased in nitrogen-doped carbon nanoshell materials for highly efficient removal of uranyl ions from acidic solution *J. Colloid Interf. Sci.*, 575:16-23
- Zhuang, H., Shi, J., Shan, S., Ping, L., Zhang, C., 2020. Enhanced anaerobic treatment of azo dye wastewater via direct interspecies electron transfer with Fe₃O₄/sludge carbon. *international journal of hydrogen energy* 45:28476- 28487.



ÖZGEÇMİŞ

Berika ERGAN, İlk ve orta öğrenimini Nigahi Soykan İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini ise Hatay Dört Yol Anadolu Öğretmen Lisesi'nde tamamladı. 2013 yılında Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü kazandı ve 2018 yılında Çevre Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2018 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.

