

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİL KATKILI POLİ(HİPE) ADSORBAN ÜZERİNDE METİL MORU BOYAR
MADDESİNİN ADSORPSİYONU: KİNETİK, İZOTERM ve TERMODİNAMİK
İNCELEMELER**

SEMİH SAYGI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NEVİM SAN**

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİL KATKILI POLİ(HİPE) ADSORBAN ÜZERİNDE METİL MORU BOYAR
MADDESİNİN ADSORPSİYONU: KİNETİK, İZOTERM ve TERMODİNAMİK
İNCELEMELER**

Semih SAYGI tarafından hazırlanan tez çalışması 22.05.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Arzu HATİPOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Suzan ABDURRAHMANOĞLU
Marmara Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2013-01-02-KAP03 nolu projesi kapsamında alınan cihaz ve kimyasal maddeler ile gerçekleştirilmiştir.

ÖNSÖZ

Gerek tez çalışmamda gerekse normal yaşantımda hiçbir desteğini esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübesini daima aktararak gelişmemi sağlayan, zor anlarımda bile güler yüzü ile moral ve motivasyonumu daima yukarıda tutmamı sağlayan çok değerli hocam, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nevim SAN'a,

Gerek laboratuvarımda gerekse normal yaşantımda bilgilerini ve tecrübelerini bizden esirgemeyen, sorularımı daima güler yüzle cevaplayan, yeri geldiği zaman bir abi bir abla gibi davranan hocalarım Araş. Gör. Çağdaş BÜYÜKPINAR, Arş. Gör. Dr. Dila KAYA ve Arş. Gör. Dr. İbrahim Ethem ÖZYİĞİT'e,

Hayatıma girdiği ilk günden beri yanımda olan, tez çalışmam sürecinde desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve güler yüzüyle her daim sevgisini aşılayan hayat ışığım, neşe kaynağım birtaneciğim Zehra IŞIK'a,

Şüphesiz hayatımın her anında sevgileri ile yanımda olan, maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bugünlere gelmemi sağlayan çok sevdiğim aileme,

Teşekkürü bir borç bilir ve saygılarımı sunarım.

Mayıs , 2017

Semih SAYGI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Hipotez	7
BÖLÜM 2	
BOYAR MADDELER	8
2.1 Boyar Madde Tarihçesi.....	8
2.2 Boyar Madde Tanımı	9
2.3 Boyar Maddelerin Özellikleri	11
2.4 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	11
2.4.1 Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	11
2.4.1.1 Suda Çözünen Boyar Maddeler	11
2.4.1.2 Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler	12
2.4.2 Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	13
2.4.2.1 Bazik Boyar Maddeler	13
2.4.2.2 Asidik Boyar Maddeler	13
2.4.2.3 Direkt Boyar Maddeler.....	13
2.4.2.4 Dispers Boyar Maddeler.....	13

2.4.2.5	Reaktif Boyar Maddeler	14
2.4.2.6	Mordan Boyar Maddeler	14
2.4.2.7	Küpe Boyar Maddeler	14
2.4.3	Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	14
2.5	Doğal ve Sentetik Boyar Maddelerin Karşılaştırılması	18
2.6	Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	18
2.7	Metil Moru (MV)	19
2.7.1	Metil Moru (MV) ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	22

BÖLÜM 3

ADSORPSİYON	25
3.1 Adsorpsiyon Tanımı.....	25
3.2 Adsorpsiyon Mekanizması	26
3.3 Adsorpsiyon Türleri	26
3.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon	27
3.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	27
3.4 Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler	28
3.4.1 Adsorbat Özellikleri	29
3.4.2 Adsorban Özellikleri	29
3.4.3 Adsorpsiyon Ortamının Özellikleri	30
3.5 Adsorpsiyon Hesaplamaları	31
3.6 Adsorpsiyon Kinetiği.....	32
3.6.1 Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model(Pseudo First Order Kinetic Model)	32
3.6.2 Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model(Pseudo Second Order Kinetic Model)	33
3.6.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli(Intra-Particle Diffusion Model)	34
3.6.4 Elovich Kinetik Modeli	34
3.7 Adsorpsiyon İzotermi	35
3.7.1 Henry Denklemi.....	37
3.7.2 Langmuir İzotermi	38
3.7.3 Freundlich İzotermi	41
3.7.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	42
3.7.5 Redlich-Peterson (R-P) İzotermi.....	43
3.7.6 Sips İzotermi.....	43
3.7.7 Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi	44
3.8 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	44
3.9 Aktivasyon Enerjisi	46
3.10 Adsorpsiyon İşleminin Endüstrideki Uygulamaları	47

BÖLÜM 4

EMÜLSİYONLAR.....	48
4.1 Giriş.....	48
4.2 Emülsiyonların Sınıflandırılması	48

4.2.1	Düşük İç Fazlı Emülsiyonlar (Low Internal Phase Emulsion, LIPE)	50
4.2.2	Orta İç Fazlı Emülsiyonlar (Middle Internal Phase Emulsion, MIPE) ..	51
4.2.3	Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion, HIPE) ...	51
4.2.3.1	HIPE' lerin Polimerleşmesi	54
4.2.3.2	PoliHIPE Morfolojisi	55
4.3	Adsorban Olarak Poli(HIPE)ler	56
4.4	PoliHIPE/Kil Kompozitlerinin Hazırlanması	57
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMA		58
5.1	Giriş.....	58
5.2	Kullanılan Materyaller	58
5.2.1	Adsorban.....	58
5.2.1.1	Adsorbanın Hazırlanması	59
5.2.2	Adsorbat	59
5.2.2.1	MV Çözeltilerinin Hazırlanması	59
5.2.3	Deneylerde Kullanılan Cihazlar	59
5.3	Metod	60
5.3.1	Kalibrasyon Grafiklerinin Hazırlanması	60
5.3.2	Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan MV Miktarlarının Hesaplanması .	61
BÖLÜM 6		
SONUÇLAR VE TARTIŞMA		63
6.1	Giriş.....	63
6.2	Adsorban Miktarının Etkisi	64
6.2.1	PHK-1 Adsorban Miktarının Etkisi	64
6.2.2	PHK-3 Adsorban Miktarının Etkisi	65
6.2.3	PHK-5 Adsorban Miktarının Etkisi	66
6.3	Kil Miktarının Etkisi.....	67
6.4	Temas Süresinin Etkisi	70
6.5	MV Boyar Maddesinin Başlangıç Konsantrasyon Etkisi	71
6.6	Adsorpsiyon İzotermi	73
6.7	Sıcaklığın Etkisi	76
6.7.1	Adsorpsiyon Kinetiği.....	78
6.7.2	Termodinamik Parametreler	84
6.7.3	Aktivasyon Enerjisi	86
6.8	pH' nin Etkisi	87
BÖLÜM 7		
SONUÇ VE ÖNERİLER		91
KAYNAKLAR		96
ÖZGEÇMİŞ		105

SİMGE LİSTESİ

A	Arrhenius sabiti
B	Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit
b_e	Kimyasal adsorpsiyon için yüzey kaplama ve aktivasyon enerjisi ile ilgili bir sabit
b_s	Afinite sabiti
C	Partikül içi difüzyon sınır tabaka kalınlığı ile ilgili bir sabit
C_e	Denge anında çözeltideki adsorbat konsantrasyonu
C_t	Herhangi bir t anında çözeltideki adsorbat konsantrasyonu
C_0	Başlangıçta çözeltideki adsorbat konsantrasyonu
E	Serbest adsorpsiyon enerjisi
E_a	Aktivasyon enerjisi
h	Yalancı ikinci mertebe adsorpsiyonun başlangıç hızı
K	Kelvin
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti
k_d	Desorpsiyon hız sabiti
K_d	Dağılma katsayısı
K_F	Freundlich denge sabiti
K_H	Henry sabiti
K_L	Langmuir denge sabiti
k_{pi}	Partikül içi difüzyon hız sabiti
K_R	Redlich-Peterson denge sabiti
k_1	Yalancı birinci mertebe hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti
m	Adsorban miktarı
mm	Milimetre
n	Heterojenite faktörü
n_s	Sistem heterojenitesi
nm	Nanometre
o/w	Su içinde yağ
q_e	Denge anında adsorbe olmuş adsorplanan madde miktarı
q_m	Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_t	Herhangi bir t anında adsorbe olmuş adsorplanan madde miktarı

R	İdeal gaz sabiti
R_L	Sabit ayırma faktörü
rpm	Dakikadaki devir sayısı
S	Adsorbanın yüzey alanı
T	Sıcaklık
V	Adsorban ile temastaki çözelti hacmi
w/o	Yağ içinde su
α_e	Elovich kinetik modeli başlangıç adsorpsiyon hızı
α_R	Redlich-Peterson izotermine ait bir sabit
β	Adsorpsiyon enerji sabiti
γ	Değeri 0-1 arasında olan bir üst
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi
ϵ	Polanyi potansiyeli
θ	Adsorban tarafından kaplanan kesir
λ_{max}	Maksimum dalga boyu
μm	Mikrometre
$1-\theta$	Adsorban tarafından kaplanmamış kesir
%Ads	Adsorpsiyon yüzdesi

KISALTMA LİSTESİ

AB-FGRL	Astrazon Blue FGRL
AB193	Asit Mavisi 193
AP	Azolla Pinnata
BET	Brunauer-Emmett-Teller izotermi
CNS	Karbon Nanoküreler
D-R	Dubinin-Radushkevich izotermi
DTMA	Dodesiltrimetilamonyum bromür
DVB	Divinil Benzen
EGDMA	Etilen Glikol Dimetakrilat
FHH	Frenkel-Halsey-Hill izotermi
GMA	Glisidil Metakrilat
HIPE	Yüksek iç fazlı emülsiyonlar
HNTs	Hallosit Nanotüpler
KK	Kongo Kırmızısı
LIPE	Düşük iç fazlı emülsiyonlar
MET	MacMillan-Teller izotermi
MIPE	Orta iç fazlı emülsiyonlar
MM	Metilen Mavisi
MMT	Montmorillonit
MV	Metil Moru
MY	Malahit Yeşili
Na-bent	Sodyum bentonit
PAAC	Phragmites Australis Aktif Karbon
PAL	Palygorskite
PHK	Poli(HIPE) kompozit
PHK-1	%1 oranında kil katkılı poli(HIPE) kompozit
PHK-3	%3 oranında kil katkılı poli(HIPE) kompozit
PHK-5	%5 oranında kil katkılı poli(HIPE) kompozit
RB	Rodamine B
RB203	Reactive Blue 203
RB220	Reactive Blue 220
RG-GR	Remazol Gelb GR

RNB	Remazol Navy Blue
R-P	Redlich-Peterson izotermi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SM-MMT	Yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit
SRB	Sirius Blue
UNESCO	United Nations Educational Scientific and Cultural Organization
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür
XRD	X-Işınları Difraksiyonu
1,3-BDDMA	1,3-Bütandiol Dimetakrilat



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1	Adsorpsiyon yöntemi ve boyar madde ile ilgili yapılan bilimsel çalışma sayısı	3
Şekil 2. 1	Genel olarak bir boyar madde	10
Şekil 2. 2	MV(2B)' nin kimyasal yapısı	20
Şekil 2. 3	MV(6B)' nin kimyasal yapısı	20
Şekil 2. 4	MV(10B)' nin kimyasal yapısı	21
Şekil 2. 5	MV(2B) boyar maddesinin (a) katı haldeki ve (b) sulu çözeltideki hali	21
Şekil 3. 1	Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon mekanizması	26
Şekil 3. 2	Adsorpsiyon izoterm tipleri; a) uygun, b) doğrusal, c) uygun olmayan	36
Şekil 4. 1	(a)su içinde yağ(o/w); (b)yağ içinde su(w/o) emülsiyonlarının genel gösterimi	49
Şekil 4. 2	Emülsiyon sistemlerindeki fazlar	49
Şekil 4. 3	Yüksek gözenekli poliHIPE' nin genel hazırlama işlemleri	52
Şekil 4. 4	Homojen ve Heterojen poli(HIPE)	55
Şekil 4. 5	Bir poliHIPE deki gözenek ve gözenek geçiti	56
Şekil 5. 1	MV için kalibrasyon grafiği	61
Şekil 6. 1	Adsorpsiyon işlemi üzerine PHK-1 adsorban miktarının etkisi	65
Şekil 6. 2	Adsorpsiyon işlemi üzerine PHK-3 adsorban miktarının etkisi	66
Şekil 6. 3	Adsorpsiyon işlemi üzerine PHK-5 adsorban miktarının etkisi	66
Şekil 6. 4	Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisi	70
Şekil 6. 5	PHK-3 adsorbanı üzerine MV boyar maddesinin başlangıç konsantrasyonu etkisi	71
Şekil 6. 6	4 g L ⁻¹ PHK-3 için Langmuir izoterm grafiği	73
Şekil 6. 7	4 g L ⁻¹ PHK-3 için Freundlich izoterm grafiği	74
Şekil 6. 8	Adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklığın etkisi	76
Şekil 6. 9	10 mg L ⁻¹ MV, 4 g L ⁻¹ PHK-3 için yalancı birinci mertebe kinetik modele ait grafik	79
Şekil 6. 10	10 mg L ⁻¹ MV, 4 g L ⁻¹ PHK-3 için yalancı ikinci mertebe kinetik modele ait grafik	80
Şekil 6. 11	10 mg L ⁻¹ MV, 4 g L ⁻¹ PHK-3, dört farklı sıcaklık değeri için parçacık içi difüzyon kinetik modeli	83
Şekil 6. 12	4 g L ⁻¹ PHK-3, 10 mg L ⁻¹ MV için Van't Hoff grafiği	85
Şekil 6. 13	Arrhenius grafiği	87

Şekil 6. 14	pH' nin adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi	88
-------------	---	----



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Kimyasal yapılarına göre bazı boyar maddelerin yapıları ve örnekleri.....15
Çizelge 2. 2	En genel haliyle boyar maddelerin sınıflandırılması.....17
Çizelge 2. 3	Doğal ve sentetik boyar maddelerin karşılaştırılması.....18
Çizelge 2. 4	MV(2B)' nin fiziksel özellikleri 22
Çizelge 2. 5	MV' nin atık sulardan giderilmesi için yapılmış olan bazı adsorpsiyon çalışmaları 23
Çizelge 3. 1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması 28
Çizelge 3. 2	Adsorpsiyon kinetik modelleri.....35
Çizelge 3. 3	Adsorpsiyon izoterm modellerinin sınıflandırılması.....37
Çizelge 3. 4	R_L değerine göre izoterm tipi 41
Çizelge 5. 1	Kalibrasyon grafiği için elde edilen deneysel veriler 61
Çizelge 6. 1	60 dakika sonundaki % adsorpsiyon değerleri 67
Çizelge 6. 2	120 dakika sonundaki % adsorpsiyon değerleri 68
Çizelge 6. 3	300 dakika sonundaki % adsorpsiyon değerleri 69
Çizelge 6. 4	Farklı konsantrasyon değerlerindeki MV boyar maddesinin aynı zaman dilimlerindeki adsorplanma yüzdeleri 72
Çizelge 6. 5	Deneysel veriler ile hesaplanan R_L değerleri.....74
Çizelge 6. 6	PHK-3 yüzeyinde MV' nin adsorpsiyonuna ilişkin izoterm sabitleri 75
Çizelge 6. 7	4 g L ⁻¹ PHK-3, 10 mg L ⁻¹ MV kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon işlemleri için % adsorpsiyon değerleri 77
Çizelge 6. 8	PHK-3 yüzeyine MV boyar maddesinin adsorsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik sabitler.....79
Çizelge 6. 9	PHK-3 yüzeyine MV boyar maddesinin adsorsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik sabitler.....81
Çizelge 6. 10	PHK-3 yüzeyine MV boyar maddesinin adsorsiyonuna ait parçacık içi difüzyon modeli hız sabitleri 83
Çizelge 6. 11	PHK-3 üzerinde MV' nin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler 85
Çizelge 6. 12	Farklı pH' ler için % adsorpsiyon değerleri.....89

**KİL KATKILI POLİ(HİPE) ADSORBAN ÜZERİNDE METİL MORU
BOYARMADDESİNİN ADSORPSİYONU: KİNETİK, İZOTERM ve
TERMODİNAMİK İNCELEMELER**

Semih SAYGI

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nevim SAN

Dünyamızı tehdit eden problemlerin başında, sanayileşmenin artması ile birlikte temiz su kaynaklarının her geçen gün hızla azalması gelmektedir. Su, tüm canlıların yaşamı için temel gereksinimdir, bu yüzden su kaynaklarının temiz kalabilmesi genel bir ihtiyaçtır. Çeşitli kaynaklardan çıkan atıklarla kirlenen su ortamlarının, yeniden kullanılabilir hale gelebilmesi için uygulanan fiziksel ve/veya kimyasal pek çok yöntem mevcuttur. Koagülasyon, flokülasyon, filtrasyon, ileri oksidasyon teknikleri ve adsorpsiyon sulardaki atık maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerin en bilenenleridir.

Atık sulara karışan kimyasal maddelerin başında ise organik esaslı, büyük molekül ağırlığına sahip boyar maddeler gelir. Boyar maddeler yapıları gereği, canlılar üzerinde olumsuz etkiler oluşturacak özelliğe sahip ve kanser yapıcı maddelerdir. Görüntü problemlerinin yanında boyar maddeler yüksek renk yoğunlukları ile su ortamına giren güneş ışınlarının miktarını azaltırlar.

Adsorpsiyon; atık sulara çeşitli yollarla karışmış olan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında basit, ucuz ve kolay kullanılan bir yöntem olduğundan tercih edilir. Adsorpsiyon işlemlerinde en etkin parametrelerden biri de uygun adsorban seçimidir.

Seçilen adsorban doğal esaslı olabileceği gibi sentetik esaslı da olabilmektedir. Sentetik esaslı adsorbanlar, desorpsiyon işlemlerinden sonra defalarca kullanılabilirliklerinden özellikle tecih edilirler. Bu çalışmada Yalova Üniversitesi, Polimer Mühendisliği öğretim üyelerinden Doç. Dr. E.Hilal Mert ve Prof. Dr. Sinan Şen tarafından sentezlenen kil ile katkılandırılmış bir poli(HIPE) kompozit, adsorban olarak seçilmiştir. Çalışmamızda kullanılan poli(HIPE), 1,3-bütandiol dimetakrilat esaslı bir emülsiyon polimeridir ve değişik miktarlarda montmorillonit kili ile katkılandırılarak poli(HIPE) kompozit haline getirilmiştir.

Katyonik esaslı bir boyar madde olan metil moru bu çalışmada kirletici olarak seçilmiştir. Metil moru boyar maddesinin, kil katkılı poli(HIPE) kompozit adsorban ile adsorpsiyonu, karıştırma hızı ve sıcaklığı ayarlanabilen yatay çalkalamalı kesikli bir çalkalayıcıda yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemi üzerine Metil Moru' nun başlangıç konsantrasyonunun, adsorban miktarının, temas süresinin, sıcaklığın ve pH' ın etkisi incelenmiştir.

Adsorpsiyon işlemi, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak incelenmiştir. İşlemin Langmuir izotermine daha iyi uyduğu bulunmuştur. Kinetik açıdan yalancı ikinci mertebe hız modelinin adsorpsiyon verilerini düzenlemek için uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca parçacık içi difüzyon grafiklerinden adsorpsiyon işleminin iki aşamalı olarak gerçekleştiği görülmüştür. Gibbs serbest enerjisi -5.37 (60°C için) kJ mol^{-1} , entalpi $+41.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve adsorpsiyon entropisi $0.14 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar, incelenen adsorpsiyon işleminin endotermik olarak kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca, adsorpsiyon entropisinin pozitif olması, adsorpsiyon işleminde yürütücü kuvvetin entropi olduğunu göstermiştir. Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisinin değeri ise $62.24 \text{ kJ mol}^{-1}$ dir.

Anahtar Kelimeler: adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, poli(HIPE) emülsiyonlar, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon aktivasyon enerjisi, metil moru boyar maddesi

ABSTRACT

METHYL VIOLET 2B DYE ADSORPTION ONTO A SURFACE MODIFIED POLI(HIPE)COMPOSITE BY CLAY ADSORBENT: KINETIC, ISOTHERM, and THERMODYNAMIC STUDIES

Semih SAYGI

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Nevim SAN

At the beginning of the problems threatening our world, with the increase of industrialization, clean water resources are rapidly decreasing day by day. Water is a basic necessity for the life of all living things, so it is a general requirement that water resources can be kept clean. There are many physical and / or chemical methods that can be used to reuse the waters contaminated with wastewater from various sources. Coagulation, flocculation, membran filtration, advanced oxidation techniques and adsorption are the most commonly used methods to remove waste materials in the wastewater.

At the beginning of the chemical substances involved in the wastewater are organic-based dyes with a large molecular weight. Aesthetic problems are the adverse effect of using the dye which it can occur by discharging the dyes into water body. Also, dyes have been shown the toxic to aquatic life. Dyes can be toxic due to presence of carcinogen compounds in their structure. Moreover, high color densities of the dyes reduce light penetration.

Adsorption process is one of the most efficient methods used for the removal of dyes from wastewaters. The design and efficient operation of adsorption process has been found to be effective and cheap. One of the most effective parameters in adsorption processes is the relevant adsorbent choice. The selected adsorbent can be either natural or synthetic based. Synthetic based adsorbents are particularly well suited because they can be used many times after desorption. In this study, a clay-doped poly (HIPE) composite adsorbent synthesized by Assoc. Prof. Dr. E.Hilal Mert and Prof. Dr. Sinan Şen from Yalova University Polymer Engineering Faculty were selected as adsorbents. Poly (HIPE) is an emulsion polymer based on 1,3-butanediol dimethacrylate and has been made into poly (HIPE) composites by varying amounts of montmorillonite clay.

In this study, methyl violet 2B, a cationic based dyestuff, was used as a contaminant. Adsorption studies were performed in batch type a shaker. The effect of different parameters initial concentration of methyl violet 2B, adsorbent dose, contact time, temperature and pH were investigated on the adsorption process.

The adsorption data have been analysed using Langmuir and Freundlich isotherm models. The equilibrium data were best represented by the Langmuir isotherm. The adsorption kinetics were found to follow the pseudo-second order kinetic model. The adsorption reaction was controlled by the intra-particle diffusion along with the boundary layer diffusion. The free energy of Gibbs was found to be $-5.37 \text{ kJ mol}^{-1}$ (for 60°C), $41.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ of enthalpy, and $0.14 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ of adsorption entropy. These results have been evaluated and adsorption process was feasible, spontaneous and endothermic in nature. Furthermore, the positive affinity of adsorption entropy indicates that entropy is the driving force in the adsorption process. The value of the activation energy was calculated using the Arrhenius equation is $62.24 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Keywords: adsorption, adsorption isotherms, poli(HIPE) emulsions, adsorption kinetics, adsorption thermodynamic, adsorption activation energy, methyl violet 2B dye

1.1 Literatür Özeti

Geleceği tehdit eden ve günümüzde de etkisini gösteren en büyük tehlikelerden birisi çevre kirliliğidir. Su kirliliği ise çevre kirliliğinin önemli kısmını oluşturan unsurlardan biridir. Endüstriyel, evsel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri değişmiş sular atık su olarak tanımlanabilir. Mevcut kullanım sularının yaklaşık %8' inin evsel, %22' sinin endüstriyel ve %70' inin tarımsal aktivitelerde kullanıldığı ve bu kullanımlar sonucunda çok miktarda atık suyun çevreye salındığı UNESCO tarafından düzenlenen Birleşmiş Milletler Su Gelişim Raporunda belirtilmiştir [1].

Son yıllarda hızlı nüfus artışı ile birlikte, insanların taleplerini yerine getirmek için sanayileşme önemli bir şekilde büyüme göstermiş ve bu büyüme ile birlikte çevreye özellikle de su kaynaklarına bırakılan kirlilik miktarlarında artışa neden olmuştur [2].

Boyar maddeler temel olarak materyallere renk vermek amacıyla kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Bir çok etkiye karşı dirençli olması gereken boyar maddelerin çoğunluğu kompleks organik moleküllerdir. Tekstil, kağıt, deri, gıda, plastik, ilaç, kozmetik, kauçuk vb. gibi endüstrinin birçok alanında ürünlere renk vermek amacıyla renkli organik boyar maddeler geniş çapta kullanılmaktadır. Endüstride ürünlerin boyanması sırasında renklendirme işleminde kullanılan boyar maddeler ürünlere tamamen tutunamazlar ve kirleticiler olarak çevre sularına karışırlar. Ortaya çıkan bu renkli atıklar su kaynaklarında

istenmeyen renklenmelere sebep olmasının yanı sıra insan sağığı ve ekosistem açısından da tehlike arz etmektedir [3].

Tekstil endüstrisi dünya üzerinde kimyasal maddelerin en yoğun olarak kullanıldığı endüstri alanlarından biri olmakla beraber, aynı zamanda su kaynaklarının başlıca kirleticisidir. Çeşitli boyar maddeler, bazı boyar maddelerin yapısal bozunması sonucu ortaya çıkan ağır metal iyonları ve boyama işlemlerinden gelen tuzlar gibi kirleticiler tekstil proseslerinin çeşitli aşamalarında atık sularda ortaya çıkmaktadır [4].

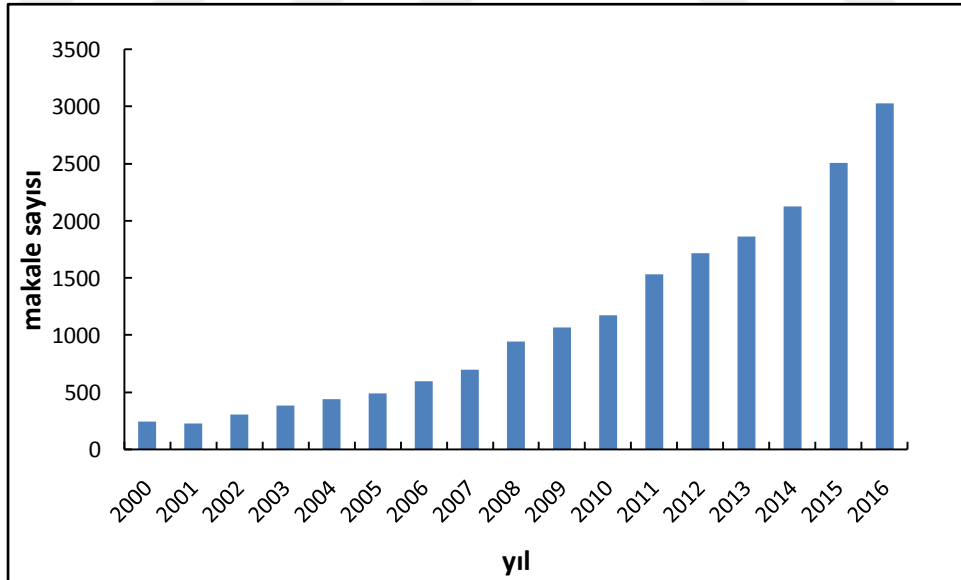
Güncel verilere göre; dünya çapında yıllık yaklaşık olarak 700,000 tonun üzerinde boya üretilmekte olup, tekstil endüstrisinde tüketilen toplam boya miktarı yılda 10,000 ton dan fazladır ve kesin verileri bilinmemekle birlikte boyama işlemleri sırasında yaklaşık olarak kullanılan suların yılda %10-15 arasında miktarı kirlilik olarak su kaynaklarına boşaltılmaktadır [3], [5].

Kompleks yapıları nedeniyle su kaynaklarına ulaşan boyar maddelerin su ortamından uzaklaştırılması oldukça zordur. Temel boyalar parlak ve yüksek renk yoğunluğuna sahiptirler ve çok düşük konsantrasyonlarda bile bulundukları çevreyi renkli hale getirebilirler. Bu yüzden, boyama endüstrilerinden çıkan atık sular geniş bir renk yelpazesine sahiptirler. Alıcı sulara bu renkli suların salınması akuatik yaşam için toksik olabilir ve su kaynaklarındaki biyolojik aktiviteleri bozabilir. Ayrıca boyaların mutajenik ve kanserojenik etkilerinin olması; insanlarda böbrek, karaciğer, beyin, sinir sistemi, solunum sistemi gibi yaşamsal faaliyet gösteren organ ve sistemlerde birçok hasara neden olabilir [5], [6], [7]. Bu nedenle, hem insan sağığı hem de ekosistem dengesi açısından tehlike arz eden bu atık sular, çevreye atılmadan kontrolsüz bir şekilde verilmemelidir.

Türkiye Çevre ve Orman Bakanlığı' nın yönetmeliğine göre, boyar maddeler zararlı ve tehlike arz eden materyaller içerdiği için atık sulardaki bu materyallerin limiti 10 mg L⁻¹ den daha düşük olmalıdır [8]. Durum böyle olunca, herhangi bir biçimde su ortamına karışmış boyar maddelerin, su ortamından uzaklaştırılması önemli bir kirlilik problemidir.

Çevre yönetmeliklerini yerine getirebilmek ve daha temiz bir yaşam için, ileri oksidasyon işlemleri, ekstraksiyon işlemleri ve biyolojik parçalanma gibi çeşitli atık su arıtma yöntemleri kullanılmaktadır [9]. Ancak bazı durumlarda bu yöntemler; yüksek maliyet, ikincil kirleticilerin oluşumu, zayıf uzaklaştırma verimi gibi sınırlamalara ve dezavantajlara sahip olabildiği için tercih edilmezler [10]. Bu yöntemler dışında, atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için fiziksel ve/veya kimyasal birçok yöntem mevcuttur. Koagülasyon, flokülasyon, filtrasyon, ozonlama, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon işlemleri bunlardan en çok kullanılanlarıdır. Bu yöntemler tek başlarına veya bir arada kullanılabilir. Her yöntemin birbirine göre avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Ancak; yüksek verim, uygulama kolaylığı, çok az atık bırakması, ucuzluğu, tasarım ve operasyonlarda geniş esneklik gibi avantajları sayesinde adsorpsiyon tercih edilen yöntemlerin başında gelmektedir [11], [12].

Web of science veri tabanında, 2000-2016 yılları arasında adsorpsiyon (adsorption) ve boyar madde (dye) anahtar kelimelerini kullanarak yapılan bir araştırma sonucu Şekil 1.1' de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar hızla artmaktadır [13].



Şekil 1. 1 Adsorpsiyon yöntemi ve boyar madde ile ilgili yapılan bilimsel çalışma sayısı

Adsorpsiyon işlemi; atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulması olayıdır. Tutma işlemini gerçekleştiren katı adsorban (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan

madde ise adsorbat olarak tanımlanır. Adsorpsiyon işlemlerinde; adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, boyar madde-adsorban etkileşimi, pH, sıcaklık, temas süresi gibi birçok parametrenin incelenmesi mümkündür.

Adsorpsiyon işlemlerinde pek çok madde adsorban olarak kullanılmaktadır ve bu adsorbanlar doğal maddeler olabildiği gibi sentetik maddeler de olabilmektedir. Adsorbanlar basit ön işlemlerden sonra kullanılabildikleri gibi bazı durumlarda çeşitli şekillerde modifiye edilerek de kullanılabilmektedirler. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yapısal özellikleri ve geniş bir yüzey alanı sağlayan gözenekli yapısından dolayı halen boyar maddeler gibi organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında aktif karbon en çok kullanılan adsorbanların başında gelmektedir [10]. Ancak pahalı olması ve rejenerasyon masrafları gibi problemler aktif karbonun geniş ölçekli uygulamalarını engellemiştir. Bu nedenle boyaların uzaklaştırılması için adsorban olarak düşük maliyetli, yenilenebilir ve kolay bulunabilir alternatif materyallerin kullanımına yönelik araştırmalar giderek daha önemli bir hal almıştır [8]. Son yıllarda ise adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak yüksek yüzey alanları, daha yüksek hidrodinamik hacimleri ve daha iyi mekanik özellikleri nedeniyle polimerik kompozit maddelerde adsorban olarak tercih edilmektedir [14]. Yine Web of science' dan anahtar kelime olarak adsorpsiyon (adsorption), boyar madde (dye) ve polimerik adsorban (polymeric adsorbent) yazılarak yapılan araştırmada, 2000-2005 yılları arasında toplam 12 adet bilimsel çalışma yer alırken, 2016 yılında bu sayı 26 adete çıkmıştır [15].

Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorban olarak doğal ve sentetik malzemeler kullanılarak sulu çözeltilerden çeşitli boyar maddelerin uzaklaştırılması amacı ile yapılmış pek çok adsorpsiyon çalışması mevcuttur. Bu çalışmalara; bentonit ve sepiyolit killeri üzerine Malahit Yeşili (MY), Kongo Kırmızısı (KK) ve Sirius Blue (SRB) boyar maddelerinin [16], fındık kabuğu yüzeyine Metilen Mavisinin (MM) [17], kazein yüzeyine Reactive Blue 203 (RB203), Reactive Blue 220 (RB220) ve Remazol Gelb GR (RG-GR) boyar maddelerinin [18], pirinç kabukları üzerine Astrazon Blue FGRL (AB-FGRL) [19], Direct Orange 26 [20], Acid Yellow 36 [21] boyar maddelerinin, kivi kabuğu ile Metilen Mavisi (MM) ve Rodamine B (RB) boyar maddelerinin [22], sodyum bentonit (Na-bent) ve dodesiltrimetilamonyum bromür (DTMA) ile modifiye edilmiş bentonit üzerine Asit

Mavisi 193 (AB193) boyar maddesinin [23], XAD-7 reçinesi üzerine Kongo Kırmızısı (KK) boyar maddesinin [24], *Saccharomyces cerevisiae* biyosorbenti ile Remazol Navy Blue (RNB) boyar maddesinin [25] adsorpsiyon çalışması/çalışmaları örnek olarak gösterilebilir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı sularda, atık olarak bulunan toksik özellikleri ve renk yoğunluğu nedeniyle bulunması istenmeyen boyar maddelerden biri olan metil moru' nun (MV) su ortamından adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasını incelemektir. Adsorpsiyon işleminde adsorban olarak poliHIPE esaslı ve kil katkılı bir kompozit kullanılmıştır.

Tez çalışmasında kullanılan adsorban, Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Sinan Şen ve Doç. Dr. Emine Hilal Mert tarafından sentezlenmiştir. Hazırlanan poliHIPE' lerin gözenekli yapıları nedeniyle boya adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılabileceği düşünülmüştür. Hazırlanan Poli(HIPE)' nin montmorillonit kili ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Kil katkılı poli(HIPE) kompozit 1,3-bütandiol dimetakrilat (1,3-BDDMA) ve yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit (SM-MMT) kullanılarak hazırlanmıştır. Organofilik kil montmorillonitin (MMT) yüzey modifikasyonu bir reaktif interkalant (bir steryl grubuna sahip kuaterner tuzu) kullanılarak yapılmıştır. Polimerik madde içine, kil ilavesi sadece yüzeyi modifiye ederek polimer içinde kil katmanları oluşturmakla kalmamış, aynı zamanda emülsiyonların sürekli fazı (monomer fazı) ile uyumlu olan nanokil partiküllerinin oluşmasını da sağlamıştır.

Yüzeyi modifiye edilmiş kil ile katkılandırılarak hazırlanan poli(HIPE) kompozitlere, kil' in katkısını belirlemek için kompozit içine farklı oranlarda kil ilave edilmiştir (Ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranında). Hazırlanan açık gözenek yapılı kil kompozitlerinin yapı aydınlatılması Yalova Üniversitesinde yapılmıştır. Yapı analizi için X-ışınları difraksiyonu (XRD) ölçümleri, morfoloji için Taramalı elektron mikroskopu (SEM), ESEM-FEG ve EDAX dan yararlanılmıştır. Ayrıca kil katkılı poli(HIPE) kompozitlerin tanecik boyutu için

BET ölçümleri yapılmıştır. İlave olarak kompozitlerin mekanik özellikleri de belirlenmiştir.

Bu çalışmada, gözenekli yapıları nedeniyle iyi bir adsorban olabilecekleri düşünülen açık gözenekli ve kil ile katkılandırılmış poli(HIPE) kompozitlerin, MV boyar maddesinin su ortamından adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması işlemi sabit sıcaklıktaki çalkalamalı bir su banyosu kullanılarak kesikli sistemde incelenmiştir. Adsorban olarak kullanılan poli(HIPE) kompozitlerin miktarlarının, kil miktarının, MV başlangıç konsantrasyonunun, pH' nin, temas süresinin ve sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimleri gösteren Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiş, kinetik ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler ile MV' nin sulu çözeltilerden giderilmesinde adsorpsiyon yönteminin uygunluğu ve seçilen adsorbanın etkinliği değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak kil katkılı poli(HIPE) kompozitlerin bir katyonik boyar madde olan MV' nin su ortamından uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon işleminin adsorpsiyon kapasitesi optimum adsorban miktarında 10 mg L^{-1} MV başlangıç konsantrasyonu için 300 dakikalık adsorpsiyon işlemi sonunda 5.56 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon işleminin optimum adsorban miktarı 4 g L^{-1} , başlangıç adsorbat konsantrasyonu 10 mg L^{-1} alındığında 300 dakika sonunda dengeye ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon işleminden elde edilen denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Deneysel çalışma sonuçlarının yalancı ikinci mertebe kinetik model ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemin incelenen dört farklı sıcaklık değerinde de (30, 40, 50, 60°C) kendiliğinden gerçekleştiği sırasıyla Gibbs serbest enerjisinin -1.15 , -2.56 , -3.96 ve $-5.37 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerleri ile ispatlanmıştır. Sıcaklık arttığında Gibbs Serbest enerjisi daha negatif olmuştur. Adsorpsiyon işlemi endotermik olarak ($\Delta H^0=41.45 \text{ kJ mol}^{-1}$) gerçekleşmektedir. Entropi değerinin pozitif olması ($\Delta S^0=0.14 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) adsorpsiyon işleminde yürütücü kuvvetin entropi olduğunu ve adsorpsiyonun rastgele gerçekleştiğini düşündürmüştür.

1.3 Hipotez

Boyar madde gibi organik kirleticilerin atık sularda bulunması insan sağlığını etkilemesi ve ekolojik dengeyi bozması açısından çağımızın önemli problemlerinden biri olmakla birlikte geleceği tehdit eden sorunlardan biridir. Bu nedenle atık suların çevreye arıtılmadan deşarj edilmemesi üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır. Koagölasyon, flokülasyon, membran ayırma, ozonlama, adsorpsiyon gibi yöntemler boyar maddelerin atık sulardan giderilmesi için uygulanan en bilinen yöntemlerdir. Bu yöntemler tek başlarına kullanılabildiği gibi kombine olarak da kullanılmaktadır. Her yöntemin birbirine göre avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Ancak düşük maliyet, yüksek verim, az atık bırakması ve kolay uygulanabilir olması nedenleriyle adsorpsiyon işlemi diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Bu alışmada MV boyar maddesini atık su ortamından uzaklaştırmak için adsorpsiyon işleminin uygun bir yöntem olup olmadığı, seçilen poli(HIPE)-kil katkılı kompozit (PHK) adsorbanının etkinliği, optimum koşullar ve adsorpsiyon mekanizması araştırılmıştır.

Sonuç olarak, katyonik bir boyarmadde olan MV' nin su ortamından uzaklaştırılması için adsorpsiyon işleminin uygun bir yöntem olduğu ve kil katkılı PHK' ların etkili bir adsorban olduğu bulunmuştur.

BÖLÜM 2

BOYAR MADDELER

Dünyada ve ülkemizde kullanım alanları ve gereksinimleri gün geçtikçe artmakta olan boyar maddelerin %80' i tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinden sonra boyar maddeler en çok; plastik, deri, sentetik lif üretimi, lastik, kereste, selüloz ve kağıt, kozmetik, ilaç, gıda, inşaat, cam ve porselen, otomotiv, makine, matbaacılık, güzel sanatlar vb. endüstri alanlarında kullanıldığı bilinmektedir [26].

2.1 Boyar Madde Tarihçesi

İnsanların çevresinden faydalanması, cisimlere ve kendisine güzel bir görünüm kazandırmak istemesi gibi nedenlerden dolayı kullanımı tarih öncesi çağlara dayanan boyar maddelere ihtiyaç doğmuştur. Milattan yüzlerce yıl öncesine ait mağara duvarlarındaki resimler ve eşyalar, boyar maddelerin tarih öncesi çağlardaki varlığını kanıtlamaktadır [27].

Eski Mısırlılar tarafından mumya elbiselerinin boyanmasında kullanılan indigo bilinen en eski boyadır. Murex salyangozlarından elde edilmiş olan Fenike Moru ise Romalılar tarafından imparatorların togalarının boyanmasında kullanılmıştır. İngiliz kimyacı Perkin 1856 yılında, leylak rengi olarak bilinen boya özelliklerine sahip mavimsi bir madde elde etmiştir. 1865 yılında Kekule tarafından benzenin moleküler yapısının keşfedilmesi ile yeni boyalar sentezlenmiş ve sentetik boya pazarı büyümeye başlamıştır. 20' nci yüzyılın başlarında, sentetik boya maddeleri doğal boyaların neredeyse tamamının yerini almıştır [18].

2.2 Boyar Madde Tanımı

Bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde renklilik kazandıran kimyasal maddeler boyar madde olarak tanımlanmaktadır. Doğal ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Günümüzde, genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin; kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından basit kimyasal işlemler sonucu elde edilen doğal boyar maddeler yerine, gelişen endüstri ile birlikte çok çeşitli renk alternatiflerine sahip ve daha ucuz olmaları nedeniyle sentetik boyar maddeler kullanılmaktadır [28]. Bütün boyar maddeler organik yapıli bileşiklerdir. Genellikle çözelti ya da dispersiyon halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadırlar. Boyanacak cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir reaksiyon sonucu, devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değıştirirler ve boyalı yüzey üzerine kazıma, silme, yıkama gibi uygulanan herhangi bir fiziksel işlem sonucunda yüzey başlangıçtaki renksiz halini alamaz [29].

Boyar maddelerin renk verebilmesi için çift bağlara sahip olması gerekir. Günümüzde kullanılan sentetik boyar maddelerin çoğunda; benzen, naftalin, antrasen gibi çift bağ içeren aromatik yapılar kullanılmaktadır, ancak bu yapılar tek başlarına renksizdirler. Kromofor ve oksokrom adı verilen fonksiyonel gruplar ile boyar maddeler renklilik kazanırlar.

Kromofor gruplar genel olarak elektron alan (nükleofil) gruplardır. Kromofor grup boyar maddeye renk veren grup olup, aşağıdaki gibi çeşitli kimyasal gruplar ile gösterilebilir;

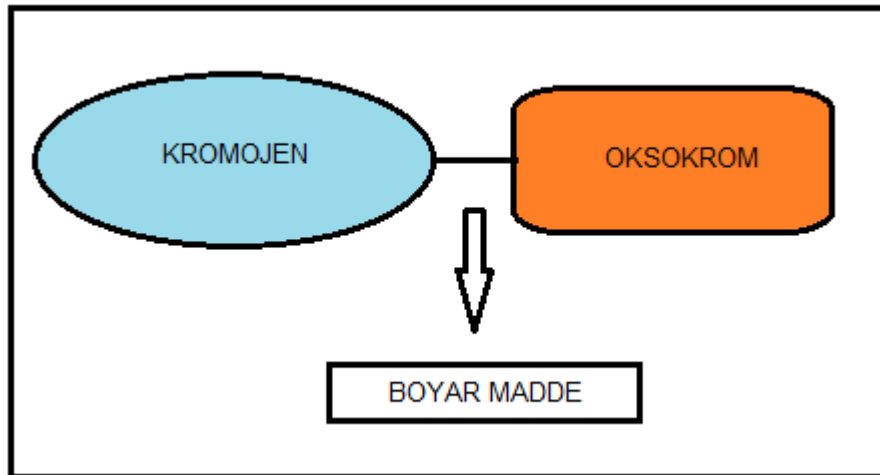
- Nitroso grubu: $-NO$ veya $=N-OH$
- Nitro grubu: $-NO_2$ veya $=NO-OH$
- Azo grubu: $-N=N-$
- Etilen grubu: $C=C$
- Karbonil grubu: $C=O$
- Karbon-azot grubu: $C=NH$ ve $-CH=N-$
- Kükürt grubu: $C=S$ ve $C-S-S-C$

Benzen, naftalin, antrasen gibi renksiz aromatik yapılara kromofor grupların bağlanmasıyla bu yapılar renkli bir hal alır ve oluşan yapı kromojen olarak adlandırılır. Ancak kromojenlerin renkleri genellikle soluktur. Bu nedenle hem rengi koyulaştırmak hem de boyar maddenin boyanacak yüzeye olan ilgisini arttırmak [30] için bu yapılara oksokrom denilen elektron verici (elektrofil) gruplar bağlanır. Oksokrom gruplar genellikle aşağıdaki gibi elektron verici kimyasal gruplar ile gösterilebilir;

- Hidroksil: -OH
- Amino: -NH₂
- Metoksi: -OCH₃
- Karboksil: -COOH
- Sülfonik: -SO₃H

Renk oluşumunda kromofor grupların tamamlayıcılığından, sudaki çözünürlükten ve boyar maddenin reaktivitesinden oksokrom gruplar sorumludurlar. Ayrıca oksokrom grupların cinsi, sayısı ve moleküldeki yeri boyar maddelerin renkliliğini etkiler.

Genel olarak; kromojen yapılara oksokrom grupların bağlanması sonucu oluşan yapılar boyar madde olarak adlandırılabilir. Şekil 2.1' de bir boyar maddenin genel yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2. 1 Genel olarak bir boyar madde

2.3 Boyar Maddelerin Özellikleri

Bir madde aşağıda verilen dört özelliği sağlayabiliyorsa, bu madde boyar madde olarak kullanılabilir diyebiliriz.

- 1) Boyama işlemi sonrasında boyanan materyal üzerinde renkli bir madde olarak kalabilmelidir.
- 2) Boyama işleminin gerçekleştirilebilmesi için suda çözünürlüğü olmalıdır.
- 3) Boyanacak materyal ile boyar madde arasında affinite olmalıdır. Boyama işlemi sonunda boyanan materyal ile boyar madde molekülleri birbirlerine bağlanmalıdır.
- 4) Boyanmış materyal üzerindeki boyar madde her etkiye karşı dirençli olabilmeli, yani iyi bir renk özelliğine sahip olmalıdır.

2.4 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddelerin sınıflandırılması için birçok yöntem kullanılmaktadır. Sınıflandırma yöntemleri; çözünürlük, boyama özellikleri, kimyasal yapı gibi çeşitli parametreler gözönüne alınarak yapılmaktadır.

2.4.1 Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak ikiye ayrılırlar.

2.4.1.1 Suda Çözünen Boyar Maddeler

Boyar madde molekülü tuz oluşturabilen en az bir grup taşımaktadır. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılmaktadır.

I) Anyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler

Suda çözünen grup olarak sülfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içeren ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$) boyar maddelerdir.

II) Katyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler

Çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grubun (örneğin; $-NH_2$) HCl veya $(COOH)_2$ gibi asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunduran boyar maddelerdir.

III) Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler

Yapısında hem asidik hem de bazik gruplar bulunduran, bu sayede bir iç tuz oluşturabilen, bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış gösteren boyar maddelerdir.

2.4.1.2 Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

I) Substratta Çözünen Boyar Maddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girmektedir.

II) Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler

Her çeşit organik çözücüde çözünebilen, spreyci veya lak halinde uygulanan boyar maddelerdir.

III) Geçici Çözünürlüğe Sahip Olan Boyar Maddeler

Çeşitli işlemler ile suda çözünebilir hale getirilen ve boyama işleminden sonra uygulandığı bölgede tekrardan çözünmez hale getirilen boyar maddelerdir. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu prensibe göre uygulanmaktadırlar.

IV) Polikondensasyon Boyar Maddeleri

Materyal üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküller ile kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir.

V) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyar Maddeler

İki ayrı bileşenden kimyasal bir reaksiyon ile elyaf içerisinde oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girmektedir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler bu sınıfa girmektedir.

VI) Pigmentler

Materyallere karşı affinitesi olmayan, süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulaması gerçekleştirilen, boyar maddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir.

2.4.2 Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Boyar maddeler boyama özelliklerine göre aşağıda belirtilen başlıklar altında gruplandırılabilir.

2.4.2.1 Bazik Boyar Maddeler

Yapılarından dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren materyaller ile bağlanırlar. Boyar madde katyonu, materyalin anyonik gruplarıyla tuz oluşturur.

2.4.2.2 Asidik Boyar Maddeler

Hidroksil, karboksil, sülfö gibi oksokrom grupları içeren bu boyalar Na^+ , K^+ , NH_4^+ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar.

2.4.2.3 Direkt Boyar Maddeler

Suda çözünebilen bileşikler olan direkt boyar maddeler genellikle sülfonik ya da karboksilik asitlerin sodyum tuzlarından oluşur. Öncesinde herhangi bir işlem yapılmaksızın materyale doğrudan doğruya uygulanırlar.

2.4.2.4 Dispers Boyar Maddeler

Suda çok az miktarda çözünebildiklerinden dolayı materyale sudaki dispersiyonları halinde uygulanan, amino ve hidroksil grupları içeren düşük mol kütleli bileşiklerdir. Boyama işlemi, dispersiyon ortamından boyar maddenin materyal üzerine difüzyon yolu ile çekilmesi ve materyal içerisinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir.

2.4.2.5 Reaktif Boyar Maddeler

Bu boyar maddeler; suda kolay çözünen, uygun koşullar altında uygulanan bölge ile kimyasal reaksiyona giren, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyar madde sınıfıdır. Kovalent bağ sayesinde materyal üzerinde kuvvetle tutunurlar.

2.4.2.6 Mordan Boyar Maddeler

Mordan sözcüğü boyar maddeyi materyale tespit eden madde veya bileşim olarak tanımlanır. Hem materyale hem de boyar maddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce materyale yerleştirilir ve daha sonra materyal ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyar maddenin materyal üzerinde tutunması sağlanır. Suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları mordan olarak kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyar madde molekülleri materyal üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluştururlar.

2.4.2.7 Küpe Boyar Maddeler

Bu sınıfa giren boyar maddeler karbonil grubu içerirler ve suda çözünmezler. İndirgeme ile suda çözünür hale getirilen küpe boyar maddeleri bu halde iken materyale çekilirler ve daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler.

2.4.3 Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

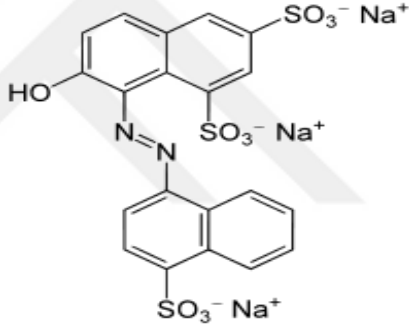
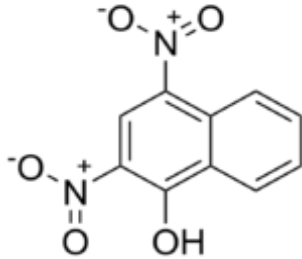
Genel olarak kromojen ve oksokrom olmak üzere iki bileşenden oluşan boyar maddeler farklı kimyasal yapılar içermektedirler. Boyar maddeleri kimyasal yapılarına göre sınıflandırırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler;

- Azo Boyar Maddeler
- Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeler
- Karbonil Boyar Maddeler
 - Antrokinon Boyar Maddeler

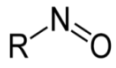
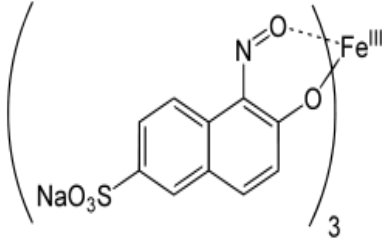
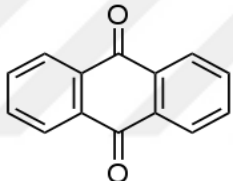
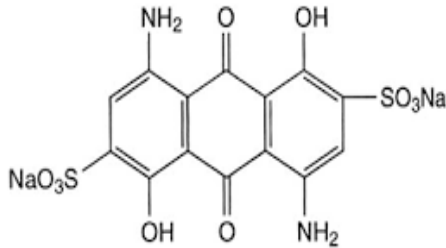
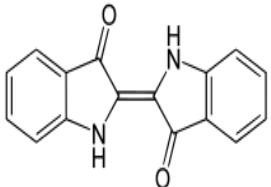
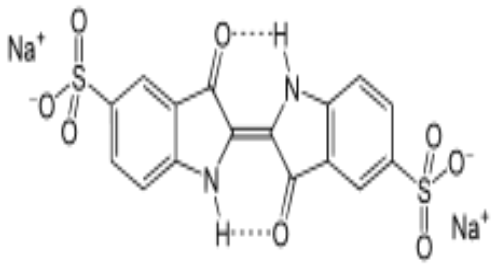
- İndigo Boyar Maddeler
- Polimetin Boyar Maddeler
- Arilmetin Boyar Maddeler
- Triarilmetan Boyar Maddeler
- Kükürt Boyar Maddeler

şeklinde sınıflandırılabilir. Çizelge 2.1' de kimyasal yapılarına göre bazı boyar maddelerin yapıları ve örnek boyar maddeler gösterilmiştir.

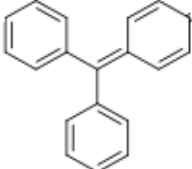
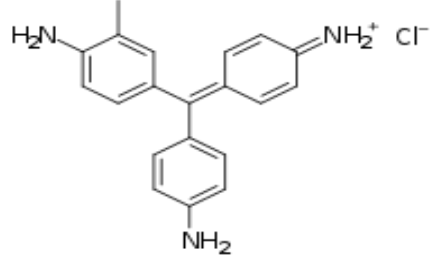
Çizelge 2. 1 Kimyasal yapılarına göre bazı boyar maddelerin yapıları ve örnekleri

Boyar Madde Sınıfı	Kromofor	Örnek
Azo Boyar Maddeler	$\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$	 trisodyum (8Z)-7-okso-8-[(4-sulfonatonaftalen-1-yl)hidrazinlidene]naftalen-1,3-disulfonat (ponceau 4R)
Nitro Boyar Maddeler	$\text{O}-\text{N}=\text{O}$	 2,4-Dinitronastalen-1-ol (Asit Sarısı 24)

Çizelge 2. 1 Kimyasal yapılarına göre bazı boyar maddelerin yapıları ve örnekleri
(devamı)

Nitroso Boyar Maddeler		 trisodyum demir(3+) 5-nitroso-6-oksido-naftalen-2-sulfonat (Naftol Yeşili B)
Antrokinon Boyar Maddeler		 1,5-dihidroksi-2,6-dikloro-4,8-dinitro antrakınon (Asit mavisi 45)
İndigo Boyar Maddeler		 3,3'-dioksoo-2,2'-bis-indoliden-5,5'-disulfonik acitdisodyum tuzu (İndigokarmin)

Çizelge 2. 1 Kimyasal yapılarına göre bazı boyar maddelerin yapıları ve örnekleri
(devamı)

Triarilmetan Boyar Maddeler		 4-[(4-Aminofenil)-(4-imino-1-siklohekza-2,5-dienildien)metil]anilin hidroklorür (Fuchsine)
---	---	--

Boyar maddelerin sınıflandırılması en genel haliyle Çizelge 2.2' deki gibi gösterilebilir.

Çizelge 2. 2 En genel haliyle boyar maddelerin sınıflandırılması

Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	Suda Çözünen	Anyonik / Katyonik / Zwitter iyon karakterli
	Suda Çözünmeyen	Substratta çözünen / Organik çözücülerde çözünen / Geçici çözünürlüğü olan / Polikondensasyon / Elyaf içinde oluşturulan / Pigmentler
Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	Bazik / Asidik / Direkt / Dispers / Reaktif / Küpe / Mordan	
Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	Azo / Nitro ve Nitrozo / Polimetin / Arilmetin / Karbonil / Kükürt	

2.5 Doğal ve Sentetik Boyar Maddelerin Karşılaştırılması

Doğal ve sentetik boyar maddelerin bazı özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 2.3’ de verilmiştir.

Çizelge 2. 3 Doğal ve sentetik boyar maddelerin karşılaştırılması

Özellikler	Doğal Boyar Maddeler	Sentetik Boyar Maddeler
Renk çeşidi	Sınırlı	Oldukça fazla
Maliyet	Daha ucuz	Daha pahalı
Boyama için gerekli miktar	Fazla	Oldukça az
Boyama süreci	Uzun	Daha kısa
Boyama kolaylığı	Normal	Daha kolay
Haslık değerleri	Kısmen iyi	Daha iyi
Çevreye zararları	Pek zararlı değil	Oldukça zararlı

2.6 Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Tekstil endüstrisi başta olmak üzere endüstrinin birçok alanında ürünleri renklendirmek amacıyla kullanılan boyar maddelerin bir kısmı atık sulara geçmekte ve bu atık sular çevre kirliliğine yol açmanın yanı sıra insan sağlığı ve su yaşamı için tehlike oluşturabilmektedirler. Atık sulara geçen boyar maddeler su ortamındaki ışık geçirgenliğini azalttıkları için fotokimyasal aktiviteleri etkileyebilir ve yapılarındaki metal, aromatik vb. yapıların varlığında akuatik yaşam için toksik olabilirler. Ayrıca çeşitli mikrobiyolojik ve balık türleri üzerinde kanserojenik, mutajenik veya teratojenik etkiye sahiptirler. Bu etkilerin yanı sıra insanlarda üreme sistemi, böbrek, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemi gibi yapılarda ciddi hasarlara neden olabilirler. Toksik etkileri nedeniyle boyar maddelerin kullanımı ile ilgili çok büyük endişeler oluşmuş ve

bu nedenle çeşitli atık su kaynaklarından boyar maddelerin uzaklaştırılması için spesifik metotlar üzerinde durulması amaçlanmıştır [3].

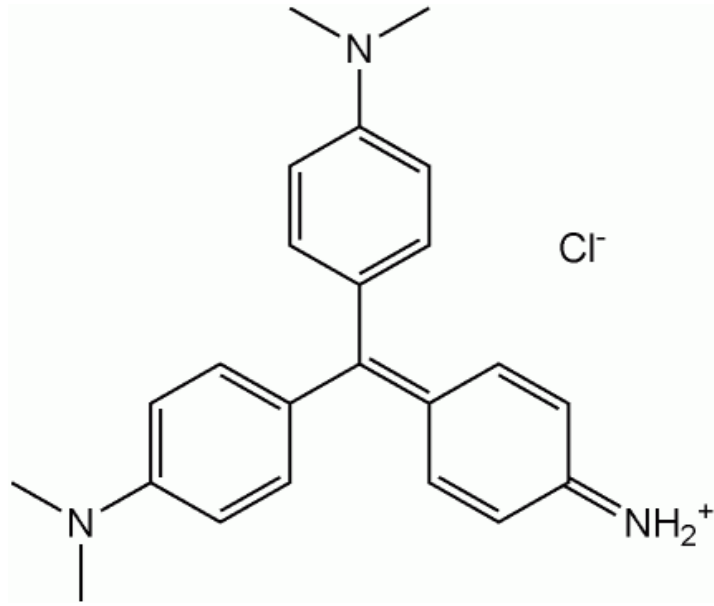
2.7 Metil Moru (MV)

Metil moru veya metil menekşesi (MV) olarak bilinen, $C_{23}H_{26}N_3Cl$ kimyasal formülüne sahip boyar madde triarilmetan sınıfından organik bir bileşiktir. MV molekülünde; merkez karbon atomuna üç tane aromatik halka, bu aromatik halkaların her birine ise metilamin grupları bağlıdır. Yapıdaki metil gruplarının sayısına bağlı olarak tetrametil (2B), pentametil (6B) ve hekzametil (10B) olmak üzere üç çeşidi mevcuttur. Değişik çeşitlerinin karıştırılmasıyla MV renginin çeşitli karışımları elde edilebilir. MV; su, etanol, metanol, dietilen glikol ve dipropilen glikol gibi çeşitli kimyasallarda farklı oranlarda çözünür [31].

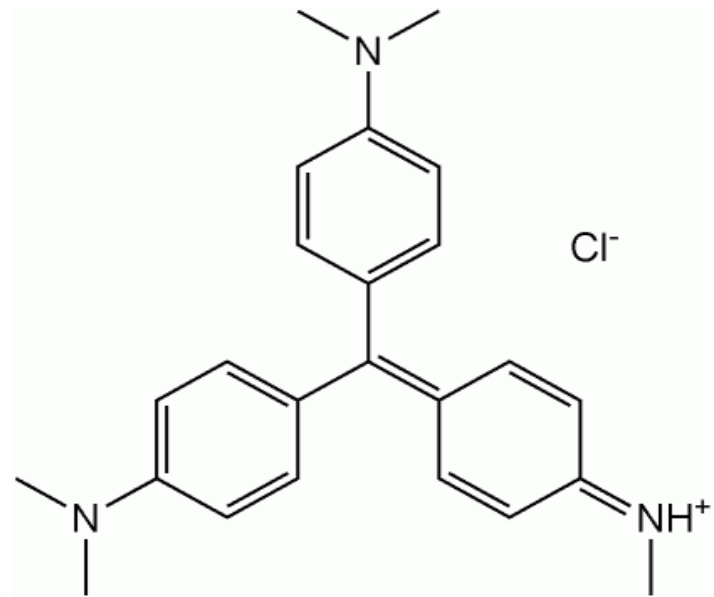
Tekstil ve matbaa sektöründe boyar madde, kimyada pH 0-1.6 aralığında indikatör, adli tıpta parmak izlerinin alınması, tıpta bakterilerin gram boyama tekniğiyle sınıflandırılması, deri yaralanmaları ve ciddi yanıkların tedavisi, mantar hastalıklarının önlenmesi ve tedavisi, antibiyotik alternatifi gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir [32].

Bazik bir boyar madde olan MV' nin de çoğu kimyasal gibi bazı zararları bulunmaktadır. Kısa süreli teneffüs edilmesi durumunda, solunum yolunda tahriş, kusma, ishal, baş ağrısı ve baş dönmesi gibi; uzun süreli maruz kalınması durumunda ise mukus zarlarında ve sindirim sisteminde hasarlara neden olmaktadır [33].

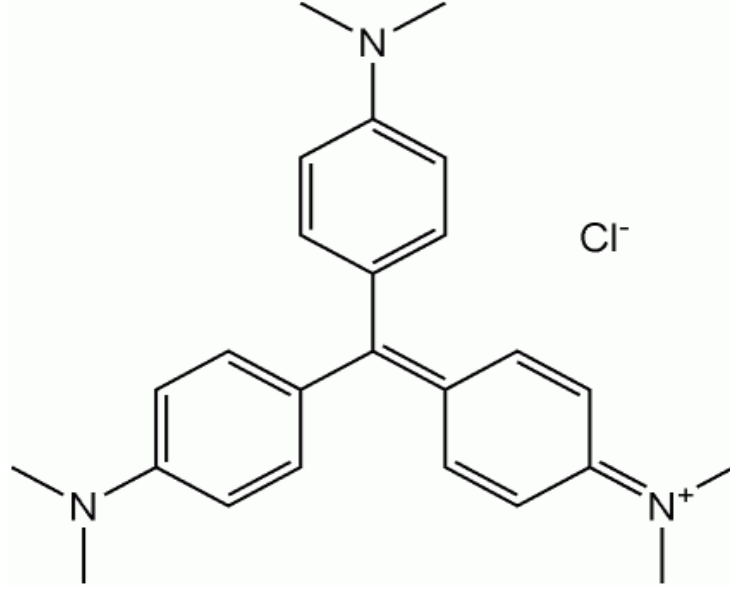
MV(2B), (6B) ve (10B)' nin molekül yapıları sırasıyla Şekil 2.2-4' te, MV(2B)' nin katı haldeki ve sulu çözeltideki fiziksel hali Şekil 2.5' te gösterilmiştir. Ayrıca MV(2B)' nin fiziksel özellikleri Çizelge 2.4' te verilmiştir.



Şekil 2. 2 MV(2B)' nin kimyasal yapısı [32]



Şekil 2. 3 MV(6B)' nin kimyasal yapısı [32]



Şekil 2. 4 MV(10B)' nin kimyasal yapısı [32]



a

b

Şekil 2. 5 MV(2B) boyar maddesinin (a) katı haldeki ve (b) sulu çözeltideki hali

Çizelge 2. 4 MV(2B)' nin fiziksel özellikleri

Molekül Formülü	C ₂₃ H ₂₆ N ₃ Cl
Molekül Ağırlığı	393.6691 g mol ⁻¹
Sınıfı	Triarilmetan, Katyonik
λ_{max}	583-587
Fiziksel Hali	Katı
Fiziksel Görünümü	Mavi-Yeşil
Suda Çözünürlüğü	Çözünür
İyonizasyon	Bazik

2.7.1 Metil Moru (MV) ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon işlemi ile Metil Moru boyar maddesinin atık sulardan giderilmesi amacıyla daha önce gerçekleştirilen bazı çalışmalar Çizelge 2.5' te özetlenmiştir.

Çizelge 2.5 incelendiğinde sadece çapraz bağlı amfoterik nişastanın adsorban olarak kullanıldığı çalışmada adsorpsiyon kinetik açıdan yalancı birinci mertebe kinetik izlenmiştir. Diğer tüm çalışmalarda ve bu çalışmada adsorban farklı olsada MV' nin su ortamından uzaklaştırılmasında adsorpsiyon işlemin yalancı ikinci mertebe kinetik modele daha uygun olmaktadır.

İzoterm modeli açısından incelendiğinde bir genelleme yapmak oldukça zordur. Çünkü adsorban maddenin kimyasal ve fiziksel yapısına bağlı olarak adsorban ve MV boyar maddesi arasındaki etkileşimler çok farklı olacaktır.

Çizelge 2. 5 MV' nin atık sulardan giderilmesi için yapılmış olan bazı adsorpsiyon çalışmaları

Adsorban	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	Uygun İzoterm Modeli	Uygun Kinetik Model	Referans
Badem kabuğu	76.34	Freundlich	Yalancı ikinci mertebe	[34]
Çapraz bağlı amfoterik nişasta	333.33	Langmuir Freundlich	Yalancı birinci mertebe	[35]
Karbon nanoküreler (CNS)	395	Langmuir	Yalancı ikinci mertebe	[36]
Phragmites australis aktif karbon (PAAC)	500	Temkin	Yalancı ikinci mertebe	[37]
Artocarpusodoratissimus (Tarap) kabuğu	137.3	Langmuir Sips	Yalancı ikinci mertebe	[2]
Hurma çekirdeği lifi	-	-	Yalancı ikinci mertebe	[38]
Fonksiyonlandırılmış Selüloz	106.38	Langmuir Temkin	Yalancı ikinci mertebe	[39]
HNT-Fe ₃ O ₄ bileşiği	20.04	Langmuir Freundlich	Yalancı ikinci mertebe	[40]
Azolla Pinnata (AP) eğrelti otu	194.20	Langmuir	Yalancı ikinci mertebe	[41]
Muz kabuğu	12.20	Freundlich	-	[42]

Çizelge 2. 5 MV' nin atık sulardan giderilmesi için yapılmış olan bazı adsorpsiyon çalışmaları (devamı)

Mansonia odun talaşı	16.11	-	Yalancı ikinci mertebe	[43]
Şeker küspesi uçucu kül	26.25	Redlich-Peterson	Yalancı ikinci mertebe	[44]
Ayçiçeği çekirdek kabuğu	92.59	Freundlich	Yalancı ikinci mertebe	[6]
Palygorskite (PAL)	156.05	Langmuir	Yalancı ikinci mertebe	[45]
Polimerik XAD-7 reçinesi	19.69	Temkin	-	[46]
Şeftali ağacı reçinesi	277	Langmuir	Yalancı ikinci mertebe	[11]
Hallositnanotüpler (HNTs)	113.64	Langmuir	Yalancı ikinci mertebe	[10]
Kil modifiyeli poliHIPE kompozit (PHK)	5.56	Langmuir	Yalancı ikinci mertebe	Bu çalışma

ADSORPSİYON

3.1 Adsorpsiyon Tanımı

Katı bir maddenin yüzeyinde gaz, buhar ya da sıvı fazında veya herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların tutunması olayına adsorpsiyon adı verilmektedir. Başka bir ifadeyle adsorpsiyon, bir katının veya bir sıvının sınır yüzeyinde meydana gelen derişim değışimi olarak tanımlanır. Derişimin artması durumunda “pozitif adsorpsiyon”, azalması durumunda ise “negatif adsorpsiyon” olarak adlandırılır. Yüzeyde derişimi artan madde “adsorblanmış madde veya adsorbat” , adsorpsiyonu gerçekleştiren madde ise “adsorban veya adsorbent” olarak ifade edilir [47].

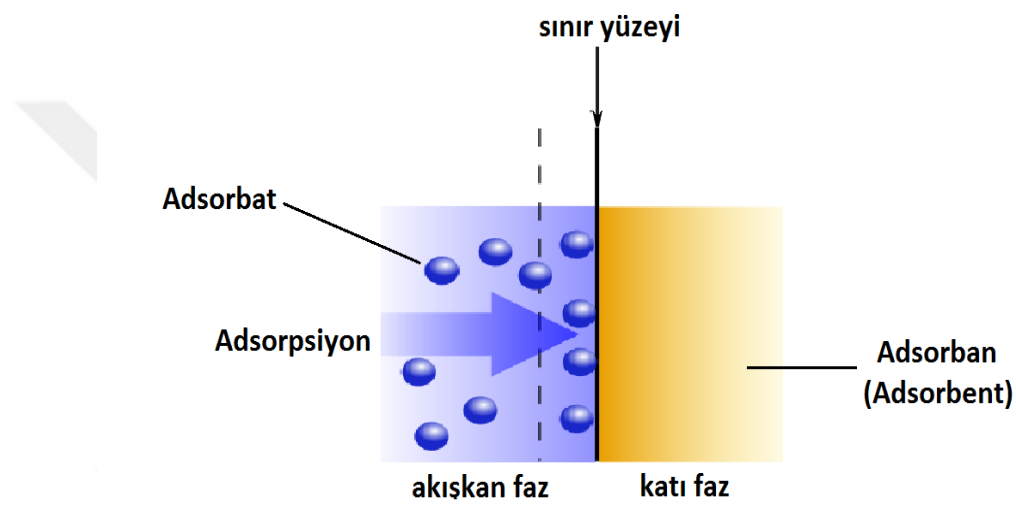
İki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayı olan adsorpsiyon olayı genellikle maddenin sınır yüzeyindeki moleküllerarası kuvvetlerin farklılığından kaynaklanır. Daha açık bir şekilde ifade etmek gerekirse, geniş bir uygulama alanına sahip olan adsorpsiyon işleminin temeli fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimler sonucu dengelenmesine dayanmaktadır.

Adsorbat ile adsorban yüzey arasında derişim, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbanın yüzey özellikleri bir adsorpsiyon sürecinde etkin olan parametrelerdir. Oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşen adsorpsiyon olayında, adsorpsiyon hızı adsorbanın doygunluğa ulaşması oranında azalma gösterir [16].

3.2 Adsorpsiyon Mekanizması

Şekil 3.1' de mekanizması gösterilen adsorpsiyon işlemi aşağıda sıralandığı gibi üç adımda gerçekleşmektedir [48]:

- Adsorbatın yığın halde bulunduğu fazdan adsorbanın dış yüzeyine taşınması,
- Adsorbanın dış yüzeyine taşınan adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine doğru difüzyonu,
- Adsorban yüzeyinde adsorbatın adsorpsiyonu şeklindedir.



Şekil 3. 1 Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon mekanizması

Şekil 3.1' de gösterildiği gibi iyon ya da moleküllerin katı adsorbanın sınır yüzeyinde yer alan aktif merkezlere tutunması olayı adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır.

3.3 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyi ile adsorbat madde arasındaki kuvvetlerin doğasına bağlı olarak Çizelge 3.1' de karşılaştırılan fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Adsorpsiyon türü yüzey reaktivitesi, adsorbat doğası, adsorban doğası ve adsorpsiyon sıcaklığına bağlıdır [49].

3.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbe olan moleküllerin adsorban yüzeyinde zayıf Van der Waals bağlarıyla tutunduğu olaya “fiziksel adsorpsiyon” veya “fizyosorpsiyon” denir. Fiziksel adsorpsiyonun seçimliliği düşüktür ve adsorbanın tüm yüzeyini ilgilendirir. Katı adsorban yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturan adsorbat molekülleri hareketli durumda kaldığından işlem tersinirdir, bu nedenle adsorpsiyon dengesi iki yönlü ve hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşük olduğundan adsorpsiyonun gerçekleşmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterli olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat, katı adsorbanın kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez; ancak yüzeyi tamamen kaplar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon sonrası adsorban kolaylıkla desorbe edilerek tekrar kullanılabilir hale gelmekte ayrıca ortamdan uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir işlemdir [47], [50].

3.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan moleküller ve adsorbanın yüzey molekülleri arasında gerçekleşen kimyasal bir tepkime ile adsorbe olan moleküller, adsorbanın yüzeyinde kimyasal bağlarla tutunurlar. Bu olaya “kimyasal adsorpsiyon” veya “kemisorpsiyon” denir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbat-adsorban arasındaki etkileşimden, Van der Waals kuvvetlerinden çok daha kuvvetli olan iyonik ya da kovalent bağlar sorumludurlar. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller yüzey üzerinde serbest harekete sahip değildir. Bu işlem sırasında adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorban yüzeyinin tamamı monomoleküler tabaka ile kaplandığında adsorbanın adsorplama kapasitesi dolmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkimelerle gerçekleşip, kuvvetli bağlarla adsorban ve adsorbat moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için tersinmez bir işlemdir. Bu nedenle kullanılan adsorbanın ya da adsorbatın geri kazanımı söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi fiziksel adsorpsiyon enerjisine kıyasla daha

yüksektir. Kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilirler. Tepkime ancak belirli bir minimum sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda hızla gerçekleşebileceği için kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür [47], [50].

Çizelge 3. 1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

FİZİKSEL ADSORPSİYON	KİMYASAL ADSORPSİYON
Zayıf Van der Waals etkileşimleri vardır.	İyonik bağ veya kovalent bağ gibi daha kuvvetli bağlar vardır.
Tersinirdir.	Tersinmezdir.
Spesifik değildir.	Spesifiktir.
Aktivasyon enerjisi gerekmez.	Aktivasyon enerjisi gerekir.
Adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol' den daha düşüktür.	Adsorpsiyon ısı 40 kcal/mol' den daha büyüktür.
Çok tabakalı olabilir.	Tek tabakalıdır.
Adsorban ve adsorbat geri kazanılabilir.	Adsorban ya da adsorbat geri kazanılamaz.

3.4 Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyon işleminde birçok parametre adsorpsiyon sürecine etki etmektedir. Gerek laboratuvar çalışmalarında gerek endüstriyel uygulamalarda adsorban seçimi ve sonrasında seçilen adsorbanın optimum çalışma koşullarının belirlenmesi, adsorpsiyon işleminde hangi parametrelerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi son derece önemli ve gereklidir. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler genel olarak;

- Adsorbat özellikleri
- Adsorban özellikleri
- Adsorpsiyon ortamının özellikleri

şeklinde sınıflandırılabilir.

3.4.1 Adsorbat Özellikleri

Adsorpsiyon sürecini etkileyen parametrelerden biri uzaklaştırılmak istenilen adsorbatın özellikleridir. Adsorbat yapısı hidrofilik bir yapı ise, adsorbat çözelti ortamında kalmayı tercih eder. Bu durumda adsorban yüzeyine adsorbat ilgisi azalır ve uzaklaştırma işlemi daha zorlaşır. Yapısında farklı gruplar bulunan adsorbat molekülünün adsorban yüzeyine tutunabilmesini adsorbat molekülünün yapısındaki hidrofobik uçlar sağlar.

Adsorbata ait özelliklerden bir diğeri ise, adsorban maddenin gözenek yapısı dikkate alındığında adsorbat moleküllerinin büyüklüğüdür. Adsorbat moleküllerinin büyüklüğü seçilen adsorbanın gözeneklerine göre daha büyük ise adsorbat moleküllerinin adsorbanın aktif merkezlerine ulaşma ihtimali daha düşüktür. Adsorbata ait özelliklerden bir diğeri de ortam pH' si ile yakından ilgili olan iyonizasyon etkisidir. Nötr haldeki basit moleküller, iyonlaşmış hallerine göre daha fazla adsorbe olurlar. İyonizasyon etkisi kompleks moleküllerde basit moleküllerde olduğu kadar önemli değildir.

3.4.2 Adsorban Özellikleri

Adsorbanın yüzey alanı, tanecik boyutu ve başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon için uygun koşullar sağlandığında, yüzey alanı daha geniş olan bir adsorban yüzeyinde daha fazla adsorbat molekülü tutar ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi artar.

Adsorpsiyon mekanizmasını ilgilendiren diğr önemli parametre adsorbanın gözenek yapısıdır. Adsorbanın gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorban hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımı anlaşılmaktadır. Adsorban olarak kullanılan maddeler gözenek boyutlarına göre dört sınıfa ayrılmıştır. Buna göre gözenek yarıçapı;

- ❖ 25 nm' den büyük olanlar makro gözenekli,
- ❖ 25 ile 1 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- ❖ 1 ile 0,4 nm arasında olanlar mikro gözenekli,
- ❖ 0,4 nm' den küçük olanlar submikro gözenekli,

olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon sırasında makro gözenekler adsorbat moleküllerinin adsorban içerisine girmesine, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesine olanak sağlarken mikro gözeneklerde ise genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşmektedir.

Adsorbanın tanecik boyutu da adsorpsiyonda etkilidir. Adsorpsiyon işleminde adsorban daha küçük parçalar halinde kullanıldığında birim adsorbanın yüzeyinde tutacağı molekül sayısı artar ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi artar. Adsorbanlar toz halde kullanılabildikleri gibi farklı amaçlara yönelik granül ve pelet şeklinde de kullanılmaktadırlar. Adsorbanın kimyasal karakteri düşünüldüğünde yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı, adsorbanın asidik, bazik ya da nötr durumda olması önemlidir. Özellikle adsorban yapısındaki fonksiyonel grupların türü adsorbatı yüzeye çeken kuvvetlerin büyüklüğünü belirlemektedir.

3.4.3 Adsorpsiyon Ortamının Özellikleri

Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı ve pH değeri adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Sıcaklığın etkisi adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak değişmektedir. Endotermik adsorpsiyon işlemlerinde artan sıcaklıkla adsorbanın belirli bir molekülü adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyonda adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.

Ortam pH değeri, özellikle adsorbatın çözeltide hangi formda olacağını belirlemektedir. Bilindiği gibi moleküller belirli pH aralığında bir çözücüde çözünürken bu aralığın dışına çıktığında çökebilmektedirler. pH ayrıca adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarını da etkileyeceğinden adsorbata olan ilgisini arttırarak ya da azaltarak da adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Asidik pH değerlerinde adsorban yüzeyine pozitif yüklenme ihtimali arttığından yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonuna daha elverişli hale

gelmekteyken bazik pH değerlerinde ise bunun tam tersi gözlenmekte; yani pozitif yüklü iyonların adsorplanması kolaylaşmaktadır.

3.5 Adsorpsiyon Hesaplamaları

Yapılan adsorpsiyon deneylerinin değerlendirilmesi amacıyla bazı temel parametrelerin hesaplanması gereklidir. Bu parametrelerden ilk olarak hesaplanması gereken, birim adsorban madde başına adsorbe olan adsorbat miktarını, q_t (mg g^{-1}), ifade eden adsorpsiyon kapasitesidir. Adsorpsiyon kapasitesinin değeri kullanılan adsorbanın etkinliğini göstermekle beraber yapılan adsorpsiyon çalışması için fikir sahibi olunması açısından önemlidir. Adsorpsiyon kapasitesi aşağıda gösterilen (3.1) eşitliği ile hesaplanır.

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

Bu eşitlikte,

C_0 : Başlangıçta çözeltideki adsorbat konsantrasyonunu (mg L^{-1}),

C_t : Herhangi bir t anında çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonunu (mg L^{-1}),

m : Adsorban miktarını (g),

V : Adsorban ile temastaki çözelti hacmini (L)

ifade etmektedir.

Adsorpsiyon etkinliğini gösteren bir diğer önemli parametre ise % Ads olarak ifade edilen adsorpsiyon yüzdesidir ve (3.2) eşitliği ile hesaplanır.

$$\% \text{ Ads} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Bu eşitlikteki C_0 ve C_t ' nin anlamı Eşitlik (3.1) deki ile aynıdır. q_t ve % Ads değerleri izoterm, kinetik ve termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmaktadır.

3.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon sistemlerinin hızını belirlemek amacıyla kullanılan adsorpsiyon kinetiğinin, uzaklaştırılmak istenilen maddenin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını tespit etmek için ileri sürülen çeşitli modelleri mevcuttur. Bu modellerden başlıcaları:

- Yalancı birinci mertebeden kinetik model (Pseudo first order kinetic model)
- Yalancı ikinci mertebeden kinetik model (Pseudo second order kinetic model)
- Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particlediffusion model)
- Elovich kinetik modeli

3.6.1 Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model(Pseudo First Order Kinetic Model)

Lagergren tarafından önerilmiş, en yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan yalancı birinci mertebeden kinetik model için diferansiyel hız eşitliği Eşitlik (3.3) ile gösterilmiştir [51].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.3)$$

Eşitlik (3.3)' teki diferansiyel hız eşitliğini sınır tabaka şartlarında ($t=0'$ dan $t=t'$ ye ve $q_t=0'$ dan $q_t=q_t'$ ye değişiyorsa) integre edilerek Eşitlik (3.4) elde edilir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte,

k_1 : yalancı birinci mertebe hız sabitini (dak^{-1})

q_e : denge anında adsorbe olmuş adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1})

q_t : herhangi bir t anında adsorbe olmuş adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1})

ifade etmektedir. Deneysel olarak elde edilen veriler (3.4) eşitliği kullanılarak yalancı birinci mertebeden kinetik modele göre değerlendirilir. Eşitlik (3.4)' teki $\ln(q_e - q_t)$ değerleri t (zaman) değerlerine karşı grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğiminden k_1 değeri, kesim noktasından ise q_e değeri bulunur.

3.6.2 Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model(Pseudo Second Order Kinetic Model)

Adsorpsiyon işlemlerini için Ho ve McKay tarafından yalancı ikinci mertebeden kinetik model önerilmiş ve önerilen bu kinetik modelin eşitliği (3.5)' te gösterilmiştir [51].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.5)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse eşitlik (3.6) elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3.6)$$

Eşitlik (3.6) ters çevrilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş eşitlik (3.7) elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.7)$$

Adsorpsiyonun başlangıç hızını belirlemek için eşitlik (3.7), başlangıç zamanına göre yeniden düzenlenirse [52], [53];

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3.8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.9)$$

Eşitlik (3.9) elde edilir. Bu eşitlikte,

k_2 : yalancı ikinci mertebe hız sabitini ($g \text{ mg}^{-1} \text{ dak}^{-1}$)

q_e : denge anında adsorbe olmuş adsorplanan madde miktarını ($mg \text{ g}^{-1}$)

q_t : herhangi bir t anında adsorbe olmuş adsorplanan madde miktarını ($mg \text{ g}^{-1}$)

h : yalancı ikinci mertebe adsorpsiyonun başlangıç hızını ($mg \text{ g}^{-1} \text{ dak}^{-1}$)

ifade etmektedir. Eşitlik (3.9)' da verilen denklemde t/q_t değerleri t (zaman) değerlerine karşı grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğiminden q_e , kesim noktasından ise başlangıç hızı bulunur [54].

3.6.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli(Intra-Particle Diffusion Model)

Weber ve Morris tarafından uyarlanan partikül içi difüzyon modeli, önerilen teori kullanılarak uygulanmakta ve Eşitlik (3.10) ile gösterilmektedir [55].

$$q_t = k_{pi}t^{1/2} + C \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte,

k_{pi} : hız sabitini ($mg\ g^{-1}\ dak^{-1/2}$)

C : sınır tabakasının kalınlığı ile ilgili bir sabiti

ifade etmektedir. Bir adsorpsiyon mekanizması partikül içi difüzyon modeline uygunsa, $t^{1/2}$, ye karşı q_t grafiği lineer bir grafik olmalıdır ve eğimi k_i' yi vermelidir [9].

3.6.4 Elovich Kinetik Modeli

Adsorban yüzeylerinin enerji olarak heterojen durumda olduğunu varsayarak ikinci mertebeden kinetik modeli açıklamak için kullanılan Elovich modeli, adsorpsiyon işlemi için kesin bir mekanizma önermemektedir. Kimyasal adsorpsiyon işleminin bu yarı ampirik eşitlik ile geniş ölçüde açıklanabildiği kabul görmüştür. Elovich kinetik modelinin doğrusal formu Eşitlik (3.11) ile gösterilebilir.

$$q_t = \frac{\ln \alpha_e b_e}{b_e} + \frac{1}{b_e} \ln(t) \quad (3.11)$$

Bu eşitlikte,

α_e : başlangıç adsorpsiyon hızını ($mg\ g^{-1}\ dak$)

b_e : kimyasal adsorpsiyon için yüzey kaplama ve aktivasyon enerjisi ile ilgili bir sabiti ($g\ mg^{-1}$)

ifade edilmektedir. Eşitlik (3.11)' den yararlanılarak $\ln(t)$ ' ye karşı q_t grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden b_e , doğrunun ekseni kestiği noktadan ise α_e hesaplanabilir [55].

Yukarıda bahsi geçen adsorpsiyon kinetik modelleri Çizelge 3.2' de özetlenmiştir.

Çizelge 3. 2 Adsorpsiyon kinetik modelleri

Kinetik model	Doğrusal gösterimi	Grafiği
Yalancı birinci mertebeden kinetik model	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	t' ye karşı $\ln(q_e - q_t)$
Yalancı ikinci mertebeden kinetik model	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e}$	t' ye karşı t/q_t
Parçacık içi difüzyon modeli	$q_t = k_{pi} t^{1/2} + C$	$t^{1/2}$, ye karşı q_t
Elovich modeli	$q_t = \frac{\ln \alpha_e b_e}{b_e} + \frac{1}{b_e} \ln(t)$	$\ln(t)'$ ye karşı q_t

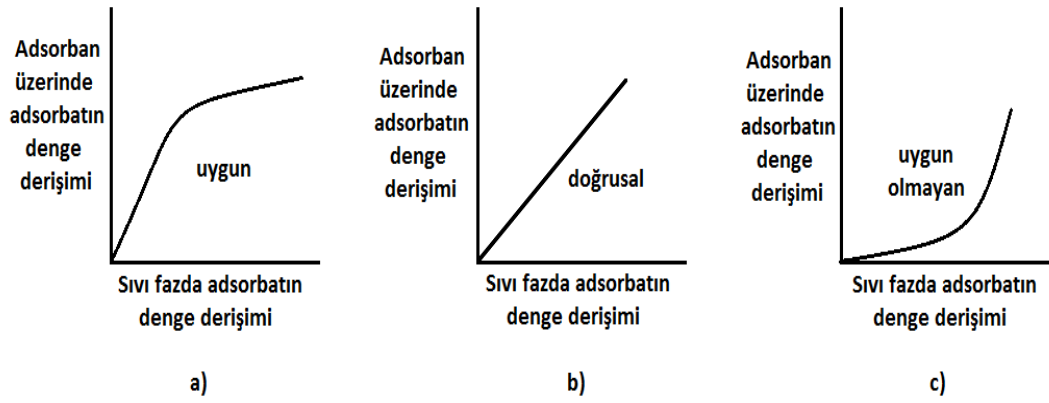
3.7 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde, çözeltideki adsorbat konsantrasyonu, adsorban yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorbatın çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorban ile adsorbat miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorban ağırlığında adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Kısaca tanımlamak gerekirse, adsorpsiyon izotermi; sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge derişimi arasındaki bağıntı olarak ifade edilir [51].

Adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için adsorpsiyon izotermi oldukça önemlidir. Genel olarak adsorbanın, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonu için gereklidir [56].

Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen izoterm Şekil 3.2' de

gösterildiği gibi üç tip olabilir. Birinci tipteki izoterm dışbükey (konveks) şeklinde olan izotermelerdir. Bu izotermde adsorbatın denge faz konsantrasyonu, düşük denge konsantrasyonundan yüksek denge konsantrasyonuna keskin bir şekilde artar ve bu tip adsorpsiyona uygun adsorpsiyon denir. Eğer adsorbatın denge faz konsantrasyonu sıvı fazdaki adsorbatın denge konsantrasyonu ile doğrusal olarak artıyorsa, izoterm ikinci tip izotermidir ve doğrusal izoterm olarak adlandırılır. İzoterm içbükey (konkav) şeklinde olduğu zaman bu izoterm üçüncü tip izotermidir ve bu tip için adsorpsiyon uygun değildir [18].



Şekil 3. 2 Adsorpsiyon izoterm tipleri; a) uygun, b) doğrusal, c) uygun olmayan

Matematiksel olarak ifade edilebilen adsorpsiyon izotermeleri için günümüze dek farklı araştırmacılar tarafından birçok izoterm modeli öne sürölmüştür. Öne sürölen tüm izoterm modelleri kullandıkları yaklaşımlar göz önüne alınarak Çizelge (3.3)' te gösterildiği gibi 3 ana sınıfa ayrılmıştır [57].

Bu izoterm modelleri içerisinde en çok bilinenleri; Henry, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Flory-Huggins, Hill, Redlich-Peterson, Sips ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) şeklinde sıralanabilir. Sulu çözeltilerle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında genellikle Çizelge (3.3)' te belirtilen iki parametrelili izotermelerin, özellikle Langmuir ve Freundlich izotermelerinin sıklıkla kullanıldığı ve uygun sonuçlar verdiği bilinmektedir.

Çizelge 3. 3 Adsorpsiyon izoterm modellerinin sınıflandırılması [57]

Adsorpsiyon İzotermi		
İki Parametrelili	Üç parametrelili	Çok Tabakalı Fiziksel Sorpsiyon
Henry Langmuir Freundlich Dubinin-Radushkevich Temkin Flory-Huggins Hill	Redlich-Peterson Toth Koble-Corrigan Khan Sips Radke-Prausnitz	Brunauer-Emmett-Teller (BET) Frenkel-Halsey-Hill (FHH) MacMillan-Teller (MET)

Bir adsorpsiyonun hangi izoterm modeli ile daha iyi açıklanacağını bulabilmek için deneysel veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanır ve grafik oluşturulur. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Diğer bir ifade ile, çizilen grafikler için korelasyon katsayısı $R^{2'}$ nin değerine bakılarak karar verilir. Korelasyon katsayısı $R^{2'}$ nin değeri hangi izoterm grafiğinde 1' e daha yakın bir değer ise adsorpsiyon işlemi için o izoterm modeli daha uygundur. Ancak bazı durumlarda adsorpsiyon bir veya daha fazla izoterm içinde uygun olabilmektedir. En çok bilinen ve karşılaşılan adsorpsiyon izoterm denklemleri aşağıda ifade edilmiştir.

3.7.1 Henry Denklemi

Gazların sıvılardaki çözünürlüklerinin sabit sıcaklıkta basınçla değişimi deneysel olarak ilk kez William Henry tarafından incelenmiştir. İsmi William Henry' den alan Henry yasası seyreltik çözeltilerde mol kesri yerine molalite ya da molarite alınarak tanımlanmaktadır. En basit adsorpsiyon izotermi olan Henry denklemi, adsorplanmış

miktarın doğrudan denge çözelti konsantrasyonu ile değişimini gösterir ve Eşitlik (3.12) gibi gösterilebilir.

$$q_e = K_H C_e \quad (3.12)$$

Bu eşitlikte,

q_e : denge anında adsorban yüzeyinde adsorplanmış madde miktarını (mol g^{-1})

C_e : denge anında adsorbatın çözelti fazındaki miktarını (mol L^{-1})

K_H : Henry sabitini

ifade etmektedir [18].

3.7.2 Langmuir İzotermi

Yüzey kimyası alanındaki başarılı çalışmalarıyla 1932 yılında Nobel ödülü alan ünlü bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından, 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözülden adsorpsiyon için de geçerli olan bir izoterm denklemi önerilmiştir [18]. Langmuir izoterm modeli, adsorban yüzeyindeki belirli homojen bölgelere adsorbatın tek tabaka halinde adsorpsiyonu için geçerlidir [58].

Langmuir izotermi için bazı varsayımlar geçerlidir ve bu varsayımlar şu şekilde özetlenebilir [59], [60]:

- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir.
- Yüzeyin tamamı aynı özelliktedir.
- Adsorplanmış moleküller arasında herhangi bir etkileşim söz konusu değildir.
- Adsorban yüzeyindeki adsorbat tabakasının kalınlığı, en fazla monomoleküler tabaka yani tek tabaka olabilir.
- Adsorpsiyon başlangıcında adsorban yüzeyine çarpan her adsorbat molekülü yüzeyde tutunabilir. Ancak işlem ilerledikçe sadece adsorban yüzeyinin boş olan yani örtülmemiş kısımlarına çarpan adsorbat molekülleri adsorbe olabilir.

➤ Adsorpsiyon hızı, adsorban yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin miktarı ve adsorbanın kaplanmamış yüzeyi ile; desorpsiyon hızı ise, daha önce monomoleküler bir tabakayla kaplanmış olan adsorban yüzeyi ile orantılıdır.

➤ Adsorban yüzeyinde tutunmuş adsorbat molekülleri dissosye değildirler.

Bu yaklaşımlar doğrultusunda çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse Eşitlik (3.13)' teki reaksiyon yazılabilir;



Bu eşitlikte k_a ve k_d , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir.

Adsorpsiyon işleminde birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorbanın yüzey alanı S ve adsorban tarafından kaplanan kesir θ ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorban tarafından kaplanmamış kesir $(1-\theta)$ ve çözeltinin konsantrasyonu (C_e) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_e (1 - \theta) S \quad (3.14)$$

yazılabilir. Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir (θ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta S \quad (3.15)$$

yazılabilir. Eşitlik (3.15)' e göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat θ ' ya bağlı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından,

$$k_a C_e (1 - \theta) S = k_d \theta S \quad (3.16)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte,

$$K_L = \frac{k_a}{k_d} \quad (3.17)$$

yazılır ve düzenlenirse Eşitlik (3.18) elde edilir.

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.18)$$

Bu eşitlikte K_L , Langmuir denge sabitidir. Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan miktar,

$$q_e = q_m \theta \quad (3.19)$$

eşitliği ile gösterilir. θ ' nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse,

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3.20)$$

Langmuir eşitliği olarak bilinen Eşitlik (3.20) elde edilir. Bu eşitlikte,

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1})

C_e : Denge konsantrasyonunu (mg L^{-1})

q_m : Tek tabakalı maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1})

K_L : Langmuir denge sabitini (L mg^{-1})

ifade eder. Eşitlik (3.20)' ye göre, $1/q_e$ değerlerinin $1/C_e$ değerlerine karşı grafiği, eğimi $1/q_m K_L$ ekstrapolasyonu $1/q_m$ olan düz bir doğru verecektir. Doğrunun eksenini kestiği noktadan q_m değeri bulunur ve bu değer yardımıyla doğrunun eğiminden K_L değeri hesaplanır.

Langmuir izoterminin önemli özelliklerinin açıklanabilmesi için sabit ayırma faktörü olarak bilinen birimsiz R_L değeri kullanılır. R_L değeri Eşitlik (3.21)' de gösterildiği gibi hesaplanabilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.21)$$

Bu eşitlikte,

C_0 : Başlangıç konsantrasyonunu (mg L^{-1})

K_L : Langmuir denge sabitini (L mg^{-1})

ifade etmektedir. Eşitlik (3.21) yardımı ile hesaplanan R_L değeri izotermin uygunluğu hakkında bilgi verir. Çizelge 3.4' te sunulan R_L değerleri yardımı ile izotermin tipi belirlenebilir [61].

Çizelge 3. 4 R_L değerine göre izoterm tipi [61]

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Uygun Değil
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

3.7.3 Freundlich İzotermi

Adsorban yüzeyinde aynı bağ enerjisinin esas alındığı ve tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği kabul edilen durumlar için, 1906 yılında Freundlich tarafından Langmuir adsorpsiyon izoterminden türetilmiştir. Freundlich izotermi heterojen yüzeylerdeki dengeyi tanımlamaktadır ve Eşitlik (3.22) ile gösterilmektedir [18], [55].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.22)$$

Eşitlik (3.22)' nin her iki tarafının doğal logaritması alınarak Eşitlik (3.23)' teki gibi doğrusal biçimde yazılabilir.

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (3.23)$$

Bu eşitlikte,

q_e : Adsorbanın birim kütlesi başına çözünen adsorbatın denge miktarını (mg g^{-1})

C_e : Çözelti içinde çözünenin denge konsantrasyonunu (mg L^{-1})

K_F : Freundlich denge sabitini $[(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$

$1/n$: heterojenite faktörünü

ifade etmektedir. $\ln(q_e)$ ' nin $\ln(C_e)$ ' ye karşı grafiği düzgün bir doğru vermektedir. Doğrunun eğiminden $1/n$ ve ekstrapolasyonundan K_F hesaplanır. $1/n$ karakteristik bir sabit olup sıcaklığa ve adsorbanın yapısına bağlıdır. $1/n$ değerinin 0' a yakın değerler

alması adsorban yüzeyinin heterojenliğinin arttığını, 1' in üzerinde değerler alması ise adsorpsiyon işleminin kimyasal adsorpsiyon olduğunu ifade eder.

3.7.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Genellikle çözünen aktivitesinin yüksek olduğu ve orta dereceli konsantrasyonlarda elde edilen verilerle uyumlu olan D-R izoterm modeli homojen ve/veya heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon işlemlerini tanımlamaktadır. D-R izoterminin matematiksel ifadesi Eşitlik (3.24) ile gösterilmiştir.

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \epsilon^2 \quad (3.24)$$

Bu eşitlikte,

q_m : Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1})

q_e : Birim adsorplayıcı üzerine adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1})

β : Adsorpsiyon enerji sabiti ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)

ϵ : Polanyi potansiyelini

ifade etmektedir. Polanyi potansiyeli (ϵ) Eşitlik (3.25) ile ifade edilir.

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (3.25)$$

R : İdeal gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$),

T : Kelvin (K) cinsinden mutlak sıcaklıktır.

Eşitlik (3.24)' e göre, ϵ^2 ye karşı $\ln(q_e)$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden β ve ekstrapolasyonundan $\ln(q_m)$ değerleri hesaplanabilir. Hesaplanan β sabiti kullanılarak adsorpsiyon türü hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlayan Eşitlik (3.26) ile gösterilen serbest adsorpsiyon enerjisi (E) bulunabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (3.26)$$

Eşitlik (3.26) yardımı ile hesaplanan E değeri (kJ mol^{-1}) adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için kullanılır. E değeri, $8\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerleri arasında ise işlem kimyasal, 8 kJ mol^{-1} ' den küçük ise işlem fiziksel olarak ifade edilmektedir [62].

3.7.5 Redlich-Peterson (R-P) İzotermi

R-P izotermi, Langmuir ve Freundlich izotermelerini içeren 3 parametrenin birleşmesiyle oluşmuş hibrit bir izotermdir ve adsorpsiyon mekanizması karışıktır. Ayrıca tek tabakalı adsorpsiyonu izlememektedir. R-P izoterm modeli Eşitlik (3.27) ile ifade edilmektedir [55].

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\gamma} \quad (3.27)$$

Bu eşitlikte,

K_R : R-P denge sabitini (L g^{-1})

α_R : R-P izotermine ait bir sabit (L mg^{-1}) $^\gamma$

γ : değeri 0-1 arasında olan bir üstü

ifade etmektedir. Çok yönlülüğü nedeniyle R-P izoterm modeli homojen ve heterojen sistemlere uygulanabilir. Ayrıca yüksek konsantrasyon değerlerinde Freundlich izoterm modeline, düşük konsantrasyonlarda ise Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterir [57].

3.7.6 Sips İzotermi

Sips tarafından, adsorbanın yüzey enerji dağılımını araştırma amacıyla önerilmiş olan 3 parametrelili bu izoterm modeli Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin birleştirilmiş şeklidir [63].

$$q_e = q_{ms} \frac{(b_s C_e)^{1/n_s}}{1 + (b_s C_e)^{1/n_s}} \quad (3.28)$$

Eşitlik (3.28)' de,

q_{ms} : Doyma kapasitesini

b_s : Afinite sabitini

n_s : Sistem heterojenitesini

ifade etmektedir. Sips izoterm modeli düşük konsantrasyonlarda Freundlich izotermine, yüksek konsantrasyonlarda ise Langmuir izotermine uyumluluk gösterir. Genel olarak bu izoterm modeli için sıcaklık, pH, konsantrasyon gibi parametreler değiştirilerek çalışmalar gerçekleştirilir [57].

3.7.7 Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Çok tabakalı adsorpsiyon sistemlerini açıklayabilmek amacıyla Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiş olan Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi adsorpsiyon olaylarının tümünü açıklayamaz. Genellikle adsorbanın yüzey alanının ölçümünde kullanılmaktadır. BET izoterm modeli Eşitlik (3.29) ile gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{BC_e q_m}{(C_s - C_e) + (B + 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)} \quad (3.29)$$

Bu eşitlikte,

C_s : Çözünenin doymuluk derişimini (mg L^{-1})

B : Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabiti

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonunu (mg L^{-1})

q_e : Denge anında adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1})

q_m : Maksimum adsorplama kapasitesini (mg g^{-1})

ifade etmektedir.

3.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini anlayabilmek amacıyla serbest Gibbs enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler kullanılmaktadır. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanabilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_d) \quad (3.30)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.31)$$

Adsorpsiyon serbest enerji değişimi (ΔG^0), Eşitlik (3.30) ve Eşitlik (3.31) ile hesaplanabilir. Bu eşitliklerde,

ΔH^0 : Entalpi değişimini (kJ mol^{-1})

ΔS^0 : Entropi değişimini ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : Çözelti sıcaklığını (K)

R : İdeal gaz sabitini ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

K_d : Dağılıma katsayısını

ifade etmektedir. Bir adsorbanın çözelti fazında hareket etme ve adsorbatı tutma kabiliyetini gösteren dağılıma katsayısı,

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.32)$$

şeklinde gösterildiğinde q_e ; denge anında adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1}) temsil etmektedir. Eşitlik (3.30) ve (3.31)' den Van't Hoff eşitliği olarak bilinen,

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3.33)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik (3.33) yani Van't Hoff eşitliği yardımı ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyonun entalpi ve entropi değişim değerleri hesaplanabilir. $\ln(K_d)$, $1/T'$ ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , ekstrapolasyonundan ise ΔS^0 değerleri hesaplanır [64].

Van't Hoff eşitliğinin grafiksel değerlendirilmesinden elde edilen ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 termodinamik parametrelerinin değerlerine bakılarak şu yorumlara ulaşılabilir;

- ΔG^0 ' nin değeri negatif ise adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşmeye eğilimlidir [65].

- ΔH^0 'ın değeri negatif ise adsorpsiyon işlemi ekzotermik, pozitif ise endotermik olarak gerçekleşir. Ayrıca ΔH^0 'ın mutlak değeri 84 kJ mol^{-1} 'den küçük ise adsorpsiyon işlemi fiziksel, $84\text{-}420 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında ise kimyasal bir işlemdir [66].
- ΔS^0 değerinin pozitif olması, adsorban yüzeyine adsorbat sorpsiyonu sırasında, katı/çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Çözelti içerisinde, adsorban yüzeyinde adsorbat hareketlerinin daha kısıtlı olmasından dolayı ΔS^0 değeri sıfırdan küçük yani negatiftir. Ayrıca dengedeki adsorpsiyon miktarının artmasıyla ΔS^0 değeri de artmaktadır [65].

3.9 Aktivasyon Enerjisi

Sıcaklığa bağlı olan adsorpsiyon hız sabiti, Arrhenius eşitliği olarak bilinen Eşitlik (3.34) ile gösterilmektedir.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3.34)$$

Eşitlik (3.34)' te her iki tarafın da doğal logaritması alınır ise lineerleştirilmiş olarak Eşitlik (3.35) elde edilir.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.35)$$

Bu eşitlikte,

E_a : Aktivasyon enerjisini (kJ mol^{-1})

A : Arrhenius sabitini

R : İdeal gaz sabitini ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Sıcaklığı (K)

ifade etmektedir. Burada k değerleri için, adsorpsiyon işlemi hangi kinetik modele uygunluk sağlıyor ise o kinetik modelden elde edilen değerler yazılır.

Eşitlik (3.35)' e göre, $1/T$ 'ye karşı $\ln(k)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a), ekstrapolasyonundan ise Arhenius sabiti (A) bulunabilir. Bulunan E_a değerine bakarak adsorpsiyon işleminin fiziksel veya

kimyasal adsorpsiyon olduğu hakkında yorum yapılabilir. E_a değeri $0-88 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında düşük bir değeri ise adsorpsiyon işleminin fiziksel adsorpsiyon, $88-400 \text{ kJ mol}^{-1}$ gibi yüksek bir enerji ise kimyasal adsorpsiyon olduğu söylenebilir [67].

3.10 Adsorpsiyon İşleminin Endüstrideki Uygulamaları

Adsorpsiyon işlemi; düşük maliyet, yüksek verim, az atık bırakma ve kolay uygulama gibi avantajları sayesinde endüstride birçok alanda yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Adsorpsiyon işleminin endüstrideki uygulamalarına;

- Su ve atık su arıtımı,
- Hava ya da diğer gazlardan nemin (su buharının) uzaklaştırılması,
- Endüstriyel gaz karışımları içerisindeki karbondioksit (CO_2), kükürt dioksit (SO_2) gibi safsızlıkların giderilmesi,
- Gaz veya sıvı karışımlardan istemeyen kokuların giderilmesi,
- Şeker çözeltilerinden ve petrol ürünlerinden istenmeyen renkliliklerin giderilmesi,
- Organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması,
- Zararlı organik maddelerin ve ağır metallerin giderilmesi,

gibi işlemler örnek olarak verilebilir.

EMÜLSİYONLAR

4.1 Giriş

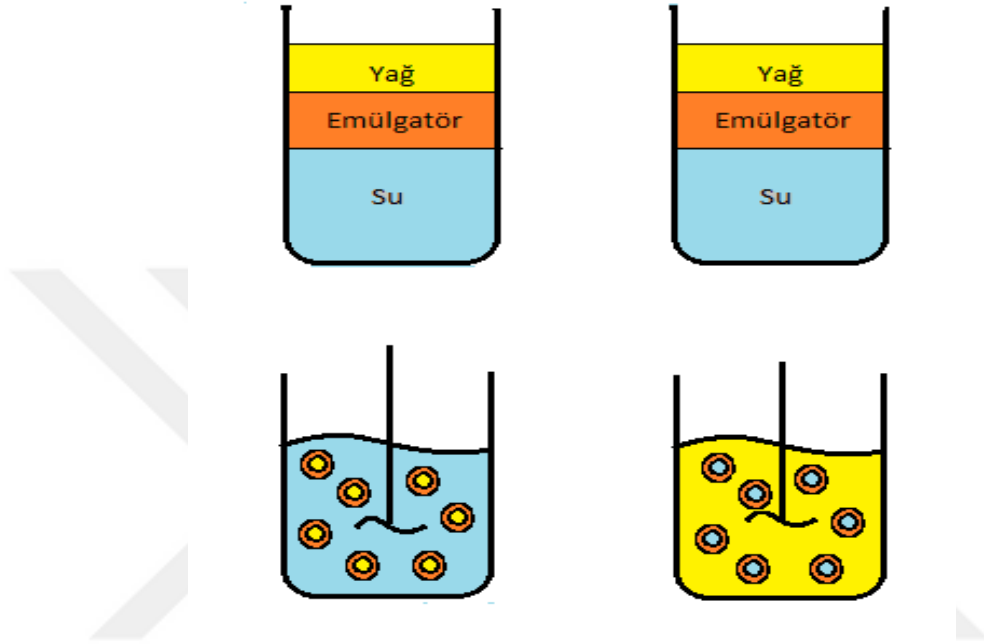
Emülsiyonlar, “sıvı içerisinde sıvı” karışımları ifade etmek için kullanılan genel bir kavramdır. Basit sistemler olarak görülselerde emülsiyonlar gerçekte oldukça karmaşıktırlar. Çünkü birbiri içinde karışmayan iki sıvı maddenin kararlı bir şekilde durması için olaya etki eden en önemli parametre karıştırmaadır. Karıştırma durduğunda bir süre sonra emülsiyonunun kararlılığı bozularak faz ayrılması meydana gelir. Karıştırmadan bekletildiğinde iki sıvı madde, emülsiyonu oluşturan yağ ve su fazına ayrılacaktır. Fazların ayrılma süresi, emülsiyon sisteminin kullanılma alanına bağlı olarak değişecektir. Eğer iki sıvı madde birbiri içinde karıştırıldığında, oluşan karışım kabul edilen bir zaman süresince kararlı olarak kalamıyorsa emülsiyon olarak kabul edilmez [68].

4.2 Emülsiyonların Sınıflandırılması

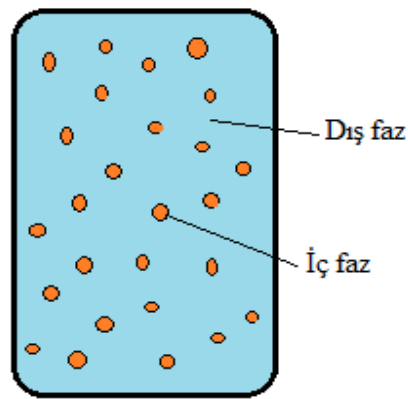
Emülsiyonlar, genel anlamıyla birbiri içinde karışmayan polarlıkları birbirinden çok farklı olan su ve yağ fazlarından birinin diğerinin içerisinde mikroskobik veya kolloidal tanecikler halinde dağılması ile oluşurlar, görünüşleri süt kıvamında ve heterojen sistemlerdir [69]. Emülsiyonlar, uygun yöntemlerle oluşturulan damlacıklar halinde dağıtılan faza göre iki sınıfa ayrılırlar.

- yağ içinde su (water in oil, w/o)
- su içinde yağ (oil in water, o/w)

Emülsiyonlarda, “su” fazını yüksek polarlığa sahip hidrofilik sıvılar, “yağ” fazını ise apolar karakterli hidrofobik sıvılar oluşturur [68]. Emülsiyon sisteminde damlacıklar halinde ortamda dağıtılan faz “dispers-dağılma fazı”, “iç faz” veya “süreksiz faz” gibi değişik isimler ile adlandırılır. Damlacıkların içinde dağıldığı faz ise “dış faz” veya “sürekli faz” olarak tanımlanır.



Şekil 4. 1 (a)su içinde yağ(o/w); (b)yağ içinde su(w/o) emülsiyonlarının genel gösterimi



Şekil 4. 2 Emülsiyon sistemlerindeki fazlar

Emülsiyonlar için bir başka sınıflandırma ise dağılan taneciklerin boyutuna göre yapılmaktadır [70].

- Makroemülsiyonlar; tanecik boyutu 1 mm' ye yakındır, süt gibi beyaz renktedirler.
- Mikroemülsiyonlar; tanecik boyutu 1-100 nm arasında ama genellikle boyu 10-50 nm arasında değişir. Görünüşleri şeffaftır.
- Nanoemülsiyonlar; tanecik boyutu <100 nm olan emülsiyonlardır, renkleri mavi-beyazdır.

Ayrıca emülsiyonları iç fazın hacim yüzdelerine göre sınıflandırmakta mümkündür. İç faz oranlarına göre emülsiyonlar üç sınıfa ayrılırlar.

- İç fazı hacimce %30' dan küçük olan, düşük iç fazlı emülsiyonlar(LIPE)
- İç fazı hacimce %30-%70 arasında olan, orta iç fazlı emülsiyonlar(MIPE)
- İç fazı hacimce %74' ten daha büyük olan, yüksek iç fazlı emülsiyonlar(HIPE)

4.2.1 Düşük İç Fazlı Emülsiyonlar (Low Internal Phase Emulsion, LIPE)

Su ve yağ düşük miktarlarda havasız ortamda karıştırıldığında, iki sıvıdan biri diğeri içinde küçük damlacıklar halinde dağılır fakat bu dağılım kararlı bir emülsiyon oluşturacak durumda değildir. Bu karışım kendi halinde bırakılırsa farklı durumlar ortaya çıkar. Birinci durumda, damlalar önce birbirleri ile çarpışır daha sonra ise bir araya gelerek boyutları giderek artar. İkinci durumda yoğunluğu su fazına göre daha düşük olan yağ damlacıkları yüzeye doğru hareket ederler ve yüzeyde birikirler. Üçüncü durumda, damlacık katmanlarının toplanarak tek bir tabaka haline gelirler. Karıştırma işlemine son verildiğinde, sistemde fazla miktarda ara yüzey alanı oluşur. Bu esnada enerji harcanmış ve sistem termodinamik olarak kararsız hale gelmiştir. Emülsiyonda iç faz çok küçük miktarda bulunduğundan damlacıklar arasındaki mesafe uzundur ve çarpışma olasılıkları da bu yüzden azdır. Seyrek olsalarda damlacıkların birbiri ile çarpışması sonunda birleşme meydana gelir ve damlacıkların boyutu büyür. Zaten ortamda oldukça düşük miktarda bulunan damlacıkların sayısı giderek azalır ve

damlalar arasındaki mesafe giderek artar. Fakat yağ damlaları yoğunlukları nedeniyle yükselir ve aralarındaki mesafe giderek azalır. Bütün damlalar su-hava ara yüzeyinde birleşir, üste yağ fazı altta su fazı olacak şekilde iki faz oluşur. Ortama, yağ-su arayüzeyine bağlanarak her damlayı duruma göre pozitif veya negatif yükleyecek bir madde eklenerek damlaların birleşme/bütünleşme oranı düşürülür. Böylece damlacıkların biraraya gelmesi yavaşlar ve sonuçta iki faz oluşur.

Bu tür emülsiyonları oluşturmak için bir başka yöntemde de, emülsiyon ortamında ara yüzeyler tarafından absorbe edilecek bir katman yaratmaktır. Böylece damlacıkların toplanması engellenerek iki temel faz oluşamaz.

4.2.2 Orta İç Fazlı Emülsiyonlar (Middle Internal Phase Emulsion, MIPE)

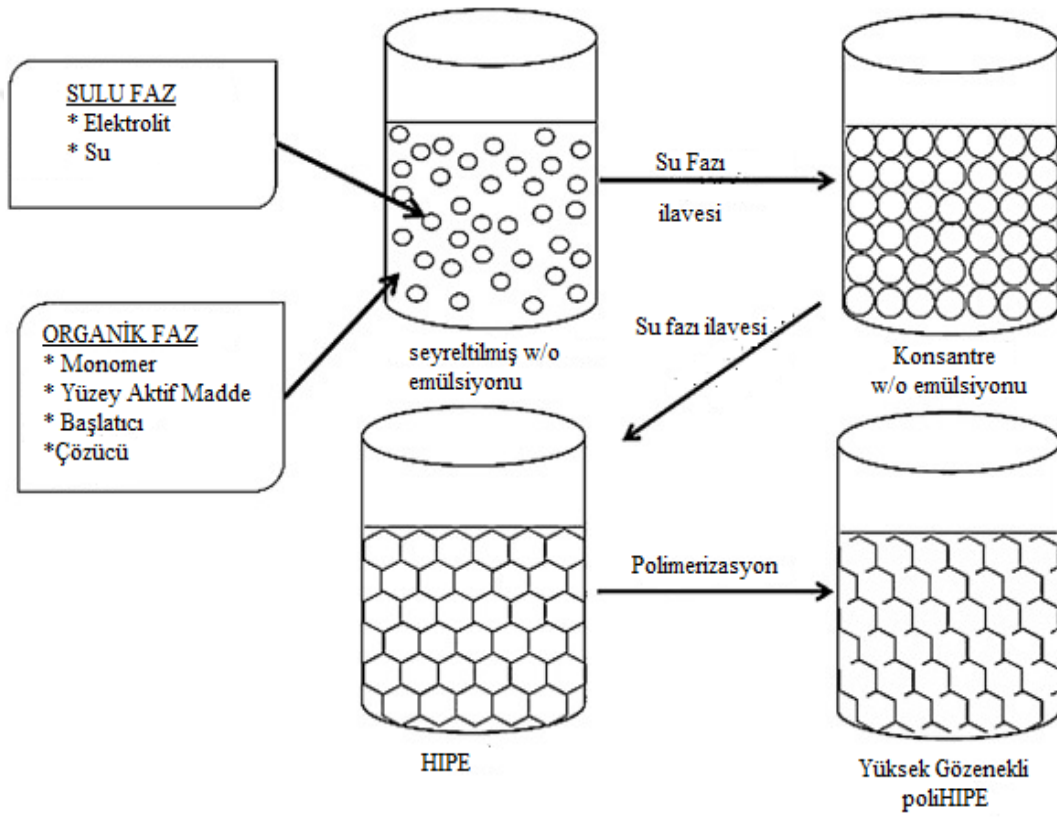
İç faz oranı %30-70 arasında değişen emülsiyonlar bu gruba girerler. Tanecikler arasında kübik dizilim meydana geldiğinden doluluk oranları yaklaşık 0.52' dir. İç faz hacim oranı %50 civarına ulaştığında, emülsiyonda damlalar, kendiliğinden diğer damlalar ile etkileşirler ve ortamın viskozitesi artar. Bu emülsiyonların kararlılık sürelerinin kısa olması en önemli olumsuzluktur. Bu tip emülsiyonlar oluşturulurken genellikle iyonik karakterli emülgatörler kullanılır.

Mayonez, el kremleri gibi viskoz krem kıvamında karışımlar bu tip emülsiyonlar sonucu elde edilirler. Bu emülsiyon çeşidi endüstriyel işlemlerde bazen istenmediği halde de oluşabilmektedir. Ham petrol-yağ emülsiyonları, yağ içinde su şeklinde olan orta iç faz emülsiyonlarıdır. Bu emülsiyonlar oldukça viskoz olduklarından üretim sırasında pompalanmaları zor olmaktadır.

4.2.3 Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsion, HIPE)

Bu tip emülsiyonların literatürde ilk ortaya çıkışı 1800' lü yılların sonunda olmuştur [71]. Pickering [72] tarafından yüksek iç faz emülsiyonları oluşturulmuş olsa da bilim dünyası bu çalışmaları kuşku ile karşılamıştır. Ancak 1950' li yıllarda bu tür emülsiyonların ticari olarak kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır.

HIPE' ler için en uygun üretim yöntemi emülsiyon kalıplamadır. Bu yöntem ile HIPE oluşturulurken monomerler sürekli faz ile birleştirilir, kalıp görevini ise iç faz görür [73]. Bu yöntem ile yüksek gözenekliliğe sahip, açık hücreli ve düşük yoğunluklu polimerler elde edilir. Ayrıca yöntemin maliyetinin düşük olması önemli bir avantajdır. Özellikle, polimerleşmeye uğrayan reaktif monomerler ile oluşturulan emülsiyon kalıplarının çapraz bağlanması değişik uygulamalarda kullanılmak üzere yeni polimerlerin oluşmasına olanak sağlar [74]. Bu yöntemin bir başka avantajı ise gözenek morfolojisinin hazırlama işlemlerine bağlı olarak kontrol edilebilmesidir.



Şekil 4. 3 Yüksek gözenekli poliHIPE' nin genel hazırlama işlemleri [75]

Sürekli faz içinde iç faz monomer ile bir araya geldiğinde eşit ölçülerde ve yoğun olarak istiflenirse, iç fazın hacim oranı, kristallenmedeki en yüksek oran olan, %74' e kadar ulaşabilir. Eğer bu oran daha da artarsa damlacıkların boyutlarının bozulmasına neden olur. Bu şekilde oluşan polimerler yüksek iç fazlı emülsiyonlar (High Internal Phase Emulsions, HIPEs) olarak adlandırılır [68]. Emülsiyon ortamına uygun emülgatörler ilave

edilerek, iç faz hacmi %99' a kadar çıkarılabilir, bu durumda da damlacıkların küresel istiflenmesi bozulur [76], [77].

HIPE' lerin polimerizasyonu ilk kez Unilever şirketinin araştırmacıları olan Barby ve Haq [78] tarafından yapılmış ve bu şekilde hiyerarşik gözenekli ve açık hücresel yapılı polimerler elde edilmiştir.

Tüm emülsiyon polimerlerinde olduğu gibi hazırlanan emülsiyonların kararlılığı çok önemlidir. Bu yüzden hazırlanan HIPE' lerin kararlılığını sağlamak için seçilen emülgatörün türü ve konsantrasyonu, monomer(lerin) ve çapraz bağlanmayı sağlayacak bağlayıcının türü, su fazındaki bulunan elektrolit konsantrasyonu gibi faktörler dikkatlice seçilmelidir.

HIPE' lerin kararlı olmasında en etkili faktörlerden biri olan emülgatör seçilirken, emülgatörün sistemin en az bir fazında çözünmesi istenir ve bu şekilde emülgatör ara yüzeyde kendiliğinden adsorplanarak bir film meydana getirir. Emülgatör seçimi için emülgatörün sudaki çözünürlüğünü gösteren HLB değeri burada önemli rol oynar. Hidrofobik çözücüler için hidrofilik karakterli emülgatörler, hidrofilik çözücüler için ise hidrofobik karakterli emülgatörler seçilir [76], [77].

Kararlı HIPE' ler için yardımcı emülgatör seçimi ve sıcaklık etkin parametrelerdir. Sıcaklık arttığında sistemin termal enerjisi artar bunun sonucunda dispers faz damlacıklarının ayrılma hızı artar ve emülsiyon kararlılığının azalmasına neden olur.

Su içinde yağ şeklinde olan HIPE emülsiyonları hazırlanırken tuz ilavesi ile de kararlılığın artması sağlanır [79]. İlave edilen tuz su fazında çözüneceği için kararlılığı iki şekilde etkileyebilir;

I) Sürekli faz içinde su fazının çözünürlüğünü azaltır ve damlacık büyümesini engeller.

II) Su fazının kırılma indisi azalacağından fazlar arasındaki etkileşim azalır.

Eğer her iki fazın kırılma indisi değerleri birbirine yakın olursa etkileşim kuvvetleri azalır ve HIPE' lerin kararlılığı artar [80].

4.2.3.1 HIPE' lerin Polimerleşmesi

Unilever araştırmacıları Barby ve Haq tarafından yüksek gözenekliliğe sahip, yoğunlukları düşük ve monolit yapısındaki polimerler, stiren ve divinilbenzen moleküllerinin (S ve DVB) w/o türündeki HIPE kalıplar içinde polimerleşmesi sağlanarak elde edilmiştir. Polimer yapısında elde edilen bu maddelere “poliHIPE” adı verilmiştir [78].

PoliHIPE' lerin teknolojik olarak kabul görmesinin nedeni yöntemin hızlı ve ucuz olmasıdır. Polimerleşme sırasında hücre boyutu ve gözeneklilik kolayca kontrol edilebilmektedir [78], [81]. Hazırlanan poliHIPE' lerin yoğunluğu düşük, gözenekliliği yüksek ve hücre yapısı açık hücre şeklindedir. Kullanılan kalıba göre monolit, mikroküre, film ve nanoçubuk şeklinde elde edilebilirler.

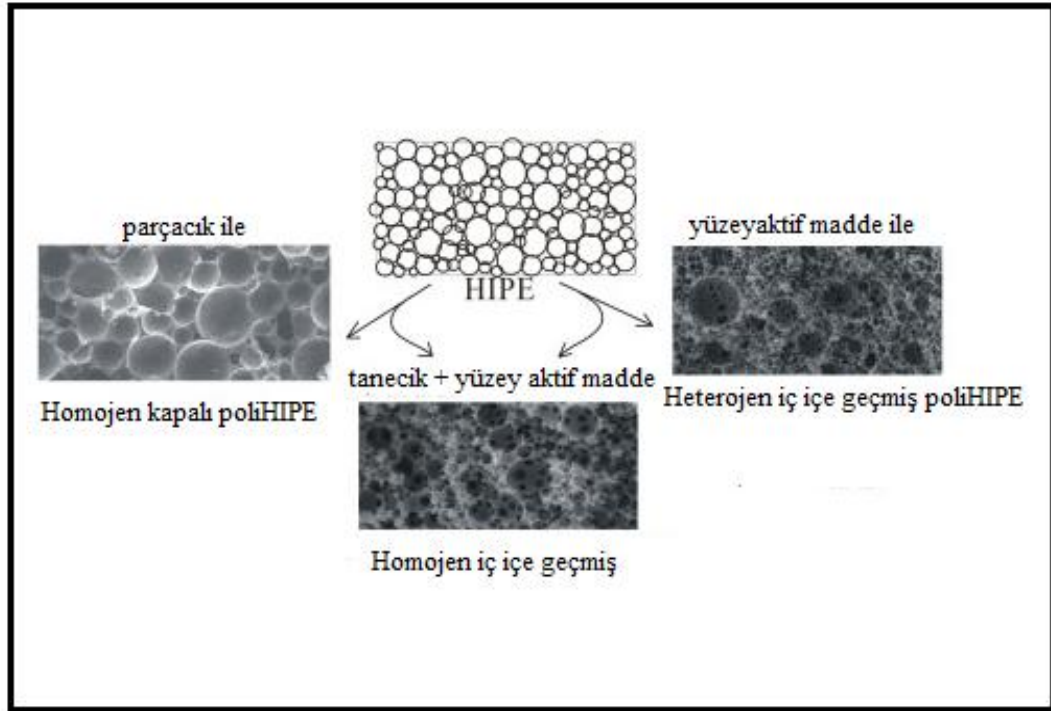
PoliHIPE' lerin patenti alındıktan sonra başka araştırmacılar, üretim yönteminin geliştirilmesi için çalışmalara devam etmişlerdir. Özellikle de uygulama alanına göre fonksiyonlandırma üzerinde yapılan pekçok çalışma olmuştur. poliHIPE, hazırlanmasında en çok kullanılan monomer stiren, çapraz bağlayıcı ise divinilbenzendir [78], [82], [83].

Fonksiyonlu poliHIPE hazırlanmasında glisidilmetakrilat (GMA) monomeri epoksi grupları nedeniyle tercih edilmektedir. Yapısındaki epoksi gruplar nedeniyle GMA uygun bir çapraz bağlayıcı eşliğinde kolayca çapraz bağlar oluşturur. Kranj ve arkadaşları tarafından GMA esaslı poliHIPE' lerin hazırlanması 2005 yılında literatüre kazandırılmıştır. GMA ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) kullanılarak elde edilen çapraz bağlı poliHIPE protein ayırma işlemlerinde kullanılmıştır [84]. 2012 yılında bu çalışmada da kullanılan kil katkılı poliHIPE' yi hazırlayan Mert ve arkadaşları tarafından 2012 yılında poliester-GMA poliHIPE' ler hazırlanmış ve bu maddeler uygun ligandlar ile fonksiyonlandırılarak ağır metal gideriminde kullanılmıştır [85].

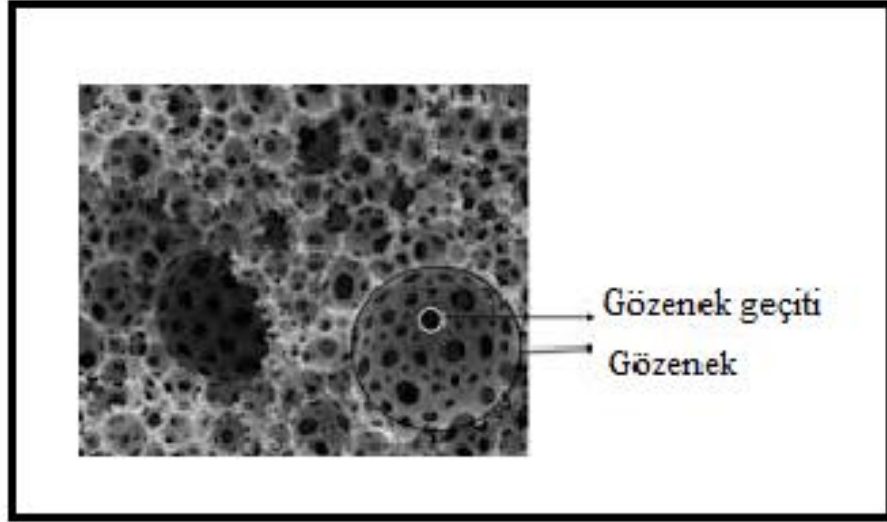
2000' li yıllardan itibaren poliHIPE hazırlanmasında çeşitli monomerler ve çapraz bağlayıcılar kullanılarak kullanım amacı farklı polimerler sentezlenmiştir [86], [87], [88], [89], [90].

4.2.3.2 PoliHIPE Morfolojisi

PoliHIPE'lerin ilgi çekmesindeki en önemli özelliklerden biri malzemenin morfolojik yapısıdır. Bu malzemeler hiyerarşik gözenek dağılımı ve küresel gözenekliliğe sahiptirler. Emülgatör miktarının artması ile dispers fazın komşu damlaları arasında film tabakasının kalınlığı azalır ve gözenek oluşur. Bu gözenekleri 1-100 μm aralığındadır ve mikrogözenek yapıyı oluşturur. Bu gözenekler boşluk veya oyuk olarak da adlandırılmaktadır. Kapalı hücreli poliHIPE hazırlamak için emülgatör hacim oranının %5'in altında olması, açık hücreli poliHIPE hazırlamak içinde bu oranın %7'nin üzerinde olması gerekir (Şekil 4.4). Gözenekler birbiri ile bağlantılı ise açık hücreli poliHIPE'ler oluşur ve bu bağlantılara gözenek geçidi adı verilir (Şekil 4.5).



Şekil 4. 4 Homojen ve Heterojen poli(HIPE)



Şekil 4. 5 BirpoliHIPE deki gözenek ve gözenek geçiti

4.3 Adsorban Olarak Poli(HIPE)ler

PoliHIPE' ler yüksek gözeneklilikleri, düşük yoğunlukları nedeniyle değişik uygulama alanlarında kullanılır. Bu uygulama alanlarının başında; membran ayırma işlemlerinde, iyon değiştirici reçinelerde, ultra gözenekli destek malzemesi hazırlanmasında, kromatografi kolonlarında, doku mühendisliğinde ve adsorpsiyon çalışmaları gelir. PoliHIPE' lerin en zayıf tarafları ise geniş gözenek yapıları nedeniyle mekanik dayanımlarının düşük olmasıdır.

Literatürde poli(HIPE)lerin adsorban olarak kullanılması ile çok az sayıda çalışma vardır. Bu çalışmalardan biri 2016 yılında yine Mert E.H. vd. tarafından hazırlanan pullulan katkılı poli(HIPE) kompozit ile Kongo kırmızısı boyar maddesinin giderilmesi ile ilgilidir [92].

Bu çalışmada, yine Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği öğretim üyelerinden Prof. Dr. Sinan Şen ve Doç. Dr. E.Hilal Mert tarafından hazırlanan bir poli(HIPE) kompozitin atıksulardan boyar madde gideriminde uygun bir adsorban olup olmadığı incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmasında katyonik esaslı bir boyar madde olan metil moru (MV) adsorbat olarak seçilmiştir.

Açık gözenekli nanokil takviyeli polimer kompozitleri, 1,3-bütandiol dimetakrilat (1,3-BDDMA) ve yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit (SM-MMT) kullanılarak yüksek iç

faz emülsiyon (HIPE) şablonu ile hazırlanmıştır. MMT' nin yüzey modifikasyonu için, bir stiren grubuna sahip reaktif-kuaterner kokoamin tuzu kullanılarak organofilik kil elde edilmiştir. SM-MMT' yi kullanmak sadece kil katmanlarını değil aynı zamanda emülsiyonların sürekli fazı (monomer fazı) ile uyumlu olan nanokil parçacıklarını da dönüştürmüştür. Yüzey aktif madde oranı ve iç faz miktarının çıplak polimer köpüğün morfolojisi üzerindeki etkisi ve ayrıca gözenekli yapı üzerine kil parçacıklarının ilavesi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Kil miktarının artmasının, daha büyük oyukların ve birbirine bağlı gözeneklerin oluşumuna neden olduğu bulunmuştur. Diğer yandan, kil ilavesi basınç modülünün artmasına da neden olmuştur.

SM-MMT' nin kimyasal yapısı ve açık gözenek morfolojisine bağlı olarak, su ortamından metil viyole 2B (MV)' nin uzaklaştırılması için hazırlanan kil katkılı poliHIPE kompozitlerinin adsorpsiyon özellikleri kesikli bir sistemde incelenmiştir. Kil ile katkılanmış polimerik köpüğün adsorpsiyon kapasitesinin, kil katılmamış polimere göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Ayrıca polimerik kompozite ilave edilen kil miktarı artıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

4.4 PoliHIPE/Kil Kompozitlerinin Hazırlanması

PoliHIPE/kil kompozitler ve katkısız poliHIPE köpük istenilen gözeneklilik olan %75 hacminde hazırlanmıştır. Bir deneme 1,3-BDDMA (6.4375 g, 28.46 mmol), SM-MMT' nin ağırlıkça %1, 3 ve 5 (sürekli faza bağlı), Pluronic L121 (1.5719 g, 0.35 mmol) ve AIBN (0.0467g, 0.28 mmol) 2 boyunlu 250 mL' lik dibi yuvarlak balona konulmuştur. Karışım 300 rpm karıştırma hızındaki mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Deiyonize su (18.75 mL, iç faz olarak) sabit karıştırma hızında damla damla balona ilave edilmiştir. İç faz elde edildikten sonra, karışım 30 dakika daha karıştırılmış, daha sonra elde edilen emülsiyon bir polietilen tübe aktararak 70°C' de 24 saat süre ile sertleştirilmiştir. Daha sonra, elde edilen poliHIPE/kil kompozitleri sokslet ekstraksiyonu ile (24 saat, etanol ile) saflaştırılmış ve 50°C' de vakum etüvünde kurutulmuştur. Katkısız poliHIPE köpük de anlatılan işlemlere göre kil katılmadan hazırlanmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Giriş

Bu çalışma, başlangıç maddesi 1,3-bütandiol dimetakrilat (1,3-BDDMA) olan geniş gözenek yapısına sahip poli(HIPE), nanoyapılı montmorillonit kili ile katkılandırılarak yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Kil katkısı ile poli(HIPE), kompozit haline gelmiştir (PHK) ve çalışmada adsorban olarak kullanılmıştır.

Adsorbat madde ise katyonik esaslı bir triarilmetan boyar maddesi olan metil moru (MV)' dur. Adsorpsiyon işlemi, sabit sıcaklığa ayarlanabilen kesikli bir sistemde incelenmiştir.

5.2 Kullanılan Materyaller

5.2.1 Adsorban

Çalışmamızda adsorban olarak gözenekli yapılarından dolayı bir poliHIPE kompozit kullanılmıştır. Bu kompozit 1,3-bütandiol dimetakrilat (1,3-BDDMA) esaslıdır. Ancak poliHIPE' nin morfolojik özelliklerini artırabilmek amacıyla poliHIPE hazırlanırken nanoboyutlu montmorillonit kili katılarak yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Kil miktarının adsorban olarak kullandığımız polimer kompozit üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla üç farklı miktarda, %1 kil katkılı (PHK-1), %3 kil katkılı (PHK-3) ve %5 kil katkılı (PHK-5) kullanılmıştır.

5.2.1.1 Adsorbanın Hazırlanması

Yalova Üniversitesi polimer mühendisliği bölümünde Prof. Dr. Sinan Şen ve Doç. Dr. E.Hilal Mert tarafından hazırlanan kil katkılı 1,3-BDDMA polimerik kompozit poliHIPE monolit şeklindedir. Adsorpsiyon çalışmalarından önce monolit bir agat havanda ezilerek toz haline getirilmiş ve 100 µm' lik elekten geçirilerek koyu renkli cam flakon şişelerde saklanmıştır. Denemeler üç farklı kil miktarı, %1, 3 ve 5 kullanılarak hazırlanan adsorbanlar kullanılarak yapılmıştır.

5.2.2 Adsorbat

Bu tez çalışmasında, tüm adsorpsiyon deneylerinde MV boyar maddesi (Merck) adsorbat olarak kullanılmıştır. MV ile ilgili bilgiler ayrıntılı olarak Bölüm 2 boyar madde kısmında anlatılmıştır.

5.2.2.1 MV Çözeltilerinin Hazırlanması

Hassas terazide tartılan gerekli miktardaki MV, distile su ile tamamlanarak 1000 mg L⁻¹ stok çözelti hazırlanmıştır. İlk olarak stok çözeltden seyreltme yapılarak 100 mg L⁻¹ çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu 100 mg L⁻¹ çözeltden seyreltme yapılarak deneylerden önce taze olarak istenilen konsantrasyonlarda çözeltiler elde edilmiştir.

5.2.3 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Spektrofotometre; Denemeler boyunca çözeltdaki MV boyar madde konsantrasyonlarını ölçmek için Shimadzu marka UVmini-1240 model UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır.

Çalkalayıcı; Belirli sabit sıcaklık ve karıştırma hızlarında adsorpsiyon deneyleri için GFL marka, 1083 model horizontal çalkalayıcı kullanılmıştır.

pH metre; MV çözeltilerinin pH' sinin ayarlanmasında WTW marka inoLab pH7110 model pH metre kullanılmıştır.

Analitik Terazi; Deneyler sırasında hassas tartım işlemleri için Sartorius Basic marka hassas terazi kullanılmıştır.

Santrifüj ; Nüve marka 5000 rpm döndürme devrine çıkabilen 4 bölmeli bir santrifüj kullanılmıştır.

Vorteks Karıştırıcı; MV çözeltilerinin hazırlanma aşamasında, homojen çözeltiler oluşturmak amacıyla Fisonsmarka 12602 model vorteks karıştırıcı kullanıldı.

5.3 Metod

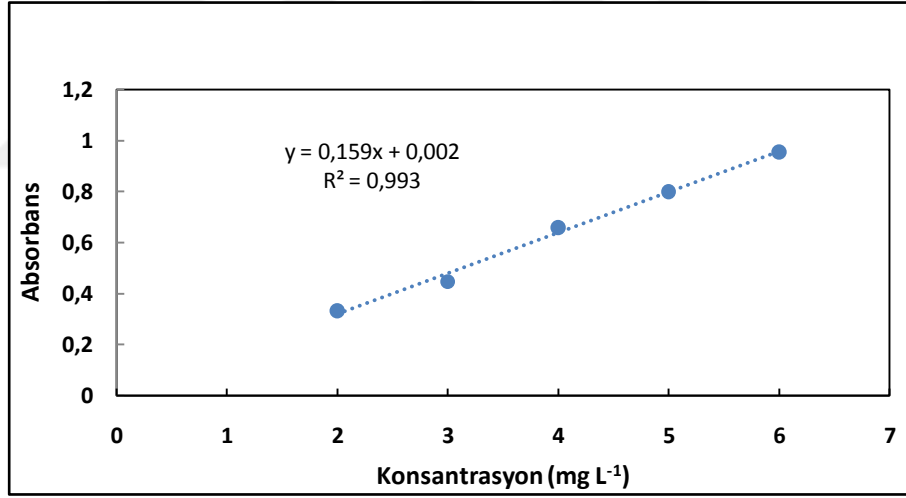
İlk olarak MV boyar maddesinin poliHIPE özellikteki PHK-3 kompozit maddesi üzerinde adsorpsiyonunun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini incelemek amacıyla ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ön denemelerin ardından stok çözeltiden çalışılacak konsantrasyonda hazırlanan MV örnekleri bir pipet yardımıyla 100 mL' lik erlenlere 25 mL olacak şekilde aktarılmıştır. Her bir erlene PHK-3 kompozit maddesi istenilen miktarda tartılarak ilave edilmiştir. Hazırlanan bu örnekler sabit sıcaklık ve karıştırma hızındaki yatay çalkalamalı bir su banyosuna yerleştirilmiştir. Daha sonra belirli zaman aralıkları ile bu çözeltilerden örnekler alınmıştır. Alınan örnekler 5000 rpm döndürme hızına sahip santrifüj ile adsorbandan ayrılarak MV' nin maksimum dalga boyu (λ_{max}) olan 584 nm' de bir UV-Vis spektrofotometre ile absorbansları okunmuştur. Tüm denemelerde analitik saflıktaki bidistile su kullanılmıştır.

5.3.1 Kalibrasyon Grafiklerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde çözücü olarak saf su kullanıldığı için deneylerden önce spektrofotometre saf suya karşı kalibre edilmiştir. Konsantrasyonu bilinen örnekler hazırlanarak bunların absorbans değerleri bulunmuştur. Bulunan absorbans değerleri konsantrasyon değerlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Çizilen kalibrasyon doğrusu, adsorpsiyon işlemi sırasında çözeltide kalan madde miktarlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Çizelge 5.1' de kalibrasyon grafiği verileri, Şekil 5.1' de ise kalibrasyon grafiği görülmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere çizilen kalibrasyon grafiği bu konsantrasyon değerlerinde Lambeert-Beer kanununa uymaktadır.

Çizelge 5. 1 Kalibrasyon grafiği için elde edilen deneysel veriler

MV konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	Absorbans (λ _{max} =584 nm)
2	0,334
3	0,448
4	0,660
5	0,799
6	0,955



Şekil 5. 1 MV için kalibrasyon grafiği

5.3.2 Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan MV Miktarlarının Hesaplanması

Çözelti ortamından uzaklaştırılan MV miktarlarının hesaplanmasında Eşitlik (5.1) kullanılmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte,

q_t : Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1})

C_0 : MV' nin başlangıç konsantrasyonunu (mg L^{-1})

C_t : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan MV konsantrasyonunu (mg L^{-1})

V : Kullanılan çözelti hacmini (L)

m : Kullanılan adsorbanın miktarını (g)

ifade etmektedir.

Adsorpsiyon işlemi sırasında adsorban üzerinde biriken adsorbatın % adsorpsiyonu Eşitlik (5.2) ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ads} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (5.2)$$

Bu eşitlikteki C_0 ve C_t nin anlamı Eşitlik (5.1)' deki ile aynıdır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Giriş

Deneysel çalışmada; adsorban miktarının, kil miktarının, temas süresinin, MV başlangıç konsantrasyonunun, pH' nin ve sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerine etkileri incelenmiştir. Deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon kinetiğine ve adsorpsiyon izotermlerine ait grafikler çizilmiş, ayrıca kinetik ve izotermelere ait parametreler hesaplanmıştır. Bu çalışmada da adsorpsiyon izotermeleri için sulu çözeltilerde gerçekleştirilen işlemlerde en çok kullanılan ve uyumlu sonuç gösteren iki izoterm olan Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri incelenmiştir. Tüm denemeler yatay çalkalamalı bir su banyosunda, MV' nin doğal pH (5.0) değerinde, 30°C sabit sıcaklıkta ve 150 rpm sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon işlemi üzerine adsorban miktarının etkisi üç farklı miktarda kil ile katkılандırılmış adsorban (PHK-1, PHK-3, PHK-5) ve her bir adsorban için üç farklı miktar (2, 3, 4 g L⁻¹) olmak üzere 10 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonuna sahip MV çözeltisi kullanılarak incelenmiştir.

Temas süresinin etkisi ise üç farklı adsorbanın (PHK-1, PHK-3, PHK-5) belirlenen optimum adsorban miktarı olan 4 g L⁻¹ ve 10 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyon değerine sahip MV çözeltisi ile incelenmiştir.

Adsorbat maddenin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi %3 kil içeren adsorban (PHK-3) kullanılarak yapılmıştır. Denemeler MV çözeltisinin beş farklı

konsantrasyon değerinde (5, 10, 15, 20, 25 mg L⁻¹) ve 4 g L⁻¹ adsorban konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklığın etkisi; PHK-3' n optimum adsorban miktarı olan 4 g L⁻¹ ile dört farklı sıcaklık değerinde (30, 40, 50, 60°C) alışılmış ve her sıcaklık değeri için termodinamik ve kinetik parametreler hesaplanmıştır.

pH etkisinde yine PHK-3' n optimum miktarı olan 4 g L⁻¹ için yapılmıştır. MV zeltisinin başlangıç pH değerleri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. pH denemeleri MV' nin doğal pH değerinde (5.0) ve ilave olarak üç farklı pH değerinde (4.0, 7.0, 9.0) gerçekleştirilmiştir.

6.2 Adsorban Miktarının Etkisi

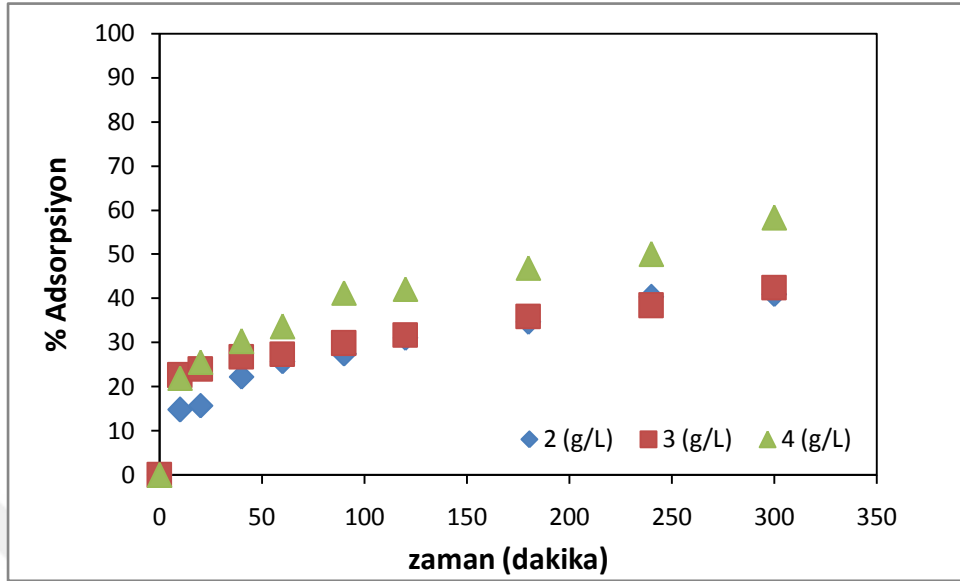
Denemelerde kullanılan adsorban olan 1,3-BDDMA poli(HIPE) kompozitine üç farklı miktarda montmorillonit kili katılarak üç farklı adsorban hazırlanmıştır. Kil miktarının adsorban üzerinde etkisini ve her bir adsorban için adsorban miktarının etkisi incelemek için ayrı ayrı deneyler yapılmıştır.

6.2.1 PHK-1 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon zerine adsorban olarak kullanılan PHK-1 poliHIPE kompozitinin etkisini belirleyebilmek için 3 farklı adsorban miktarı (2, 3, 4 g L⁻¹) ile denemeler yapılmıştır. Tüm deneyler, başlangıç MV konsantrasyonu 10 mg L⁻¹ alınarak doğal pH (5.0), 30°C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Deneme sonuçları şekil 6.1' de gösterilmiştir.

şekil 6.1' den de görüldüğü gibi adsorban miktarının artması adsorpsiyon yüzdesini artırmaktadır. 300 dakikalık adsorpsiyon işlemi sonunda adsorban miktarı 2 g L⁻¹ olduğunda % adsorpsiyon 40.98, 3 g L⁻¹ olduğunda %42.41 ve 4 g L⁻¹ olduğunda ise %58.30 olarak bulunmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü gibi adsorban miktarı 2 g L⁻¹ ve 3 g L⁻¹ olduğunda adsorpsiyon miktarında belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Adsorban miktarı 4 g L⁻¹ ye çıkarıldığında 300 dakika sonundaki adsorpsiyon yüzdesindeki artış diğer miktarlara göre belirgin olarak değişmiştir. Ayrıca üç adsorban

miktarı için de ilk 60 dakikalık adsorpsiyon işlemi sırasında % adsorpsiyonda belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.

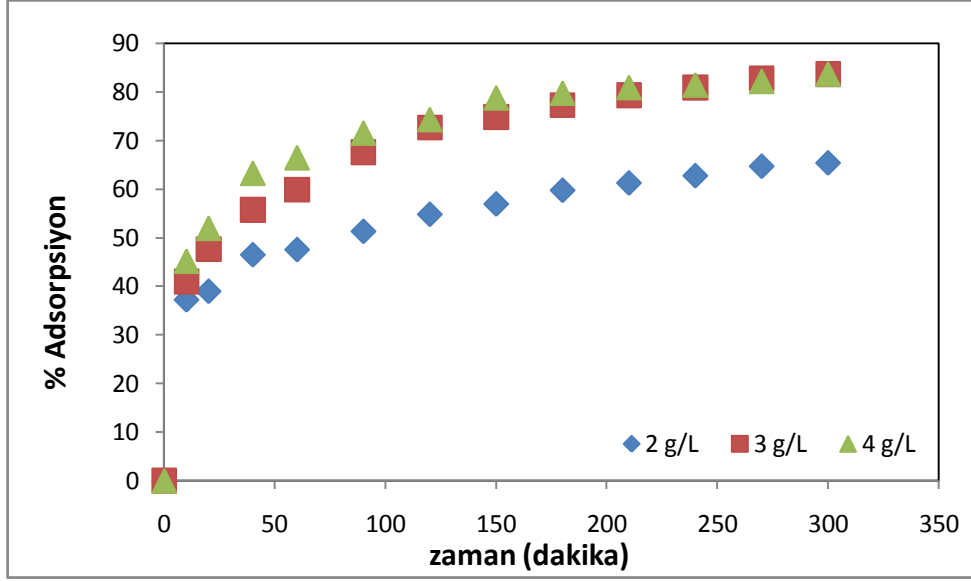


Şekil 6. 1 Adsorpsiyon işlemi üzerine PHK-1 adsorban miktarının etkisi

6.2.2 PHK-3 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon üzerine adsorban olarak kullanılan PHK-3 kompozit maddesinin etkisini belirleyebilmek için 3 farklı adsorban miktarı (2, 3, 4 g L⁻¹) ile denemeler yapılmıştır. Tüm deneyler, başlangıç MV konsantrasyonu 10 mg L⁻¹ alınarak doğal pH (5.0), 30°C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Deneme sonuçları Şekil 6.2' de gösterilmiştir.

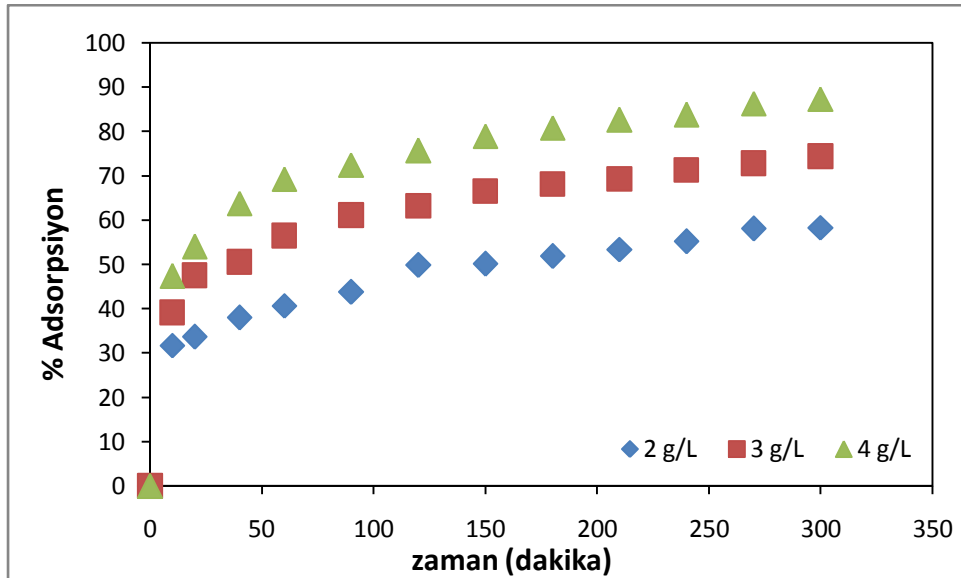
Şekil 6.2' den de görüldüğü gibi adsorban miktarının artması adsorpsiyon yüzdesini artırmaktadır. 300 dakikalık adsorpsiyon işlemi sonunda adsorban miktarı 2 g L⁻¹ olduğunda adsorpsiyon yüzdesi 65.42, 3 g L⁻¹ olduğunda %83.63 ve 4 g L⁻¹ olduğunda ise %83.67 olarak bulunmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü gibi adsorban miktarı 2 g L⁻¹ den 3 g L⁻¹ ve 4 g L⁻¹ ye çıkarıldığında adsorpsiyon miktarında belirgin bir değişiklik gözlenmiştir. Ancak adsorban miktarı 3 ve 4 g L⁻¹ olduğu durumlarda adsorpsiyon yüzdesindeki değişim çok küçük miktarda olmaktadır. Bu da adsorban miktarının belirli bir değerden sonra adsorpsiyon %' sini çok fazla değiştirmedeğini göstermiştir.



Şekil 6. 2 Adsorpsiyon işlemi üzerine PHK-3 adsorban miktarının etkisi

6.2.3 PHK-5 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon üzerine adsorban olarak kullanılan PHK-5 kompozit maddesinin etkisini belirleyebilmek için 3 farklı adsorban miktarı (2, 3, 4 g L⁻¹) ile denemeler yapılmıştır. Tüm deneyler, başlangıç MV konsantrasyonu 10 mg L⁻¹ alınarak doğal pH (5.0), 30°C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Deneme sonuçları Şekil 6.3'te gösterilmiştir.



Şekil 6. 3 Adsorpsiyon işlemi üzerine PHK-5 adsorban miktarının etkisi

Şekil 6.3' ten de görüldüğü gibi diğer iki kil katkılı polimer kompozitte de olduğu gibi adsorban miktarı artırıldığında adsorpsiyon yüzdesi artmaktadır. Bu artış iki farklı adsorban içinde belirgin olarak gözlenmektedir. 300 dakikalık adsorpsiyon işlemi sonunda adsorban miktarları 2 g L^{-1} , 3 g L^{-1} ve 4 g L^{-1} ye çıkarıldığında adsorpsiyon yüzdesindeki değişimler sırasıyla %58.28; %74.40 ve %87.40 olarak bulunmuştur.

Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3' ten görüldüğü gibi üç farklı kil miktarında hazırlanmış olan adsorbanlar ile yapılan deneylerde en uygun adsorban miktarı olarak 4 g L^{-1} bulunmuştur. Bu yüzden daha sonraki denemelere optimum adsorban miktarı olan 4 g L^{-1} ile devam edilmiştir.

6.3 Kil Miktarının Etkisi

Üç farklı miktarına göre hazırlanmış polimerik kompozit adsorbanlarda kil miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkisini belirlemek için yapılan deney sonuçları Çizelge 6.1-3' te gösterilmiştir.

Çizelge 6. 1 60 dakika sonundaki % adsorpsiyon değerleri

Adsorban çeşidi	% Adsorpsiyon		
	Adsorban miktarı (g L^{-1})		
	2	3	4
PH (kilsiz)	19.96	20.10	21.15
PHK-1	25.76	27.33	33.64
PHK-3	47.58	59.86	66.45
PHK-5	40.69	56.52	69.28

60 dakikalık adsorpsiyon işleminin sonunda; kil ile katkılandırılmamış polimerik adsorban ve üç değişik kil miktarı ile katkılandırılarak hazırlanan adsorban ile yapılan deneylerde kilsiz adsorbanın % adsorpsiyon değerinin en düşük olduğu belirlenmiştir. Adsorban miktarı 4 g L^{-1} olduğunda en iyi performansı PHK-5 göstermiştir ama adsorban miktarları 2 ve 3 g L^{-1} olduğunda en iyi adsorpsiyon yüzdesini PHK-3 göstermiştir.

Çizelge 6. 2 120 dakika sonundaki % adsorpsiyon değerleri

Adsorban çeşidi	% Adsorpsiyon		
	Adsorban miktarı (g L^{-1})		
	2	3	4
PH (kilsiz)	22.29	23.37	24.37
PHK-1	31.06	31.72	42.13
PHK-3	54.84	72.63	74.31
PHK-5	49.89	63.23	75.74

120 dakikalık adsorpsiyon işleminin sonunda; kil ile katkılandırılmamış polimerik adsorban yine en düşük % adsorpsiyon değerini göstermiştir. Kilsiz adsorbanın üç farklı miktarı ile yapılan denemelerde adsorban miktarındaki artışın % adsorpsiyonu pek fazla etkilemediği gözlenmiştir. Kil katkılı numunelerde ise en düşük adsorsiyonu PHK-1 vermiştir. PHK-1' de adsorban miktarı 2 g L^{-1} den 4 g L^{-1} ye çıkarıldığında adsorpsiyon %31.06' dan %42.3' e yükselmiştir. Adsorban miktarı 2 ve 3 g L^{-1} olduğundan en iyi adsorpsiyonu PHK-3 göstermiştir. Adsorban miktarı 4 g L^{-1} değerine çıkarıldığında ise en iyi adsorpsiyon yüzdesini PHK-5 vermiştir ama bu değer PHK-3 ile bulunan değere çok yakındır.

Çizelge 6. 3 300 dakika sonundaki % adsorpsiyon değerleri

Adsorban çeşidi	% Adsorpsiyon		
	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)		
	2	3	4
PH (kilsiz)	28.66	29.09	29.89
PHK-1	40.98	42.41	58.30
PHK-3	65.42	83.63	83.67
PHK-5	58.28	74.40	87.40

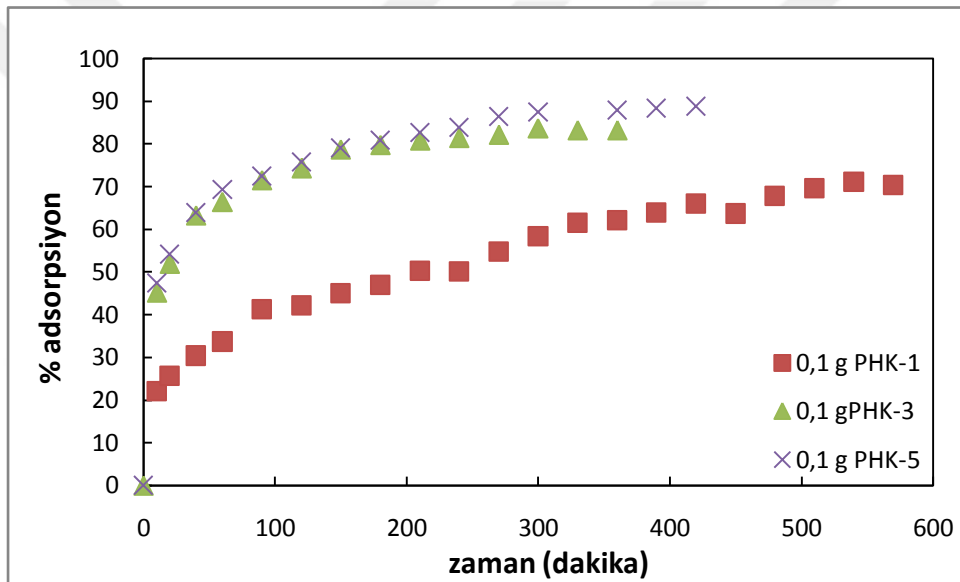
300 dakika sonunda kilsiz polimerik adsorbanın adsorpsiyon yüzdesi diğer adsorbanlara göre en düşük olmuştur. En iyi adsorpsiyon performansı PHK-3 adsorbanı ile yapılan deneyler göstermiştir. Ancak adsorban miktarı 4 g L⁻¹ ye çıkarıldığında PHK-5 için adsorpsiyon yüzdesi daha yüksek değere ulaşmıştır.

Sonuç olarak, kilsiz adsorban bir miktar adsorpsiyon etkisi gösterse bile bu değer diğer üç kil katkılı adsorbana göre oldukça düşük kalmıştır. 300 dakika sonunda kilsiz adsorban ortalama %29' luk bir adsorpsiyon gösterirken PHK-3 ve PHK-5 adsorbanları ile bulunan % adsorpsiyon değerleri %85 civarına ulaşmıştır.

Optimum adsorban miktarı ve kil katkısının adsorpsiyon verimine olan etkisi incelendiğinde en uygun sonuçlara PHK-3 ile ulaşıldığı görülmüştür. PHK-5 adsorbanında kil miktarının artması adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısını azaltmış olabileceğinden adsorpsiyon yüzdesinde PHK-3 adsorbanına göre belirgin artışlar görülmemiştir. Optimum adsorban miktarı da daha önce 4 g L⁻¹ olarak belirlendiğinden daha sonra yapılan deneylerde optimum adsorban miktarı ve PHK-3 adsorbanı ile devam edilmiştir.

6.4 Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin etkisi; 0.1 g (4 g L^{-1}) PHK-1, PHK-3 ve PHK-5 poliHIPE kompozit adsorbanlar üzerine 10 mg L^{-1} MV çözeltisinden 25 mL ilave edilerek incelenmiştir. Tüm deneyler, doğal pH (5.0), 30°C sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sırasında çözeltide kalan MV' nin derişimini belirleyebilmek için belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak santrifüj edilmiş ve adsorban madde çözeltiden ayrılarak çözeltide kalan boyar madde miktarı UV-Görünür spektrofotometre yardımı ile ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri ve kalibrasyon eğrileri kullanılarak adsorban maddelerin üzerinde adsorbe olan boyar madde miktarları belirlenmiştir. Elde edilen deney sonuçları Şekil 6.4' te gösterilmiştir.



Şekil 6. 4 Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisi

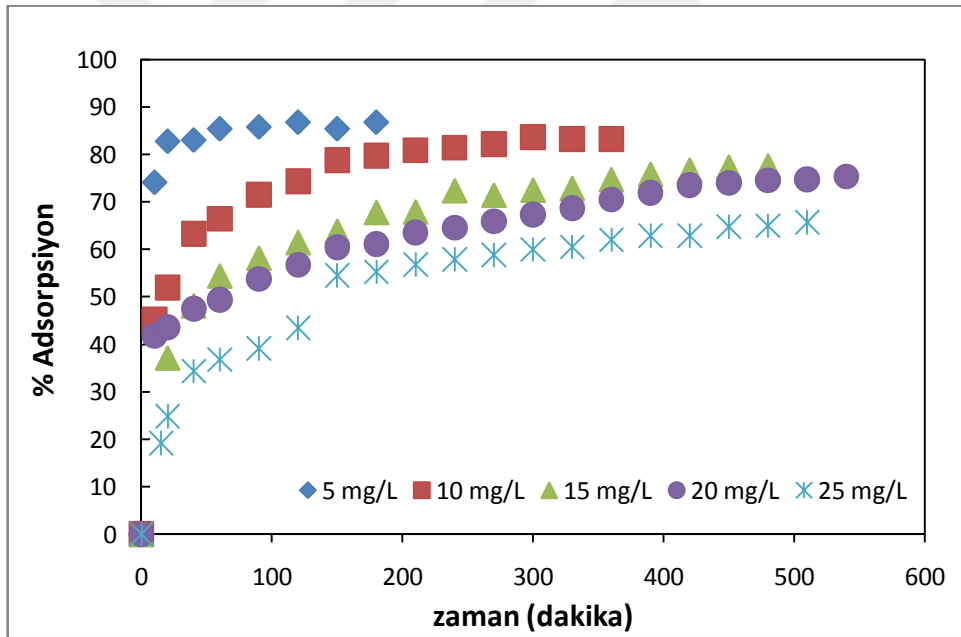
Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi belirlenirken adsorpsiyon işlemine sistem dengeye ulaşincaya kadar devam edilmiştir. PHK-1 numunesi için 4 g L^{-1} lik adsorban miktarı ile yapılan deneylere 600 dakika boyunca devam edilmiştir. PHK-1 numunesinin dengeye ulaşması için 510 dakikalık bir süre geçmesi gerekmiştir. PHK-3 ve PHK-5 adsorbanları ise 300 dakika sonunda dengeye ulaşmaktadır.

Her üç adsorban içinde adsorpsiyon işlemi ilk 100 dakikada hızlı olarak gerçekleşmektedir. Bu değerden sonra adsorpsiyon işlemi giderek yavaşlamakta ve sonunda dengeye ulaşmaktadır. Adsorpsiyon işleminin başında adsorban yüzeyler

üzerindeki aktif merkezlerin sayısı çok olduğundan adsorpsiyon hızlı olarak gerçekleşmektedir. Zamanla aktif merkezlerin sayısı azaldığından adsorpsiyon giderek yavaşlamaktadır.

6.5 MV Boyar Maddesinin Başlangıç Konsantrasyon Etkisi

Adsorpsiyon üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisini inceleyebilmek için (5, 10, 15, 20 ve 25 mg L⁻¹) konsantrasyonlardaki MV çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerle denemeler gerçekleştirilmiştir. Tüm denemeler 30°C sıcaklık, doğal pH (5.0) ve 150 rpm karıştırma hızında, optimum adsorban miktarı olan 4 g L⁻¹ ile PHK-3 adsorbanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Denemelerden elde edilen sonuçlar Şekil 6.5' te gösterilmiştir. Farklı konsantrasyon değerlerindeki MV boyar maddesinin aynı zaman dilimlerinde ne kadarının adsorplanabildiğinin değerleri ise yüzde (%) adsorpsiyon olarak Çizelge 6.4' te verilmiştir.



Şekil 6. 5 PHK-3 adsorbanı üzerine MV boyar maddesinin başlangıç konsantrasyonu etkisi

Adsorbat konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Çünkü Çözeltideki adsorbat konsantrasyonu düşük olduğunda adsorbat molekülleri kolaylıkla hareket ederek adsorban üzerindeki aktif merkezlere daha kolay tutunurlar. Adsorbat konsantrasyonu arttığında ise çözelti içinde adsorbat moleküllerinin hareketleri daha

kısıtlanacak ve bu molekülleri adsorbanın aktif merkezleri üzerine tutunması daha da zorlaşacaktır. Düşük konsantrasyon değerlerinde sistemin dengeye ulaşma süresi de oldukça kısa olmaktadır. 5 mg L⁻¹ lik derişime sahip adsorbat molekülleri adsorban üzerinde 60 dakika da dengeye ulaşmıştır. Adsorbat moleküllerinin derişimi 5 kat artırılarak 25 mg L⁻¹ değerine çıkarıldığında adsorpsiyon süresi 510 dakika devam ettirildiğinde adsorpsiyonun tam olarak dengeye ulaşmadığı görülmüştür. Ancak değişimler çok küçük miktarlarda olduğunda adsorpsiyon işlemine daha fazla devam edilmemiştir.

Çizelge 6. 4 Farklı konsantrasyon değerlerindeki MV boyar maddesinin aynı zaman dilimlerindeki adsorplanma yüzdeleri

Süre (dakika)	% Adsorpsiyon				
	MV Başlangıç Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)				
	5	10	15	20	25
20	82.71	51.94	37.11	43.59	24.85
60	85.34	66.45	54.37	49.41	36.75
120	86.72	74.31	61.40	56.76	43.42
180	86.72	79.74	67.74	61.15	55.23
240	bitti	81.42	72.32	64.59	57.86
300	bitti	83.57	72.43	67.31	59.99
480	bitti	bitti	77.55	74.57	64.94

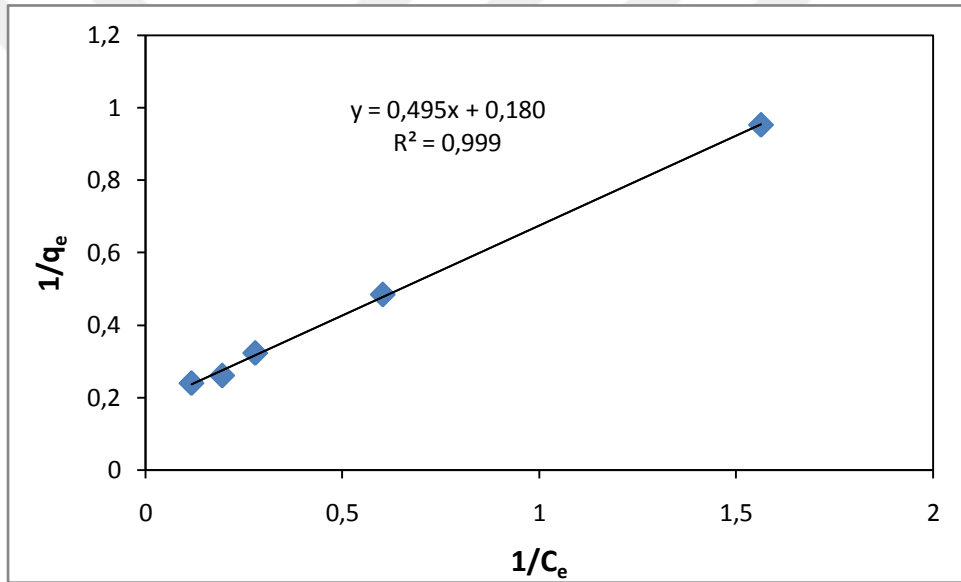
6.6 Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermelerini belirleyebilmek amacıyla deneyler; 30°C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızı ve doğal pH (5.0) değerinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel verilerden elde edilen değerler kullanılarak, beş farklı MV başlangıç konsantrasyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir, ayrıca bu grafiklere ait izoterm sabitleri hesaplanmıştır.

Langmuir izotermi için;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (6.1)$$

eşitliği kullanılmıştır. $1/q_e$ 'nin $1/C_e$ 'ye karşı çizilen grafiği Şekil 6.6' da gösterilmiştir.



Şekil 6. 6 4 g L⁻¹ PHK-3 için Langmuir izoterm grafiği

Şekil 6.6' da verilen grafikteki doğrunun eğiminden K_L ve ekstrapolasyonundan q_m değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan q_m , K_L ve R^2 değerleri Çizelge 6.6' da verilmiştir. Ayrıca izotermün uygunluğu hakkında bilgi veren sabit ayırma faktörü olarak bilinen birimsiz bir büyüklük olan R_L değerleri;

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6.2)$$

eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. Hesaplanan R_L değerleri Çizelge 6.5' te verilmiştir.

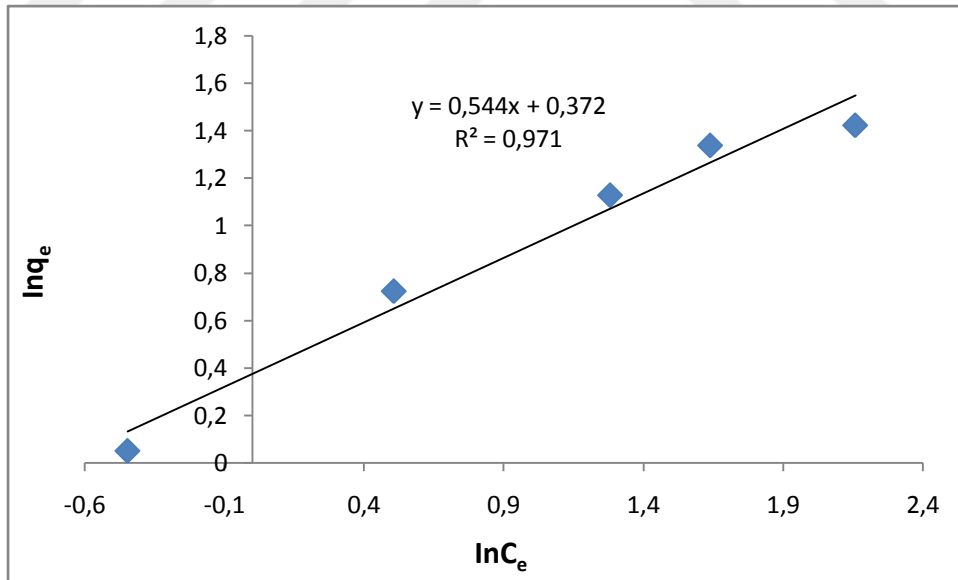
Çizelge 6. 5 Deneysel veriler ile hesaplanan R_L değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	R_L
5	0.3616
10	0.2175
15	0.1471
20	0.1191
25	0.0984

Freundlich izotermi için;

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (6.3)$$

eşitliği kullanılmıştır. $\ln(q_e)$ ' nin $\ln(C_e)$ ' ye karşı çizilen grafiği Şekil 6.7' de gösterilmiştir.



Şekil 6. 7 4 g L⁻¹ PHK-3 için Freundlich izoterm grafiği

Şekil 6.7' de verilen grafikteki doğrunun eğiminden $1/n$ ve ekstrapolasyonundan K_F değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan $1/n$, K_F ve R^2 değerleri Çizelge 6.6' da verilmiştir.

Çizelge 6. 6 PHK-3 yüzeyinde MV' nin adsorpsiyonuna ilişkin izoterm sabitleri

Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	$K_L(\text{L mol}^{-1})$	R^2	$1/n$	$K_F (\text{mg g}^{-1} (\text{L mol}^{-1})^{1/n})$	R^2
5.56	0.363	0.999	0.544	1.451	0.971

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri optimum adsorban miktarı olan 4 g L^{-1} adsorban miktarına uygulanmıştır. Şekil 6.6 ve 6.7' deki grafiklere ve Çizelge 6.6' daki verilere göre Langmuir ve Freundlich izotermi için R^2 değerleri sırasıyla 0.999 ve 0.971 dir. R^2 değerleri karşılaştırıldığında 0.999 değeri 1' e daha yakın olduğundan adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermi ile daha uyumlu olduğu söylenebilir. Bu da, adsorpsiyon işleminin daha çok fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Langmuir izoterminden elde edilen K_L değeri kullanılarak beş farklı başlangıç konsantrasyonu için boyutsuz bir büyüklük olan R_L değerleri hesaplanmış ve Çizelge 6.5' te görüldüğü gibi 0.3616-0.0984 arasında bulunmuştur. Hesaplanan deneysel R_L değerlerinin 0-1 aralığında olması, incelenen adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini kanıtlamaktadır [93]. Ayrıca Langmuir izoterm değerlerinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($q_{\max}$) 5.56 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Bano B., ve Zahir, E., [94] 2016 yılında adsorban olarak magrove yapraklarını kullanarak MV 2B nin sulu ortamdan uzaklaştırılması ile ilgili adsorpsiyon çalışmasında izoterm verilerinin Langmuir izotermine uyduğunu bulmuşlardır. Bu da adsorpsiyon işleminin daha çok tek tabakalı olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

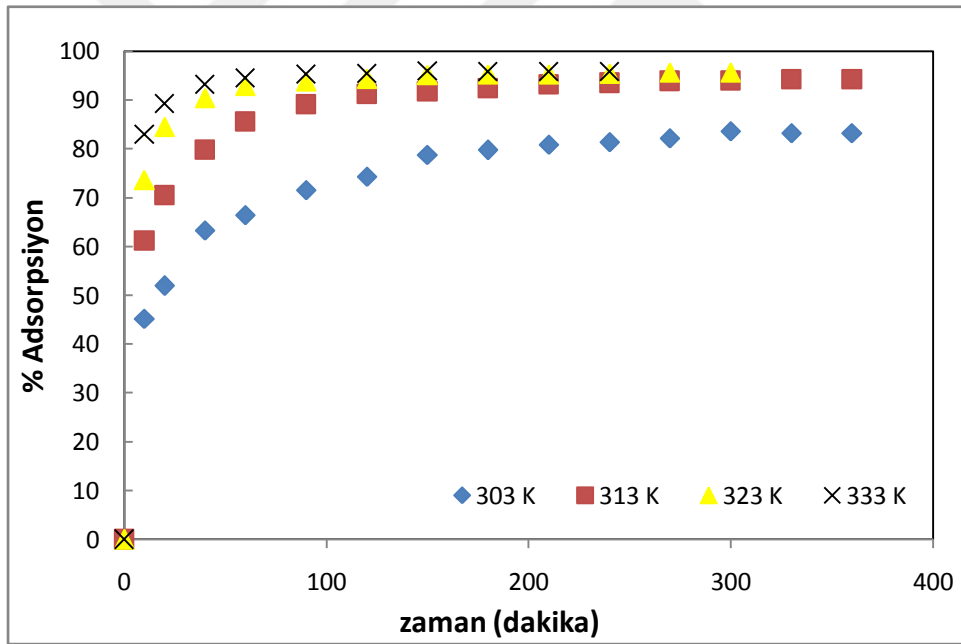
2016 yılında Balarak ve arkadaşlarının [95] yaptığı Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin bir bioadsorban olan Lemnaminor (pirinç tarlasında elde edilmiş) ile adsorpsiyon çalışmasında; Langmuir izotermine Freundlich ve Temkin izotermine göre daha iyi sonuçlar verdiklerini bulmuşlardır.

Kooh vd. [41] , MV' nin su ortamından uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorban olarak suda yaşayan bir makrofit olan Azolla Pinnata (AP) ile kesikli sistemde çalışmalarını gerçekleştirmişler ve adsorpsiyon işlemine etki eden parametreleri

incelemişlerdir. AP üzerine MV adsorpsiyonunu açıklayabilmek için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerini kullanmışlardır. 25⁰C için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine ait R² değerlerini sırasıyla 1; 0.818; 0.793 olarak bulmuşlardır. Deneysel veriler ve hesaplanan sonuçlar doğrultusunda AP üzerine MV adsorpsiyonu için en uygun izoterm modelinin Langmuir olduğuna karar vermişler ve 25⁰C için q_{max}' ı ise 194.20 mg g⁻¹ olarak hesaplamışlardır.

6.7 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerine etkisini incelemek için; doğal pH (5.0) değerinde ve 150 rpm karıştırma hızında, 10 mg L⁻¹ adsorbat ve 4 g L⁻¹ adsorban kullanılarak 30, 40, 50 ve 60⁰C olmak üzere dört farklı sıcaklık değerinde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Şekil 6.8 ve Çizelge 6.7' de gösterilmiştir.



Şekil 6. 8 Adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 6.8' de görüldüğü üzere birim adsorban başına adsorplanan MV miktarında sıcaklık artışı ile birlikte bir artış söz konusudur. Bu durum, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon işleminin arttığını ve adsorpsiyon veriminin yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğunu, ayrıca sıcaklık artışı ile adsorpsiyon işleminin daha kısa sürede dengeye

ulaştığını ve adsorpsiyon süresinin kıaldığını göstermiştir. Aynı zamanda sıcaklık artışı ile adsorpsiyon işleminin adsorpsiyon yüzdesindeki artış olayı enerji bakımından endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Muntean ve ark [96] 2013 yılında azo boyar maddelerin polimerik bir adsorban ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında sıcaklık artışı ile adsorpsiyon işleminin adsorpsiyon kapasitesinin arttığını saptamışlardır. Saeed ve ark [97] ise 2016 yılında badem kabuklarını adsorban olarak kullanarak MV' nin adsorpsiyonunu incelemişler ve artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını belirlemişlerdir. Bunun nedeni, sıcaklığın artması ile gözeneklerin genişlemesi ve sıcaklık artışı ile adsorban yüzeyindeki bağ bölünmesine bağlı olarak yeni aktif merkezlerin oluşmasıdır [98].

Çizelge 6. 7.4 g L^{-1} PHK-3, 10 mg L^{-1} MV kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon işlemleri için % adsorpsiyon değerleri

Süre (dakika)	% Adsorpsiyon			
	Sıcaklık (K)			
	303	313	323	333
20	51.94	70.46	84.50	89.22
60	66.45	85.56	92.87	94.48
120	74.31	91.21	94.41	95.36
180	79.74	92.40	95.28	95.84
240	81.42	93.52	95.46	95.84

Çizelge 6.7' de ve Şekil 6.8' de görüldüğü gibi 303 K sıcaklıkta sistemin dengeye ulaşması 300 dakika sonunda olmaktadır. Bu süre sonunda adsorban yüzeyine boya moleküllerinin %83.1' i tutunmuştur. Sıcaklık 333 K değerine çıkarıldığında sistem 90 dakika sonunda dengeye ulaşmış ve adsorpsiyon yüzdesi %95.3' e çıkmıştır. 303 K için

bulunan değerler ile diğer üç sıcaklık için bulunan değerler karşılaştırıldığında; sıcaklık miktarı artığında adsorpsiyon veriminde artış farkı çok düşmektedir. Yani adsorpsiyon işlemi yüksek sıcaklık değerlerinde gözeneklerin daha kısa sürede dolması yüzünden değişimlerden daha az etkilenmektedir.

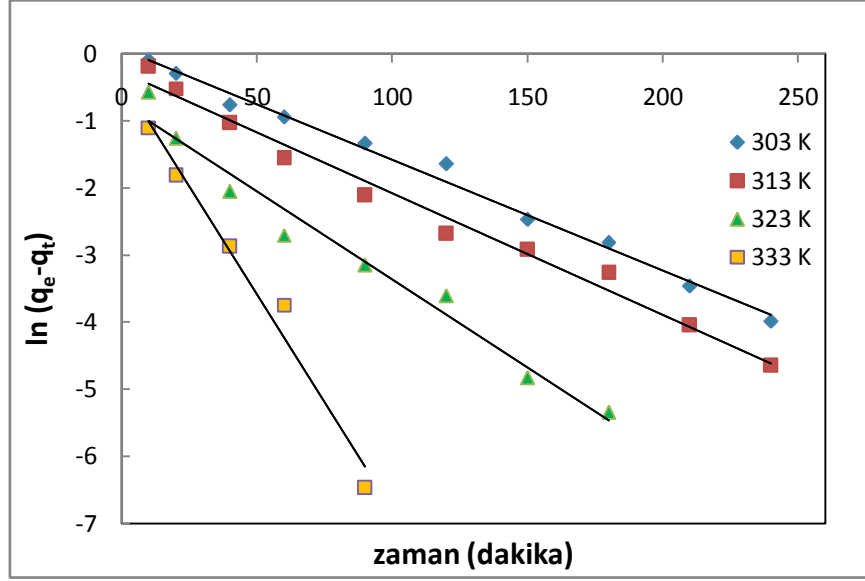
6.7.1 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizmasını anlayabilmek ve adsorpsiyon hızını belirleyebilmek için adsorpsiyon işleminin kinetiği incelenmiştir. Kinetik incelemeler için özellikle çözeltide gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde geçerli olan yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon modelleri denenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu MV boyar maddesinin 10 mg L⁻¹ lik çözeltisi ve PHK-3 adsorbanının 4 g L⁻¹ lik miktarı ve dört farklı sıcaklık için (30, 40, 50 ve 60°C) elde edilen veriler kullanılmıştır. Tüm denemeler MV' nin doğal pH değerinde yapılmıştır. Bu çalışmada PHK-3 adsorbanı üzerinde MV adsorpsiyonunu kinetik açıdan inceleyebilmek amacı ile deneysel verilere yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır. Bu kinetik modellere ait grafikler çizilmiş, çizilen grafiklerden de kinetik sabitler hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalar; dört farklı sıcaklık değeri için 10 mg L⁻¹ MV konsantrasyonu, 30°C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızı ve doğal pH (5.0) değerinde gerçekleştirilmiştir.

➤ Yalancı birinci mertebe kinetik model için;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (6.4)$$

Eşitliği dört farklı sıcaklık değeri için de kullanılmıştır. $\ln(q_e - q_t)$ ' nin t ' ye karşı çizilen grafiği Şekil 6.9' da gösterilmiştir.



Şekil 6. 9 10 mg L^{-1} MV, 4 g L^{-1} PHK-3 için yalancı birinci mertebe kinetik modele ait grafik

Şekil 6.9' da verilen grafikteki doğruların eğimlerinden k_1 hız sabitleri ve ekstrapolasyonlarından $q_{e(\text{teorik})}$ değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan k_1 , $q_{e(\text{teorik})}$ ve R^2 değerleri Çizelge 6.8' de verilmiştir.

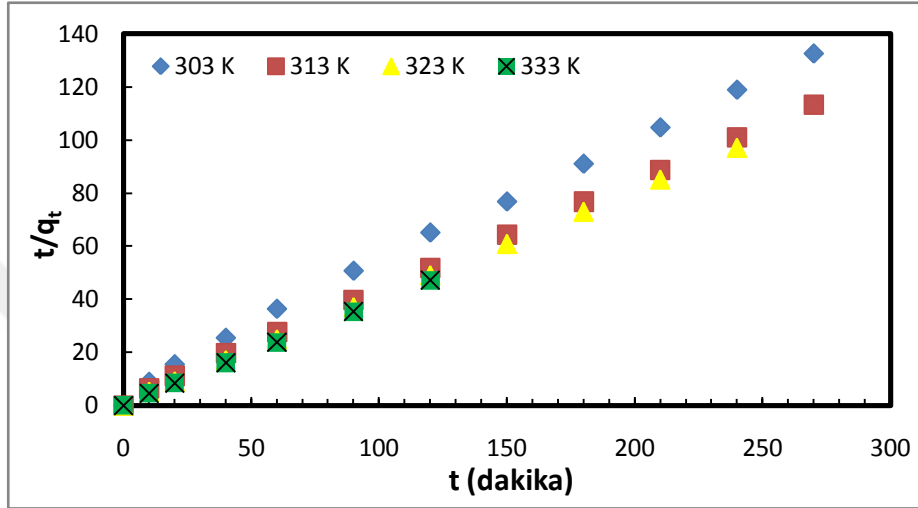
Çizelge 6. 8 PHK-3 yüzeyine MV boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait yalancı birinci mertebe kinetik sabitler

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	$q_{e(\text{teorik})}$ mg g^{-1}	$q_{e(\text{deneysel})}$ mg g^{-1}	k_1 (dak^{-1})	R^2
30	1.072	2.062	0.0165	0.992
40	0.771	2.395	0.0181	0.985
50	0.477	2.476	0.263	0.973
60	0.694	2.562	0.644	0.979

➤ Yalancı ikinci mertebe kinetik model için;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6.5)$$

eşitliği dört farklı sıcaklık değeri için de kullanılmıştır. t/q_t ' nin t ' ye karşı çizilen grafiği Şekil 6.10' da gösterilmiştir.



Şekil 6. 10 10 mg L⁻¹ MV, 4 g L⁻¹ PHK-3 için yalancı ikinci mertebe kinetik modele ait grafik

Şekil 6.10' da verilen grafikteki doğruların eğimlerinden $q_{e(\text{teorik})}$ değerleri ve ordinatı kestiği noktalardan da k_2 hız sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan k_2 , $q_{e(\text{teorik})}$ ve R^2 değerleri Çizelge 6.9' da verilmiştir.

Çizelge 6.9 PHK-3 yüzeyine MV boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik sabitler

Sıcaklık (°C)	$q_e(\text{teorik})$ mg g^{-1}	$q_e(\text{deneysel})$ mg g^{-1}	k_2 $(\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1})$	R^2
30	2.101	2.062	0.043	0.997
40	2.427	2.395	0.075	0.999
50	2.493	2.476	0.191	0.999
60	2.571	2.562	0.375	0.999

Çizelge 6.8’ den görüldüğü gibi yalancı birinci mertebe kinetik modeli kullanılarak bulunan deneysel q_e değerleri ile teorik q_e değerleri karşılaştırıldığında % bağıl hata %80.7’ ye kadar çıkmaktadır. Bağıl hata değerlerinin bu kadar büyük olması incelenen adsorpsiyon işleminin yalancı birinci mertebe ile uyumlu olmadığını göstermiştir.

Çizelge 6.9’ da yalancı ikinci mertebe kinetik model için çizilen doğrusal grafikler yardımıyla bulunan k_2 hız sabiti, q_e değerleri ve korelasyon katsayısını gösteren R^2 değerleri gözönüne alındığında, deneysel sonuçların yalancı ikinci mertebe ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile teorik olarak hesaplanan q_e değerleri arasındaki % bağıl hata en fazla %1.8’ dir. R^2 değerleri ise 0.997-0.999 arasında değişmektedir.

Ayrıca tablodaki k_2 hız sabitlerine bakıldığında sıcaklık artışı ile hız sabitlerinin arttığı görülmüştür. Hız sabitlerindeki bu artış, sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun arttığını ve hızlandığını, ayrıca adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu kanıtlamaktadır. 2011 yılında Ellass K. ve ark. [99] stevensit ile zenginleştirdikleri Fas kilinin kullanarak sudan MV’ nin adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında benzer sonuçlar elde etmişler ve adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci mertebe kinetik izlediğini gözlemlemişlerdir.

Wang ve ark. [100] ise 2016 yılında gözenekli poli-melamin-formaldehid polimerini kullanarak hem katyonik hem de anyonik boyaların adsorpsiyonun incelemişlerdir. Kinetik çalışma sonucunda MV' nin adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetiği ile uyumlu olduğunu bulmuşlardır.

➤ Parçacık içi difüzyon modeli;

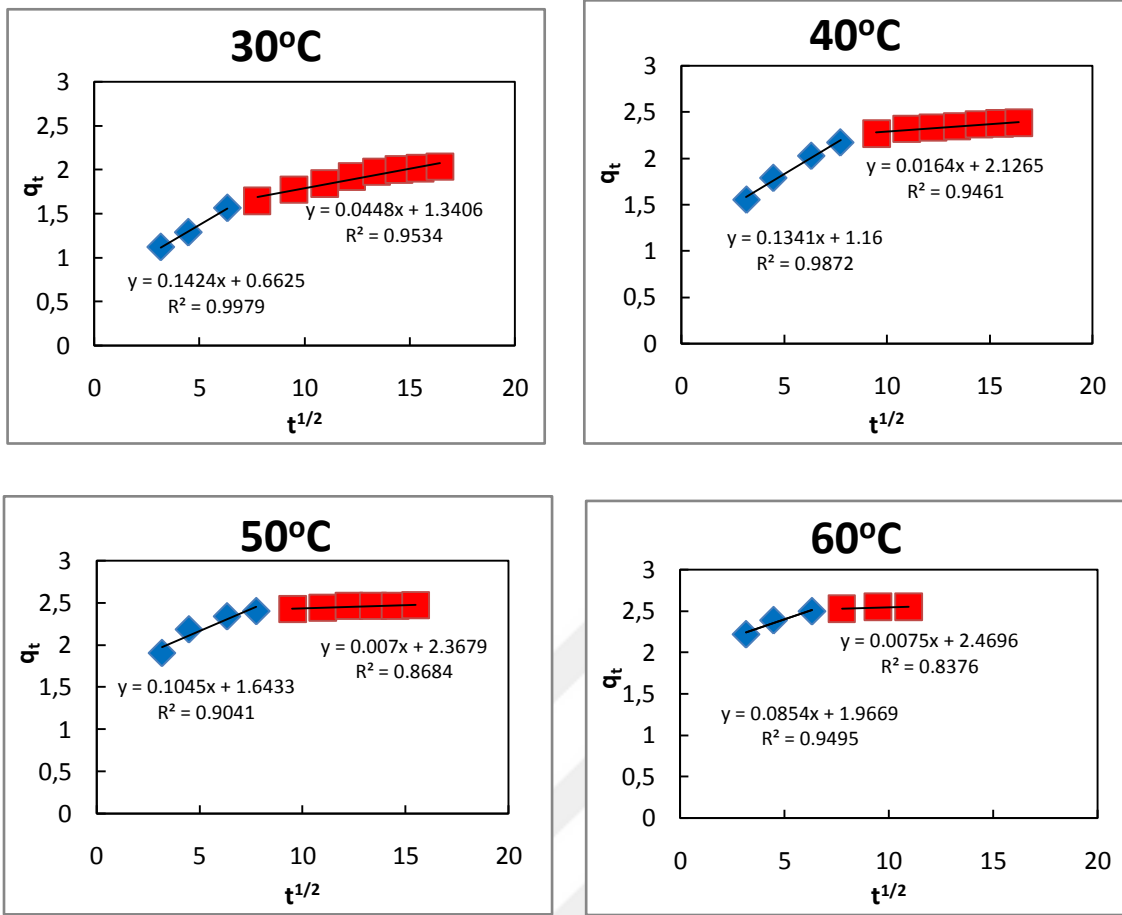
Parçacık içi difüzyon eşitliği 1963 yılında Weber ve Morris tarafından önerilmiştir [99].

$$q_t = k_{pi} t^{1/2} + C \quad (6.6)$$

Eşitlikte k_{pi} parçacık içi difüzyon sabitidir ($\text{mg g}^{-1} \text{dak}^{-1/2}$), C ise sınır tabakası kalınlığını gösteren sabittir. Eğer $t^{1/2}$ değerleri q_t değerlerine karşı grafiğe geçirilirse, doğrunun eğiminden k_{pi} hız sabiti, doğrunun ekstrapole edilmesi ile de C sabiti hesaplanabilir.

Şekil 6.11' de dört farklı sıcaklık değeri için çizilen parçacık içi difüzyon grafiklerinden görüldüğü gibi iki kısımdan oluşan çok doğrusal grafikler elde edilmiştir. Bu da adsorpsiyon işleminin iki ayrı basamaktan oluştuğunu göstermektedir. Çizilen bu eğriler orjinden geçmemektedir. Bu da parçacık içi difüzyonun boya adsorpsiyonunda hız kontrolü adımlarından biri olduğunu gösterir. Grafiklerde birinci bölgelerde adsorpsiyon doğruları daha keskindir ve dış kütle transferini gösterir. Birinci bölgede adsorban üzerindeki aktif merkezlerin sayısı çok olduğundan bu basamak oldukça hızlıdır. İkinci bölgede, adsorban üzerindeki aktif merkezlerin sayısı azaldığından, adsorpsiyonun dengeye ulaştığı adımdır [100]. İkinci bölgede C sabitinin değerinin artması adsorpsiyon işleminde sınır tabakasının giderek kalınlaştığını göstermektedir.

Şekil 6.11' de dört farklı sıcaklık için çizilen grafiklerden elde edilen kinetik modele ait hız sabitleri Çizelge 6.10' da verilmiştir. Sıcaklık arttıkça hem birinci bölgede hem de ikinci bölgede k_{pi} hız sabitleri azalmaktadır. Birinci bölgede sıcaklık arttıkça sınır tabakası kalınlığı artmaktadır. Ancak ikinci bölgede 30°C ' den sonraki sıcaklık değerlerinde sıcaklığın artması ile sınır tabakasındaki kalınlaşma belirgin bir biçimde artmamıştır [99].



Şekil 6. 11 10 mg L⁻¹ MV, 4 g L⁻¹ PHK-3, dört farklı sıcaklık değeri için parçacık içi difüzyon kinetik modeli

Çizelge 6. 10 PHK-3 yüzeyine MV boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait parçacık içi difüzyon modeli hız sabitleri

Sıcaklık (°C)	1.Bölge			2.Bölge		
	k _{pi}	C	R ²	k _{pi}	C	R ²
30	0.1424	0.6625	0.998	0.0448	1.3406	0.953
40	0.1341	1.16	0.987	0.0164	2.1265	0.946
50	0.1045	1.6433	0.904	0.007	2.3679	0.868
60	0.0854	1.9669	0.949	0.0075	2.4696	0.838

6.7.2 Termodinamik Parametreler

Termodinamik açıdan adsorpsiyon işlemlerinin nasıl gerçekleştiğini anlayabilmek için ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 gibi parametrelerin bilinmesi önemlidir. Bu çalışmada, MV boyar maddesinin PHK-3 adsorbanı üzerindeki adsorpsiyon işlemini termodinamik açıdan değerlendirebilmek amacıyla 10 mg L^{-1} MV konsantrasyonu, 4 g L^{-1} PHK-3 adsorbanı, 150 rpm karıştırma hızı ve doğal pH (5.0) değerinde dört farklı sıcaklık değeri (30, 40, 50 ve 60°C) için deneyler yapılmış ve bu sıcaklık değerleri için ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 parametreleri hesaplanmıştır.

Bir adsorbanın çözelti fazında hareket etme ve adsorbatı tutma kabiliyetini gösteren dağılma katsayısı,

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (6.6)$$

eşitliğiyle hesaplanmaktadır. Deneysel veriler sonucunda elde edilen denge anındaki C_e ve q_e değerleri kullanılarak K_d değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan K_d değerleri Van't Hoff denklemi olarak bilinen,

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6.7)$$

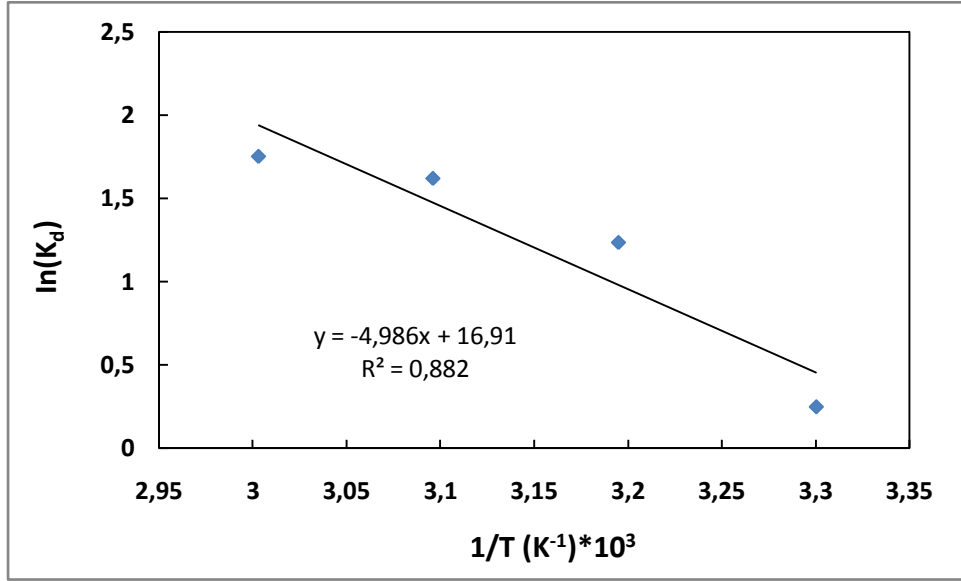
eşitliğinde kullanılarak, Şekil 6.12' de gösterilen $\ln(K_d)$ ' nin $1/T'$ ye karşı grafiği çizilmiştir.

Şekil 6.12' de verilen grafikteki doğrunun eğiminden ΔH^0 değeri ve ekstrapolasyonundan ΔS^0 değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri Çizelge 6.11' de verilmiştir.

Adsorpsiyon işleminin serbest enerji değeri ΔG^0 ,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6.8)$$

eşitliği kullanılarak, dört sıcaklık değeri içinde ΔG^0 değerleri hesaplanmış ve hesaplanan değerler Çizelge 6.11' de verilmiştir.



Şekil 6. 12 4 g L⁻¹ PHK-3, 10 mg L⁻¹ MV için Van't Hoff grafiği

Çizelge 6. 11 PHK-3 üzerinde MV' nin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T (°C)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
30	-1.15	41.74	0.14
40	-2.55		
50	-3.96		
60	-5.37		

Şekil 6.12' de gösterilen grafikteki doğru denkleminde yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen verilere göre oluşturulan Çizelge 6.11' den görüldüğü üzere, dört farklı sıcaklık değeri için de hesaplanan ΔG^0 değerleri sıfırdan küçük bulunmuştur. Dört farklı sıcaklık değeri için hesaplanan ΔG^0 değerlerinin sıfırdan küçük yani negatif değerde olması, PHK-3 üzerinde MV adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde olduğunu göstermektedir. Ayrıca sıcaklık artışı ile birlikte ΔG^0 değerlerinin mutlak değerlerinde bir artış söz konusudur. Bu da, sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin arttığını göstermektedir.

Entalpi değerinin $41.74 \text{ kJ mol}^{-1}$ olması adsorpsiyon işleminin endotermik olarak gerçekleştiğini gösterir. Ayrıca ΔH^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyon işlemi için yürütücü kuvvetin entropiye bağlı olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.11' den görüldüğü üzere PHK-3 üzerinde MV adsorpsiyonu için entropi değeri (ΔS^0) $0.14 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak pozitif bir değer bulunmuştur. ΔS^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyon işlemi sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir [99], [101], [102], [103].

Dalkıran [18]' in, yapmış olduğu kazein yüzeyine MV adsorpsiyonu çalışması da benzer sonuçlar göstermiştir. Farklı sıcaklıklar için ΔG^0 değerini $-(52.126-55.681) \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında, ΔH^0 değerini $13.815 \text{ kJ mol}^{-1}$, ΔS^0 değerini ise $0.132 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak bulmuş ve kazein yüzeyine MV adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik bir işlem olduğunu kanıtlamıştır.

6.7.3 Aktivasyon Enerjisi

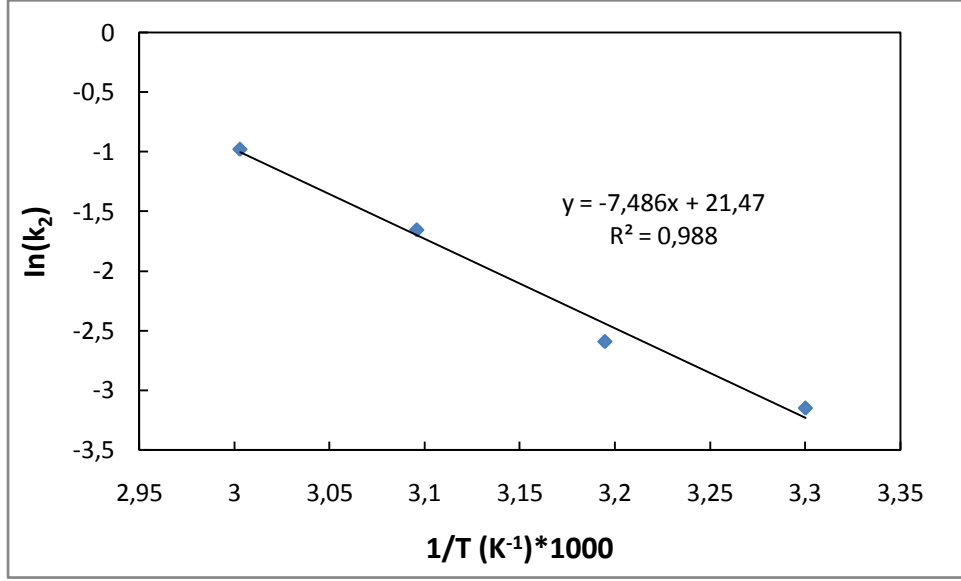
MV'nin PHK-3 adsorbanı üzerindeki adsorpsiyonuna ait aktivasyon enerjisi (E_a), Arrhenius eşitliği olarak bilinen;

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (6.9)$$

eşitliğinde her iki tarafın da doğal logaritması alınarak elde edilen

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (6.10)$$

lineerleştirilmiş eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır. MV' nin PHK-3 adsorbanı üzerindeki adsorpsiyon işlemi yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğu için, Eşitlik (6.10)' da ki k değerleri yerine Çizelge 6.9' da verilen yalancı ikinci mertebe kinetik model için bulunan k_2 değerleri kullanılarak, $1/T'$ ye karşı $\ln(k)$ ' nin grafiği çizilmiş ve çizilen bu grafik Şekil 6.13' de gösterilmiştir.



Şekil 6. 13 Arrhenius grafiği

Şekil 6.13' te verilen grafikteki doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) ve ekstrapolasyonundan Arrhenius sabiti (A) hesaplanmıştır. Yapılan işlemler sonucunda aktivasyon enerjisi (E_a) $62.24 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi aynı zamanda adsorpsiyon işleminin fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunu belirler. 2003 yılında Nollet ve arkadaşları [104] tarafından yapılan çalışmada, aktivasyon enerjisi $5-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında olduğunda adsorpsiyonun fiziksel olduğu, aktivasyon enerjisi $40-800 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında olduğunda kimyasal olduğunu belirtmiştir. Kil ile katkılandırılmış poliHIPE adsorban üzerinde MV' nin adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyondan yavaş yavaş kimyasal adsorpsiyona doğru değişim gösterdiği görülmüştür.

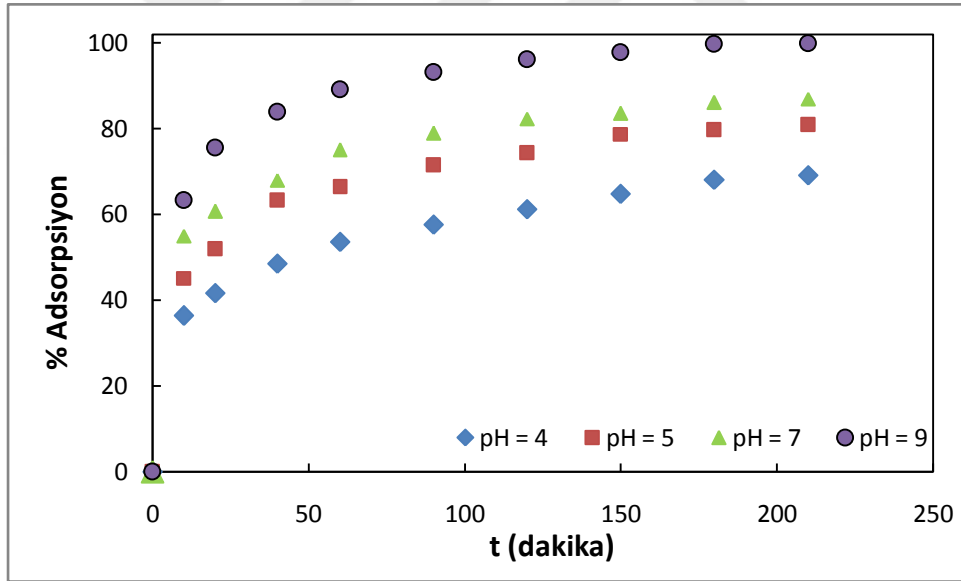
6.8 pH' nin Etkisi

pH faktörü adsorpsiyon işlemlerinde boya adsorpsiyonu için çok önemli bir parametredir. Bir ortamın pH değeri, iyonize boya molekülleri tarafından verilen elektrostatik yüklerin büyüklüğünü kontrol eder. Sonuç olarak, adsorpsiyon hızı, sulu bir ortamın pH ile farklılık gösterecektir. Adsorpsiyon işleminde pH çözeltisinin etkisi sabit adsorban miktarı ve boya konsantrasyonu ile izlenebilir. NaOH veya HCl asit çözeltisi ile çözelti pH' ı istenilen değere ayarlanabilir. Genel olarak düşük pH değerine sahip çözeltilerde boya uzaklaştırılma yüzdesi katyonik boya adsorpsiyonu için azalır. Anyonik boyalarda ise boya uzaklaştırılma yüzdesi artar. Bunun tam tersinde, boya

uzaklaştırılması yüzdesi yüksek pH değerlerinde katyonik boya adsorpsiyonu için artacak ve anyonik boya adsorpsiyonu için azalacaktır [30].

Yüksek pH' a sahip çözeltilerde çözelti ara yüzeyindeki pozitif yük azalır ve adsorban yüzeyi negatif yüklenir. Sonuç olarak katyonik boya adsorpsiyonu artar ve anyonik boya adsorpsiyonu bir azalma gösterir. Tam tersine, düşük pH' a sahip çözeltilerde, çözelti arayüzeyi üzerindeki pozitif yük artar ve adsorban yüzeyi pozitif yüklü hale gelir [30].

PHK-3 adsorbanı ile MV' nin sulu ortamdan giderilmesi amacıyla yapılan adsorpsiyon işlemine pH'nin etkisini incelemek amacıyla denemeler; 4, 7, 9 ve doğal pH (5) değerlerinde, 4 g L⁻¹ PHK-3, 10 mg L⁻¹ MV başlangıç konsantrasyonu, 30°C sıcaklık ve 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH' ları 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak 4-9 aralığına ayarlanmıştır. Denemeler sonucu elde edilen veriler Şekil 6.14 ve Çizelge 6.12' de verilmiştir.



Şekil 6. 14 pH' nin adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi

Çizelge 6. 12 Farklı pH' ler için % adsorpsiyon değerleri

pH	10	40	90	150	210
4	36.41	48.53	57.71	64.87	69.22
5	45.18	63.27	71.53	78.76	80.89
7	55.04	68.01	78.98	83.66	86.96
9	63.29	83.93	93.09	97.84	99.82

Şekil 6.14 ve Çizelge 6.12' den görüldüğü gibi pH değerleri asidik ortamdan bazik ortama doğru değiştikçe adsorban üzerine tutunan boya %' si de giderek artmaktadır. Bu da bize katyonik bir boya olan MV' nin bazik ortamda PHK-3 adsorbanının yüzeyine daha kolay tutunacağını göstermektedir. Eğer adsorban yüzeyi negatif yüklü olursa pozitif yüklü boyar madde çekim kuvvetlerinin etkisi ile adsorban yüzeyinde yer alan aktif merkezlere kolayca tutunabilecektir.

Saeed ve ark. [97] yaptıkları çalışmada 28°C' de ve sabit koşullarda MV boyar maddenin adsorpsiyonu pH=2-12 aralığında incelemiştir. Adsorban miktarını 0.05 g, boyanın başlangıç konsantrasyonunu ise 30 mg L⁻¹ olarak seçmişlerdir. MV çözeltisinde ise 30 mL almışlardır. Sonuçta çözelti pH'ının artması ile boyanın uzaklaştırılma yüzdesinin de arttığını görmüşlerdir. Asidik ortamda, adsorban yüzeyi pozitif yüklü olduğundan, katyonik bir boya olan MV itme kuvvetlerinin etkisi ile adsorban yüzeyine tutunmayı tercih etmeyecektir. Bununla birlikte asidik pH değerlerinde çözelti ortamında fazla miktarda H⁺ iyonları bulunacaktır ve pozitif yüklü bu iyonlar yine pozitif yüklü olan boya molekülleri ile yarış halinde olacağından, boyanın adsorbanın aktif merkezlerine tutunmasını zorlaştıracaktır. Bazik ortamlarda, adsorban yüzeyi negatif yükleneceğinden pozitif yüklü boya molekülleri çekme kuvvetlerinin etkisi ile adsorpsiyon artacaktır.

Lina, C.H. ve arkadaşları plastik ve bitki atıklarını kullanarak hazırladıkları kompozit malzemeyi adsorban olarak kullanmışlardır. pH 2-6 arasında 8 saat süre adsorpsiyon

alışmasında pH artışıyla MV boyar maddesinin adsorpsiyon yüzdesinin artığını görmüşlerdir [105].



SONUÇ VE ÖNERİLER

Adsorban olarak kil katkılı poliHIPE kompozit (PHK) polimeri kullanılarak, katyonik esaslı bir boyar madde olan metil moru (MV)' nun su ortamından giderilmesi ve adsorpsiyon işlemine etki eden fizikokimyasal parametrelerin belirlenmesi için yapılan çalışma sonuçları aşağıda özetlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, adsorpsiyon işleminin mekanizması da belirlenmiştir.

1) Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarının etkisini belirlemek amacıyla, poliHIPE polimer üç farklı yüzde de kil ile katkılandırılmıştır (PHK-1, PHK-3 ve PHK-5). Her bir kil katkılı poliHIPE kompozit için üç farklı adsorban miktarı (2, 3 ve 4 g L⁻¹) ile denemeler gerçekleştirilmiştir.

- %1 kil katkılı poliHIPE kompozit, PHK-1 ile yapılan denemeler sonucunda adsorban miktarındaki artış ile adsorpsiyon yüzdesi artmış fakat adsorban miktarı 2 ve 3 g L⁻¹ olduğunda adsorpsiyon miktarında önemli bir değişim olmaz iken adsorban miktarı 4 g L⁻¹ ye çıkarıldığında adsorpsiyon yüzdesindeki artış diğer miktarlara göre belirgin olarak değişmiştir.
- %3 kil katkılı poliHIPE kompozit, PHK-3 ile yapılan denemeler sonucunda benzer şekilde adsorban miktarındaki artış ile adsorpsiyon yüzdesi artmıştır. Ancak bu artış adsorban miktarı ile doğru orantılı değildir. Çünkü adsorban miktarı 3 g L⁻¹ den 4 g L⁻¹ ye çıkarıldığında adsorpsiyon yüzdesindeki değişim çok küçük miktarda olmuştur.

- %5 kil katkılı poliHIPE kompozit, PHK-5 ile yapılan denemelerde diğer iki adsorban ile elde edilen sonuçlarda olduğu gibi adsorban miktarı arttırıldığında adsorpsiyon yüzdesinde belirgin bir artış olmuştur.

Yapılan deneyler sonucunda üç adsorban içinde adsorban miktarının artması ile adsorpsiyon yüzdelерinin arttığı görülmüş ve optimum adsorban miktarı 4 g L⁻¹ olarak bulunmuştur.

2) Kil miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için kil katkısı yapılmamış poliHIPE(PH) polimeri ve sırasıyla % 1, % 3, % 5 oranında kil ile katkılandırılmış PHK-1, PHK-3 ve PHK-5 adsorbanlarının her biri için üç farklı adsorban miktarı (2, 3 ve 4 g L⁻¹) ile 300 dakika süresince adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve elde edilen % adsorpsiyon değerleri karşılaştırılmıştır.

- Kil ile katkılandırılmamış PH polimeri üç adsorban miktarı içinde en düşük adsorpsiyon yüzdesi göstermiştir. Ayrıca PH adsorbanı için adsorban miktarındaki artışın % adsorpsiyonu pek fazla etkilemediği gözlenmiştir.
- Kil katkılı numuneler arasında PHK-1 adsorbanı en düşük adsorpsiyon yüzdesine sahip iken PH adsorbanına göre daha iyi bir adsorpsiyon yüzdesine sahiptir.
- Adsorban miktarı 2 ve 3 g L⁻¹ olduğunda en iyi adsorpsiyonu PHK-3 göstermiştir.
- Adsorban miktarı 4 g L⁻¹ değerine çıkarıldığında en iyi adsorpsiyon yüzdesini PHK-5 vermiştir. Ancak bu değer PHK-3 ile bulunan değere çok yakındır.
- Adsorban miktarı 4 g L⁻¹ olarak seçildiğinde 300 dakika sonunda; kilsiz adsorban PH yaklaşık %30' luk, PHK-1 ise %59' luk bir adsorpsiyon gösterirken PHK-3 ve PHK-5 adsorbanları ile bulunan % adsorpsiyon değerleri %85 civarına ulaşmıştır.
- PHK-5 adsorpsiyon yüzdesinde PHK-3 adsorbanına göre belirgin bir artış görülmemesinin nedeni, kil miktarının artması ile birlikte adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısındaki azalma ile açıklanabilir.

Sonuç olarak, kil miktarının artması ile adsorpsiyon yüzdelерinin arttığı ve en iyi adsorpsiyon performansının PHK-3 adsorbanı ile yapılan deneyler sonucunda elde edildiği görülmüştür.

3) Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi belirlenirken adsorban miktarı 4 g L^{-1} olacak şekilde farklı kil yüzdelere sahip PHK-1, PHK-3 ve PHK-5 adsorbanları ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

- Sistemler dengeye ulaşınca kadar adsorpsiyon işlemlerine devam edilmiştir.
- PHK-1 numunesi için yapılan deneylere 600 dakika boyunca devam edilmiş ve adsorpsiyon sistemi 510. dakikada dengeye ulaşmıştır.
- PHK-3 ve PHK-5 adsorbanları ise 300. dakikada dengeye ulaşmıştır.

Adsorpsiyon işleminin başında adsorban yüzeylerindeki aktif merkezlerin sayısı çok olduğundan ilk 100 dakikada adsorpsiyon işlemi üç adsorban içinde hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. 100. dakikadan sonra aktif merkezlerin sayısında azalma olduğu için adsorpsiyon ilk 100 dakikaya göre yavaşlayarak artış göstermiş ve sonunda dengeye ulaşmıştır.

4) Adsorpsiyon üzerine adsorbat (MV) başlangıç konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla 5 farklı başlangıç konsantrasyonunda ($5, 10, 15, 20$ ve 25 mg L^{-1}) hazırlanan MV çözeltileri ile denemeler yapılmıştır. Tüm başlangıç konsantrasyonu içinde adsorpsiyon işlemi başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Konsantrasyon artışı ile birlikte adsorpsiyon hızlarındaki artış düşmüş ve sistemin dengeye gelme süresi uzamıştır. 5 mg L^{-1} lik MV çözeltisi 60 dakika da dengeye ulaşmıştır fakat 25 mg L^{-1} lik MV çözeltisi için adsorpsiyon süresi 510 dakika devam ettirildiğinde bile sistem tam olarak dengeye ulaşamamıştır. MV konsantrasyonu arttırıldığında çözelti içerisinde MV moleküllerinin hareketleri kısıtlandığı için MV moleküllerinin PHK-3 adsorbanı üzerindeki aktif merkezlere tutunması zorlaşmış ve bu nedenle MV konsantrasyonu arttıkça % adsorpsiyon değerleri azalmıştır. Örneğin, 120 dakika sonunda $5, 10, 15, 20$ ve 25 mg L^{-1} konsantrasyonları için % adsorpsiyon değerleri sırasıyla %86.72; %74.31; %61.40; %56.76; %43.42 olarak bulunmuştur.

5) PHK-3 adsorbanı üzerine MV boyar maddesinin adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denenmiştir. İki izoterm modeli içinde çizilen izoterm grafikleri uygun sonuçlar vermiştir. Ancak korelasyon katsayıları incelendiğinde Langmuir izotermi deneysel sonuçlar ile daha uyumlu olduğu görülmüştür. İncelenen adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile uyumlu olması işlemin tek tabakalı

adsorpsiyona uygun olduğu gösterir. Sonuçların Freundlich izotermine de uyumlu olması adsorpsiyonun, fiziksel adsorpsiyondan kimyasal adsorpsiyona doğru bir eğilimi göstermesi ile açıklanabilir. Langmuir izotermi için ayrılma faktörü R_L ' nin de 0.098-0.362 arasında olması işlemin Langmuir izotermine daha çok uygun olduğunu desteklemektedir.

6) PHK-3 adsorbanın 4 g L⁻¹ miktarı ve 10 mg L⁻¹ başlangıç konsantrasyonuna sahip metil moru boyar maddesi için Langmuir izoterminden bulunan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 5.56 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur.

7) Adsorpsiyon işlemine sıcaklığın etkisini belirlemek için dört farklı sıcaklık değeri (30, 40, 50 ve 60°C) adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 30°C' den 60°C' ye çıkarıldığında 120 dakikalık adsorpsiyon soncunda adsorpsiyon yüzdesi 74.3' ten 95.4' e çıkmıştır. Buna sıcaklığın iki katına çıkması, adsorpsiyon yüzdesinin %28' lik artışına karşı gelmektedir. Sıcaklık arttığında sistemin dengeye ulaşma süresi de beklenildiği gibi kısalmaktadır.

8) Adsorpsiyon işlemi için kinetik incelemeler PHK-3 adsorbanı için yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve parçacık içi difüzyon modeli ile belirlenmeye çalışılmıştır. Yalancı birinci mertebe doğrusal denkleminde elde edilen sonuçlar ile yalancı ikinci mertebe doğrusal denkleminde elde edilen sonuçların korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında dört farklı sıcaklık değeri içinde yalancı ikinci mertebe grafiğinden elde edilen R² değeri 0.999' dur. Ayrıca yalancı ikinci mertebe denkleminde elde edilen q_e değeri ile deneysel q_e değeri arasındaki % bağıl hata oldukça küçüktür. Sonuç olarak MV boyar maddesinin PHK-3 adsorbanı üzerine adsorplanması yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uymaktadır.

9) Dört farklı sıcaklık için çizilen parçacık içi difüzyon grafiklerinde adsorpsiyonun iki ayrı basamaktan oluştuğu görülmüştür. Birinci bölge daha dik doğrulardan oluşan dış kütle transferini göstermektedir. İkinci bölgede doğruların eğimleri çok düşüktür. Bu da adsorpsiyon işleminde aktif merkezlerin sayısının bitmeye yaklaştığını göstermektedir. Adsorpsiyon işleminde sıcaklık arttıkça, adsorpsiyon tabakasının kalınlığını gösteren C sabiti de artmaktadır.

10) Adsorpsiyon entalpisinin, $\Delta H^{\circ} +41.45 \text{ kJ mol}^{-1}$, Gibbs serbest enerjisinin $-1.16 \text{ kJ mol}^{-1}$ (30°C) olarak bulunması, adsorpsiyon işleminin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. $\Delta S^{\circ} +0.14 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Entropinin pozitif olması adsorpsiyonun rastgele gerçekleştiğini gösterir.

11) Arrhenius denkleminde yararlanılarak bulunan aktivasyon enerjisinin $62.24 \text{ kJ mol}^{-1}$ olması izoterm grafiklerinden elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak adsorpsiyon işleminin fiziksel adsorpsiyondan kimyasal adsorpsiyona kaydığı fikrini doğrulamaktadır.

12) Adsorpsiyon işlemini etkileyen önemli parametrelerden biri olan pH etkisini için dört farklı pH değerinde (4, 5-doğal pH, 7 ve 9) yapılan çalışma sonuçlarından artan pH değerleri ile adsorpsiyonun arttığı görülmüştür. Bazı pH değerlerinde adsorpsiyonun artması adsorbanın yüzey yükünün bazı pH değerlerinde negatif olacağını düşündürmektedir. Çünkü katyonik bir boya olan MV' nin adsorban ile arasındaki etkileşimi adsorbanın yüzeyi negatif yüklü olduğunda daha fazla olacaktır.

Sonuç olarak; 1,3-bütandiol dimetakrilat (1,3-BDDMA)' ın emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan açık gözenek yapılı poliHIPE polimerinin, yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit kili ile katkılanması ile hazırlanmış poliHIPE kompozit malzemenin bir katyonik boya için uygun bir adsorban olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon işlemi kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon yalancı ikinci mertebe kinetik modele uymaktadır ve parçacık içi difüzyon kontrollü olarak meydana gelmektedir. pH ve sıcaklık adsorpsiyon işlemlerinde dikkate alınması gereken önemli parametrelerdir.

Literatürde poliHIPE' lerin boyar maddelerin su ortamından uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılması ile ilgili çok az çalışma [92] vardır. Ancak gözenekli yapıları ile poliHIPE' lerin uygun yüzey modifikasyonları ile adsorpsiyon işlemlerinde daha etkin olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Crini, G., (2006). "Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review", *Bioresource Technology*, 97: 1061-1085.
- [2] Lim, L.B.L., Priyantha, N., Ing, C.H., Dahri, M.K., Tennakoon, D.T.B., Zehra, T., Suklueng, M., (2015). "Artocarpus Odoratissimus Skin as a Potential Low-cost Biosorbent for the Removal of Methylene Blue and Methyl Violet 2B", *Desalination and Water Treatment*, 53: 964-975.
- [3] Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M., (2014). "Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 209: 172-184.
- [4] Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P., (2012). "A review on Chemical Coagulation/Flocculation Technologies for Removal of Colour from Textile Wastewaters", *Journal of Environmental Management*, 93: 154-168.
- [5] Iqbal, M.J. ve Ashiq, M.N., (2007). "Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions on Activated Charcoal", *Journal of Hazardous Materials*, B139: 57-66.
- [6] Hameed, B.H., (2008). "Equilibrium and Kinetic Studies of Methyl Violet Sorption by Agricultural Waste", *Journal of Hazardous Materials*, 154: 204-212.
- [7] Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., Patabhi, S., (2003). "Utilization of Various Agricultural Wastes for Activated Carbon Preparation and Application for the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solutions", *Bioresource Technology*, 87: 129-132.
- [8] İyim, T.B., Acar, I., Özgümüş, S., (2008). "Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions with Sulfonated Phenol-Formaldehyde Resin", *Journal of Applied Polymer Science*, 109: 2774-2780.
- [9] Jaerger, S., dos Santos, A., Fernandes, A.N., Almeida, C.A.P., (2015). "Removal of p-Nitrophenol from Aqueous Solution Using Brazilian Peat: Kinetic and Thermodynamic Studies", *Water Air Soil Pollut*, 226-236.

- [10] Liu, R., Zhang, B., Mei, D., Zhang, H., Liu, J., (2011). "Adsorption of Methyl Violet from Aqueous Solution by Halloysite Nanotubes", *Desalination*, 268: 111-116.
- [11] Zhou, L., Huang, J., He, B., Zhang, F., Li, H., (2014). "Peach Gum for Efficient Removal of Methylene Blue and Methyl Violet Dyes from Aqueous Solution", *Carbohydrate Polymers*, 101: 574-581.
- [12] Mahramanlioğlu, M. ve Arkan, B., (2002). "Kömürden Elde Edilen Adsorbent ile Boyarmadde Uzaklaştırılması", *Türkiye 13. Kömür Kongresi*, 29-31 Mayıs 2002, Zonguldak, Türkiye, 205-214.
- [13] Webofscience,
https://apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=N25yob5LdK7VUFFkRar&preferencesSaved=, 21 Nisan 2017.
- [14] Patra, A.S., Ghorai, S., Ghosh, S., Mandal, B., (2016). "Selective Removal of Toxic Anionic Dyes Using a Novel Nanocomposite Derived from Cationically Modified Guar Gum and Silica Nanoparticles", *Journal of Hazardous Materials*, 301: 127-136.
- [15] Webofscience,
https://apps.webofknowledge.com/summary.do?product=WOS&parentProduct=WOS&search_mode=GeneralSearch&parentQid=26&qid=27&SID=N25yob5LdK7VUFFkRar&colName=WOS&update_back2search_link_param=yes&page=3, 21 Nisan 2017.
- [16] Sülkü, A.S., (2012). Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Abak, H., (2008). Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [18] Dalkıran, V., (2011). Kazein Yüzeyine Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [19] Karaca, D., (2013). Atıksudan Bazik Boyar Madde Astrazon Blue FGRL Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] Safa, Y. ve Bhatti, H.N., (2011). "Kinetic and Thermodynamic Modeling for the Removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 Dyes from Aqueous Solutions by Rice Husk", *Desalination*, 272: 313-322.
- [21] Alyüz, B. ve Veli, S., (2005). "Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment", *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma, 3.
- [22] Yağız, A., (2016). Kivi Kabuğu (Ordu) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.

- [23] Özcan, A. ve Özcan, S., (2004). "Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid Activated Bentonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 276: 39-46.
- [24] Eynur, S.Y., (2016). XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kırmızısının Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25] Korhan, H., Halipçi, H.N., Kertmen, M., Dığrak, M., (2012). "Saccharomyces Cerevisiae Biyokütlesi ile Remazol Navy Blue Boyar Maddesinin Biyosorpsiyonu", *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 15(3): 23-29.
- [26] Yamaç, D., (2016). Tekstil Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinden Elektrokimyasal Yöntemler İle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [27] Çanakçı, D., (2010). Azo Boyarmadde Polimerlerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Tekstil Boyacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [28] Işık, H.A., (2012). Çeşitli Yöntemlerle Tarımsal Atıklardan Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Kesikli Sistemde Boyar Madde Giderimine Uygulanması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [29] Akdoğan, M., (2013). Tütün Tarla Atığı ve Tütün Tarla Atığı Aktif Karbonlarının, Atık Sulardan Boyar Madde, Fenol ve Pestisit Gideriminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [30] Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A., (2011). "Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review", *Desalination*, 280: 1-13.
- [31] Sargın, İ., (2011). Kaolin Üzerine Sulu Ortamlardan Metil Violet 6B Boyasının Adsorpsiyon Şartlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- [32] Wikipedia The Free Encyclopedia, Methyl Violet, https://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_violet, 1 Ocak 2017.
- [33] Ghosh, D. ve Bhattacharyya, K.G., (2002). "Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite", *Applied Clay Science*, 20: 295-300.
- [34] Duran, C., Özdeş, D., Gündoğdu, A., Şentürk, H.B., (2011). "Kinetics and Isotherm Analysis of Basic Dyes Adsorption onto Almond Shell (*Prunus dulcis*) as a Low Cost Adsorbent", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56: 2136-2147.
- [35] Xu, S., Wang, J., Wu, R., Wang, J., Li, H., (2006). "Adsorption Behaviors of Acid and Basic Dyes on Crosslinked Amphoteric Starch", *Chemical Engineering Journal*, 117: 161-167.

- [36] Song, X., Wang, Y., Wang, K., Xu, R., (2012). "Low-Cost Carbon Nanospheres for Efficient Removal of Organic Dyes from Aqueous Solutions", *Industrial and Engineerig Chemistry Research*, 51: 13438-13444.
- [37] Chen, S., Zhang, J., Zhang, C., Yue, Q., Li, Y., Li, C., (2010). "Equilibrium and Kinetic Studies of Methyl Orange and Methyl Violet Adsorption on Activated Carbon Derived from *Phragmites Australis*", *Desalination*, 252: 149-156.
- [38] Ofomaja, A.E., Ukpebor, E.E., Uzoekwe, S.A., (2011). "Biosorption of Methyl Violet onto Palm Kernel Fiber: Diffusion Studies and Multistage Process Design to Minimize Biosorbent Mass and Contact Time", *Biomass and Bioenergy*, 35: 4112-4123.
- [39] Musyoka, S.M., Mittal, H., Mishra, S.B., Ngila, J.C., (2014). "Effect of Functionalization on the Adsorption Capacity of Cellulose for the Removal of Methyl Violet", *International Journal of Biological Macromolecules*, 65: 389-397.
- [40] Bonetto, L.R., Ferrarini, F., Marco, C., Crespo, J.S., Guegan, R., Giovanela, M., (2015). "Removal of Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using a Magnetic Composite as an Adsorbent", *Journal of Water Process Engineering*, 6: 11-20.
- [41] Kooh M.R.R., Lim L.B.L., Dahri M.K., Lim L.H., Bandara J.M.R., (2015). "Azolla Pinnata: An Efficient Low Cost Material for Removal of Methyl Violet 2B by Using Adsorption Method", *Waste Biomass Valor*, 6: 547-559.
- [42] Annadurai G., Juang R.S., Lee, D.J, (2002). "Use of Cellulose-Based Wastes for Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions", *Journal of Hazardous Materials*, B92: 263-274.
- [43] Ofomaja., A.E., (2008). "Kinetic Study and Sorption Mechanism of Methylene Blue and Methyl Violet onto *Mansonia* (*Mansonia altissima*) Wood Sawdust", *Chemical Engineering Journal*, 143: 85-95.
- [44] Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., (2006). "Removal of Orange-G and Methyl Violet Dyes by Adsorption onto Bagasse Fly Ash Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses", *Dyes and Pigments*, 69: 210-223.
- [45] Tian, G., Wang, W., Kang, Y., Wang, A., (2016). "Ammonium Sulfide-Assisted Hydrothermal Activation of Palygorskite for Enhanced Adsorption of Methyl Violet", *Journal of Environmental Sciences*, 41: 33-43.
- [46] Can, İ.I., (2016). Metil Viyole Boyar Maddesinin Adsorpsiyon ile Atıksulardan Uzaklaştırılması, Lisans Tezi, YTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, İstanbul.
- [47] Soydan, B.A., Aroğuz, A.Z., Saraç, S.A., Yıldırım, H., Kilislioğlu, A., Bereket, G., (2013). Fizikokimya Çözümlü ve Yanıtlı Problemleri, Der Yayınları, İstanbul.
- [48] Demir, E. ve Yalçın, H., (2014). "Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler", *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2): 70-79.

- [49] Zahoor, M., (2011). Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon-Filtrasyon ve Adsorpsiyon-Membran Hibrid Sistemleri ile Sulardan Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [50] Elmas, A., (2014). Çinkonun Perlit ve Kitosan Modifiye Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51] Yılmaz, N., (2007). Doğal Kil Minareli Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [52] Ho, Y.S. ve McKay, G., (1998). "Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat", Chemical Engineering Journal, 70(2): 115-124.
- [53] Ho, Y.S. ve McKay, G., (2000). "The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Peat", Water Res., 34 (3): 735-742.
- [54] Edebali, S. ve Pehlivan, E., (2014). "Evaluation of Cr(III) by Ion-Exchange Resins from Aqueous Solution: Equilibrium, Thermodynamics and Kinetics", Desalination and Water Treatment, 52: 7143-7153.
- [55] Yıldırım, Ö., (2016). Sulu Ortamdan 4-Nitrofenolün XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Adsorpsiyon ve Desorpsiyonunun Deneysel Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [56] Gazigil, L., (2014). Düşük Maliyetli Sanayi Atıklarından Ayçekirdeği Kabuğu ile Boyar Madde Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [57] Foo, K.Y. ve Hameed, B.H., (2010). "Insights into The Modeling of Adsorption Isotherm Systems", Chemical Engineering Journal, 156: 2-10.
- [58] Güneş, S., (2016). Portakal (Citrus sinensis L.) Küşpesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [59] Aşkın, A., (1994). Mezogözenekli Katılarda Boyar Madde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [60] Berkem, A.R., Baykut, S., Berkem, L.M., (1994). Fizikokimya, 2, 1.baskı, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [61] Kumar, V.K. ve Porkodi, K., (2007). "Batch Adsorber Design for Different Solution Volume/Adsorbent Mass Ratios Using the Experimental Equilibrium Data with Fixed Solution Volume/Adsorbent Mass Ratio of Malachite Green onto Orange Peel", Dyes and Pigments, 74: 590-594.
- [62] Köse, T.E., Demiral, H., Öztürk, N., (2011). "Adsorption of Boron from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from Olive Bagasse", Desalination and Water Treatment, 29: 110-118.

- [63] Sepulveda, L.A. ve Santana, C.C., (2013). "Effect of Solution Temperature, pH and Ionic Strength on Dye Adsorption onto Magellanic Peat", *Environmental Technology*, 34(8): 967-977.
- [64] Greluk, M. ve Hubicki Z., (2010). "Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies of Reactive Black 5 Removal by Acid Acrylic Resins", *Chemical Engineering Journal*, 162: 919-926.
- [65] Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J., Zhang, J., (2007). "Adsorption of p-Nitrophenol from Aqueous Solutions onto Activated Carbon Fiber", *Journal of Hazardous Materials*, 143: 49-56.
- [66] Yaneva, Z.L. ve Georgieva, N.V., (2012). "Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials-Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies: A Review", *International Review of Chemical Engineering*, 4(2): 127-146.
- [67] Aladağ, E., Fil, B.A., Boncukçuoğlu R., Sözüdoğru, O., Yılmaz, A.E., (2014). "Adsorption of Methyl Violet Dye, A Textile Industry Effluent onto Montmorillonite-Batch Study", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35: 1737-1744.
- [68] Lissant, K.J., (1974). *Emulsions and Emulsion Technology*, Marcel Dekker, New York.
- [69] Binks, B.P., (1998). *Modern Aspects of Emulsion Science*, RSC, Cambridge.
- [70] Rosen, M.J., (2004) *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Third Edition, John Wiley&Sons, Inc., Publication, New Jersey.
- [71] DuMotay, C.T., Rossi, A.J., Bourgaugnon, A., Cosamajor, P., (1881). U. S. Pat., 241-505.
- [72] Pickering, S.U., (2002). *Journal of The Chemical Society*, 91, 1902.
- [73] Denizli, A., Say, R., Arica, Y., (2000). "Removal of Heavy Metal Ions from Aquatic Solutions by Membran Chromatography", *Separ. Purif. Technol.*, 21: 181-190.
- [74] Kimmins, S.D. ve Cameron, N.R., (2011). "Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances", *Advanced Functional Materials*, 21: 221-225.
- [75] Sušec, M., Liska, R., Russmüller, G., Kotek, J., Krajnc, P., (2015). "Microcellular Open Porous Monoliths for Cell Growth by Thiol-ene Polymerization of Low-Toxicity Monomers in High Internal Phase Emulsions", *Macromol Biosci.*, 15(2): 253-261.
- [76] Cameron, N.R. ve Sherrington, D.C., (1996). "High Internal Phase Emulsions (HIPEs)-Structure, Properties and Use in Polymer Preparation", *Advances in Polymer Science*, 126: 163-214.

- [77] Pierre, S.J., Thies, J.C., Dureault, A., Cameron, N.R., van Hest, J.C.M., Carrette, N., Michon, T., Weberskirch, R., (2006). "Covalent Enzyme Immobilization onto Photo-Polymerized Highly Porous Monoliths (polyHIPEs)", *Advanced Materials*, 18: 1822-1826.
- [78] Barby, D., Haq, Z., (1982). Eur. Patent 0060138.
- [79] Solans, C., Azemar, N., Para, J.L., (1988). "High-Internal-Phase-Volume Emulsions in Water/Nonionic Surfactant/Hydrocarbon Systems", *Progg. Coll. Polym. Sci.*, 76: 224-227.
- [80] Kiezling, J. ve Kronberg, B., (1990). "On the Formation and Stability of Concentrated Water-in-Oil Emulsions, Aphrons", *Colloids and Surfaces*, 50: 131-140.
- [81] Trinetta, V., Cutter, C.N., Floros, J.D., (2011). "Effects of Ingredient Composition on Optical and Mechanical Properties of Pullulan Film for Food Packaging Applications", *LWT-Food and Technology*, 44(10): 2296-2301.
- [82] Desforges, A., Arpontet, M., Deleuze, H., Mondain-Monval, O., (2002). "Synthesis and Functionalisation of PolyHIPE Beads", *Reactive and Functional Polymers*, 53: 183-192.
- [83] Hainey, P., Huxham, I.M., Rowatt, B., Sherrington, D.C., Tetley, L., (1991). "Synthesis and Ultrastructural Studies of Styrene-Divinylbenzene Polyhipe Polymers", *Macromolecules*, 24(1): 117-121.
- [84] Krajnc, P., Stefanec, D., Pulko, I., (2005). "Acrylic Acid "Reversed" PolyHIPEs", *Rapid Comm.*, 26: 1289-1293.
- [85] Mert, E.H., Kaya, M.A., Yıldırım, H., (2012). "Preparation and Characterization of Polyester-Glycidylmethacrylate PolyHIPE Monolithstouse in Heavy Metal Removal", *Designed. Monomers and Polymers*, 15: 113-126.
- [86] Kovačič, S. ve Krajnc, P., (2009). "Macroporous Monolithic Poly(4-vinylbenzyl chloride) Columns for Organic Synthesis Facilitation by in Situpolymerization of High Internal Phase Emulsions", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47(23): 6726-6734.
- [87] Sevšek, U. ve Krajnc, P., (2012). "Methacrylicacid Microcellular Highly Porous Monoliths: Preparation and Functionalization", *Reactive and Functional Polymers*, 72: 221-226.
- [88] Normatov, J. ve Silverstein, M.S., (2007). "Porous Interpenetrating Network Hybrids Synthesized within High Internal Phase Emulsion", *Polymer*, 48: 6648-6655.
- [89] Kovačič, S., Jerabek, K., Krajnc, P., Slugovc, C., (2012). "Ring Opening Metathesis Polymerisation of Emulsion Templated Dicyclopentadiene Giving Open Porous Materials with Excellent Mechanical Properties", *Polymer Chemistry*, 3: 325-328.

- [90] Çira, F., Berber, E., Şen, S., Mert, H., (2015). "Preparation of PolyHIPE/Clay Composites by Using a Reactive Intercalant", *Journal of Applied Polymer Science*, 132.
- [91] Yin, D., Guan, Y., Li, B., Zhang, B., (2016). "Antagonistic Effect of Particles and Surfactant on Pore Structure of Macroporous Materials Based on High Internal Phase Emulsion", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506: 550-556.
- [92] San, N., Mert, E.H., Kaya, D., Çira, F., (2016). "Adsorption Characteristics, Isotherm and Kinetics of A Novel polyHIPE/Pullulan Composite for Removing Congo Red Dye", *Fresenius Environmental Bulletin*, 25(9): 3635-3645.
- [93] Kumar R. ve Ahmad R., (2011). "Biosorption of Hazardous Crystal Violet from Aqueous Solution onto Treated Ginger Waste (TGW) ", *Desalination*, 265: 112-118.
- [94] Bano, B. ve Zahir, E., (2016) "Comparative Study of Raw and Chemically Treated Mangrove Leaf for Remediation of 304 Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution: Thermo-Kinetics Aspect", *Water Sci Technol.*, 73(6): 1301-1312.
- [95] Balarak, D., Mostafapour, F.K., Azarpira, H., (2016). "Biosorption of Reactiveblue 19 Dye Using Lemna Minor: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies", *Biosci. Biotech. Res. Comm.*, 9(3): 558-566.
- [96] Dahri, M.K., Kooh, M.R.R., Lim, L.B.L., (2013). "Removal of Methyl Violet 2B from Aqueous Solution Using Casuarina Equisetifolia Needle", *ISRN Environ. Chem*, doi: 10.1155/2013/619819.
- [97] Saeed, K., Ishaq, M., Sultan, S., Ahmad, I., (2016). "Removal of Methyl Violet 2-B from Aqueous Solutions Using Untreated and Magnetite-Impregnated Almond Shell as Adsorbents" , *Desalination and Water Treatment*, 57: 13484-13493.
- [98] Wu, F., Tseng, R., Juang, R., (1999). "Pore Structure and Adsorption Performance of the Activated Carbons Prepared from Plum Kernels", *J. Hazard. Mater.*, 69: 287-302.
- [99] Ellass, K., Laachach, A., Alaoui, A., Azzi, M., (2011). " Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution Using a Steven Site-Rich Clay from Morocco", *Applied Clay Science*, 54: 90-96.
- [100] Wang, Y., Xie Y., Zhang, Y., Tang, S., Guo, C., Wu, J., Lau, R., (2016). "Anionic and Cationic Dyes Adsorption on Porous Poly-Melamine-Formaldehyde Polymer", *Chemical Engineering and Design*, 114: 258-267.
- [101] Kooh, M. R.R., Dahri, M. K., Lim, L. B. L., Lim, L.H., Malik, O. A., (2016). "Batch Adsorption Studies of the Removal of Methyl Violet 2B by Soya Bean Waste: Isotherm, Kinetics and Artificial Neural Network Modelling", *Environ. Earth Sci.*, 75: 783.

- [102] Cho, E., Tahir, M.N., Kim H., Yu, J.H., Jung S., (2015). "Removal of Methyl Violet Dye by Adsorption onto N-Benzyl Triazole Derivatized Dextran" , RSC Advances, 5: 34327-34334.
- [103] Kooh, M.R.R., Dahri, M.K., Lim, L.B.L., (2017). "Removal of Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using Nepenthes Rafflesiana Pitcher and Leaves", Appl.Water Sci., DOI 10.1007/s13201-017-0537-1.
- [104] Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W., (2003). "Removal of PCBs from Waste Water Using Fly Ash", Chemosphere, 53(6): 655-665.
- [105] Lin, C.H., Gung, C.H., Wu, J.Y., Suen , S.Y., (2015). "Cationic Dye Adsorption Using Porous Composite Membrane Prepared from Plastic and Plant Wastes", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 51: 119-126.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Semih SAYGI
Doğum Tarihi ve Yeri :22.09.1992 / TEKİRDAĞ
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :smh.saygi@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Tekirdağ Anadolu Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015-2016	İstanbul Medeniyet Üniversitesi	Proje Asistanı
2014	EATON Polimer Kauçuk Sanayi A.Ş.	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1. Yüce, E., Mert, E.H., Şen, S., Saygı, S., San, N., (2017). “Adsorptive Properties of Methacrylate Based PolyHIPE Composites”, 3rd International Conference on New Trends in Chemistry, 28-30 April 2017, Helsinki, Finland.
2. Saygı, S., Kaya, D., Keçeci, K., (2016). “Effect of Pore Geometry on Resistive-Pulse Sensing”, 12th International Nanoscience and Nanotechnology Conference, 03-05 June 2016, Kocaeli, Turkey.

