

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METİLEN MAVİSİNİN SULU ÇÖZELTİDEN KLORİT İÇEREN
KİLLERLE UZAKLAŞTIRILMASI**

Sevda HÜNÜR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

2019

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Sevda HÜNÜR tarafından yapılan "**METİLEN MAVİSİNİN SULU ÇÖZELTİDEN KLORİT İÇEREN KİLLERLE UZAKLAŞTIRILMASI**" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Ünvan Ad Soyad

Başkan : Prof.Dr. Orhan ACAR

Üye : Prof.Dr.Ömer YAVUZ (Danışman)

Üye : Prof.Dr. Fırat AYDIN



Tez Savunma Sınav Tarihi:

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../.../2019

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

TEŞEKKÜR

Akademik yolda attığım ilk adımdan bu aşamaya kadar geçen süreçte bana yol gösteren, gerekli bilgiye ulaşma ve kat ettiğim yolda bu donanımı doğru şekilde kullanarak, bilgisini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ömer YAVUZ'a, Dr. Nilgün ONURSAL'a, Dr. Serhat UZAN'a teşekkürlerimi sunuyorum

Sevda HÜNÜR

Haziran 2019 - DİYARBAKIR



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VI
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VII
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
KISALTMA VE SİMGELER.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boya ve Boyar Maddeler	1
1.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	2
1.1.2. Boyar Maddelerin Çevreye Etkileri	5
1.1.3. Boyar Maddelerin Toksik Etkileri	5
1.1.4. Boyar Madde Arıtım Yöntemleri	6
1.1.4.1. Kimyasal Yöntemler	6
1.1.4.2. Biyolojik Yöntemler	8
1.1.4.3. İleri Oksidasyon Yöntemi	8
1.1.4.4. Fiziksel Yöntemler	8
1.2. Adsorpsiyon	9
1.2.1. Adsorpsiyon Türleri	10
1.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)	10
1.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)	11
1.2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	11
1.2.3. Adsorpsiyon İzotermi	13
1.2.3.1. Langmuir İzotermi	13
1.2.3.2. Freundlich İzotermi	14

1.2.3.3.	Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	15
1.2.3.4.	Temkin İzotermi	15
1.2.4.	Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	16
1.2.4.1.	Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo-First Order)	16
1.2.4.2.	Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo-Second Order)	17
1.2.4.3.	Partikül İçi Difüzyon Modeli (Weber ve Morris)	17
1.2.4.4.	Elovich Modeli	18
1.2.5.	Adsorpsiyon Termodinamiği	18
1.3.	Killer	19
1.3.1.	Killerin Oluşumu	21
1.3.2.	Killerin Tanınması	21
1.3.2.1.	X Işınları Difraksiyonu	23
1.3.2.2.	Diferansiyel Termik Analiz (DTA)	23
1.3.2.3.	Infrared	23
1.3.2.4.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	23
1.3.2.5.	Elektron Mikroskopları	24
1.3.3.	Killerin Yapısı	24
1.3.4.	Killerin Sınıflandırılması	27
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	33
3.	MATERYAL VE METOT	37
3.1.	Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler	37
3.1.1.	UV/Vis/NIR (UNICAM)	37
3.1.2.	pH Metre	37
3.1.3.	Çalkalamalı Su Banyosu	37
3.1.4.	Santrifüj	37

3.1.5.	Terazi	37
3.1.6.	Saf Su Cihazı	37
3.2.	Kullanılan Adsorban	37
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	39
4.1.	Bulgular	39
4.2.	Adsorpsiyon Deneyleri	45
4.3.	Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	45
4.4.	Termodinamik Sabitlerinin Belirlenmesi	56
4.5.	Adsorpsiyon Kinetiği	57
4.6.	Aktivasyon Enerjisinin Bulunması	68
4.7.	Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi	69
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	71
6.	KAYNAKLAR	73
	ÖZGEÇMİŞ	79

ÖZET

METİLEN MAVİSİNİN SULU ÇÖZELTİDEN KLORİT İÇEREN KİLLERLE UZAKLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevda HÜNÜR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2019

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisinin (MM) adsorpsiyon yöntemiyle doğal klorit kili (KDK) ile uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Adsorpsiyona etki eden faktörlerden olan adsorplayıcı miktarı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık faktörlerinin adsorpsiyon sürecini nasıl etkilediği araştırılmıştır. MM'nin KDK üzerindeki kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır.

Elde edilen izoterm verileri Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uyarlanmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen Regrasyon katsayılarına göre 0.9976, 0.9975, 0.9983 izotermelerin Langmuir Adsorpsiyon izotermine uyduğu ve Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitelerinin 298, 308, 318 K' de sırasıyla 137.0, 138.9, 138.9 mgMM/g kil olarak bulunmuştur.

Yapılan kinetik çalışmalar sonucu elde edilen veriler Pseudo-First Order, Pseudo-Second Order, Elovich, Weber-Morris hız denklemlerine uyarlanmıştır. Elde edilen Regrasyon katsayılarına göre 0.9999, 0.9998, 0.9987 sonuçların Pseudo-Second Order modeline uyduğu görülmüştür. Ayrıca 298, 308, 318 K'deki termodinamik verilerin Gibbs Serbest Enerjisinin (ΔG) 298 K'de -22,95 kJ/mol, 308 K' de -24,67 kJ/mol, 318 K'de ise -26,40 kJ/mol değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerin negatif olması olayın kendiliğinden gerçekleştiğini, Ortalama Entalpi (ΔH) değerinin 28,3 kJ/mol olması ise adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Metilen mavisi, Renk giderimi, Langmuir, İzoterm, Kinetik, Pseudo-Second Order, Kil, KDK

ABSTRACT

REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION BY CLORIT CONTAINING CLAYS FROM AQUEOUS SOLUTION

MSc THESIS

Sevda HÜNÜR

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2019

In this study, it was attempted to remove methylene blue (MM) from aqueous solutions by natural chlorite clay (CEC) by adsorption. Adsorbent amount, pH, contact time, starting solution concentration and temperature factors affecting adsorption process were investigated. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of MM were done.

The obtained isotherm data were adapted to the Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models. According to the Regression coefficients obtained at different temperatures, 0.9976, 0.9975, 0.9983, 0.9983 isotherms fit Langmuir Adsorption isotherm and Langmuir monolayer adsorption capacities were found as 137.0, 138.9, 138.9 mgMM / g clay at 298, 308 and 318K, respectively.

The data obtained from the kinetic studies were adapted to the Pseudo-First Order, Pseudo-Second Order, Elovich, Weber-Morris velocity equations. According to the obtained Regression coefficients, 0.9999, 0.9998, 0.9987 results were observed to fit the Pseudo-Second Order model. Furthermore, the Gibbs Free Energies (molG) of the thermodynamic data were obtained as -22.95 kJ / mol at 298 K, -24.67 kJ / mol at 308 K, and -26 at 318 K, respectively. These values are negative, the event occurs spontaneously. Since the mean Enthalpy (ΔH) values is 28.3 kJ / mol, it is shown that the adsorption process is endothermic.

Keywords: Adsorption, Methylene blue, Color removal, Langmuir, Isotherm, Kinetic, Pseudo-Second Order, Clay, KDK

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1.	Boyar maddelerin sınıflandırılması	3
Çizelge 1.2.	Metilen Mavisinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
Çizelge 1.3.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri	10
Çizelge 2.1.	Literatür araştırması	35
Çizelge 4.1.	XRF ile yapılan kilin kimyasal analizi	41
Çizelge 4.2.	İşlenmemiş kilin kimyasal bileşen verileri	43
Çizelge 4.3.	MM'nin klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon verileri	45
Çizelge 4.4.	MM'nin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R izoterm sıcaklıkları	56
Çizelge 4.5.	M.M. adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler	57
Çizelge 4.6.	MM'nin klorit içeren kil üzerindeki kinetik verileri	57
Çizelge 4.7.	MM'nin klorit içeren kil üzerindeki kinetik verilerinden elde edilen parar	68

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Metilen mavisinin iki boyutlu yapısı	3
Şekil 1.2.	Silikat minerallerinin ayrışma ürünlerinden kil minerallerinin oluşumu	22
Şekil 1.3.	Silikat minerallerinin aralanması ile kil minerallerinin oluşumu	22
Şekil 1.4.	Alminyum oktahedrali	25
Şekil 1.5.	Bağlanmış alüminyum oktahedralleri	25
Şekil 1.6.	Silisyum tetrahedrali	26
Şekil 1.7.	Bağlanmış silisyum tetrahedralleri	26
Şekil 1.8.	Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral yapı	27
Şekil 1.9.	Silikatların ve Kil minerallerinin sınıflandırılması	27
Şekil 1.10.	1:1 tipi kil minerallerinin yapısal gösterimi	28
Şekil 1.11.	2:1 tipi kil minerallerinin yapısal gösterimi	29
Şekil 4.1.	İşlenmemiş kilin IR spekturum	39
Şekil 4.2.	İşlenmemiş kilin TGA ve DTA eğrileri	40
Şekil 4.3.	İşlenmemiş kilin XRD difraktogramı Ch: klorit, İl: İllit, Q: Kuartz ve Cal: Kalsit	41
Şekil 4.4.	İşlenmemiş kilin SEM görüntüsü	42
Şekil 4.5.	İşlenmemiş kilin EDS sonuçları	42
Şekil 4.6.	MM'nin çalışma grafiği	45
Şekil 4.7.	298K 'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi	46
Şekil 4.8.	298K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi	46
Şekil 4.9.	298K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi	47

Şekil 4.10.	298K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi	47
Şekil 4.11.	298K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi	48
Şekil 4.12.	308K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi	48
Şekil 4.13.	308K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi	49
Şekil 4.14.	308K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi	49
Şekil 4.15.	308K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi	50
Şekil 4.16.	308K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi	50
Şekil 4.17.	318 K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi	51
Şekil 4.18.	318K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi	52
Şekil 4.19.	318K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi	52
Şekil 4.20.	318 K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi	52
Şekil 4.21.	318 K 'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi	53
Şekil 4.22.	Farklı sıcaklıklarda MM'nin klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi	53
Şekil 4.23.	Farklı sıcaklıklarda MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi	54
Şekil 4.24.	Farklı sıcaklıklarda MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi	54
Şekil 4.25.	Farklı sıcaklıklarda MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi	55
Şekil 4.26.	Farklı sıcaklıklarda MM'nin klorit içeren kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi	55

Şekil 4.27.	MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi	56
Şekil 4.28.	MM'nin klorit içeren kil üzerindeki çalışma grafiği	58
Şekil 4.29.	MM'nin 298 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi	58
Şekil 4.30.	MM'nin 298 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi	59
Şekil 4.31.	MM'nin 298 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi	59
Şekil 4.32.	MM'nin 298 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi	60
Şekil 4.33.	MM'nin 298 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi	60
Şekil 4.34.	MM'nin 308 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi	61
Şekil 4.35.	MM'nin 308 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi	61
Şekil 4.36.	MM'nin 308 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi	62
Şekil 4.37.	MM'nin 308 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi	62
Şekil 4.38.	MM'nin 308 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi	63
Şekil 4.39.	MM'nin 318 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi	63
Şekil 4.40.	MM'nin 318 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi	64
Şekil 4.41.	MM'nin 318 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi	64
Şekil 4.42.	MM'nin 318 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi	65
Şekil 4.43.	MM'nin 318 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi	65
Şekil 4.44.	Farklı sıcaklıklarda MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi	66
Şekil 4.45.	Farklı sıcaklıklarda MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi	66
Şekil 4.46.	Farklı sıcaklıklarda MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi	67
Şekil 4.47.	Farklı sıcaklıklarda MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin Weber Morris çizimi	67
Şekil 4.48.	Farklı sıcaklıklarda MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi	68
Şekil 4.49.	MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi	69
Şekil 4.50.	MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin pH grafiği	70

KISALTMA VE SİMGELER

$\text{\AA}$	: Angström
B	: Langmuir adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (L/mg)
MM	: Metilen mavisi
C_e	: Çözünenin çözeltideki denge derişimi (mg/L)
C_i	: Çözünenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)
K_d	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_F	: Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı
K_{WB}	: Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk ^{1/2})
k_1	: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
k_2	: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)
m	: Adsorban kütlesi (g)
n	: Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı
q_e	: Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	: Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_{\max}$	: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	: İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)
R_L	: Boyutsuz ayırma faktörü
R^2	: Regresyon katsayısı
t	: Zaman (dakika)
T	: Sıcaklık (°C, K)
V	: Çözelti hacmi (L)
ΔG	: Gibbs serbest enerji değışimi (kJ/mol)

ΔH	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	: Entropi değişimi (J/molK)
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
BET	: Brunauer, Emmett, Teller
DPT	: Devlet Planlama Teřkilatı
G	: Gram
J	: Joule
K	: Kelvin
L	: Litre
ln	: Doğal logaritma
log	: Logaritma
M	: Molar
m	: Metre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
μm	: Mikrometre
TS	: Türk Standartları
WHO	: Dünya Sağlık rgt

1. GİRİŞ

Canlıların hayatları boyunca üzerinde yaşadığı, birbiriyle olan etkileşimlerini devam ettirdikleri ortama çevre denir. Doğal kaynakların aşırı ve yanlış kullanılmasıyla doğal dengenin bozulması sonucunda bazı sorunların ortaya çıkmasıyla Çevre Kirliliği meydana gelmektedir. Özellikle Sanayi Devrimiyle beraber gelişen teknoloji insan hayatını kolaylaştırmasının yanı sıra çevreye verdiği zararında boyutu da gün geçtikçe artmaktadır.

İnsanlar yaşamlarını devam ettirebilmek için ihtiyaç duydukları suyu, su döngüsünden alır ve kullandıktan sonra bu döngüye geri verirler. Böylece evde, endüstride, tarımda ve diğer kullanımların sonucunda kirlenen sulara atık sular denmektedir. Bu tür atık suların belirli fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri vardır. Bu atık suların en önemli fiziksel özellikleri suda bulunan katı parçacıkların konsantrasyonu, suyun sıcaklığı, pH değeri, rengi, bulanıklığı ve kokusu gibi parametrelerdir (Uslu ve ark., 1987).

Atık sular; içinde kolloidal ve çözünmüş halde organik, inorganik maddeler içeren kirlenmiş sulardır. Bu sulara proteinler, karbonhidratlar, yağlar, petrol atıkları gibi organik bileşiklerin yanı sıra deterjanlar, fenoller ve zirai ilaçlar gibi maddeler de bulunmaktadır.

Çevre kirliliğine neden olan maddelerden bir tanesi de boyar maddelerdir. Sanayi de, özellikle tekstil sanayiinde kullanılan boya- boyarmaddeler canlı ve çevre sağlığını tehlikeye atmaktadır. Bu nedenle tekstil ve diğer boyar maddelerin çevreye salınması sonucu doğal yaşam zarar görmektedir. Bu zararın giderilmesi için doğal kil minerallerinden yararlanarak metilen mavisi (MM)'nin adsorpsiyonu yöntemi kullanılarak sudan uzaklaştırılması ve çevreye verdiği zararlar en az düzeye indirilmeye çalışılmıştır.

1.1. Boya ve Boyar Maddeler

Günlük konuşma dilinde boya (pigment) ile boyar madde (dye) çoğu kez birbirinin yerine kullanılmasına rağmen aslında aynı şeyi ifade etmemektedirler.

Boya; uygulandıkları yüzeyde hiçbir kimyasal değişiklik yapmayan, bağlayıcı bir madde karıştırılmasına rağmen çözünmeyen çoğunlukla anorganik yapıdaki

1. GİRİŞ

karışımlardır. Boyanan yüzeyin zamanla kurumasıyla oldukça kalın yeni bir yağ tabakası ile kaplanır. Bu yağ tabakası kazımakla veya başka bir çözücü ile yüzeyden parçalar halinde ayrılabilir.

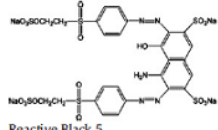
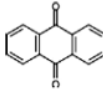
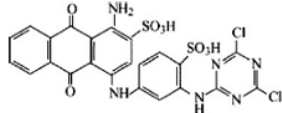
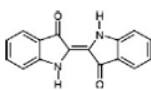
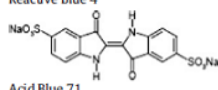
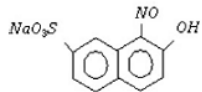
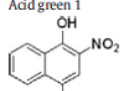
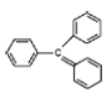
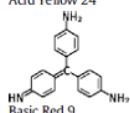
Boyar madde ise; cisimleri renklendirmek için belli ortamlarda çözünerek renk veren doğal ya da yapay renkli maddelerdir. Boyar maddeler ile yapılan renklendirme boyalar ile yapılan pek benzememektedir, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar şeklinde uygulanmaktadır. Boyar maddelerin tümü organik bileşikler olup malzemelerin yüzeyine birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından dayanıklı bir şekilde değiştirmektedirler. Genellikle malzemenin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal tepkimelerle birleşirler. Boyanan malzeme yıkama, silme ve kazıma gibi fiziksel işlemlerle yüzeyden ayrılamaz eski renksiz hale dönüştürülemezler.

Boyar maddeler genellikle yapıya rengi veren kromofor grup ve boyayı ipe (pamuk, yün, selüloz vs.) bağlayan fonksiyonel grup içeren iki temel Langmuir grup içeren küçük moleküllerdir. Boyar maddenin ipliğin yüzeyine adsorbe edilmesi ipliğin özelliklerine ve boyanın kimyasal yapısına göre farklılık göstermektedir.

1.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

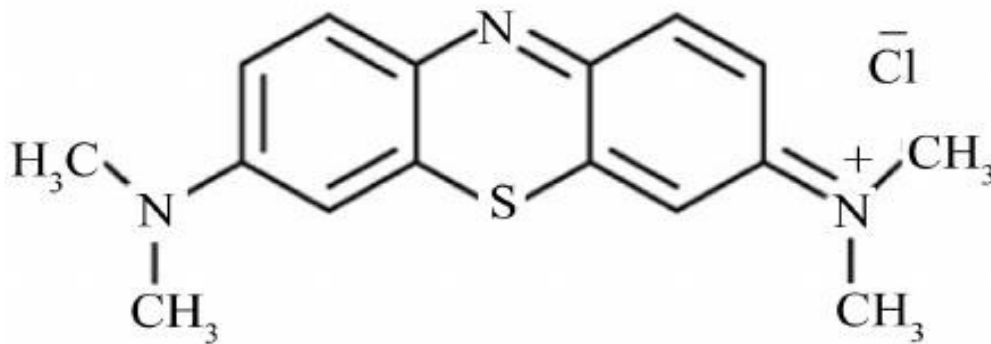
Boyar maddeler kimyasal yapıları, çözünürlükleri, boyama özellikleri ve kullanım alanlarına göre çeşitli şekilde sınıflandırılabilirler.

Çizelge 1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Sınıf	Kromosfer	Örnek
Azo Boyalar	$—N=N—$	 Reactive Black 5
Antrakinon Boyalar		 Reactive Blue 4
İndigoid Boyalar		 Acid Blue 71
Nitrozo Boyalar	$—N=O$	 Acid green 1
Nitro Boyalar	$—N^+O^-$	 Acid Yellow 24
Triarilmetan Boyalar		 Basic Red 9

Metilen Mavisi

Metilen mavisi (bazık mavi) sentetik bazlı bazık (katyonik) bir boyar maddedir. IUPAC adlandırması (7-(dimetilamino) fenotiyazin-3-iliden)-dimethylazanium klorür) olup molekül formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ 'dir. Şekil 1.1'de metilen mavisinin iki boyutlu yapısı verilirken, Çizelge 1.2'de ise metilen mavisinin fiziksel ve kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.1. Metilen mavisinin iki boyutlu yapısı

1. GİRİŞ

Çizelge 1.2. Metilen Mavisinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Metilen Mavisi	
Molekül formülü	C ₁₆ H ₈ CIN ₃ S
CAS numarası	61-73-4
Molekül kütlesi	319,851 g/mol
Suda çözünürlüğü	35,5 g/L
Erime noktası	100-110 °C
Renk	Koyu yeşil- mavi kristaller
Koku	Hafif kokulu
Çözünürlük	Etanol, kloroform, pridin
Buhar basıncı	25°C de 1.30X10 ⁻⁷ mm Hg (est)
UV/VIS daki max dalga boyu	625 nm

Metilen mavisinin tekstil endüstrisi başta olmak üzere sanayide çok fazla tercih edilmesinin sebebi adsorplanabilme kapasitesinin yüksek olmasıdır (Tan, 2008). Metilen mavisi tıp, kimya, biyoloji gibi fen alanlarında kullanılabildiği gibi özellikle tekstil, kağıt, deri ve plastik sanayiinde de fazlaca kullanılan bir boyarmaddedir (Ravikumar, 2005).

Metilen mavisi sentetik bazik bir boya olmasının yanı sıra tıp alanında negatif yüklü hücreleri boyamak için de kullanılmaktadır. MM teşhis amacıyla bakterilerin boyanmasında kullanılır. Nükleik asit gibi negatif yüklü hücreler ile reaksiyona girerek hücrenin görünür hale gelmesini sağlamaktadır. İlaç olarak damar yolu ile verildiğinde methemoglobini hemoglobine dönüştürebilir. Esas olarak methemoglobinemi (siyanoz) tedavi etmek amacıyla kullanılır. Damar içine verilen MM guanilat siklazı inhibe eder ve siyanür zehirlenmesini tedavi etmek amacıyla eski zamanlarda kullanılmaktaydı.

MM düşük dozlarda (0,5 – 4 mg/kg) nörometabolik güçlendirici özelliğe sahip bir diaminofenotipik ilaçtır.

Farelerde yapılan incelemelerde; beyin içinde oksijen alımını, beyin kan akışını, FMRI tepkilerini ve sinirde bulunan sitokrom oksidazın indirgenmesini arttıran

metabolik ve güçlendirici olduğunu göstermiştir. Sitokrom oksidazın aktivitesini ve ATP miktarını artırır.

MM bir monoamin oksidaz (MAO) inhibitörüdür. Selektif serotamin geri alım inhibitörü (SSRI) ve MAO inhibitörleri ile etkileşerek ciddi serotonin toksisitesine neden olabilir (<https://healtjade.com/methyleneblue>).

1.1.2. Boyar Maddelerin Çevreye Etkileri

Tekstil atık suları miktar olarak oldukça fazla olmasının yanı sıra kimyasal bakımdan da oldukça değişken olup kompleks yapıdadırlar. Tekstil atık suları genellikle büyük miktarda boyar madde içerdiğinden BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), ve AKM (Askıda Katı Madde) oranları yüksektir (Crini, 2006). Bu yüksek oran suyun normalde içermesi gereken çözünmüş oksijen miktarını azaltmaktadır. Bu durum suyun arıtılmasını da güçleştirmektedir (Maurya ve ark., 2006).

Atık sular; olağan su döngüsüne verilmeden önce içerdiği kirleticilerden arındırılması gerekmektedir. Bu kirleticilerden biri de boyar maddelerdir. Suyu karışan boyar maddenin miktarı çok az olsa dahi doğal yeraltı ve yerüstü su kaynaklarında suyun kirlenmesine neden olmaktadır.

Özellikle Cr, Co gibi toksik metal kompleksleri içeren boyar maddeler doğal sulara karıştığında su kaynaklarını kirletmekte ve bu sulara yaşayan canlılar içinde büyük risk teşkil etmektedir (Juang et al., 1997). Bu tür boyarmaddelerin canlı vücuduna karışmasıyla bulantı, baş dönmesi, istifa, fiziksel acı ve zehirlenmelere neden olabilmektedir.

Suda çözünebilen, parlak renkli reaktif ve asit boyar maddeler konvansiyonel arıtma sistemlerinde arıtılamadıkları için çevre için oldukça zararlı kabul edilmektedirler. Bu tür boyar maddeler belediyelerin kullandıkları arıtma sistemlerinde aerobik olarak arıtılamadığı için belediyeler bu konuda yetersiz kalmaktadırlar (Correia ve diğ.,1994).

1.1.3. Boyar Maddelerin Toksik Etkileri

Bazik boyalar çoğunlukla yüksek renk yoğunluğuna sahip olduklarından çok küçük konsantrasyonlarda bile görünürler. Kompleks boyalar genellikle kanserojen olan

1. GİRİŞ

krom bazlıdır. Boyalar düşük ışık yoğunluğundan dolayı sucul yaşamdaki fotosentetik aktiviteyi etkileyebilirler. Ayrıca, boyalar mikrobiyolojik olarak çeşitli balık türlerinde kanserojen, mutajen veya teratojenik etkiye sahiptirler. Buna ek olarak insanlarda böbrek fonksiyonu bozukluğu, üreme sistemi, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sisteminde ciddi hasarlara neden olabilirler.

Azo boyalar atık su içindeki toksik aminlerin varlığı nedeniyle zehirlidir. Benzer şekilde antrakinin bazlı boyalar bozulmaya karşı en dirençli olanlardır ve atık sularda uzun süre renklerini korurlar. Reaktif boyalar suda çözünürler ve yaklaşık % 5-10'un bile suya karışması çevrede ciddi sıkıntılara sebep olur. Ek olarak, kimyasal olarak kararlı ve biyolojik parçalanabilirliğe sahip olan reaktif boyaların işlenmemiş geleneksel arıtma tesislerinden geçmesi muhtemeldir. Bundan dolayı boyaların eliminasyonu çok önemlidir. Mutajenez, kromozomal değişikliklere kanserojen ve solunum sisteminde toksisiteye neden olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle akarsulardaki atıksulardan boyaları uzaklaştırmak için belirli özel yöntemler ve teknolojiler uygulanmaktadır.

1.1.4. Boyar Madde Arıtım Yöntemleri

Sanayi ve endüstriyel süreçler, kanalizasyon, enerji santralleri, tarımsal faaliyetler gibi işlemler sonucu organik, inorganik, ve radyoaktif maddeler ile çeşitli mikroorganizmalar içeren, kullanıma elverişli olmayan, düşük kalitedeki sulara atık su denmektedir (Doğan ve ark., 2000). Boyar madde içeren suları arıtmak için aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır.

1.1.4.1. Kimyasal Yöntemler

Uzun yıllardan beri üzerinde çok araştırmalar yapılan, tartışılan ve en çok ilgi gören yöntem kimyasal yöntemdir. Bunun temel sebebi ise kullanılan kimyasal maddenin uygun dozda kullanılabilmesi ve gerektiğinde değişiklik yapmaya elverişli olup suyun kalitesini arttırmaya imkan sağlamasıdır (Socha, 1991). Tekstil atık sularının arıtılmasında en fazla kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon, kimyasal çöktürme ve flokleştirme ve Cucurbituril ile arıtım yöntemleridir.

Bu yöntemde flokleştirme ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelir. Atıksuya eklenen kimyasal maddeler sayesinde meydana gelen flokleştirmeyle maddeler çökerler. Bu amaçla ($Al_2(SO_4)_3$), $FeCl_3$, $FeSO_4$, gibi maddeler kullanılır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı çamur oluşturmasıdır.

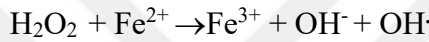
Oksidasyon

Uygulanmasının kolay olmasından dolayı en çok kullanılan renk giderme yöntemidir. Oksidasyon sonucu boyarmadde moleküllerindeki aromatik halkalar kırılarak renk giderimi gerçekleşir (Kocaer ve Alkan, 2002). Bu amaçla çeşitli yükseltgenler kullanılabilir.

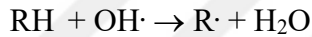
Fenton Ayırıcı (H₂O₂ -Fe(II) Tuzları)

Fenton ayırıcı ile gerçekleştirilen arıtım iki basamakta gerçekleşir. Bunlar ön oksidasyon ve koagülasyondur. Aktifleştirilmiş hidrojen peroksit kullanılarak gerçekleştirilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

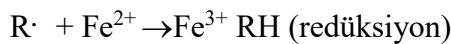
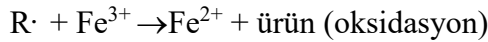
Asidik ortamda H₂O₂ -Fe(II) tuzlarının



Reaksiyonu sonucu oluşan OH[·] radikalleri ortamdaki RH ile reaksiyona girerek yeni organik radikallerin oluşumuna neden olmaktadır.



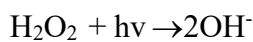
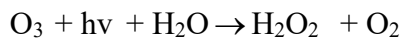
Buradan itibaren üç ayrı reaksiyon oluşma ihtimali vardır.

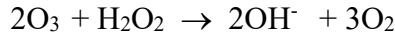


reaksiyonunu vermesiyle fenton ayırıcı ve hidroksil radikalleri elde edilmekte ve yüksek KOİ giderimi için kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemin en büyük dezavantajı çok fazla çamur oluşmasıdır.

Fotokimyasal Yöntem

Bu metot da boyar madde molekülleri hidrojen peroksit eşliğinde UV ışınları ile CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülür. Bu yöntemin en önemli özelliği atık çamur ve kötü kokuların oluşmamasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).





Elektrokimyasal Yöntem

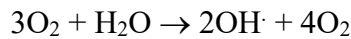
Bu yöntem renk giderimi açısından oldukça etkilidir ve çok önemli avantajları vardır. Bu metot da çamur ve kötü koku oluşmazken kimyasal madde tüketimi çok azdır, oldukça ekonomiktir. En büyük olumsuz yanı ise tehlikeli kimyasal bileşiklerin oluşma olasılığıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

1.1.4.2. Biyolojik Yöntemler

Fiziksel ve kimyasal yöntemlerin tekstil atık sularının arıtılmasında oldukça pahalı olmasının yanı sıra tüm boyalar içinde kullanılamamaktadır. Bu nedenle biyolojik arıtım organik maddelerin arıtımında oldukça önemli bir arıtım şeklidir. Son yıllarda yapılan deneyde atık sularda ki boya giderimini sağlayan birçok mikroorganizma olduğunu göstermiştir. Bu da biyolojik arıtımın fiziksel ve kimyasal arıtmaya göre daha avantajlı olduğunu kanıtlamıştır.

1.1.4.3. İleri Oksidasyon Yöntemi

İleri oksidasyon yöntemi organik maddelerin oksidatif olarak parçalanmasıyla hidroksil radikallerinin ($OH^\cdot$) elde edilmesi prensibine dayanan, içerisinde bulunan aromatik halkanın kırılmasıyla boyar maddenin atık sudan ayrılması temeline dayanan kimyasal bir süreçtir.



1.1.4.4. Fiziksel Yöntemler

Fiziksel arıtma atık suların fiziksel özelliklerine (maddenin boyutu, özgül ağırlığı) göre uygulanan bir süreçtir. Bunlar genellikle ızgaralar, çökeltme havuzları gibi yöntemlerdir.

Membran Filtrasyonu

Bu yöntemin en büyük avantajı sürekli olması, atık suyun ayrılması, sıcaklığa, çevreye ve bakterilere karşı dirençli olmasıdır. Dezavantajları ise membranın tıkanması, arıtım sonucunda oluşan atığın ayrıştırılamaması, ekonomik olarak yüksek tutarda olması ve sürekli yenilenme ihtiyacı duymasıdır. Bu metot kullanılarak atık sudan renk giderimi tek adımda gerçekleştirilmektedir.

İyon Değişimi

Boyar maddelere karşı oldukça seçici olduğundan atık su giderimin de çok sık kullanılan bir metod değildir.

1.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, adsorplayan maddenin yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki molekül veya iyonların birbirine bağlanmasıyla meydana gelen fiziksel veya kimyasal olaydır.

Adsorplayan ya da adsorban; sıvı yada gaz fazındaki molekülleri yüzeyde tutan madde, adsorplanan ya da adsorbat ise katının yüzeyinde tutanan madde olarak tanımlanmaktadır (Brunader, 1942). Moleküllerin katının yüzeyinde tutulma olayı adsorpsiyon iken absorpsiyon ise moleküllerin katı içine nüfuz ederek homojen olarak çözünmesi olayıdır (Güzel, 1991). Bir maddenin üzerine gönderilen belirli bir dalga boyunda ki ışığı soğurması da absorpsiyondur.

Adsorpsiyon işlemi son yıllarda kararlı olan kirleticilerin arıtılmasında çok verimli sonuçlar verdiği için oldukça rağbet görmektedir.

Günümüzde ucuz, kolay temin edilebilen ve adsorplama kapasitesi yüksek olan mısır koçanı, mandalina ve portakal kabukları, fıstık kabuğu, talaş, pirinç kabukları, mantar, maya ve algler gibi biyolojik kökenli adsorplayıcılar daha çok kullanılmaktadır (Nigam, 2000).

Adsorplanan ile adsorplayıcı molekülleri arasındaki çekim kuvvetine bağlı olarak 2 tür adsorpsiyon gerçekleşir. Bunlar; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyondur.

1. GİRİŞ

1.2.1. Adsorpsiyon Türleri

Çizelge 1.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri
(Güzel, 1991; Durmaz, 2008)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisi	Adsorbatın kritik sıcaklığı altında gerçekleşir	Adsorban ile adsorbat arasında kimyasal ilgi gerektirir.
Sıcaklık	Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalır ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.	Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon da artar ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.
Etkin olan kuvvetler	Daha çok Van der waals bağları etkilidir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkilidir.
Adsorpsiyon ısısı	Adsorbatın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir(5-10 kcal/mol).	Kimyasal tepkime ısısı mertebesindedir(10-100 kcal/mol).
Olayın hızı ve aktiflenme hızı	Oldukça hızlıdır. Aktiflenme enerjisi sıfıra yakındır.	Tepkimenin hızını aktiflenme enerjisi belirler.
Yüzeyin dolması	Tek tabakalı veya çok tabakalı gerçekleşir.	Tek tabakalı gerçekleşir.
Adsorpsiyon entalpisi	5-40 kJ/mol	40-800 kJ/mol
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir. Adsorplanmış faz sıcaklığın arttırılması ve basıncın düşürülmesiyle rahatlıkla desorplanabilir.	Genellikle tersinmezdir. Adsorplanmış fazın desorpsiyonu çok zordur ve ürünler kimyasal tepkimenin ürünleri de olabilir

1.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Fizisorpsiyon, adsorblayıcı-adsorblanan molekülleri arasında çekim kuvvetlerinin zayıf olduğu adsorpsiyon çeşididir. Bu şekilde gerçekleşen adsorpsiyon olayında adsorban ile adsorbat arasında hiç bir şekilde elektron paylaşımı meydana gelmez. Bu nedenle adsorbe olan bir adsorbat sıcaklık arttırılarak veya basınç azaltılarak rahatlıkla desorbe olabilir yani işlem tersinirdir. Katı yüzeyinde yüksek konsantrasyondaki moleküller adsorban üzerinde gevşek bir tabaka oluşturup hareketli bir şekilde kalırlar bu durumda katı yüzeyden diğer faza geçebilirler (Dinçer, 2007). Fiziksel adsorpsiyon da zayıf Van der Waals etkileşimleri haricinde dipol-dipol ve Hidrojen bağları gibi diğer zayıf bağlarda bulunabilir.

Fiziksel adsorpsiyon da aktivasyon enerjisi düşük olduğundan (5-40 kJ/mol) sıcaklığın düşük olduğu ortamlarda gerçekleşir. Yani fiziksel adsorpsiyonsa sıcaklık ile

adsorpsiyon ters orantılıdır. Moleküller veya iyonlar adsorplayıcının belirli gözeneklerine girmez, yüzeyin her tarafında serbestçe bağlanır ya da yüzeyi tamamen kaplar. Bu sebeple adsorban desorpsiyon olayından sonra tekrar kullanılabilir.

Fiziksel adsorpsiyonun sanayi ve endüstride kullanılmasının nedeni düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, yinelenebilir olması ve ekonomik bir süreç olmasıdır (Baylan, 2013).

1.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ile adsorplayıcı arasındaki bağlar kuvvetlidir. Burada moleküller yüzeye Valans kuvvetleri tutunurken, bu kuvvetler fiziksel adsorpsiyon da ki Van der Waals kuvvetlerinden daha büyük olan iyonik ve kovalent bağlarla bağlanırlar. Kimyasal adsorpsiyonda adsoplananın molekülleri yüzey molekülleri ile gerçek bir reaksiyon meydana getirirler. Bu esnada adsorbatın elektronik yapısı önemli derecede değişir ve adsorplayıcının yüzeyinde tek tabaka oluşur. Bu tek tabaka tüm yüzeyi kapladığında adsorplayıcının adsorpsiyon kapasitesi dolmuş olur.

Kimyasal adsorpsiyon olayı fiziksel adsorpsiyon kadar sık gerçekleşmez. Bu süreç tersinir değildir ve hem adsorplayıcının hem de adsoplananın molekül yapısı değişir. Bu sebeple kullanılan hem adsorplayıcının hem de adsoplananın geri kazanımı yoktur (Sarıkaya, 2003).

Kimyasal adsorpsiyon sıcaklı arttıkça artan bir süreçtir yani endotermiktir. Bu süreç sonunda açığa çıkan ısı miktarı da fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan enerjiden çok daha büyüktür.

Bazı adsorpsiyon süreçlerinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon beraber meydana gelmektedir. Düşük sıcaklıklarda fizisorpsiyon gerçekleşirken, yüksek sıcaklıklarda ise kemisorpsiyon olayı görülmektedir.

1.2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon sürecini; ortamın pH'sı, sıcaklığı, adsoplanan madde, adsorplayıcı madde, olayın gerçekleştiği ortamdaki konsantrasyon, yüzey yapısı ve genişliği gibi etmenlerden etkilenmektedir.

pH: Ortamın pH'sı adsorpsiyon olayını etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Genel olarak adsorplayıcıların (killer) yüzeyi negatiftir. Bu yüzden pozitif yüklü

1. GİRİŞ

adsorblanan (dye, boyar maddeler) katyonları adsorplar. Burada pozitif yük ile negatif yük arasında elektrostatik çekim kuvvetleri etkili olur.

Düşük pH'larda yani hidronyum iyonlarının fazla olduğu durumlarda hidronyum iyonu ile boyar maddenin katyonu arasında bir yarışma meydana gelir.

Yüksek pH'larda ise boyar maddenin katyonu ile OH⁻ iyonları arasında bir reaksiyon meydana gelir. Bu yüzden yüksek pH'larda adsorpsiyon azalır.

Adsorpsiyon çalışırken yüzeyin (-) veya (+) olması çok önem taşır. Yüzeyin yükünü tespit etmek için adsorbanın ZPC değerini bulmak gerekir. ZPC'nin altındaki değerlerde yük pozitif, üstündeki değerlerde ise yüzeyin yükü negatif olur.

Sıcaklık: Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden birisi de sıcaklıktır. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi adsorpsiyon entalpisine bağlıdır. Eğer adsorpsiyon ekzotermik (yani ΔH_{ads} negatif) ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyon pozitif (yani ΔH_{ads} pozitif) ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artar. Bu da Clasius-Clapeyron denklemi ile verilebilir.

$$\ln \frac{X_2}{X_1} = \frac{\Delta H}{R \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 * T_1} \right)}$$

Burada;

X_2 ; yüksek sıcaklık adsorpsiyonu

X_1 ; düşük sıcaklık adsorpsiyonu

Yüzey Alanı: Adsorpsiyon süreci bir yüzey etkileşim süreci olduğu için adsorpsiyon büyüklüğü yüzey alanına bağlıdır. Adsorbanın fizikokimyasal yapısı, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı spesifik yüzey alanı ile orantılı olduğundan adsorpsiyonu da etkilemektedir. Bu nedenle adsorplayıcının yüzey alanının büyük, partikül boyutunun küçük ve gözenekli bir yapıda olması daha çok tercih edilmektedir.

Adsorplanan Madde ve Çözünenin Özellikleri: Maddelerin çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters bir ilişki vardır. Yani adsorplanan madde suda ne kadar az çözünürse adsorpsiyon o kadar azalır. Çözünmüş madde sisteme ne kadar kuvvetli bir

şekilde bağlanmışsa yani hidrofob özellikleri ne kadar zayıf olursa yüzeye tutunması da o kadar az olur. Aynı ortamda hidrofil grup içeren bir madde, hidrofobik grup içeren bir maddeye göre daha az adsorbe edilir. İnorganik bileşikler yapılarında ki hidrofilik gruplardan dolayı az adsorplanırken, hidrofob maddeler daha çok adsorplanır.

1.2.3.Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklık ve denge anında adsorplanan madde miktarı q_e (mg/g), ile adsorplanmayan madde derişimi C_e (mg/L) arasındaki ilişkiyi gösteren çizgeye adsorpsiyon izotermi denir (Dursun, 2006). İzoterm; sabit sıcaklık altında denge durumunu gösteren grafiktir (Güzel, 1991).

Adsorpsiyon izotermine bakılarak adsorpsiyon sürecinin adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki ilişki, adsorbentin adsorplama kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi, yüzey alanı, adsorpsiyon ısısı, adsorpsiyonun ne türde gerçekleştiği gibi bir takım bilgiler edinilebilir.

Deneyisel verileri değerlendirmek için birçok adsorpsiyon denklemi elde edilmiştir. Ancak genellikle Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmaktadır.

1.2.3.1.Langmuir İzotermi

1916 yılında Amerikalı Irving Langmuir tarafından türetilmiştir. Bu adsorpsiyon izotermi; tek tabakalı fiziksel ve çözeltiden adsorpsiyon için kullanılır. Buna göre adsorplayıcı maddenin yüzeyinde belli sayıda aktif alan vardır ve bu alanlara sadece bir molekül veya iyon adsorplanabilir.

Doğrusal Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

şeklinde verilir.

Burada;

C_e ; Adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/L)

q_e ; Denge anındaki adsorplanan maddenin miktarı (mg/g)

q_m ; Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

1. GİRİŞ

K_L ; Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili Langmuir sabiti (L/mg)

değerlerini ifade etmektedir.

C_e 'ye karşı C_e/q_e nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden q_m , kayma değerinden de K_L değerleri hesaplanır (McKay et al., 1984).

Adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren R_L (dağılma) sabiti ise;

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_o}$$

Bu denkleme göre;

C_o ; boyar maddenin başlangıç derişimi (mg/L) dir.

1.2.3.2.Freundlich İzotermi

1906 yılında Alman fizikokimyacı Finlay Freundlich tarafından öne sürülmüştür. Bu izoterm modeline göre adsorpsiyon olayı tersinirdir ve tek tabakalı ile sınırlı değildir. Adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsroplanma miktarı da artar. Bu yüzden maksimum adsorpsiyon hakkında tahmin yürütülemez.

Doğrusal Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemi;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

şeklinde verilir.

Burada;

C_e ; Denge derişimi (mg/L)

q_e ; Denge anında adsorplanan miktar (mg/g)

K_F ; Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg/g)

n ; Adsorpsiyon şiddeti

değerlerini ifade etmektedir.

$\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden n , kayma değerinden de K_F değerleri hesaplanır.

1.2.3.3.Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Adsorpsiyon olayının fizisorpsiyon mu yoksa kemisorpsiyon mu olduğu yönünde bilgi verir. En yaygı kullanılan izoterm modellerinden biridir.

Doğrusal D-R adsorpsiyon izoterm denklemi;

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2$$

Burada;

q_e ; Adsorplayıcının birim kütleinde tutunan adsorplanan madde derişimi (mol/g)

q_m ; En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)

β ; Adsorpsiyon serbest enerjisine ilişkin sabit (mol²/J²)

ϵ ; Polonyi potansiyeli

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

R; Evrensel gaz sabiti (J/mol K)

T; Mutlak sıcaklık (K)

ϵ^2 ‘ ye karşı $\ln q_e$ grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden β , kayma değerinden de q_m değerleri hesaplanır.

Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi E (J/mol); formülünden hesaplanırken E değeri adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. E değeri 8 kJ/mol ile 16 kJ/mol arasında ise adsorsiyon kimyasal, E değeri <8 kJ/mol ise, adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur denir (Donat,2005).

1.2.3.4.Temkin İzotermi

Temkin izotermi; yüzeydeki moleküllerin adsorpsiyon ısısının adsroplayıcı ile adsorplanan arasında ki etkileşimlerden kaynaklandığını belirtir. Adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün üstel olmayıp doğrusal olduğu öne sürülmüştür.(Temkin ve Pyzhev, 1940).

Doğrusal Temkin adsorpsiyon izoterm denklemi;

1. GİRİŞ

$$q_e = B \ln(K_T C_e)$$

Bu eşitliğin çizgisel şekli ise;

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$$

dır.

Burada;

b; adsorpsiyon ısıyla ilgili sabit (J/mol)

K_T ; denge bağlanma sabiti (L/g)

T; Mutlak sıcaklık (K)

R; Evrensel gaz sabiti (J/mol K)

q_e 'ye karşı $\ln C_e$ 'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden B, kayma değerinden de A_T değerleri hesaplanır.

1.2.4. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon olayı zamana bağlı olarak gelişen bir süreçtir. Adsorpsiyon kinetiğinde, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında denge temas süresi vardır. Denge temas süresi adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu ana kadar geçen süredir ve bu süre adsorpsiyon hızı ile orantılıdır.

Adsorpsiyon olayının hangi mekanizma ile gerçekleştiğini belirleyen farklı kinetik modelleri mevcuttur. Bunlardan bazıları Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model, Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model, Partikül İçi Difüzyon Modeli ve Elovich Modeli dir.

1.2.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo-First Order)

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli 1898 yılında Lagergren tarafından öne sürülmüştür.

Bu doğrusal denklem;

$$\ln(q_m - q_t) = \ln q_m - \frac{k_1}{2,303} t$$

şeklindedir.

Burada ;

q_e ; denge anında adsorplayıcının gram başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

q_t ; herhangi bir anda adsorplayıcının gram başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

k_1 ; adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)

t ; temas süresi

t 'ye karşı $\ln(q_m - q_t)$ nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden k_1 , kayma değerinden ise q_e değeri hesaplanır.

1.2.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo-Second Order)

Birçok adsorpsiyon olayında Lagergren birinci dereceden hız denklemi denge temas süresinin tüm zaman aralıklarına uymayıp genellikle ilk 20-30 dakikasına uyarken Pseudo ikinci derece hız denklemi denge temas süresinin her anına uygulanabilir.

Pseudo ikinci derece hız denkleminde adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcının üzerinde bulunan aktif gözenek sayısı ile orantılıdır (Çalışkan, 2018; Ho ve McKay, 1998a, 1999).

Bu denklem;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

şeklindedir.

Burada;

q_e ; denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t ; herhangi bir anda adsorplayıcının gram başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

k_2 ; adsorpsiyon hız sabiti (g/mgdk)

t ; temas süresi

t 'ye karşı t/q_t 'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden q_e , kayma değerinden ise k_2 değeri hesaplanır.

1.2.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli (Weber ve Morris)

Difüzyon mekanizmalarının yalancı birinci veya ikinci dereceden denklemlerle tam olarak açıklanmadığı durumlarda parçacık içi difüzyon modeli ile açıklanmaya çalışılır.

Bu adsorpsiyon sürecinde difüzyonun yürütücü kuvveti çok önemlidir. Yürütücü kuvvet; genellikle kullanılan boyar maddenin derişimi ile değişmektedir. Derişim arttıkça yürütücü kuvvet de artar ve böylelikle difüzyon oranı da artmış olur.

Weber ve Morris difüzyon modeli şu şekilde açıklanabilir (Çalışkan, 2018; Ho ve McKay, 1998).

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C$$

şeklindedir.

Burada;

C; sınır tabakasının kalınlığı

k_i ; Parçacık içi difüzyon oranı (mg/gdk^{1/2})

q_t ; herhangi bir zamanda adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

$t^{1/2}$; yarı zaman (dk^{1/2})

$t^{1/2}$ 'ye karşı q_t 'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden k_i , kayma değerinden ise C değeri hesaplanır.

1.2.4.4. Elovich Modeli

Chien ve Clayton adlı bilim insanları tarafından kimyasal adsorpsiyonu tanımlamak için 1980 de öne sürülmüştür (Chien ve Clayton, 1980).

Doğrusal Elovich Denklemi;

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$$

şeklindedir.

Burada ;

α ; başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/gdk)

β ; desorsiyon hız sabiti (g/mg)

qı'ye karşı $\ln t$ 'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden β , kayma değerinden ise α değeri hesaplanarak bulunur.

1.2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamiğin çalışma alanı daha çok denge halindeki sistemlerdir. Termodinamik; fiziksel veya kimyasal bir reaksiyon sonucunda sistemin enerjisini, enerji değişimini, entropisini ve serbest enerjisindeki değişimleri inceler. Herhangi bir değişimin meydana gelip gelmediği hakkında bilgi verir. Ancak reaksiyonun mekanizması, hızı ve süresiyle ilgili herhangi bir şey ifade etmez.

Entalpi (ΔH^0)

Entalpi; Sabit basınç altında bir maddenin bütün enerji çeşitlerinin toplamına eşittir. Ancak bu enerji direk ölçülemez ancak bir tepkimede ürünlerin enerjisinden girenlerin enerjisinin çıkarılmasıyla hesaplanabilir.

Bir reaksiyonda ürünlerin toplam entalpilerinin girenlerin toplam entalpilerinin çıkarılmasıyla elde edilen sonuca entalpi değişimi (ΔH^0) denir. Elde edilen bu sonucun pozitif olması gerçekleşen reaksiyonun endotermik, negatif olması ise ekzotermik olduğunu gösterir.

Entropi (ΔS^0)

Entropi bir sistemin düzensizliğinin ölçüsünü belirtmektedir. Evrendeki tüm maddeler ve tüm sistemler hiçbir etkiye maruz kalmadığında düzensizliğini yani entropisini arttırma eğilimindedir. Adsorpsiyon olaylarında ise adsorplanan maddenin zamanla adsorplayıcı madde üzerinde birikip hareketli halden düzenli hale geçmesi nedeniyle entropi azalmaktadır.

Serbest Enerji Değişimi (ΔG^0)

Bir reaksiyonun istemli yada istemsiz olduğunu yani olayın kendiliğinden mi yada dışarıdan bir müdahaleyle mi gerçekleştiğini gösteren termodinamiğin en önemli parametresidir. Dışarıdan herhangi bir müdahale olmadan yani kendiliğinden gerçekleşen tepkimelerde sistem daha kararlı hale geçmek için enerjisini düşürürken, entropisini arttırmak ister.

1. GİRİŞ

ΔG° 'nin negatif olması tepkimenin kendiliğinden meydana geldiğini, pozitif olması ise tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmediğini gösterir.

Serbest enerji değişimi;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG ; Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH ; Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS ; Entropi değişimi (kJ/molK)

T; Mutlak sıcaklık (K)

Adsorpsiyon deneylerinde Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle K_d (adsorpsiyon denge sabiti) bulunmalıdır.

$$K_d = \frac{(C_i - C_e)}{m} V \quad (1.1)$$

K_d ; Denge sabiti (L/g)

q_e ; Tutunan madde miktarı (mg/g)

C_e ; Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

C_i ; Çözeltinin başlangıç miktarı (mg/L)

V; Hacim (L)

m; Kütle (g)

$\ln K_d$ değerine karşılık C_e grafiğe geçirilir. Buradan $\ln K_d^0$ bulunur. Daha sonra $\ln K_d^0$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilir ve bu grafiğin eğiminden ΔH° , kayma değerinden ise ΔS° değerleri hesaplanır.

$$\ln K_d^0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

T; Mutlak sıcaklık (K)

R; gaz sabiti (8,314 J/molK)

Hesaplanan ΔH° ve ΔS° değerleri kullanılarak ΔG° değeri hesaplanır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ΔG° ; Standart serbest enerji değişimi (j/mol)

ΔH° ; Standart entalpi değişimi (j/mol)

ΔS° ; Standart entropi değişimi (j/molK)

1.3. Killer

İnsanlığın başlangıcından bu yana kullanıldığı varsayılan, bilinen en eski hammaddelerden biride kildir. Killer bazı maddelerle karıştırılarak farklı alanlarda kullanılmak üzere çeşitli kaplar, süs eşyaları, yapı malzemeleri gibi araçların yapımında kullanılmıştır. Tarihte ki ilk yazıtlar olan yaklaşık 7500 yıllık Tartaria tabletlerinde kil levhaları üzerine yazıldığı tespit edilmiştir.

Günümüzde ise özellikle sanayi ve endüstriyel alanda hammadde olarak oldukça yaygın kullanılmaktadır.

Killer; magma sonucu oluşan kayaların güçlü hava akımlarına maruz kalan kayaların aşınmasıyla ya da rüzgar ve su ile bir yerden bir yere taşınarak büyük kil yatakları halinde birikmiştir. Bu nedenle doğada bol miktarda bulunmalarına rağmen, saf halde olmaları oldukça zordur.

Özellikle jeoloji alanına göre tanecik boyutları 2 μm ' den küçük olan parçacıklara kil denmektedir.

Sanayi alanında ise ıslatıldığında işlenebilen, plastiklik özellik gösteren, kurutulduğunda ise sertleşebilen maddelerdir.

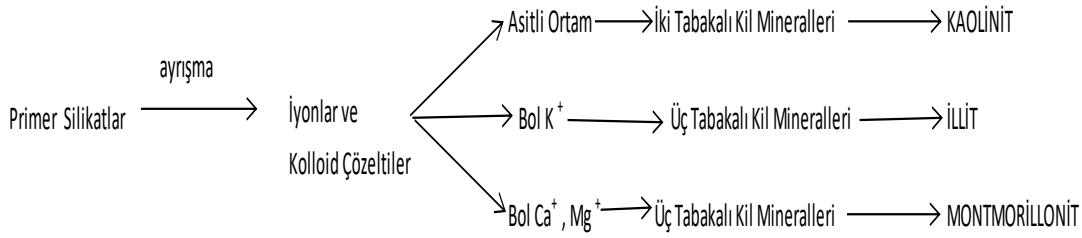
Kimya da ise saf olarak alüminyum hidrosilikat ihtiva eden parçacıklardır. Bazı yapılarında Al yerine Fe ya da Mg mineralleri bulunabilir. Killer yapılarında bazen tek çeşit mineral ihtiva ederken, çoğu zaman birden fazla mineral karışımını içerebilirler. Yapılarında mineralin yanı sıra kuars (SiO_2), kalsit (CaCO_3), feldspat (KAlSiO_3) ve pirit (FeS_2) gibi mineraller de içerebilirler. Bunları yanı sıra bazı kil mineralleri ise yapılarında organik maddeler ve suda çözünen tuzları bulundurabilirler.

1.3.1. Killerin Oluşumu

Kil mineralleri; magmanın soğuması sonucu veya yer yüzeyine gelmesi sonucu kayalarda ki silikatların, feldspatların, piroksenlerin ayrışması veya hidratlanması, iklim koşulları sonucu oluşmuşlardır. Killerin oluşum prensibi temel olarak aynı minerallerin

1. GİRİŞ

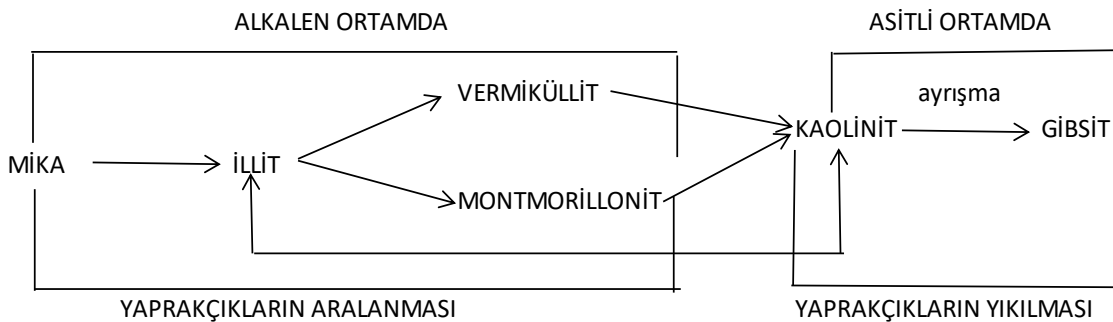
farklı iklim ve ortam koşulları altında oluştuğu gibi farklı minerallerin aynı iklim ve ortam koşullarında aynı kil mineralleri oluşabilir. Bu da kil minerallerinin oluşumu sırasında oluştukları mineralin özelliklerine bağlı olmasının yanı sıra iklim, ortam koşulları, pH ve ortamdaki katyonlara da bağlı olduğunu da gösterir.



Şekil 1.2. Silikat minerallerinin ayrışma ürünlerinden kil minerallerinin oluşumu (Irmak A, 1972)

Reaksiyonun gerçekleştiği ortamın asitli olması ayrışma ürünlerinin yıkanıp ortamdaki ayrılmasına ve silis asidinin ortamda bulunan K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , ve Mg^{2+} iyonları ile birleşerek iki tabakalı kil minerallerinin oluşumuna neden olur. Asitli olmayan ortamda, bol miktarda K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının bulunması üç tabakalı kil minerallerinin oluşumuna neden olurken K^+ iyonlarının fazla olması illit minerallerinin, Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının fazla olması ise montmorillonit minerallerinin oluşumuna neden olur.

Mikaların fiziksel değişimler sonucu kil boyutlarına kadar parçalanıp hidratlanmasıyla K^+ iyonlarını kaybeden mikalar illit minerallerine dönüşür. İllit mineralleri K^+ iyonlarını kaybetmeye devam ederse potasyumun yerine Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarını geçer ve böylece illit, vermiküllite ya da montmorillonite dönüşür.



Şekil 1.3. Silikat minerallerinin aralanması ile kil minerallerinin oluşumu (Irmak A, 1972)

1.3.2. Killerin Tanınması

İlk kez 1930 yılında Pauling tarafından kil minerallerinin yapısını aydınlatmak için X Işınları difraksiyonu, Diferansiyel termik analiz (DTA), Elektron mikrografları, Petrografik mikroskop, Boyama yöntemi gibi yöntemler geliştirilmiştir.

1.3.2.1. X Işınları Difraksiyonu

En çok kullanılan yöntemdir. Oldukça hassas olmasına rağmen çabuk sonuç verir. Kilin yapısında ki yabancı maddeleri, mineralleri, kalsit, pirit, feldspat gibi maddeleri de belirler.

Bu yöntemde XRD’de ganyonometre çevrilerek 90° getirilerek maksimum –d bulunur. Bundan yararlanarak kristal yapılar bulunabilir.

XRD cihazında Bragg denklemi kullanılır.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

d; düzlemler arası mesafe

θ ; gelen X ışını ile düzlem arasında ki açı

n; dalga boyu sayısı

λ ; dalga boyu

1.3.2.2. Diferansiyel Termik Analiz (DTA)

Bu yöntemin çalışma prensibi maddenin yapısında ki sıcaklık değişimlerinin gözlemlenmesine dayanır. Bu yöntemde malzemeler düzenli bir şekilde artan sıcaklıkla 1000°C ye kadar ısıtılır. Bu esnada meydana gelen buharlaşma, değişimler, bozulmalar, erime, dehidratasyon, oksidasyon gibi reaksiyonlar ya da termal reaksiyonlar kaydedilir. Genellikle killerin yapısı hakkında bilgi verir.

1.3.2.3. Infrared

Genellikle 400-4000 cm⁻¹ aralığında ölçüm alınır. 3620-915 cm⁻¹ deki pik dioktahedral smektit yapısındaki Al, AlOH esneme ve eğilme bantlarına tekabül eder.

3430-1635 cm⁻¹ kil yüzeyinde ki adsorbe olan H₂O molekülünün OH frekansıdır.

470-520 cm⁻¹ (Si-O-Fe), (SiO) ve (Si-O-Al) deki esneme bantlarına denk gelir.

1. GİRİŞ

800-1430 cm^{-1} arasında pik görülmesi ham numunede kuars ve karbonat olduğunu gösterir.

1.3.2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu yöntemde sıcaklık artışına karşılık numune kütlesindeki değişim miktarı ölçülür. Bu değişimlerin nedeni numunenin içindeki su gibi uçucu bileşenlerin ısıtıldıklarında uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine yol açmayan faz değişimleri bu metodla incelenemez.

1.3.2.5. Elektron Mikroskopları

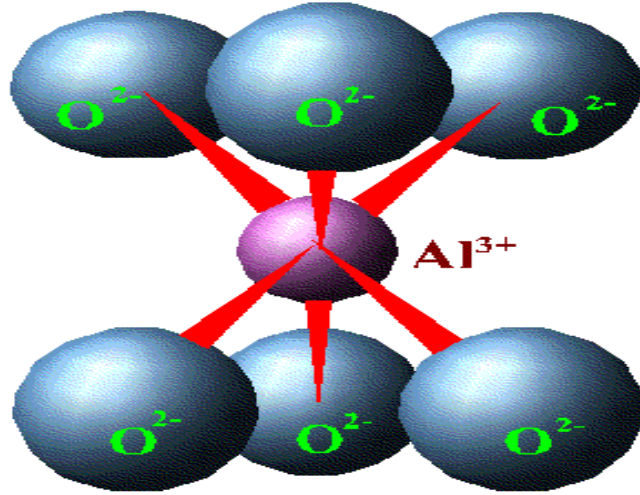
Genellikle numuneden saçılan elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Yarıçapları 0,0005 μm olan numuneleri 50,000 kat büyütürken görülmelerini sağlar.

1.3.3. Killerin Yapısı

Kil minerallerinin yapısında iki temel grubun olduğu tespit edilmiştir. Bu gruplardan birincisi kil mineralinin içerdiği ve yapının merkezinde bulunan alüminyum, demir ve magnezyum atomlarından herhangi biri bulunurken yapının köşelerinde ise merkez atoma eşit uzaklıkta bulunan oksijen veya hidroksil grubu bulunduran düzgün sekiz yüzlü şeklindeki oktahedral yapıdır. İkinci yapı ise merkezde bir silisyum atomu bulunduran ve merkez atomun köşelerinin de 4 oksijen atomunun bulunmasıyla oluşan düzgün dörtyüzlü şeklindeki tetrahedral yapıdır.

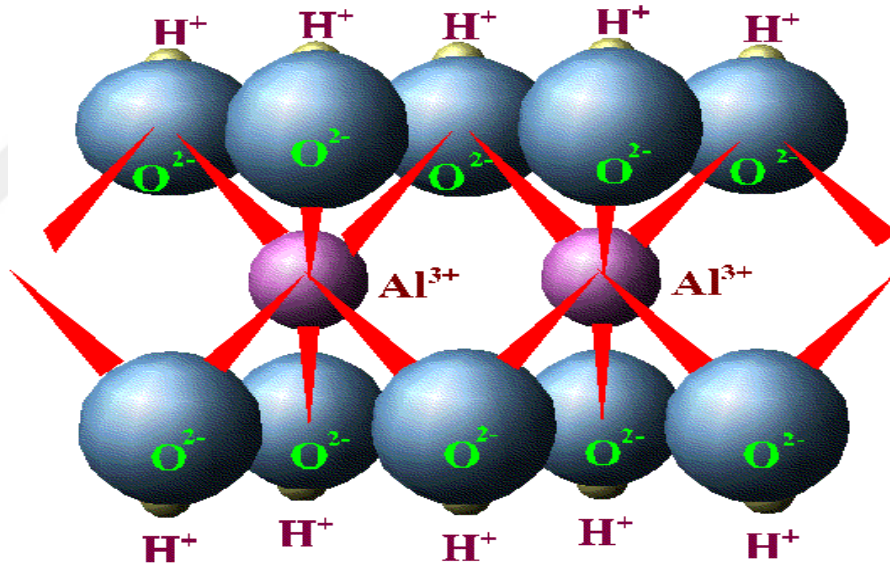
Oktahedral Birim

Bu yapıda merkezde alüminyum atomu bulunurken 4 ya da oksijen atomunun alüminyum atomunu çevrelemesiyle oluşan düzgün sekizyüzlü şeklinde ki yapıdır.



Şekil 1.4. Alüminyum oktahedrali (<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>, 2006)

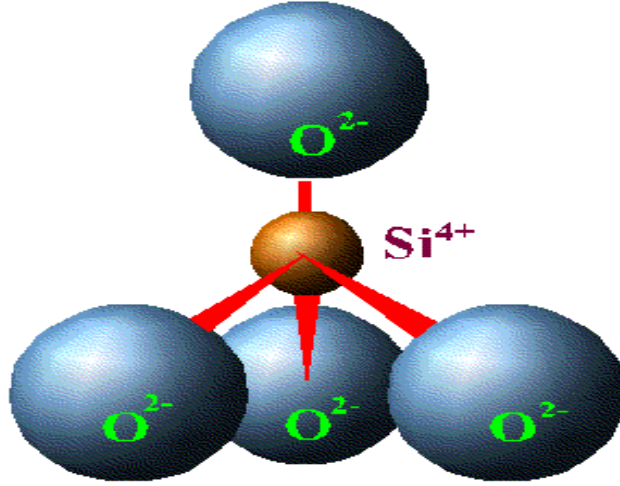
Oktahedral tabakanın dış yüzeyindeki oksijen atomlarının hidrojen atomlarıyla bağ yapmasıyla (-) yüklü parçacıklar (+) yüklü parçacıklarla dengelenmiş olur.



Şekil 1.5. Bağlanmış alüminyum oktahedralleri (<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>, 2006)

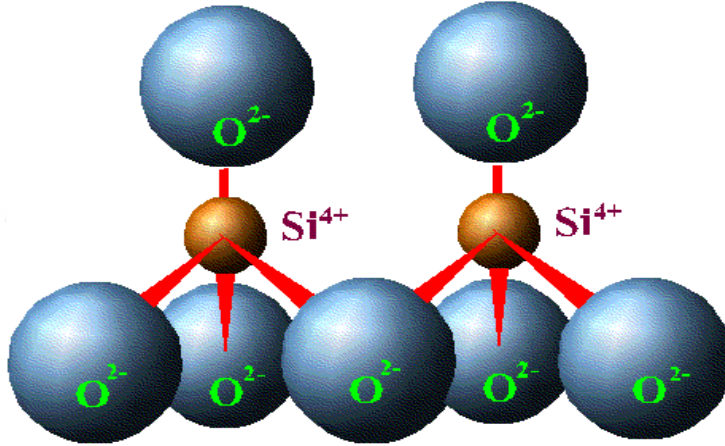
Tetrahedral Birim

Bu yapıda merkezde silisyum atomu bulunurken 4 ya da oksijen atomunun alüminyum atomunu çevrelemesiyle oluşan düzgün dörtyüzlü şeklinde ki yapıdır. Burada silisyum atomu çevresindeki oksijen atomlarının negatif yüklü olması için yükünü oksijen atomlarıyla eşit olarak paylaşır.



Şekil 1.6. Silisyum tetrahedrali (<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>, 2006)

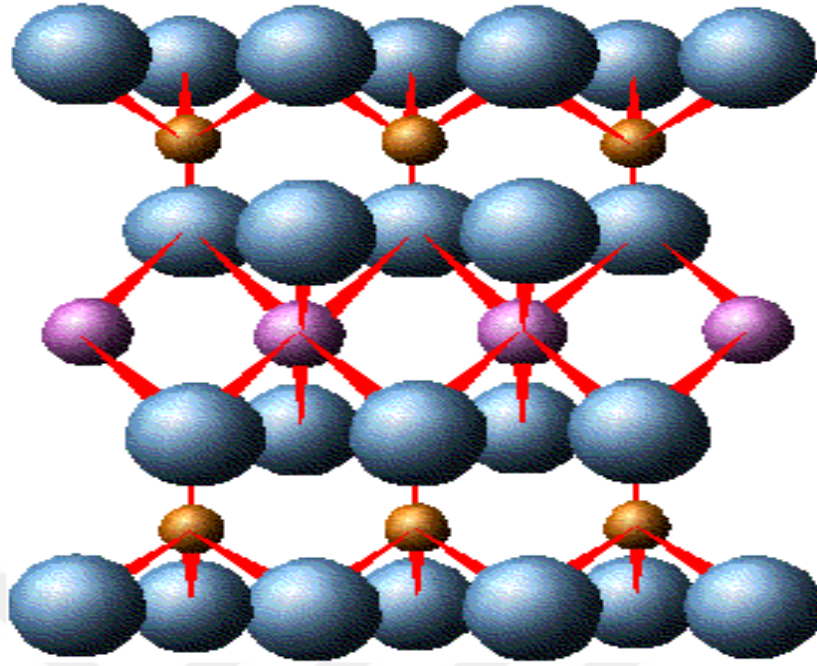
Bir oksijen atomunun aynı anda iki silisyum atomuyla bağ yapmasıyla yapıyı çift yönlü genişletip silikat tetrahedron tabakasını oluşturur.



Şekil 1.7. Bağlanmış silisyum tetrahedralleri (<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>, 2006)

Tetrahedral- Oktahedral- Tetrahedral (TOT) Birim

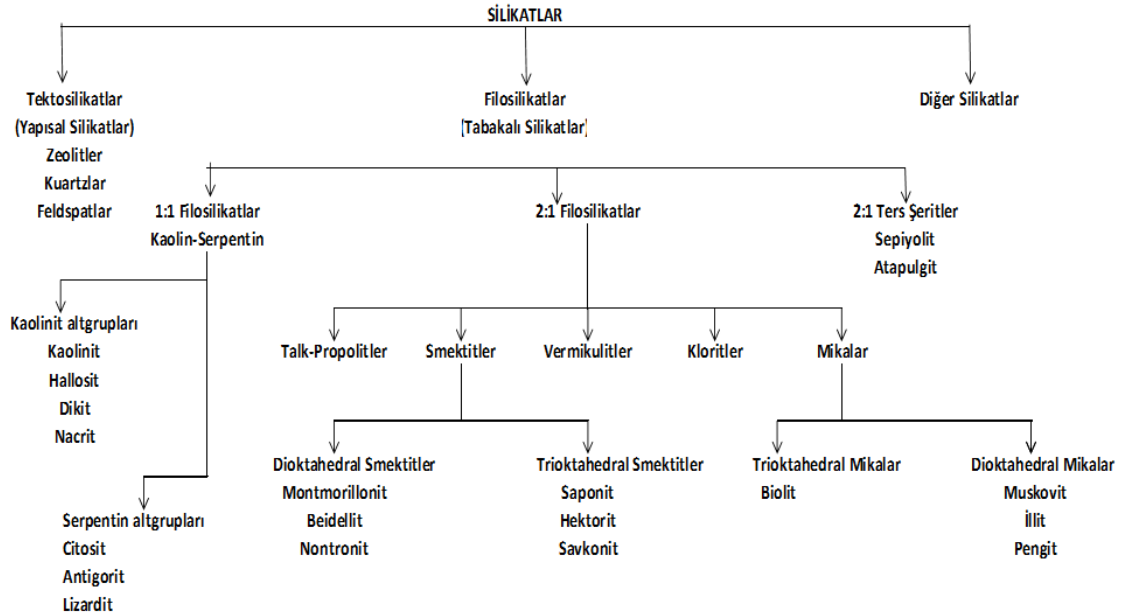
Bir oktahedral yapının iki yüzeyindeki oksijen atomlarının silikat tabakasındaki oksijen atomlarıyla ortaklaşa kullanılmasıyla oluşan yapı bir kil tabakasıdır ve olduğu kristal yapının baş harfleri kullanılarak TOT şeklinde adlandırılır. Oluşan bu tabakaların üst üste gelmesiyle kil tanecikleri oluşur.



Şekil 1.8. TOT yapı (<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>, 2006)

1.3.3. Killerin Sınıflandırılması

Killer yapısal özellikleri, kristal yapılarına, içerdikleri mineraller ve yabancı maddelerin varlığı, olduğu bölge ve özelliklerine göre çeşitli şekilde sınıflandırılabilirler.



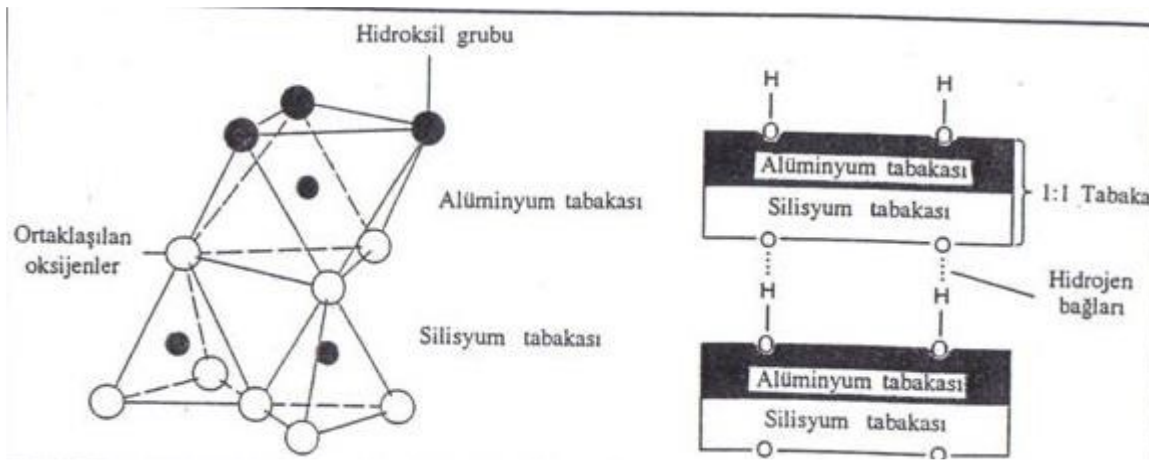
Şekil 1.9. Silikatların ve Kil minerallerinin sınıflandırılması (Bailey, 19820b; Rieder, 1998)

Allofan Grubu Kil Mineralleri

Allofan grubu genellikle XAl_2O_3 , $YSiO_2$, $2H_2O$ kimyasal bileşimlerine sahip olan sekonder silikatlardır. SiO_2/Al_2O_3 mol oranı 0,5-1,8 arasındadır. Allofanlar özellikle volkanik lül ve camların ayrışması ile oluşurlar.

Allofan mineralleri içinde yabancı madde olmadığında şeffaf ve renksiz olurken yabancı maddeler karıştığı zaman mavi, yeşil, sarı ve kahverengi olmaktadır. Yapılan çalışmalarda allofanların hem amorf hem de kristal yapıda olabileceğini göstermiştir.

İki Tabakalı Kil Mineralleri



Şekil 1.10. 1:1 tipi kil minerallerinin yapısal gösterimi <http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>, 2006)

Kaolinit Mineralleri

En yaygın olan iki tabakalı minerallerden biri olup sulu alüminyum silikatlarıdır. Kaolinlerin esas kısmını oluştururken silikat tabakasının bir kenarında O atomu bulunurken diğer kenarında ise OH^- iyonları bulunur. Kaolinitte silikat tabakalarında ki OH^- iyonları ile komşu silikat tabakasındaki O atomu arasında oluşan Hidrojen bağları sayesinde birbirlerine tutunurlar.

Kaolinitler elektron mikroskopu altında incelendiğinde altı kenarlı yaprakçıklar ve uzun çıkıntılar şeklinde olduğu görülmüştür. Kaolinitin sertlik derecesinin 2-2,5 ağırlığının 2,61-2,68 gr/cm^3 , bazal aralığının ise $7,0 A^\circ$ olduğu belirlenmiştir.

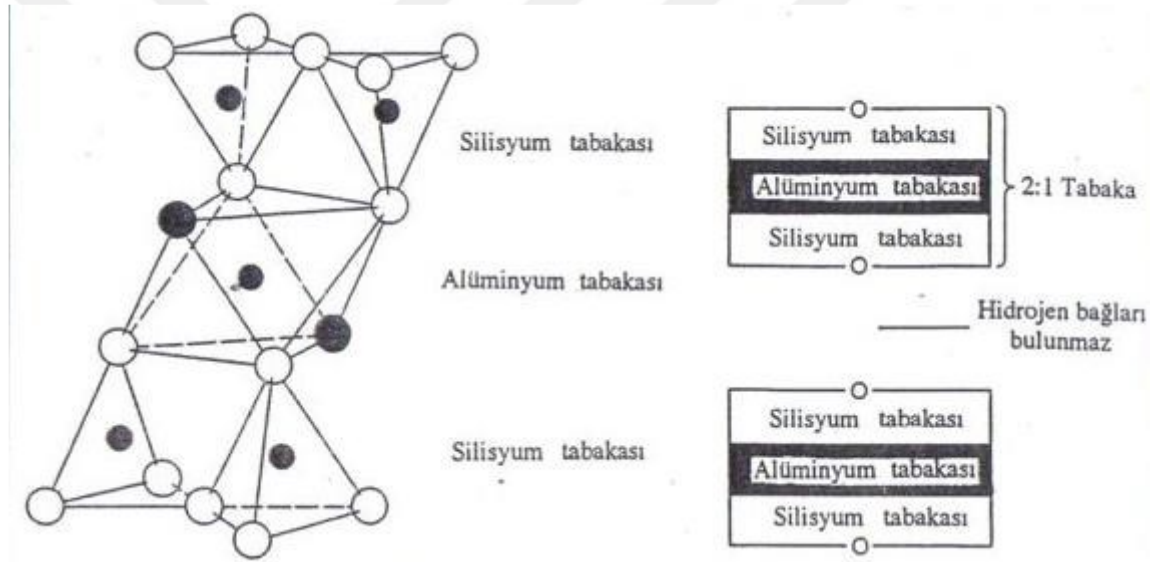
Kaolinit mineralleri toprağın ayrışması sonucu oluşurken Fe bakımından da oldukça zengindirler. Fe miktarı arttıkça kristal büyüklüğü azalır ve kristalinitesi düşük olanlara Fire-Clay (Ateş kili) mineralleri de denir.

Halloysit Mineralleri

Halloysit yapısal bakımdan kaolinite benzer ancak mikroskop altında incelendiğinde kristalimsi parçacıklarının daha uzun ve eşit boyutlu olduğu görülmüştür. Halloysit minerallerinde kaolinitlerde olduğu gibi her silikat tabakasında O, diğer tarafında ise OH⁻ iyonları bulunur. Ancak halloysitler de silikat tabakaları arasında H₂O tabakası bulunur.

Sulu hallerine sulu halojenit veya endelit denirken daha az sulu hallerine ise metahalloizit denir. Halloysitler başta mavimsi yeşil renkte iken zamanla beyaz renge dönüşürler.

Üç Tabakalı Kil Mineralleri



Şekil 1.11. 2:1 tipi kil minerallerinin yapısal gösterimi
(<http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>, 2006)

İllit Mineralleri

İllit mineralleri yapı bakımından mikalara benzerken mineral bileşimi muskovite benzer ancak daha ince tanelidir.

İki silika tetrahedral tabakanın arasına bir alümina oktahedral tabaka gelmektedir. Her üç silisyum iyonuna bir alüminyum iyonu denk gelmektedir. Bu yüzden silikat tabakaları arasında K iyonlarının tutunmasıyla yük dengliği sağlanmış olur.

1. GİRİŞ

Silikat tabakalarının negatif yükü tetrahedrallerde Si-Al yer değiştirmesi ile olur ve K iyonları sayesinde tabakalar birbirine sıkı sıkı tutunur ve bazal aralıkları yaklaşık olarak 10 Å dur. Katyonların polarize olma gücü ne kadar yüksek olursa tutunmada o kadar iyi olur. Silikat tabakalarının tutunmalarının fazla olmasının nedeni K iyonunun polarize olma gücünün yüksek olmasıdır.

Vermikülit Mineralleri

Vermikülitler genişleyebilen üç tabakalı olup yapısı mikaya benzer. Teorik formülleri $\text{Mg}_6, \text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 'tür. Yapısında buluna Mg^{2+} ve Ca^{2+} gibi katyonlar Na, K, Rb, Cs, Ba, Li, H^+ ve NH_4 gibi katyonlarla yer değiştirebilirler. Çoğunlukla biyotitten oluştuklarından tabaka yükleri negatiftir ve bu negatif yük tetraedrik Al'dan kaynaklanmaktadır. Trioktaedrik tabakası ise pozitif yüklüdür. Tabaka yükleri yüksek olduğundan K ilave edildiğinde büzüşürler. Ara tabakalarda bulunan H_2O molekülleri altılı halka şeklinde şeklin de düzenlenmişlerdir. Bu H_2O molekülleri hem kendi aralarında hem de silikat tabakasındaki Hidrojen bağları sayesinde bağlanmışlardır.

Vermikülit mineralleri ısıtıldıklarında oldukça fazla büyürler. Bu şekilde izolasyon ve paketleme malzemesi olarak kullanılırlar.

Klorit Mineralleri

Kimyasal bileşimleri genellikle $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6 (\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10} (\text{OH})_8$ dir. Klorit minerallerinin özgül ağırlığı 2,6-3,3; bazal aralıkları 14 Å iken sertlikleri 2-3 tür. Üç tabakalıdır ve silikat tabakalarının arasında bir trioktahedrik hidroksit tabakası bulunmaktadır. Klorit tabakalarında Si'un yerine kısmen Al geçebilir ve böylece oluşan (-) yük, silikat tabakasının içindeki Mg ve Fe^{2+} yerine Al ve Fe^{3+} 'ün geçmesiyle oluşan (+) yükü dengeler. Kaolinitlerin tabakalarının arasında zayıf mekanik bağların olduğu ve birbirlerine bu bağlarla tutundukları kabul edilmiştir.

Klorit mineralleri metamorfik kayalarda yaygın olarak bulunmaktadır. Sedimenter, bazaltik, serpantin kayalarının parçalanması, magmatik kayalarda piroksen, amfibol ve mika minerallerinin değişmesiyle oluşur. Renkleri yeşil, sarı, beyaz, kırmızı, pembe, kahverengi ve renksiz olabilmektedir.

Smektit Mineralleri

Smektit grubu mineralleri montmorillonit grubu olarak da adlandırılırlar. Teorik formülleri $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{nH}_2\text{O}$ dur. Bu minerallerde yapı üç tabakadan oluşur ve iki silisyum tetrahedron tabakanın arasına bir alüminyum oktahedron tabakanın yerleşmesiyle oluştuğu için 2:1 tipide denmektedir. Silisyum ve alüminyum tabakalarına ait ortak atom oksijendir ve ünitelerin üst üste yığılmasıyla tabakalar arasında zayıf oksijen-oksijen bağları oluşur. Oluşan bu zayıf bağlar sayesinde kile minerallerinin birbirinden ayrılması kolaydır ve iyi bir ayırma özelliklerine sahiptirler. Smektit minerallerinin tabakalar arasındaki mesafe sayesinde su, katyonlar ve organik maddeler gibi polar moleküller kristal üniteler arasına kolaylıkla girebilirler. Bu da kristal hücrelerin genişlemesine neden olur. Ca ve Mg ile doymuş smektit gruplarının silikat tabakalarının kalınlığı yaklaşık olarak $10 \text{ \AA}$ 'dur ve aralarına kalınlığı $2,5 \text{ \AA}$ olan 4 tane H_2O tutar ve böylece bazal aralığı $20 \text{ \AA}$ 'a kadar yükselmiş olur.

Sepiyolit-Paligorskit Mineralleri

Bu kil mineralleri Mg bakımında zengindirler. Elektron mikroskobu altında incelendiğinde fibröz yapıyı gösterirler. Teorik formülleri $(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}$ 'dir. Sepiyolit (atapulgit) ve paligorskit mineralleri sadece bantların genişliği açısından farklılık gösterir. Bu killer de ortada Si, Al ya da Mg bulunurken çevrelerinde düzgün denge koordinasyonundan oluşur. Bantlar arasında H_2O kanalları vardır. Oktaederler de genellikle Mg bulunurken bazen de Al, Fe ve Ti da bulunabilir. Bundan dolayı (-) yük fazlalığı yüksek değildir. Sepiyolit ve paligorskit mineralleri kağıt veya karton gibi görünmektedir. Yoğunlukları yaklaşık olarak 2,27-2,32 olduğu belirtilmiştir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Güzel ve ark. (1996), metanil sarısı ve metilen mavisini boyarmaddelerinin çeşitli aktif karbonlarla olan adsorpsiyon sürecini incelemişlerdir. Katyonik özellik gösteren metilen mavisinin anyonik özellik gösteren metanil sarısına göre daha çok adsorplandığını belirtmişlerdir.

Yavuz ve ark. (1998), tekstil atıksularından boyarmadde giderimini elektroadsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon yöntemleriyle gerçekleştirmiş ve sonuçları kıyaslanmıştır. Yapılan deneyler ve kıyaslamalar sonucunda elektroadsorpsiyon yönteminin kimyasal adsorpsiyona göre renk giderimini daha iyi sağladığı ve boyarmaddelerin başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir.

Gupta ve ark. (2003), yem sanayii atık sularından elde edilen atık karbon suları adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen bu adsorplayıcılar Basic Kırmızı boyarmaddesi ile adsorplanmıştır. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmış ve sonuçların Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı görülmüştür.

Kapdan ve ark. (2003), tekstil endüstrisinde oldukça sık kullanılan Reaktif Red 195 adlı boyarmaddenin alıkonma süresi, başlangıç KOİ derişimi ve boyar madde derişiminin renk ve KOİ giderimi etkilerini araştırmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda 18 saat bekleme ile anaerobik reaktörde %85, aerobik reaktörde %15 oranında renk gideriminin sağlandığı, KOİ gideriminin ise %90 oranında olduğu belirlenmiştir.

Kırağ, (2005), sulu çözeltilerden metilen mavisini gidermek için aktive edilmiş pDMHF (poli 2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran) ve aktive edilmemiş pDMHF kullanarak adsorpsiyon deneylerini gerçekleştirmişleridir. Buluna sonuçlar izoterm modellerine uygulandıklarında Langmuir ve D-R (Dubinin-Radushkevich) modellerine uyduğu ve kinetik davranışının ise Pseudo- Second Order (Yalancı 2. Dereceden tepkime) hız denkleminde uyum sağladığı tespit edilmiştir.

Çavuşoğlu ve ark. (2010), sulu çözeltilerden metilen mavisini uzaklaştırmak için farklı aktif karbonlar kullanmışlardır. Adsorpsiyon sürecinin birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modellerine uygulamış ve sonuçların Pseudo- Second Order (Yalancı 2. Dereceden tepkime) hız denkleminde uyum sağladığı tespit edilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Giahi ve ark. (2011), atık çaylardan elde ettikleri adsorplayıcıları metilen mavisini adsorplamak için kullanmışlardır. Adsorpsiyon sürecini termodinamik açıdan sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığın arttıkça adsorpsiyon sabiti K_L 'nin ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q_{max} 'ın arttığını belirlemişlerdir. Termodinamik hesaplamalar sonucunda $\Delta H = 11,356$ kJ/mol ve $\Delta S = 20,563$ J/(mol K) olarak hesaplamışlardır.

Çalışkan ve ark. (2013), boraks kondansatör atığını adsorplayıcı olarak kullanıp sulu çözeltilerden metilen mavisini adsorplamışlardır. Yapılan deneylerde pH, sıcaklık, karıştırma hızı, boyar madde derişimi ve temas süresi parametrelerini araştırmışlardır. Çalışmalar sonucunda boraks kondansatör atığının iyi bir adsorplayıcı olduğunu tespit etmişlerdir.

Şimşek ve ark. (2015), fındık kabuğundan hazırladıkları aktif karbon ile metilen mavisini adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yapılan deneylerde pH, sıcaklık, karıştırma hızı, boyar madde derişimi ve temas süresi parametrelerini araştırmışlardır. Çalışmalar sonucunda adsorpsiyon sürecinin dışardan hiçbir müdahale olmadan kendiliğinden gerçekleştiği ve olayın endotermik olduğu belirlenmiştir.

Tanyol ve ark. (2017), atık sulardan malahit yeşili boyar maddesini gidermek için fenton oksidasyon yöntemini kullanmışlardır. Bu çalışmalarda çalkalama süresi, çözelti konsantrasyonu, boyar madde konsantrasyonu parametrelerini incelemişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda maksimum renk giderimini %99.93, KOİ giderimin oranını %95 olarak belirleyip malahit yeşili boyar maddesinin atık sulardan gidermek için iyi bir olduğu sonucuna varmışlardır.

Mouni ve ark. (2018), ham Cezayir kaolinini sulu çözeltiden metilen mavisini gidermek için kullanmışlardır. Deneylerde pH, boya derişimi, denge süresi ve sıcaklık parametrelerinin etkilerini araştırmışlardır. Buldukları sonuçların Langmuir izoterm modeline ve Pseudo- Second Order (Yalancı 2. Dereceden tepkime) hız denkleminde uyum sağladığı tespit edilmiştir.

Çizelge 2.1. Literatür araştırmaları

Sıra No	Kil	Modifikasyon	Boya	pH	Verimlilik	Denge Çalışması	Kinetik Çalışma	Karakterizasyon	Ref
1	Montmorillonit	FeyO ₃ /aktifleştirilmiş montmorillonit	Metilen mavisi	7,3	99,47%	-	1 2	FTIR,XRD	Cheng, 2016
2	Ham kil	farklı sıcaklıklarda kalınlaşyon ile yapılan değişiklikler (52,53) asidik aktivasyon ve asitlendirme	Başıç kırmızı (BR46) y/g reaktif sarısı 181 (RY181)	-	2.805, 4.232 1.968 ve 2.756 mmol/g Cl BR 46 0.031, 0.030 ve 0.050 mmol/g Cl Metilen yeşili için %68.35, Metilen malahit için %95.95	-	1 2	FTIR,XRD	Bouatay, 2015
3	Montmorillonit	-	Metilen mavisi ve Metilen yeşili	5	-	-	2	XRD	Sharma, 2015
4	Montmorillonit	-	Başıç sarısı 2 (BY2)	11	434.196 mg/g	-	2 2	FTIR,XRD	Selvi, 2015
5	Bentonit kil	Soğuk plazma işlemi	Metilen mavisi	12	303 mg/g	-	1 2	FTIR,XRD,SEM	Şahin, 2015
6	Tunus ham kil	-	Doğrudan turuncu	34	7.75 mg/g	-	1 2	XRD,XRF,FTIR	Cheng, 2015
7	Yerel kil	Harcama yerel kil	Başıç kırmızı 9	6,8	7.66x10 ⁻⁴ mol/g	-	2 2	FTIR,XRD	Duman, 2015
8	Atapulit	Atapulit nano parçacıklar	Metilen mavisi	10	215,73 mg/g	-	1 2	FTIR,XRD,SEM	Zhou, 2015
9	Bentonit kil	Katyonik yüzey aktif madde	Metilen mavisi	9	399,74 µmol/g	-	2 2	FTIR,XRD	Anirudhan, 2015
10	Montmorillonit	gözenk yüzey aktif madde	Metil turuncusu	-	161,03 mg/g	-	1 2	FTIR,XRD	Lou, 2015
11	Montmorillonit	Montmorillonit destekli gaseoz karbon nanosferleri	Metilen mavisi	-	686.94 mg/g	-	1 2	FTIR,XRD,SEM	Yin, 2015
12	Bentonit kil	(orta, meta, para) bis-imidazolyum katyonları kullanılarak bentonit modifikasyonu	Teloni turuncusu Teloni kırmızı ve Teloni mavisi	-	108,3 mg/g 96,7 mg/g 82,4 mg/g	-	2	FTIR,XRD, TGA	Makhsouhi, 2015
13	Montmorillonit	Yeni kapta-garajlanan polivinil alkol nanokompozit hidrojenleri	Kristal moru	-	151 mg/g	-	2	FTIR,XRD,SEM	Hosseini, 2015
14	Fas kil	-	Metilen mavisi	-	13,698 mg/g	-	2	TEM	Amor, 2015
15	Bentonit kil	hekzadesiltrimetilsiloksanol ve bentonit kilinin aktivasyonu	Asit kırmızı (AR)	3	140,84 µmol/g	-	2	XRD	Amor, 2015
16	Bentonit kil	kireç ve yeni bentonit ile edilen yeni adsorbanlar.	Kongo kırmızı (CR) Metil turuncusu (MO) Asit mavisi 113 (AB 113)	-	900 mg/g 750 mg/g 8,5 mg/g	-	2	FTIR, SEM, TG/DTA	Sadeghi, 2015
17	Zeolit	zeolit-indirgenmiş grafit oksit	Metilen mavisi ve malahit yeşili	-	53,3 mg/g 48,6 mg/g	-	1	-	Zhu, 2014
18	Doğal kil	-	Metilen mavisi	-	24,87 mg/g	-	2	-	Qader, 2014
19	Sodyum montmorillonit	polietilen glikol ve polietilen asit ile modifiye edilen nano parçacıklar	Kongo kırmızı ve Metil mavisi	7	110 mg/g 111 mg/g	-	1	FTIR,XRD,SEM DTA-TGA	Bhatnagar, 2015
20	Montmorillonit	oksanta-montmorillonit/poliolenin nanokompozitleri	Reaktif boya	-	91,74 mg/g	-	2	FTIR,XRD,SEM TGA ve TEM	Qadri, 2014
21	Kaolinit	Polimer kil karışımı	Bismotofenol mavisi	-	5,895 mg/g	-	1	FTIR,XRD,SEM y/g Termal Analiz	El-Zahhar, 2014
22	Doğal işlenmemiş kil	-	Başıç sarı 2	5,12	150,2 mg/g	-	2	XRD,FTIR,TG	Öztürk, 2014
23	Smektit	organosilik smektit kil	Metilen mavisi	10	1843,46 mg/g	-	2	FTIR,XRD,SEM	Wang, 2013
24	Bentonit	Demir klorür ile değiştirilme	Beyaz mavisi POF	-	6,16 mg/g	-	1,2	XRD ve SEM	Hernandez, 2013
25	Montmorillonit	liposililol-G- poliakrilik asit/ montmorillonit	Metilen mavisi	-	1994,38 mg/g	-	2	FTIR,XRD,SEM	Shi, 2013
26	Montmorillonit	N-vinil-2-pirolidon iktyonik asit	Şarap-T	6	550,0 mg/g	-	2	FTIR,XRD,SEM	Çele, 2013
27	Laponit RD kil	Yeni kapta-garajlanan iktyonik nanokompozit hidrojenleri	Kristal moru CV	-	79,8 mg/g	-	2	TEM,XRD,SEM	Mahdavinia, 2012
28	Pallagoraktil kil	Sıcaklık ile değiştirilmiş pallagoraktil	Metilen mavisi	7	78,11 mg/g	-	1	XRD,BET	Chen, 2011
29	Aktifleştirilmiş kil	Demir oksit ile değiştirilme	Alizarin kırmızı s (ARS)	-	32,7 mg/g	-	2	-	Fu, 2011
30	Seramik kil	Kireçli ve kil	Kristal moru CV	-	1,6 x10 ⁻⁴ mol/g	-	1,3	-	Monash, 2011
31	Hallosit kil	Hallosit nanotüpler	Metil moru	11	1,9 x10 ⁻⁴ mol/g 115,64 mg/g	-	2	TEM	Liu, 2011
32	Bentonit	Demir sünlü bentonit	Bodam B	5	98,62 mg/g	-	2	XRD,FTIR	Hou, 2011
33	Montmorillonit	Montmorillonit/GO/GA karışımı	Metilen mavisi	9	97,75 mg/g	-	2	XRD,SEM,VSM	Ali, 2011
34	Doğal kil	-	Asit kırmızı 88 (AR88)	2	1133,10 mg/g	-	2	SEM ve Zeta potansiyel analizi	Akar, 2010
35	Aritilmiş Fas kil	Asit aktivasyonu	Metilen mavisi	-	500 mg/g	-	5	X-Ray kırınımı	Mouadabir, 2010
36	Bentonit	amorf ile imobilize edilmiş bentonit asit	Malahit yeşili, Metilen mavisi	8	99,00%	-	2	SEM	Anirudhan, 2009
37	Montmorillonit	-	Metilen mavisi	11	292,15 mg/g 97,38%	-	2	XRD	Almeida, 2009
38	Bentonit	humik asit ile imobilize edilmiş polimer bentonit kompoziti	Malahit yeşili	8	99,00%	-	2	XRD, konduktometrik	Anirudhan, 2009
39	Aktive edilmiş kil (SAC)	-	Metilen mavisi	5,5	2,44 x10 ⁻⁴ mol/g	-	2	SEM	Weng, 2007
40	Bentonit	-	Malahit yeşili	9	91,00%	-	1,2 ve 6	UV-Vis spektrometre	Tahir, 2006



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

3.1.1. UV/VIS/NIR (UNICAM)

Yapılan çalışmalarda UV-3600 SHIMADZU model UV cihazı kullanılmıştır.

3.1.2. pH Metre

Yapılan çalışmalarda pH ölçümleri için WTW marka 720 model dijital pH metre cihazı kullanılmıştır.

3.1.3. Çalkalamalı Su Banyosu

Gerçekleştirilen deneylerde Memmert marka çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır.

3.1.4. Santrifüj

Yapılan çalışmalarda santrifüjleme işlemleri için Eppendorf 5702 marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.

3.1.5. Terazî

Yapılan çalışmalarda numunelerin tartımları için Denver Instrument marka hassas terazî kullanılmıştır.

3.1.6. Saf Su Cihazı

Yapılan çalışmalarda için Sqrtrious marka saf su cihazı kullanılmıştır.

Yapılan deneylerde molekül kütlesi 319,85 g/mol olan metilen mavisi(MM) hiçbir kimyasal işleme tabi tutulmadan ham olarak kullanıldı. Kullanılan metilen mavisi çözeltisinin 2000 mg/L lik stok çözeltisi hazırlandı ilk etapta. Daha sonra stok çözelti seyreltilerek konsantrasyonları 320, 360, 400, 440, 480, 520, 560, 600, 640 mg/L olan çözeltiiler hazırlandı.

3.2. Kullanılan Adsorban

Yapılan deneylerde adsorplayıcı olarak Siirt Kurtalan yöresine ait doğal klorit kili kullanılmıştır. Kullanılan kilin yapılan XRF analiz sonuçlarına göre kimyasal yapısının %58,0 SiO₂, %11,3 Al₂O₃, %9,8 CaO , %5,8 Fe₂O₃, %3,1 Na₂O, %2,1 MgO, %2,1 K₂O, %0,8 TiO₂ ve %9,5 ateş yayıatı olduğu görülmüştür.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Bulgular

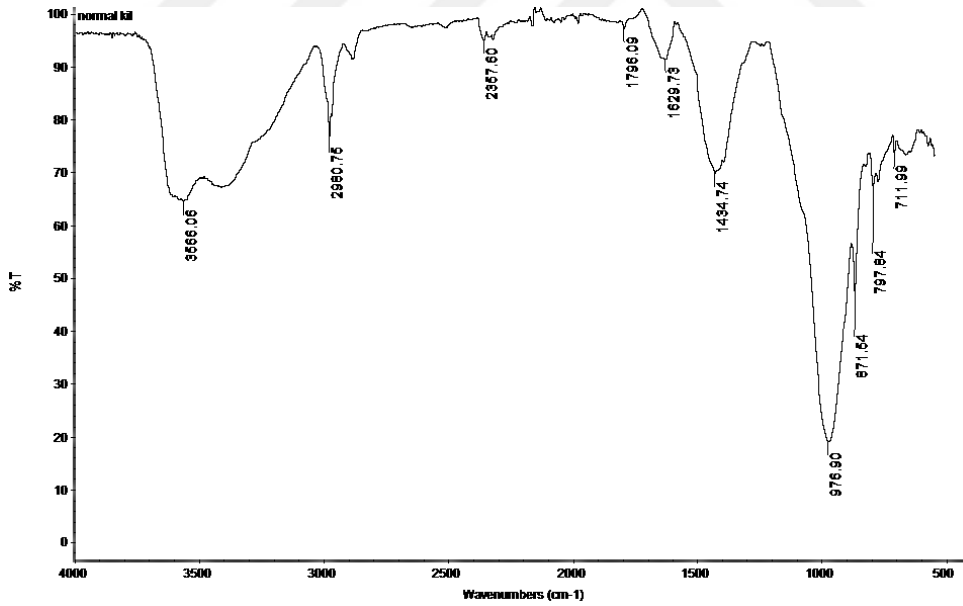
FT-IR Analizi

FT-IR Spektrumunda, 3500-3700 cm^{-1} aralığındaki pikler OH pikini gösterirken, 3580 cm^{-1} iç tabakada yer alan OH'ı ve 3440 cm^{-1} 'deki pikin ise H₂O'daki OH grubunu göstermektedir.

3400 cm^{-1} civarındaki bandın montmorillonit veya sulu illit adsorpsiyonunu belirttiği görülmüştür. 800 – 830 cm^{-1} 'de ise doublet piki görülmektedir.

1200- 900 cm^{-1} 'deki pikin montmorillonitdeki Si-O bandını göstermektedir.

1220 cm^{-1} 'deki keskin pikin Alüminyum ile kloritin çakışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 660- 650 cm^{-1} 'deki pikin ise Mg ve Fe'ce zengin kloritlerde ki Si-O bandından, 690- 700 cm^{-1} 'deki pikin ise Alüminyumca zengin kloritlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.1. İşlenmemiş kilin IR spekturum

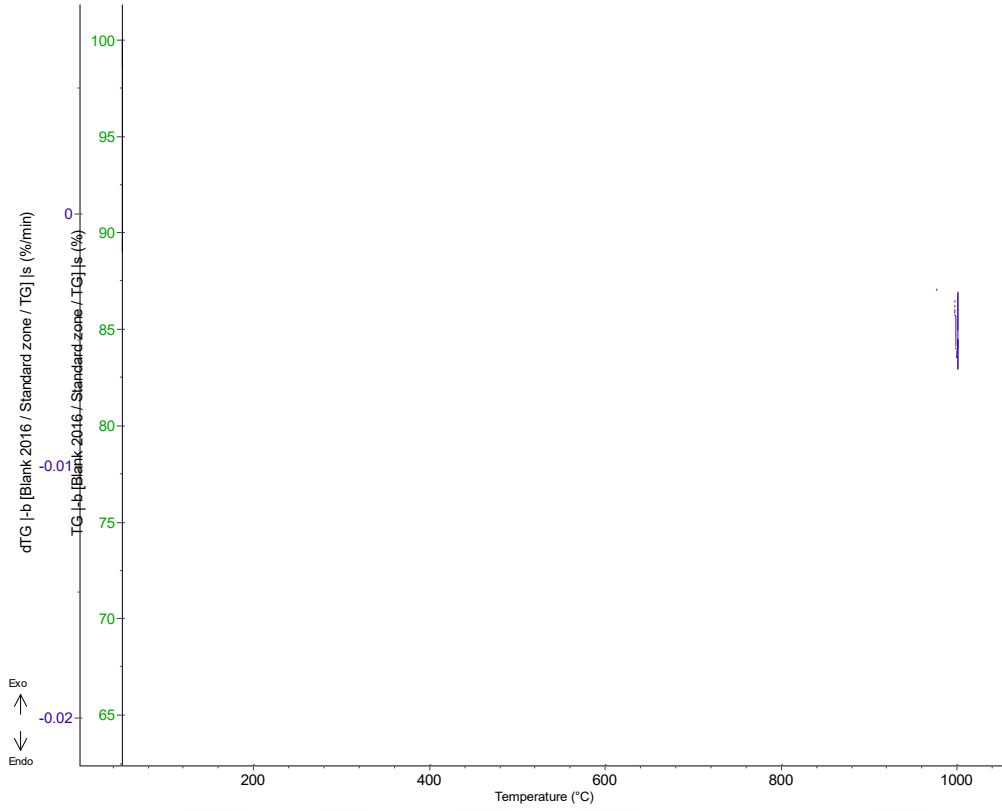
TGA VE DTA Analizleri

İllit mineralleri 900 °C de 3 farklı endotermik pik verirler.

100-200°C deki pik nemi gösterirken, 500-650°C deki pik suyun ayrışmasından, 650-700°C arasındaki pikin ise illitin yapısındaki bozunmaları göstermektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Montmorillonit minerallerinde ise; 100-250°C deki pikin kristal yapıdaki suyun buharlaşmasından,



Şekil 4.2. İşlenmemiş kilin TGA ve DTA eğrileri

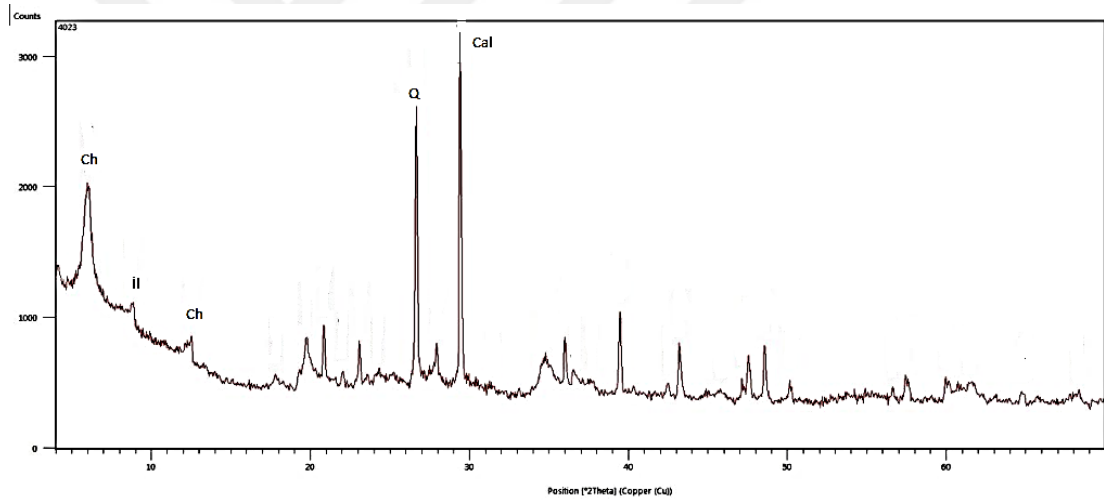
Klorit, montmorillonit, ve illit içeren kilin kimyasal analizi çizelge?? De gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. XRF ile yapılan kilin kimyasal analizi

Örnek	Kimyasal Bileşim %										
Adı	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	KK
Ham Kil	56,0	11,3	9,8	5,8	3,1	2,1	1,2	0,1	0,1	0,8	9,50

XRD Analizi

Deneylerde kullanılan işlenmemiş ham kil numunelerinin MTA tarafından XRD analizleri yapılmıştır. İşlenmemiş ham kilin difraktogramı Şekil 4.3'de verilmiştir.



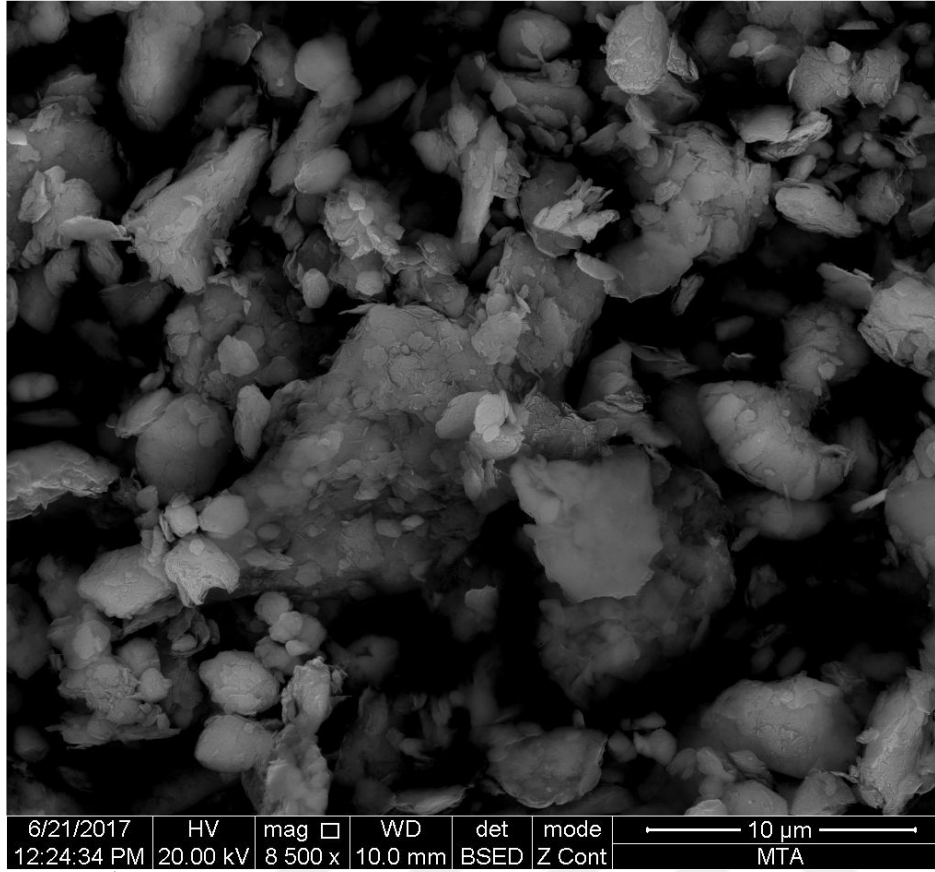
Şekil 4.3. İşlenmemiş kilin XRD difraktogramı Ch: klorit, İl: İllit, Q: Kuartz ve Cal: Kalsit

MTA analiz sonuçlarına göre işlenmemiş ham kil mineralinin bileşenleri; %62 klorit, %21 montmorilonit ve %17 illit minerali içerdiği görülmüştür.

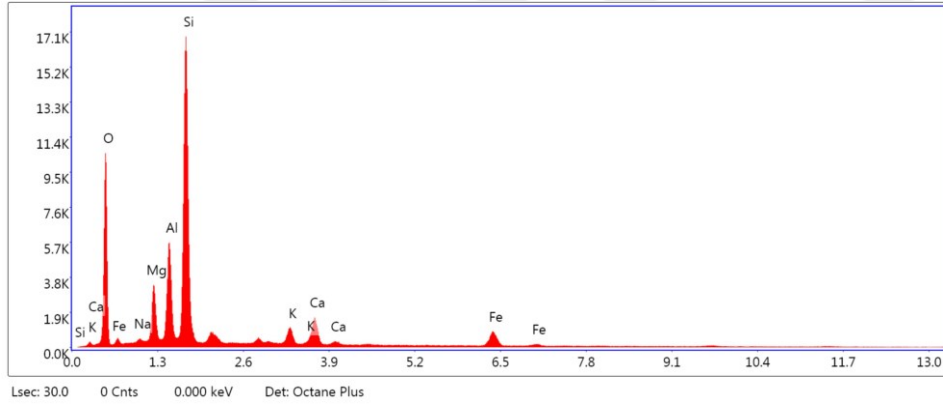
SEM Analizi

İşlenmemiş ham kil numunesinin SEM görüntüsü aşağıda verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI



Şekil 4.4. İşlenmemiş kilin SEM görüntüsü



Şekil 4.5. İşlenmemiş kilin EDS Sonuçları

Çizelge 4.2. İşlenmemiş kilin kimyasal bileşen verileri

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	44.54	59.88	2176.16	8.15	0.1504	1.0638	0.3175	1.0000
NaK	1.10	1.03	80.60	13.11	0.0038	0.9675	0.3600	1.0023
MgK	5.29	4.68	713.85	6.68	0.0269	0.9844	0.5142	1.0037
AlK	11.32	9.03	1760.38	5.44	0.0658	0.9482	0.6105	1.0047
SiK	26.42	20.24	4279.54	4.92	0.1638	0.9692	0.6386	1.0017
K K	3.25	1.79	429.24	4.67	0.0264	0.8993	0.8883	1.0149
CaK	1.52	0.82	175.45	7.69	0.0130	0.9158	0.9118	1.0179
TiK	0.34	0.15	34.17	23.79	0.0028	0.8302	0.9582	1.0371
FeK	6.21	2.39	370.27	3.72	0.0530	0.8169	0.9989	1.0458

4.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon sürecinde başlangıç konsantrasyonu etkisi araştırılmak üzere öncelikle Metilen Mavisi boyar maddesinin 320, 360, 400, 440, 480, 520, 560, 600, 640 ve 680 ppm’lik çözeltileri hazırlandı. Daha sonra klorit içeren kil numunesinden 0,1 g alındı ve üzerine hazırlanan MM çözeltilerinden 25’er ml alınarak 240 dakika çalkalamalı su banyosunda bekletildi. Numuneler belirtilen sürelerde bekletildikten sonra santrifüjlenip belli oranlarda seyreltmeler yapıldıktan sonra okutuldu.

Adsorplanan madde miktarları;

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{1000m}$$

formülünden hesaplandı. Burada

q_e ; Tutunan madde miktarı (mg/g)

C_e ; Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

C_i ; Çözeltinin başlangıç miktarı (mg/L)

V ; Hacim (mL)

m; Kütle (g)

Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon deneylerine sıcaklığın etkisini incelemek maksadıyla 0,1'er g klorit içeren kil örnekleri alınarak 100 ml'li erlenlere bırakılıp üzerlerine hazırlanan farklı derişimlerdeki MM çözeltilerinden 25'er ml eklenerek 298K, 308K ve 318K sıcaklığında 24 saat çalkalamalı su banyosunda bekletildi. Numuneler bekletildikten sonra santrifüjlenip belli oranlarda seyreltmeler yapıldıktan sonra okutuldu.

Denge Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon deneylerine sıcaklığın etkisini incelemek maksadıyla daha önce yapılan deneylerde belirlenen optimum şartlar kullanıldı. Deneyler 298K, 308K ve 318K sıcaklıklarında 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 dakika ve 24 saat bekletildikten sonra alınan numuneler gerekli seyreltmeler yapıp okutuldu.

Adsorplanan madde miktarları;

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{1000m}$$

formülünden hesaplandı. Burada

q_t ; herhangi bir sürede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_t ; herhangi bir sürede çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

C_i ; Çözeltinin başlangıç miktarı (mg/L)

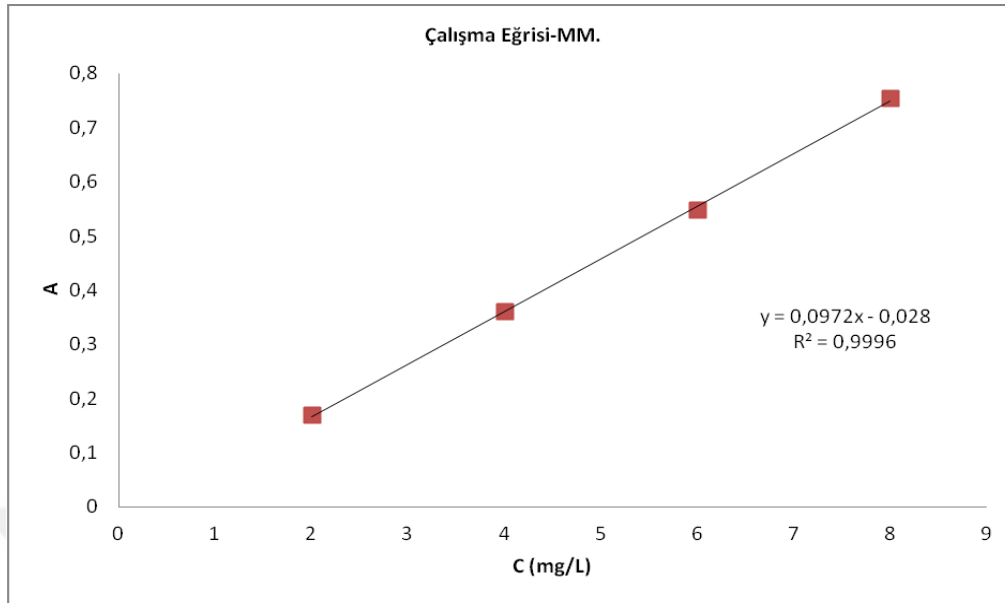
V; Hacim (mL)

m; Kütle (g)

pH'in Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon deneylerine pH'ın etkisini incelemek maksadıyla başlangıç MM konsantrasyonlarından belli pH'larda hazırlanan çözeltilerden 25 ml alınıp pH deneyleri yapıldı. Daha sonra alınan numuneler gerekli seyreltmeler yapıp okutuldu.

4.3. Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi



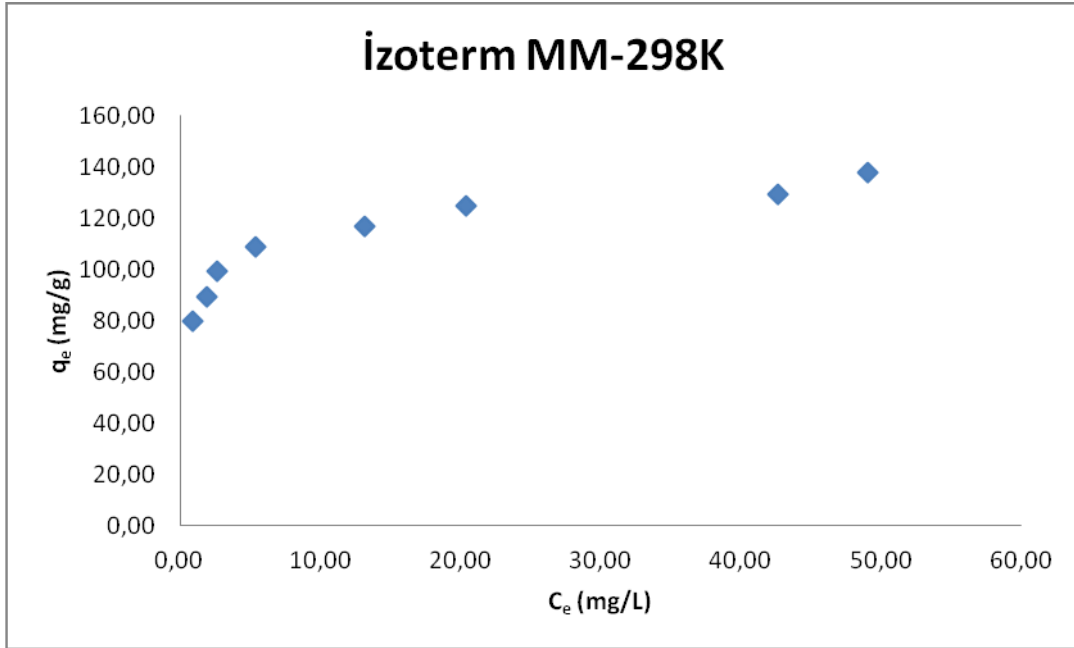
Şekil 4.6. MM'nin çalışma grafiği

Çizelge 4.3. MM'nin klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon verileri

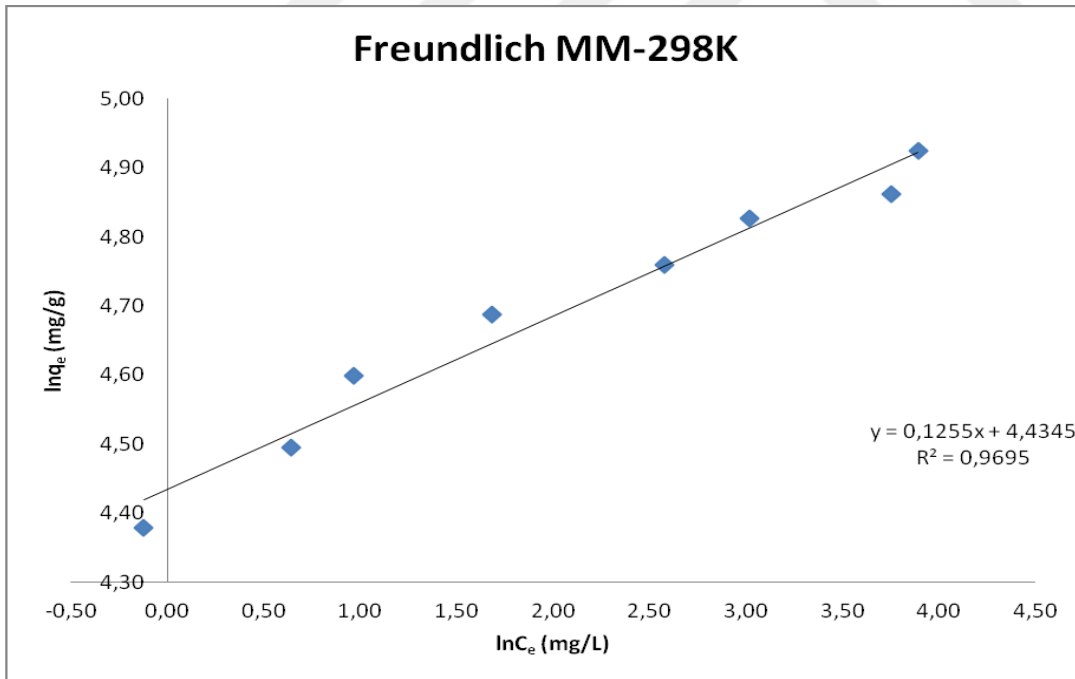
T (K)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	lnC _e (mg/L)	lnq _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	lnq _e (mol/g)	ε ² (J ² /mol ²)
298	320	0,89	79,78	-0,12	4,38	0,01	-8,30	1,005E+09
	360	1,90	89,52	0,64	4,49	0,02	-8,18	8,888E+08
	400	2,63	99,34	0,97	4,60	0,03	-8,08	8,415E+08
	440	5,40	108,65	1,69	4,69	0,05	-7,99	7,413E+08
	480	13,17	116,71	2,58	4,76	0,11	-7,92	6,259E+08
	520	20,42	124,89	3,02	4,83	0,16	-7,85	5,727E+08
	560	42,66	129,33	3,75	4,86	0,33	-7,81	4,887E+08
	600	49,07	137,73	3,89	4,93	0,36	-7,75	4,735E+08
	640	52,75	146,81	3,97	4,99	0,36	-7,69	4,657E+08
	680	57,40	155,65	4,05	5,05	0,37	-7,63	4,567E+08
308	320	0,63	79,84	-0,47	4,38	0,01	-8,30	1,133E+09
	360	1,63	89,59	0,49	4,50	0,02	-8,18	9,736E+08
	400	1,90	99,52	0,64	4,60	0,02	-8,08	9,493E+08
	440	2,57	109,36	0,94	4,69	0,02	-7,98	9,024E+08
	480	11,87	117,03	2,47	4,76	0,10	-7,91	6,824E+08
	520	14,69	126,33	2,69	4,84	0,12	-7,84	6,543E+08
	560	36,96	130,76	3,61	4,87	0,28	-7,80	5,389E+08
	600	43,07	139,23	3,76	4,94	0,31	-7,74	5,209E+08
	640	49,32	147,67	3,90	4,99	0,33	-7,68	5,052E+08
	680	51,28	157,18	3,94	5,06	0,33	-7,62	5,007E+08
318	320	0,43	79,89	-0,85	4,38	0,01	-8,30	1,133E+09
	360	0,75	89,81	-0,29	4,50	0,02	-8,18	9,736E+08
	400	0,83	99,79	-0,19	4,60	0,02	-8,08	9,493E+08
	440	1,94	109,52	0,66	4,69	0,02	-7,98	9,024E+08
	480	7,61	118,10	2,03	4,76	0,10	-7,91	6,824E+08
	520	9,16	127,71	2,21	4,84	0,12	-7,84	6,543E+08
	560	30,99	132,25	3,43	4,87	0,28	-7,80	5,389E+08
	600	38,97	140,26	3,66	4,94	0,31	-7,74	5,209E+08
	640	41,73	149,57	3,73	4,99	0,33	-7,68	5,052E+08
	680	48,34	157,92	3,88	5,06	0,33	-7,62	5,007E+08

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

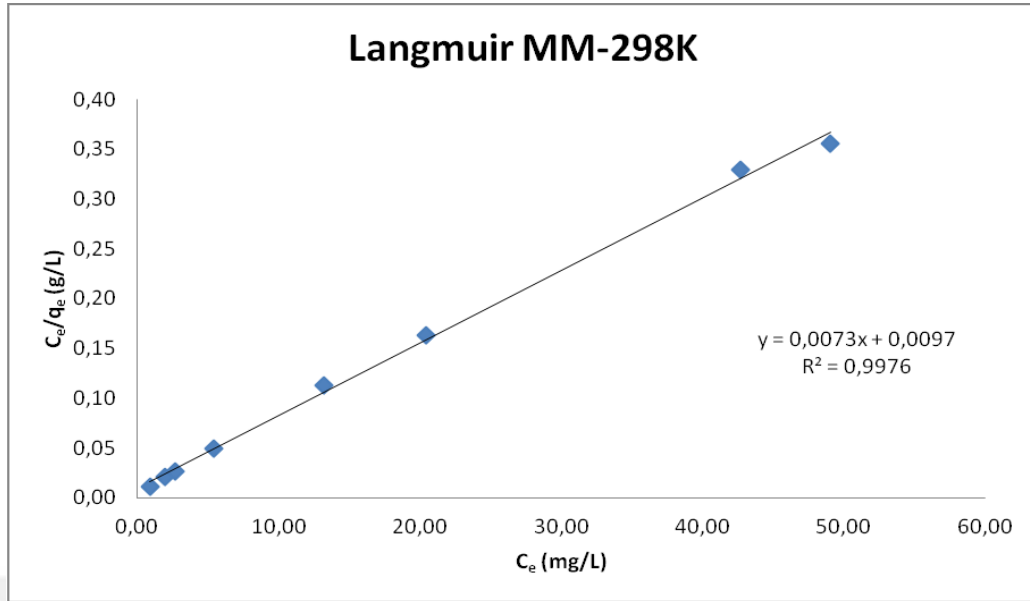
Bu çizelgelerden yararlanılarak izoterm eğrileri çizilmiş ve Şekil 4.7. de verilmiştir.



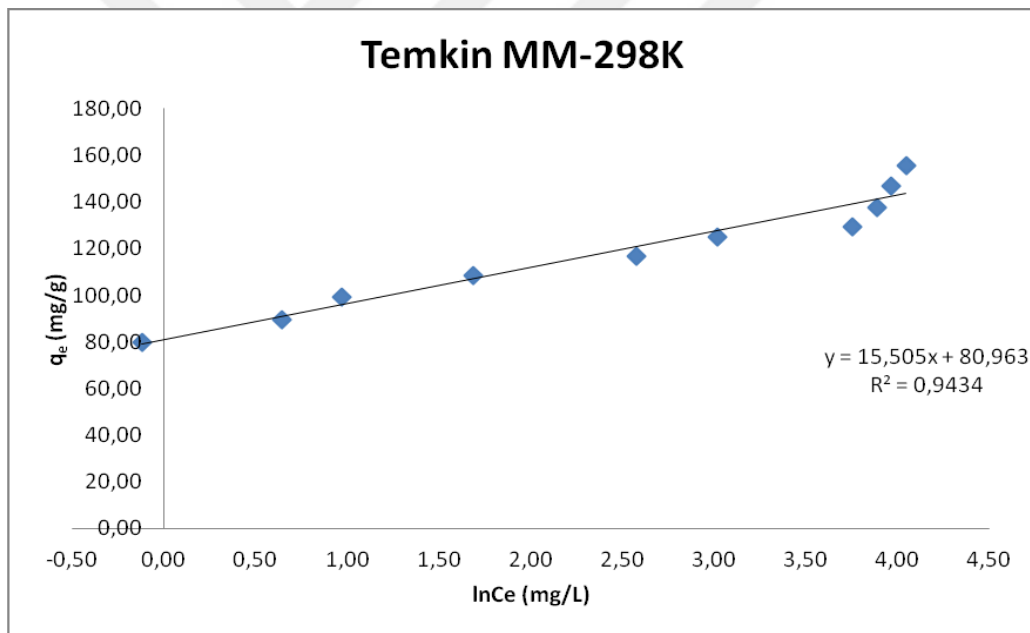
Şekil 4.7. 298K 'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



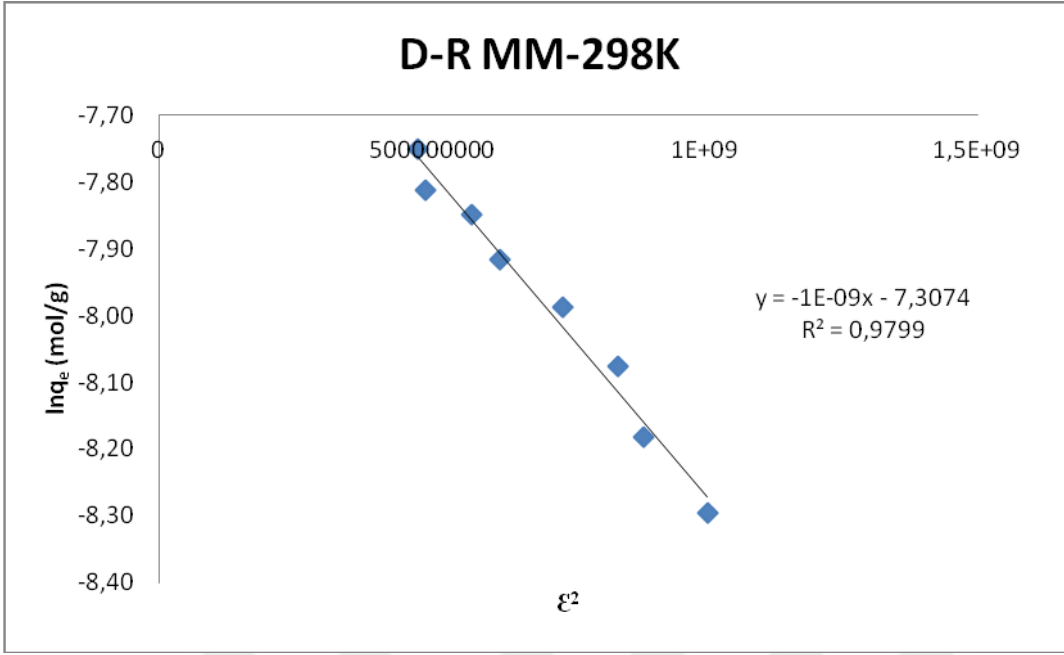
Şekil 4.8. 298K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



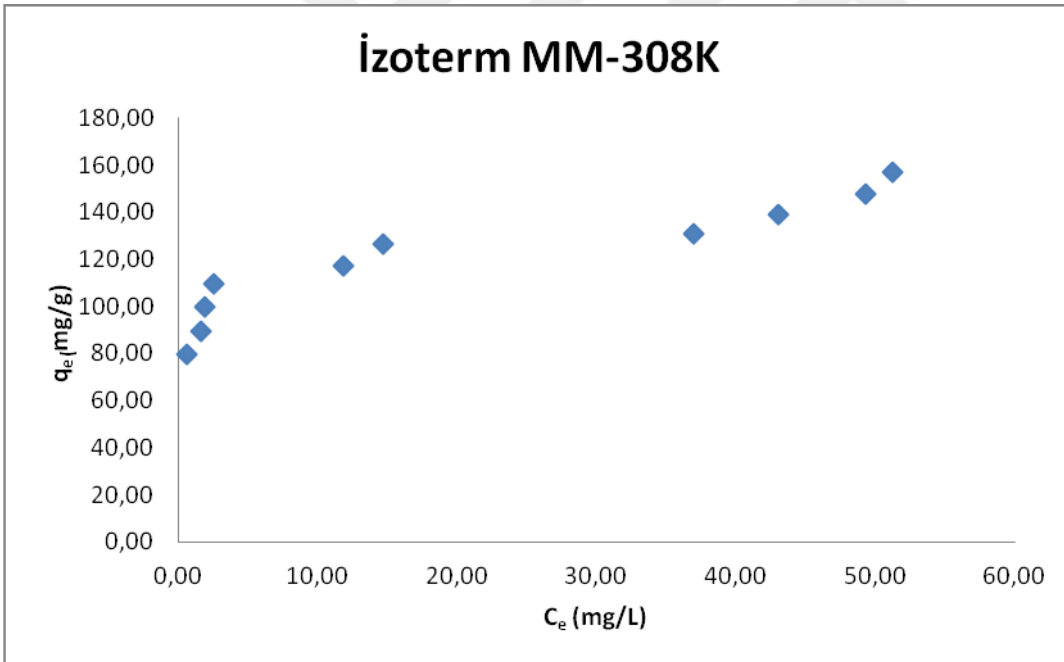
Şekil 4.9. 298K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



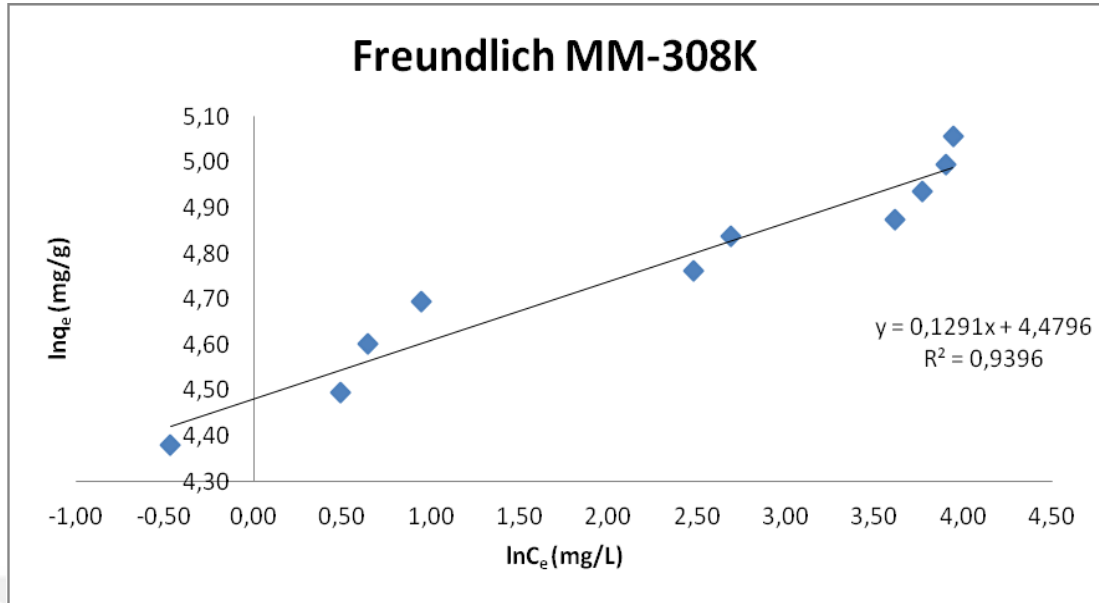
Şekil 4.10. 298K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



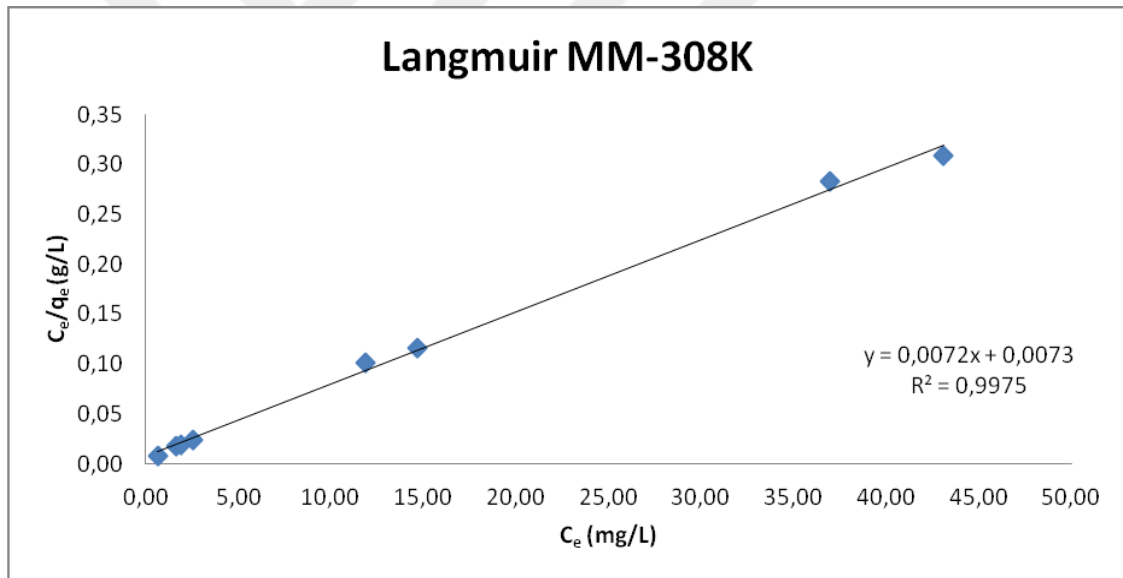
Şekil 4.11. 298K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



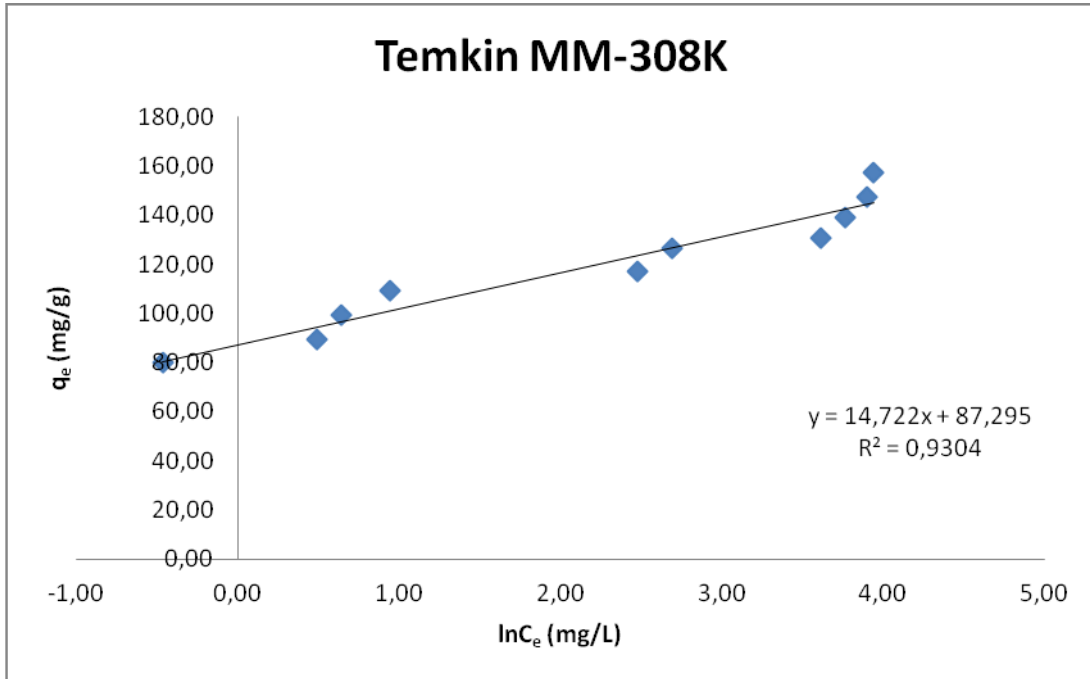
Şekil 4.12. 308K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



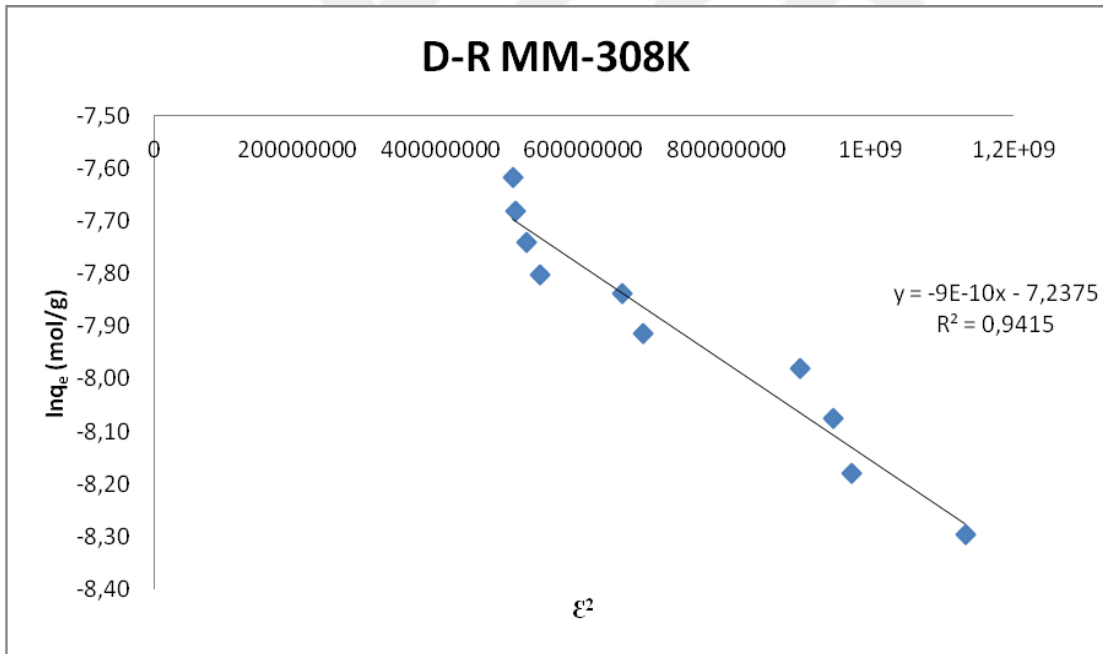
Şekil 4.13. 308K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



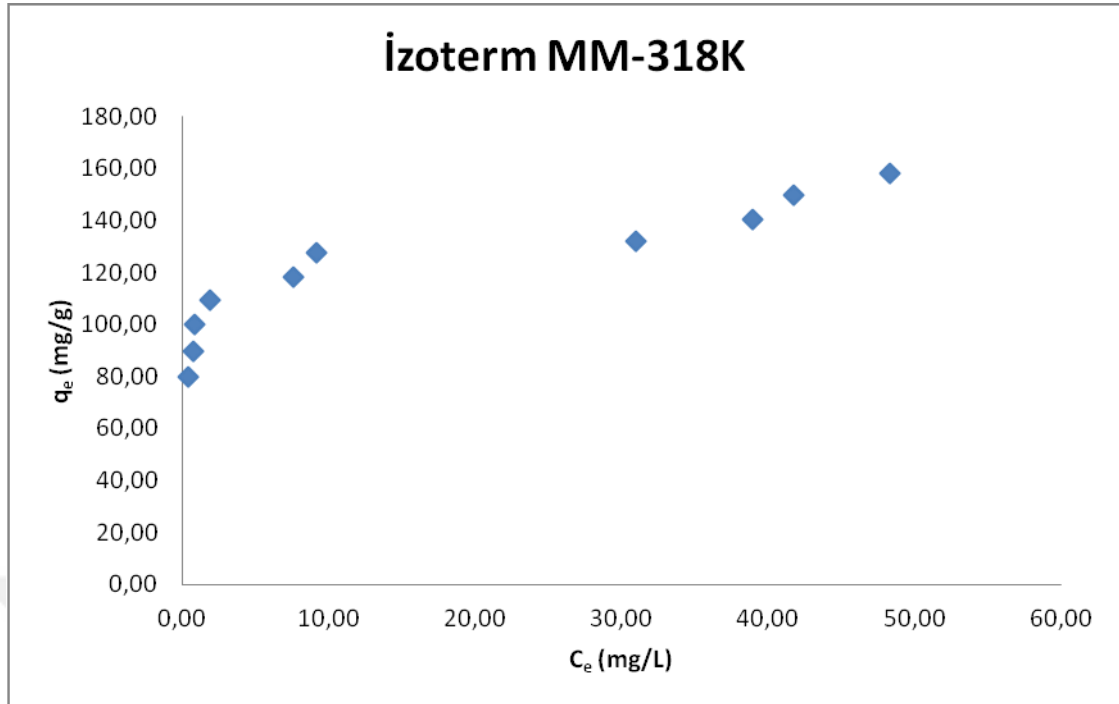
Şekil 4.14. 308K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



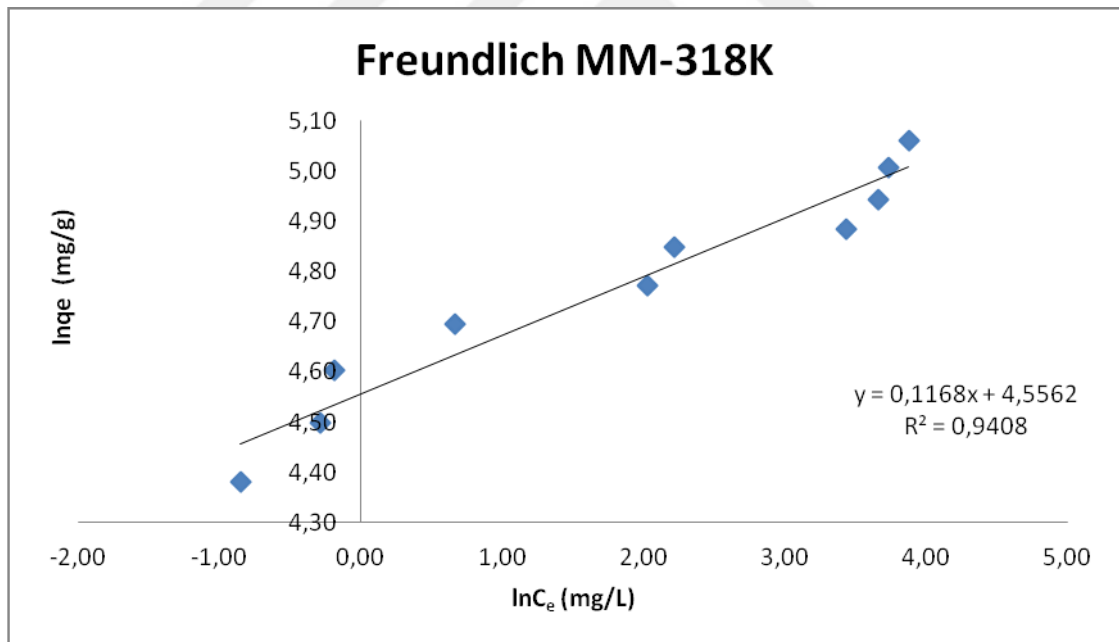
Şekil 4.15. 308K’deki MM’nin klorit içeren kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



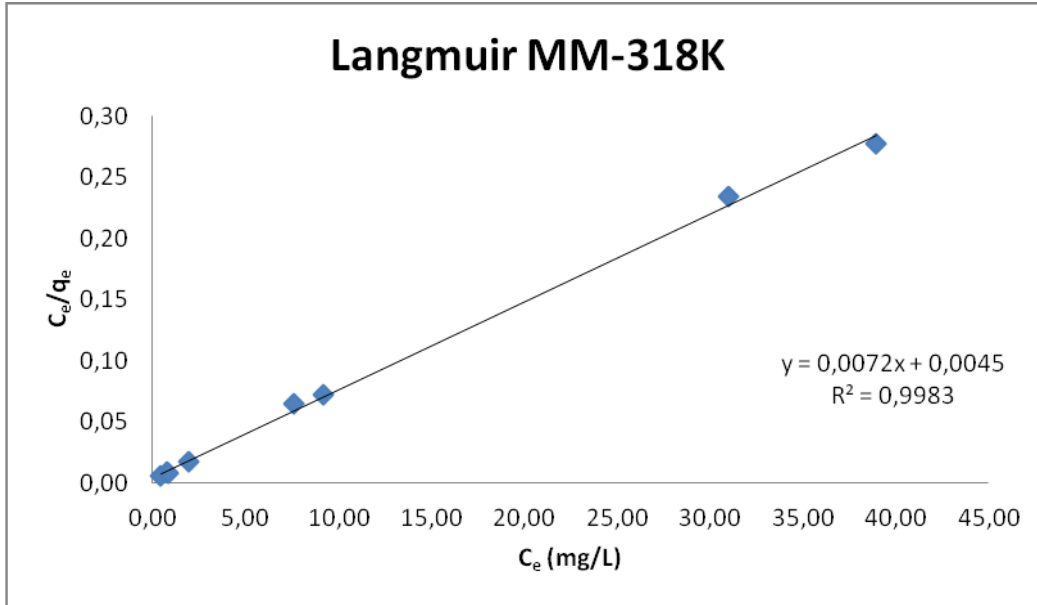
Şekil 4.16. 308K’deki MM’nin klorit içeren kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



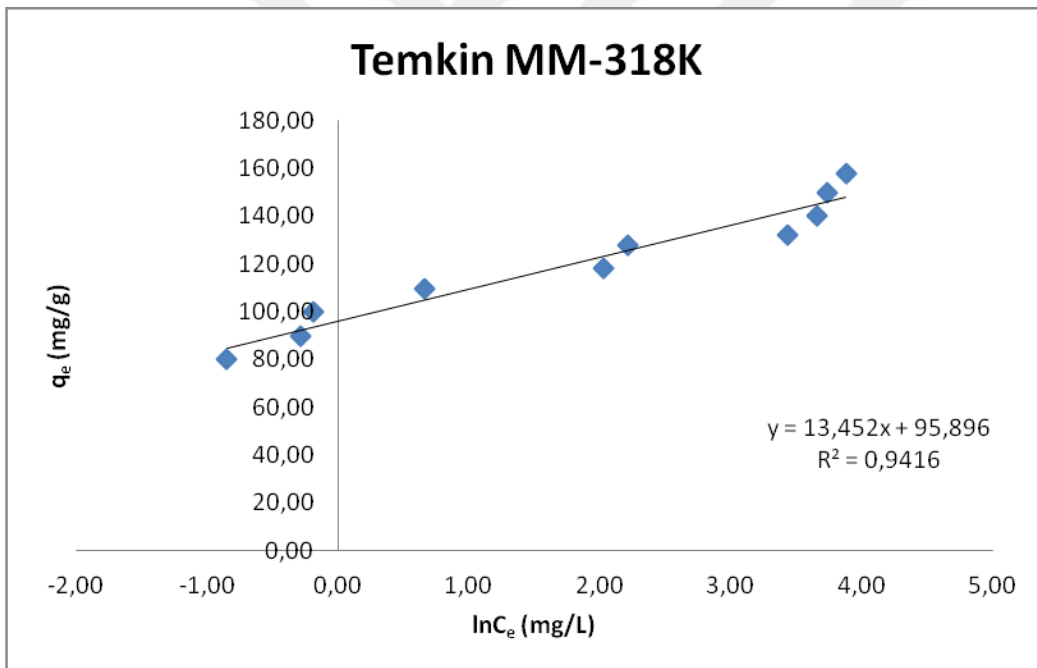
Şekil 4.17. 318 K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



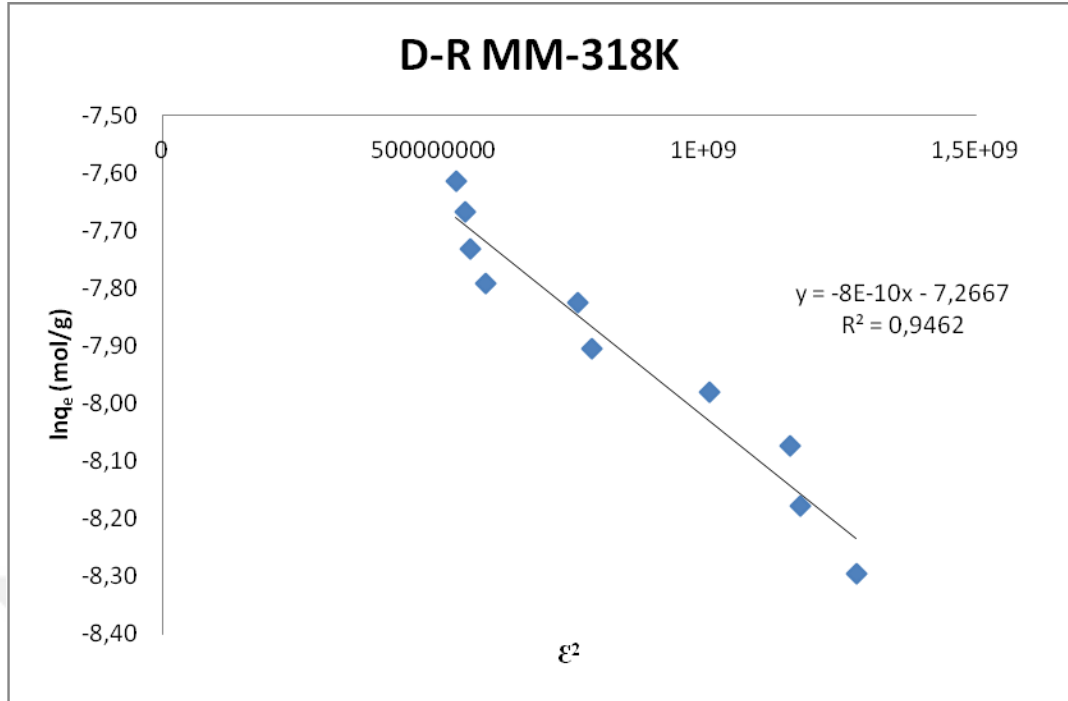
Şekil 4.18. 318K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



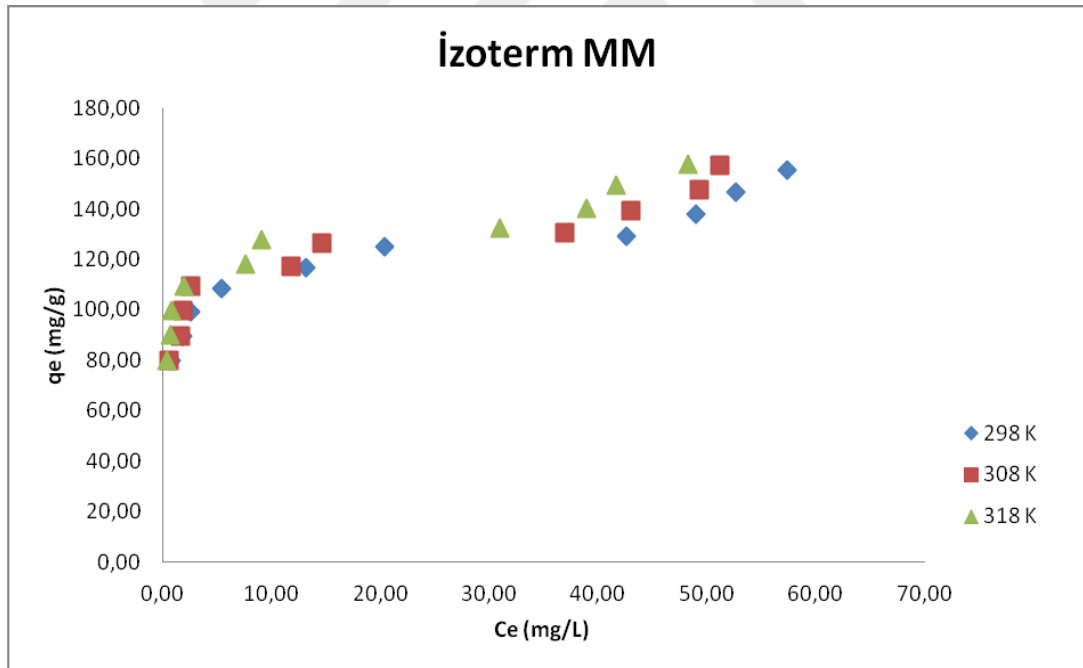
Şekil 4.19. 318K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.20. 318 K'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi

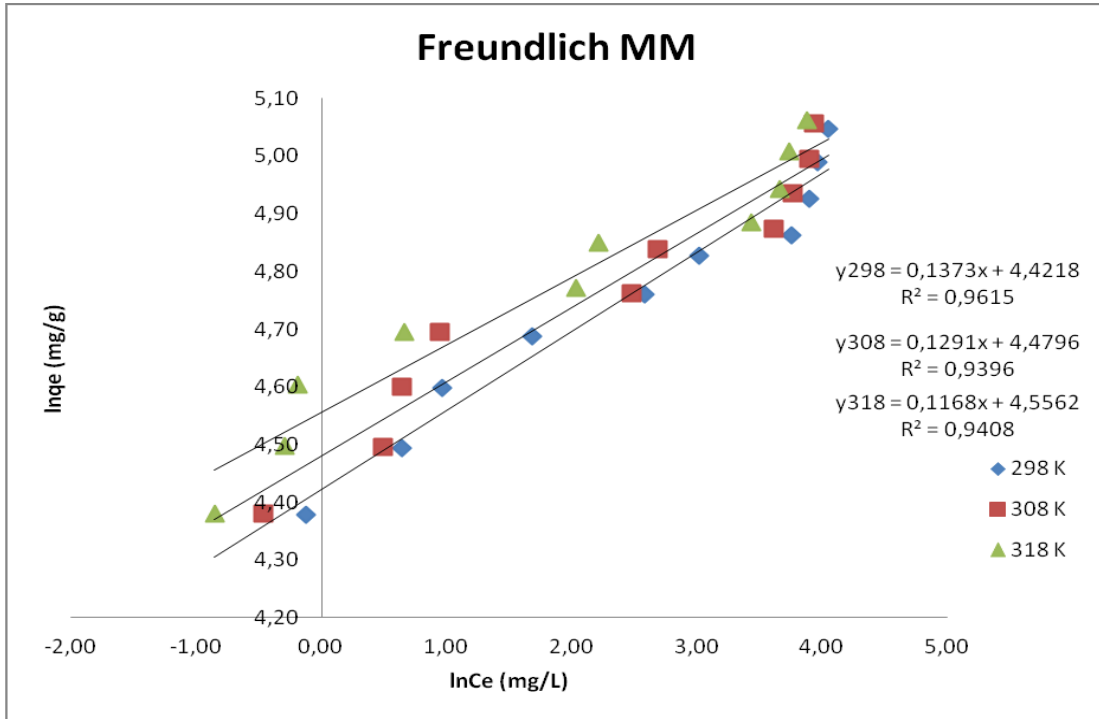


Şekil 4.21. 318 K 'deki MM'nin klorit içeren kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermini

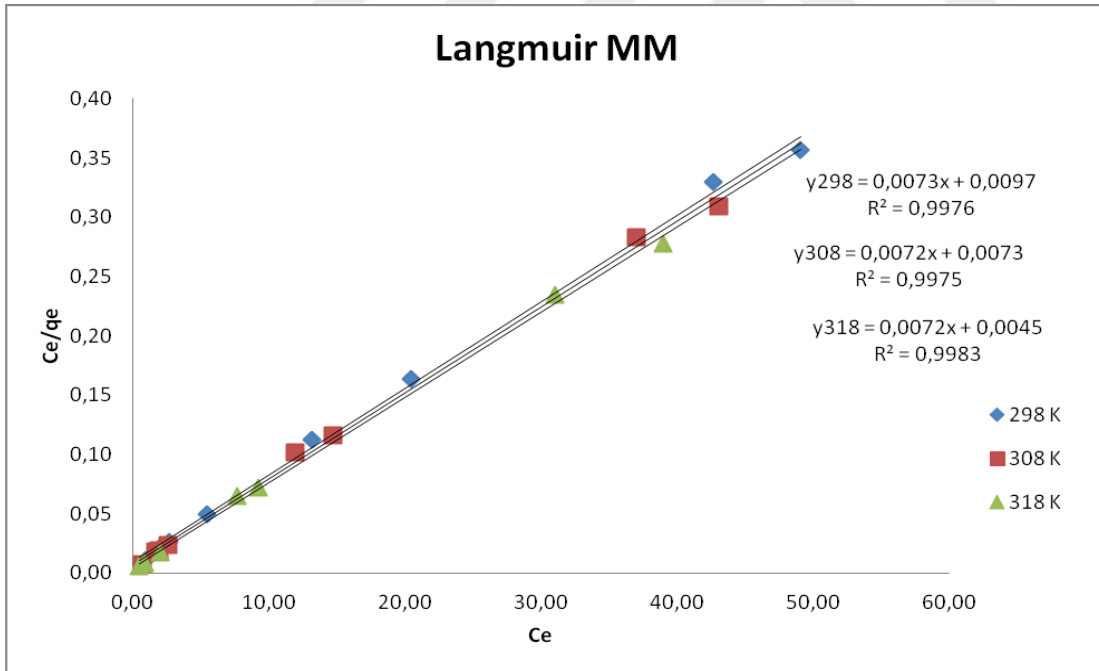


Şekil 4.22. Farklı sıcaklıklarda MM'nin klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon izotermini

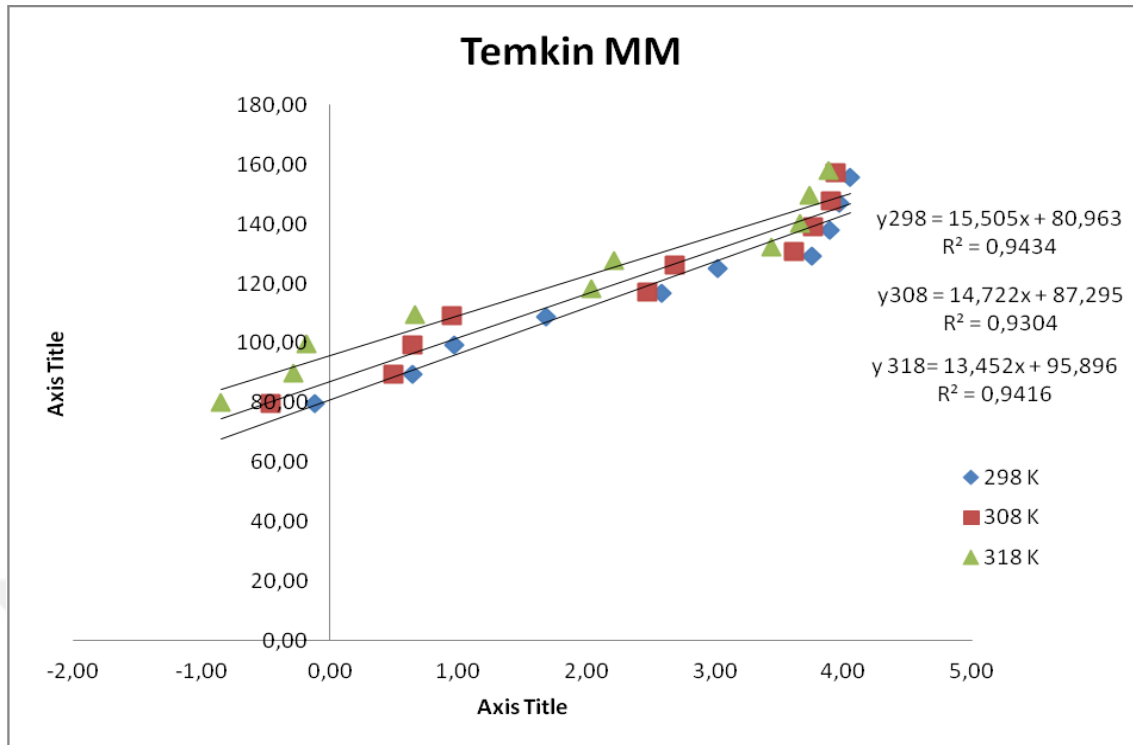
4. ARAŞTIRMA BULGULARI



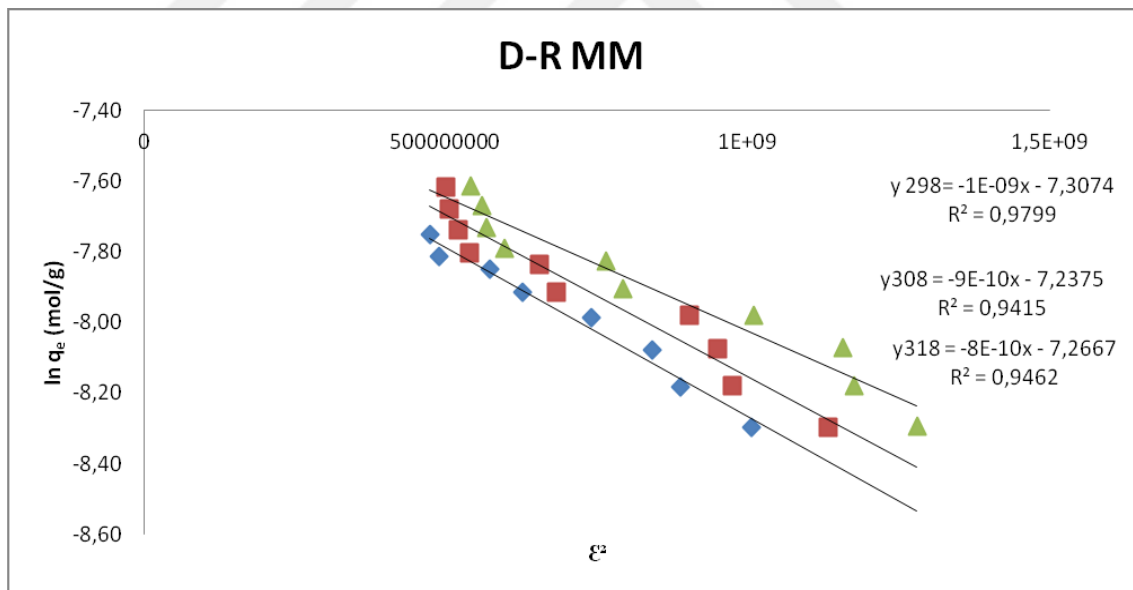
Şekil 4.23. Farklı sıcaklıklarda MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.24. Farklı sıcaklıklarda MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklarda MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



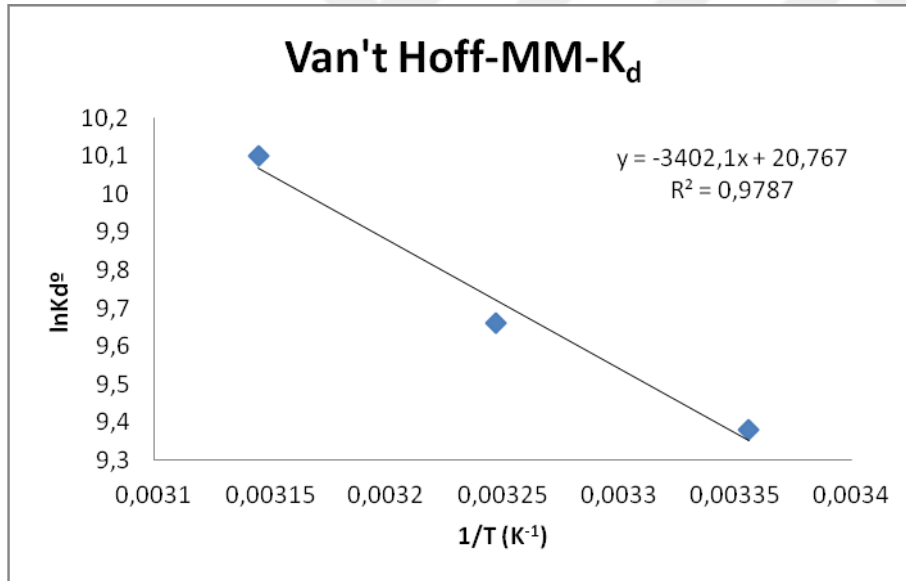
Şekil 4.26. Farklı sıcaklıklarda MM'nin klorit içeren kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.4. MM'nin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R izoterm sıcaklıkları

	Freundlich İzoterm Modeli $\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$				Langmuir İzoterm Modeli $C_e/q_e = 1/K_L q_{\max} + C_e/q_{\max}$				
T (K)	Denklem	K_F (mg/g)	n	R ²	Denklem	K_L (L/mg)	$q_{\max}$	R ²	
298	y=0,1255x+4,4345	84,3	7,7	0,9695	y=0,0073x+0,0097	0,7	137	0,9976	
308	y=0,1291x+4,4796	88,2	7,7	0,9396	y=0,0066x+0,0117	0,9	139	0,9975	
318	y=0,1168x+4,5562	95,2	8,6	0,9408	y=0,0066x+0,0079	1,6	139	0,9983	
	Temkin İzoterm Modeli $q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$				Dubinin Radushkevick (D-R) İzoterm Modeli $\ln q_e = \ln q_{\max} - B_{D-R} \xi^2 \quad \xi^2 = RT \ln(1+1/C_e)$				
T (K)	Denklem	A_T (mg/g)	B	R ²	Denklem	K_{D-R}	E (kJ/mol)	$q_{\max}$ (mg/g)	R ²
298	y=15,505x+80,963	185	15,5	0,9434	y= -1.10 ⁻⁹ x-7,3074	1.10 ⁻⁹	21,1	214,3	0,9799
308	y=14,722x+87,295	376	14,7	0,9304	y=-9.10 ⁻¹⁰ x-7,2375	1.10 ⁻⁹	21,1	230,3	0,9415
318	y=13,452x+95,896	1236	13,4	0,9416	y=-8.10 ⁻¹⁰ x-7,2667	8.10 ⁻¹⁰	25,0	223,4	0,9462

4.4. Termodinamik Sabitlerinin Belirlenmesi



Şekil 4.27. MM'nin klorit içeren kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi

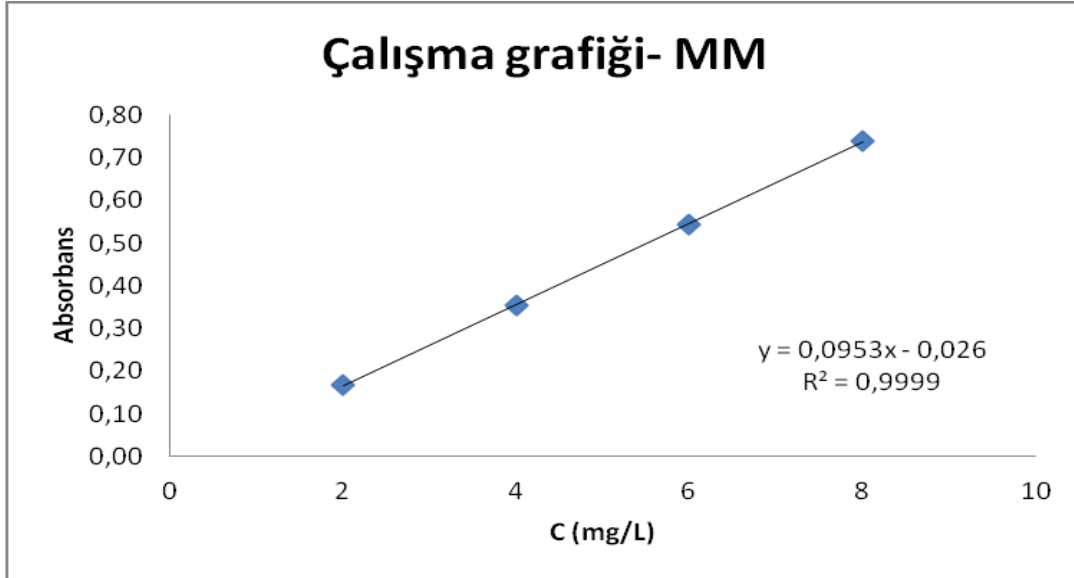
Çizelge 4.5. M.M. adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler

T (K)	lnKd	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol)	Denklem	R ²
298	9,3	-22,95	28,30	172,00	y=- 3402,1x+20,767	0,9787
308	9,7	-24,67				
318	10,1	-26,40				

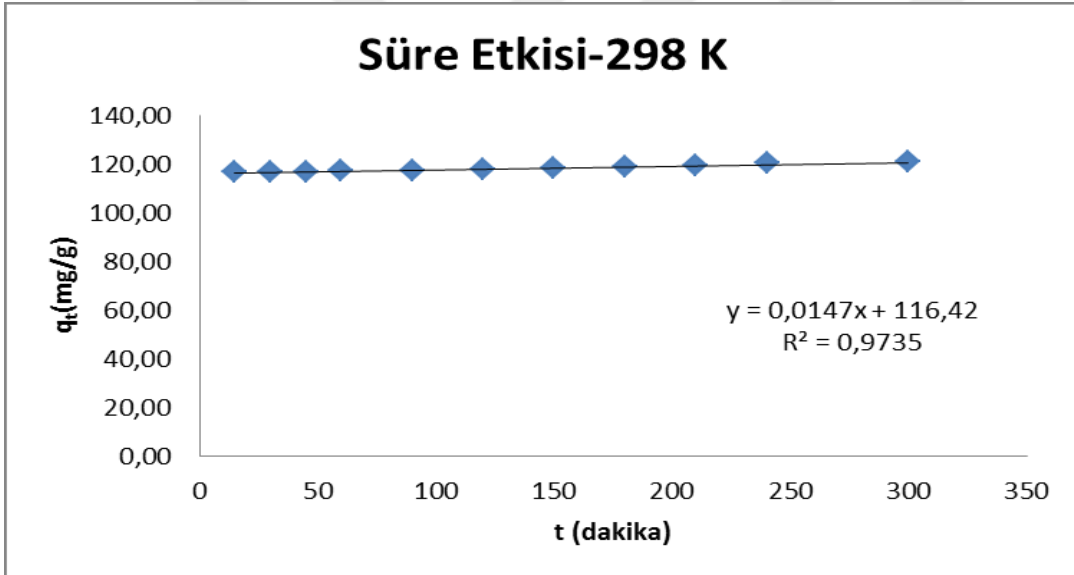
4.5.Adsorpsiyon Kinetiği

Çizelge 4.6. MM'nin klorit içeren kil üzerindeki kinetik verileri

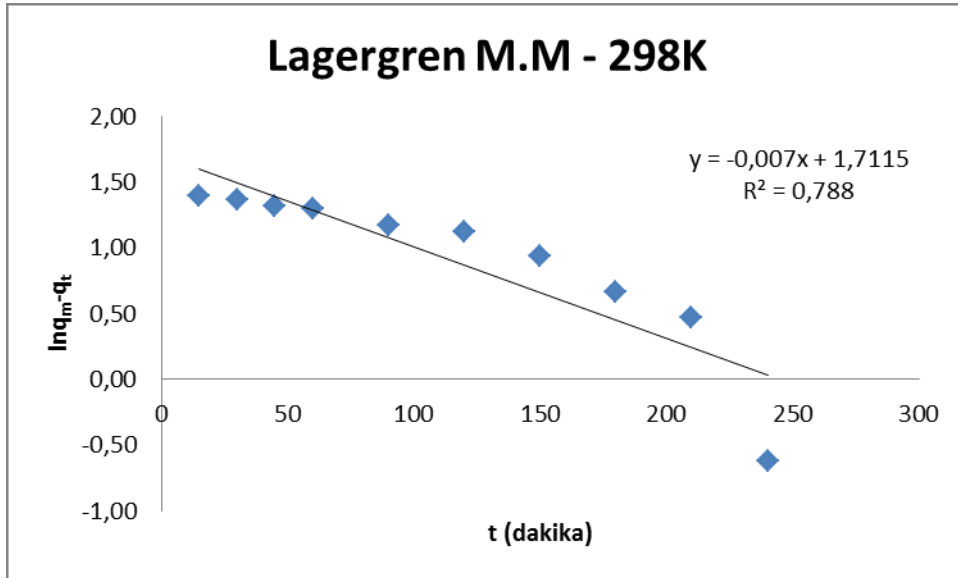
Sıcaklık (K)	Süre (dk)	Ci (mg/L)	Ct (mg/L)	qt (mg/g)	qm (mg/g)	ln (qm-qt)	t/qt (dakika.g/ mg)	$\sqrt{t}$ (dakika ½)	ln t
298	15	520	52,54	116,87	120,92	1,40	0,13	3,87	1,35
	30	520	52,02	117,00	120,92	1,37	0,26	5,48	1,70
	45	520	51,27	117,18	120,92	1,32	0,38	6,71	1,90
	60	520	50,94	117,27	120,92	1,30	0,51	7,75	2,05
	90	520	49,24	117,69	120,92	1,17	0,76	9,49	2,25
	120	520	48,66	117,84	120,92	1,13	1,02	10,95	2,39
	150	520	46,56	118,36	120,92	0,94	1,27	12,25	2,51
	180	520	44,11	118,97	120,92	0,67	1,51	13,42	2,60
	210	520	42,69	119,33	120,92	0,47	1,76	14,49	2,67
	240	520	38,47	120,38	120,92	-0,62	1,99	15,49	2,74
	300	520	36,31	120,92	120,92		2,48	17,32	2,85
308	15	520	46,34	118,41	123,25	1,58	0,13	3,87	2,71
	30	520	45,78	118,55	123,25	1,55	0,25	5,48	3,40
	45	520	44,29	118,93	123,25	1,46	0,38	6,71	3,81
	60	520	44,48	118,88	123,25	1,47	0,50	7,75	4,09
	90	520	42,01	119,50	123,25	1,32	0,75	9,49	4,50
	120	520	39,81	120,05	123,25	1,16	1,00	10,95	4,79
	150	520	36,70	120,83	123,25	0,88	1,24	12,25	5,01
	180	520	35,57	121,11	123,25	0,76	1,49	13,42	5,19
	210	520	33,99	121,50	123,25	0,56	1,73	14,49	5,35
	240	520	27,29	123,18	123,25	-2,69	1,95	15,49	5,48
	300	520	27,02	123,25	123,25		2,43	17,32	5,70
318	15	520	43,98	119,00	124,50	1,70	0,13	3,87	2,71
	30	520	39,49	120,13	124,50	1,48	0,25	5,48	3,40
	45	520	37,58	120,61	124,50	1,36	0,37	6,71	3,81
	60	520	35,25	121,19	124,50	1,20	0,50	7,75	4,09
	90	520	31,02	122,24	124,50	0,81	0,74	9,49	4,50
	120	520	30,31	122,42	124,50	0,73	0,98	10,95	4,79
	150	520	29,54	122,62	124,50	0,63	1,22	12,25	5,01
	180	520	25,82	123,55	124,50	-0,05	1,46	13,42	5,19
	210	520	23,92	124,02	124,50	-0,73	1,69	14,49	5,35
	240	520	22,14	124,47	124,50	-3,35	1,93	15,49	5,48
	300	520	22,00	124,50	124,50		2,41	17,32	5,70



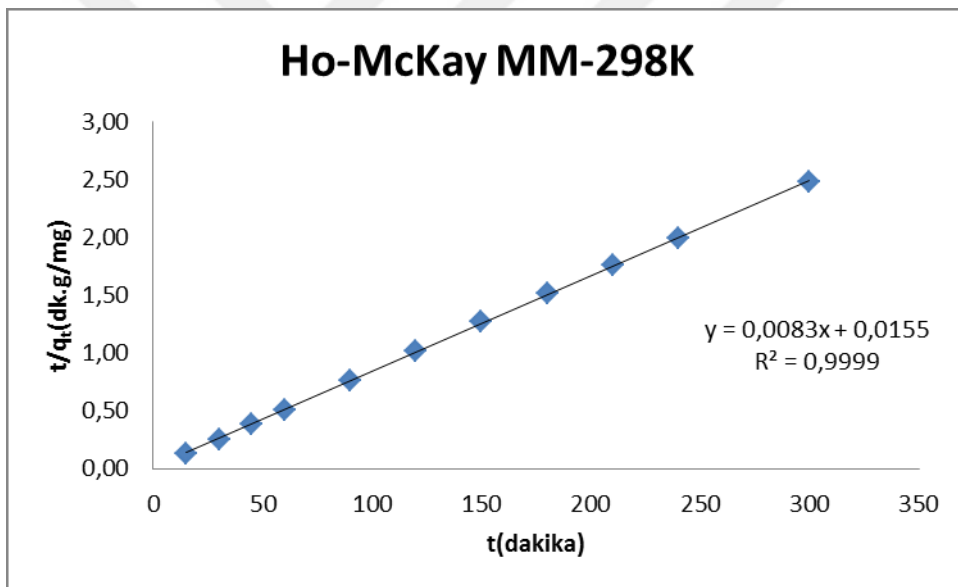
Şekil 4.28. MM'nin klorit içeren kil üzerindeki çalışma grafiği



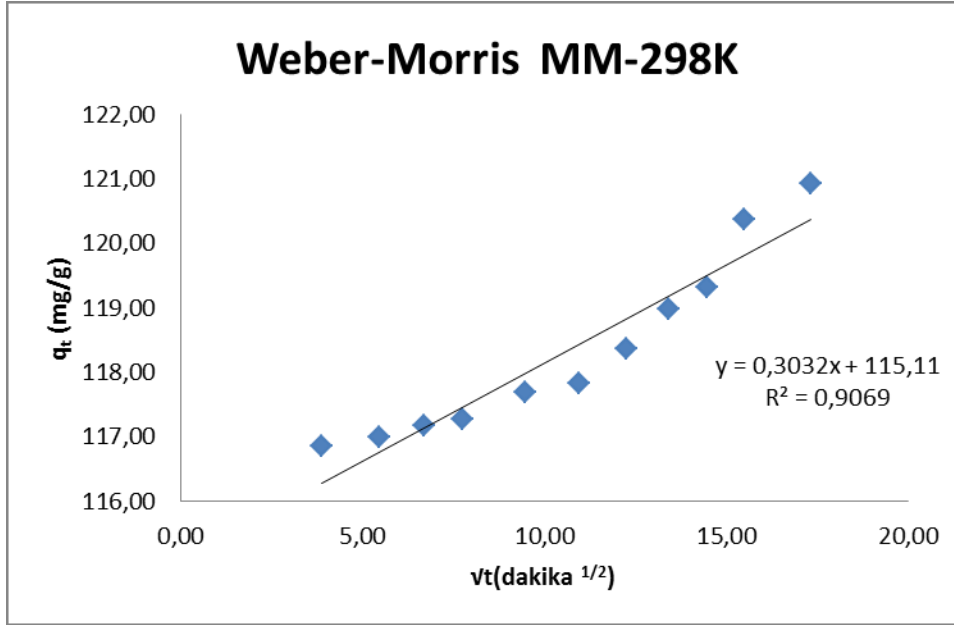
Şekil 4.29. MM'nin 298 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi



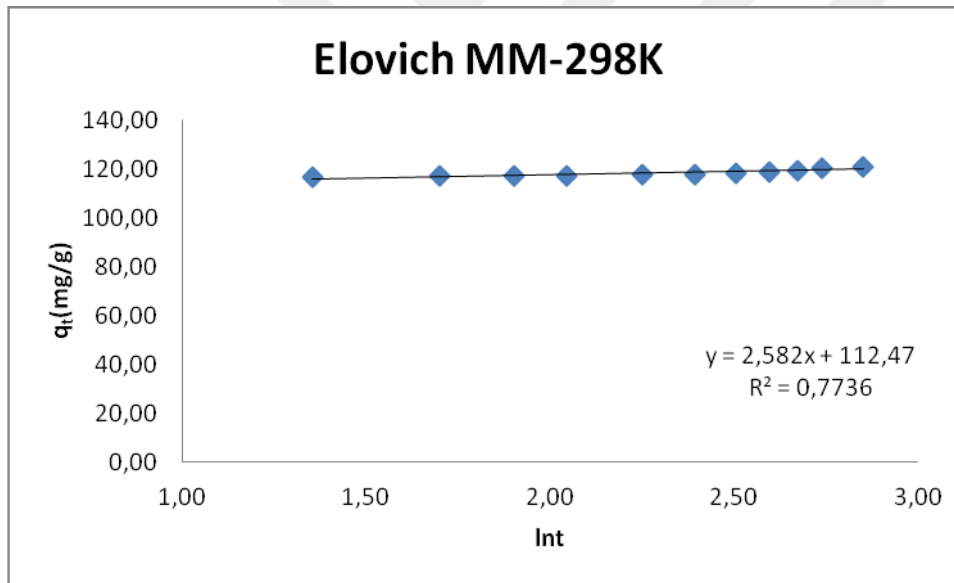
Şekil 4.30. MM'nin 298 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



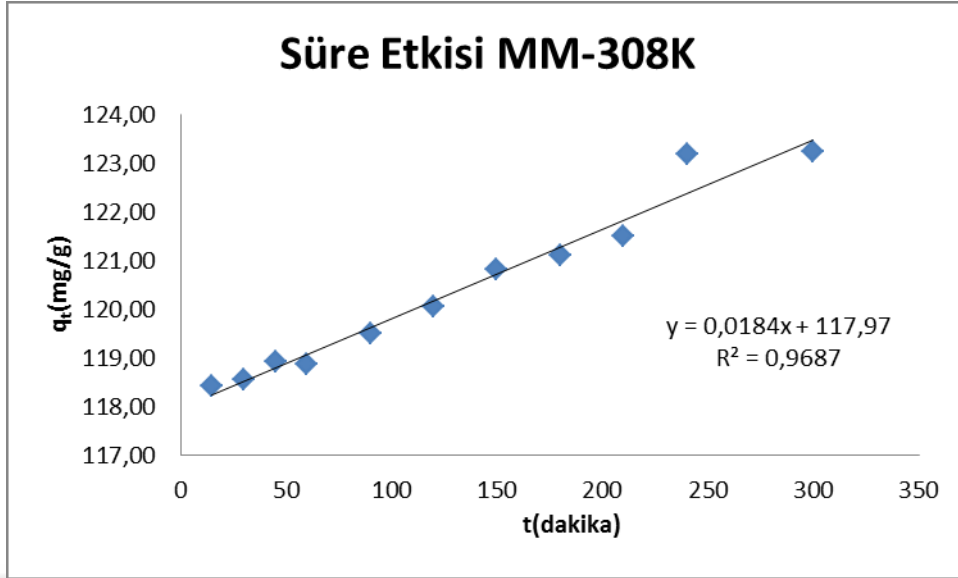
Şekil 4.31. MM'nin 298 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



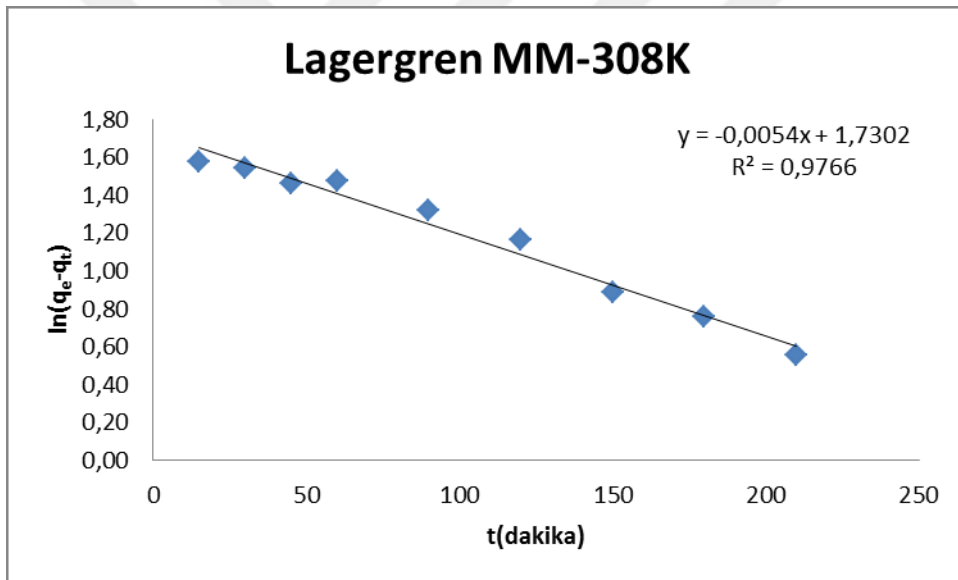
Şekil 4.32. MM'nin 298 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



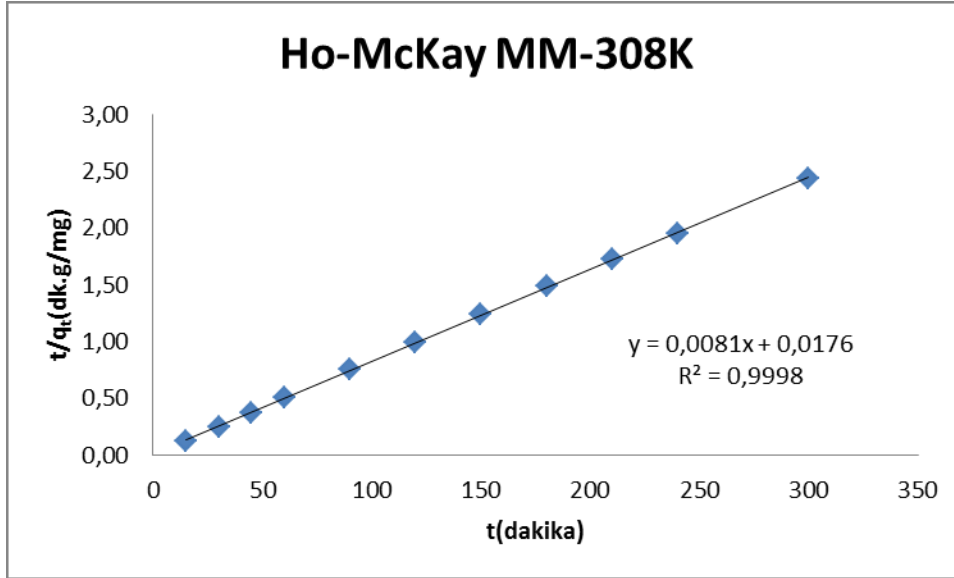
Şekil 4.33. MM'nin 298 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi



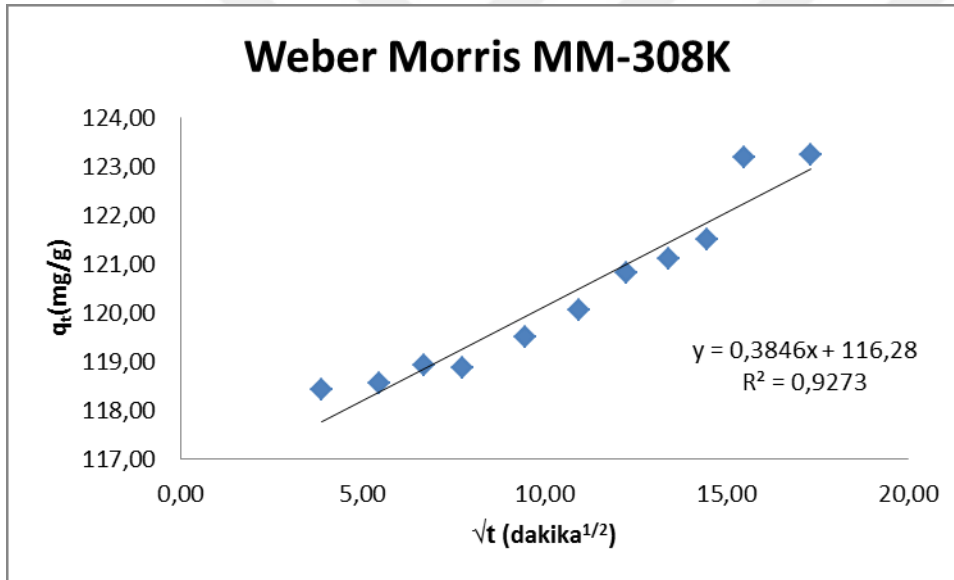
Şekil 4.34. MM'nin 308 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi



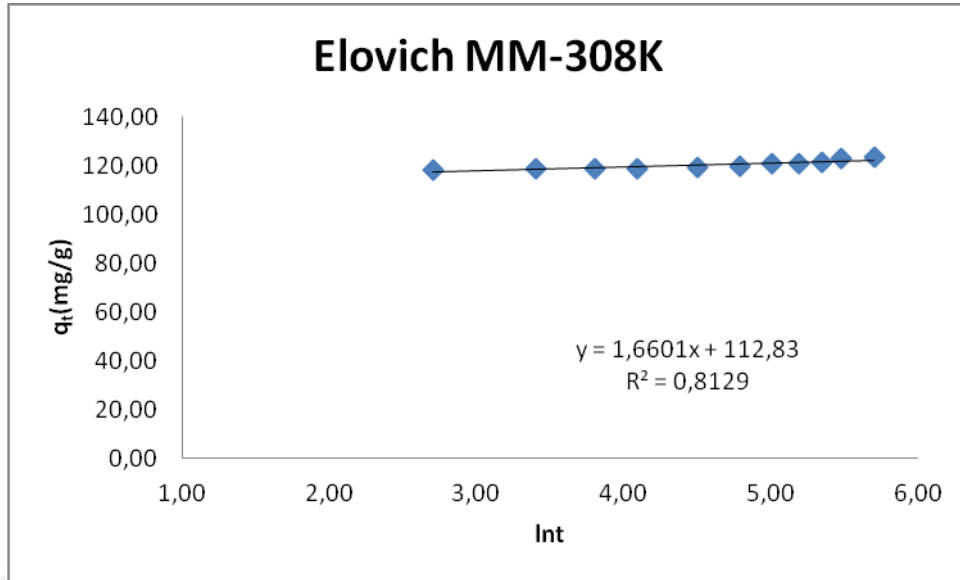
Şekil 4.35. MM'nin 308 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



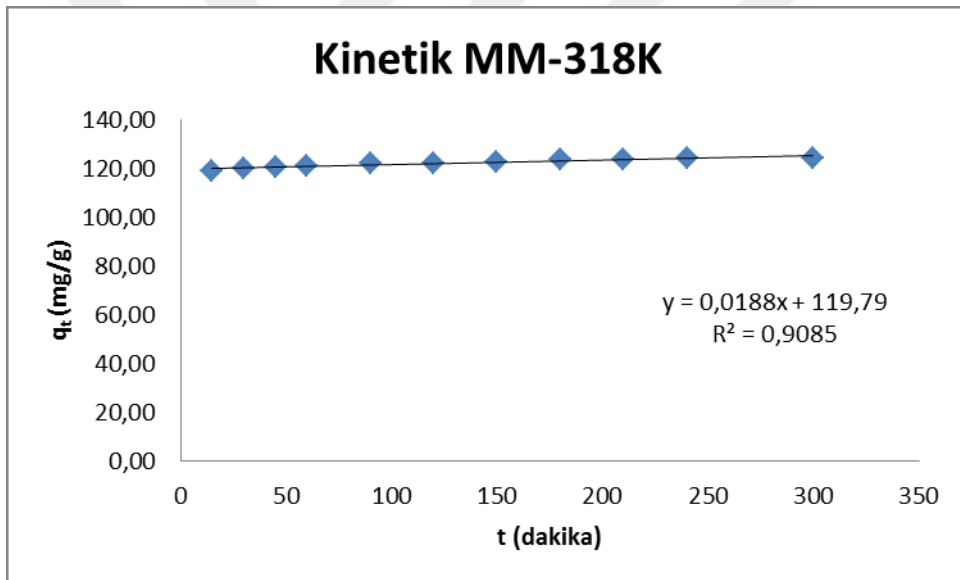
Şekil 4.36. MM'nin 308 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



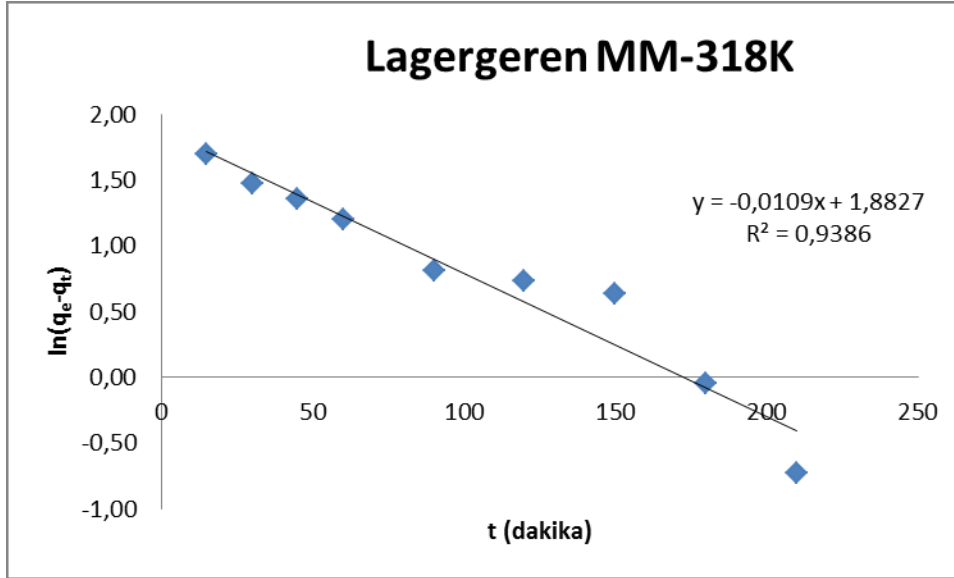
Şekil 4.37. MM'nin 308 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



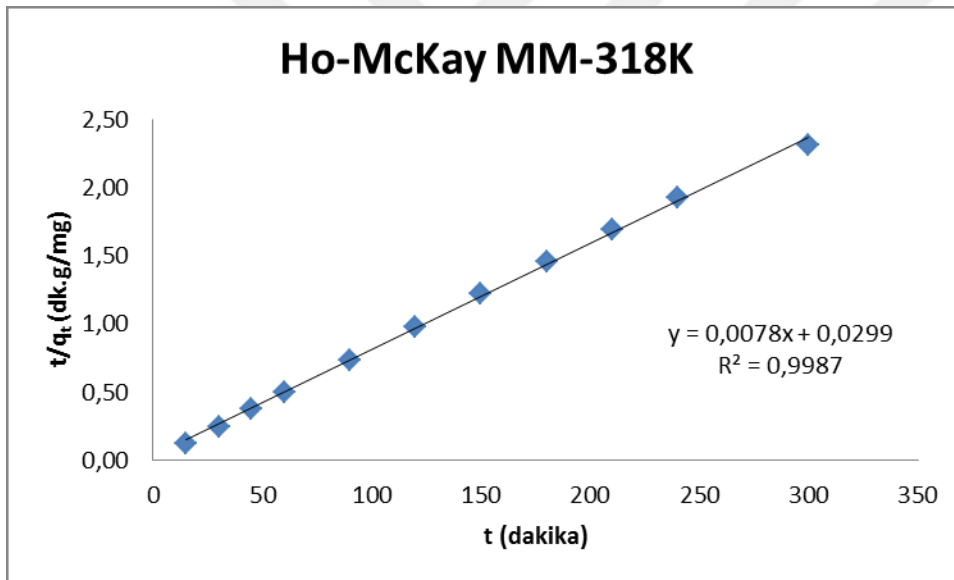
Şekil 4.38. MM'nin 308 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi



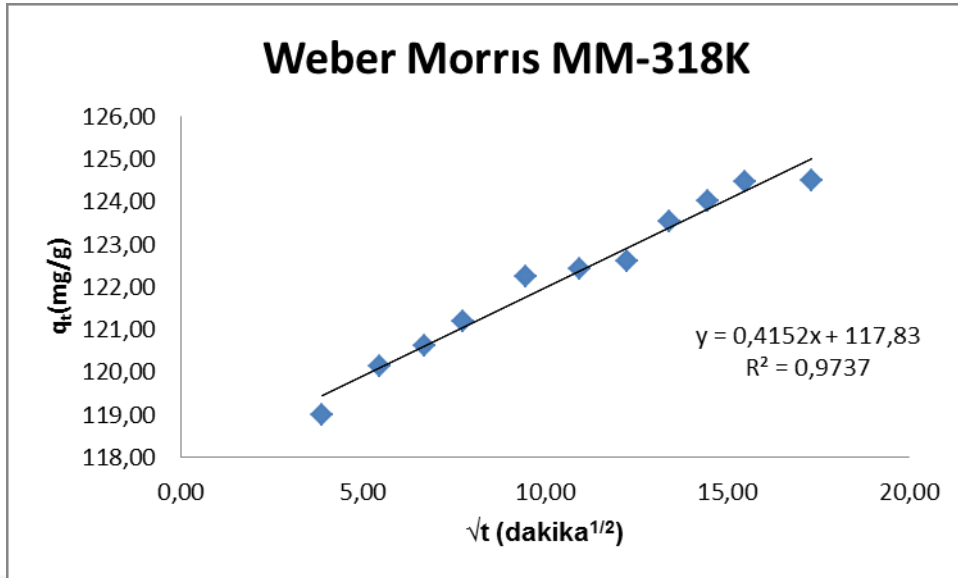
Şekil 4.39. MM'nin 318 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi



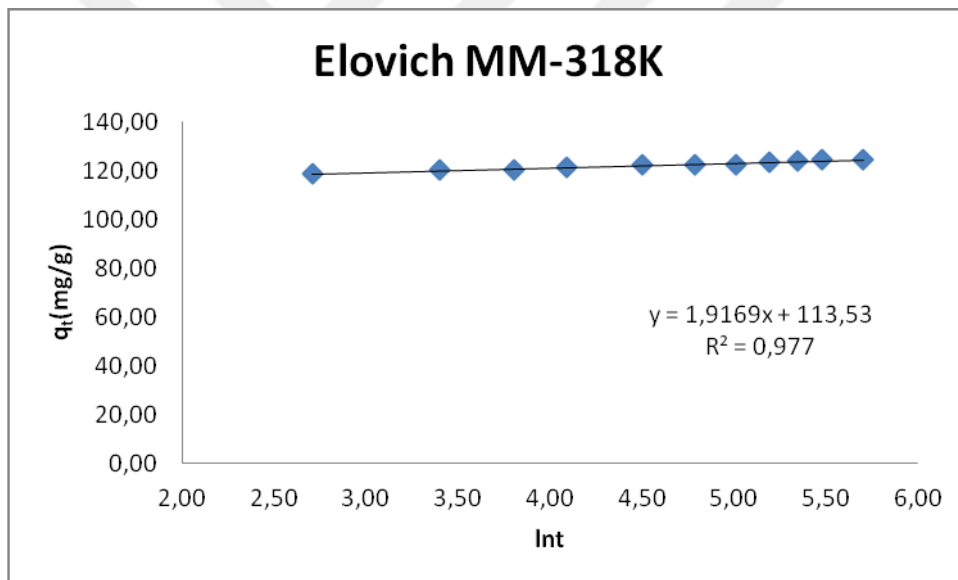
Şekil 4.40. MM'nin 318 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



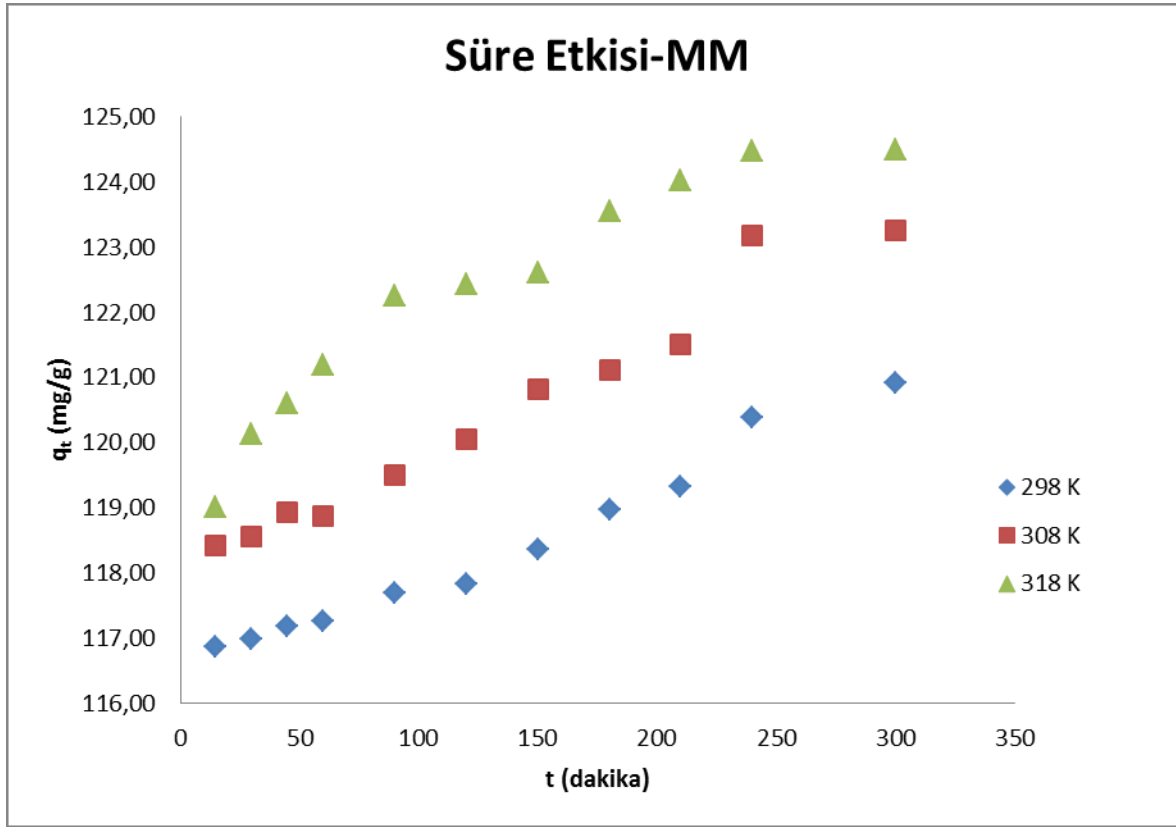
Şekil 4.41. MM'nin 318 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



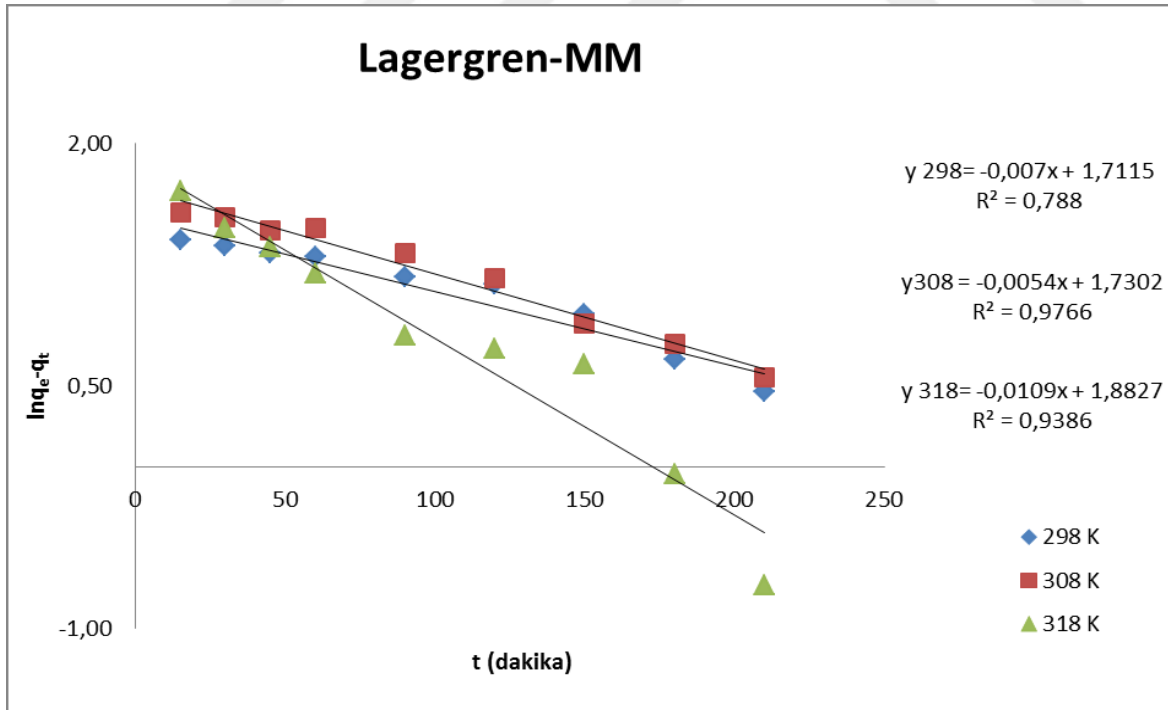
Şekil 4.42. MM'nin 318 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



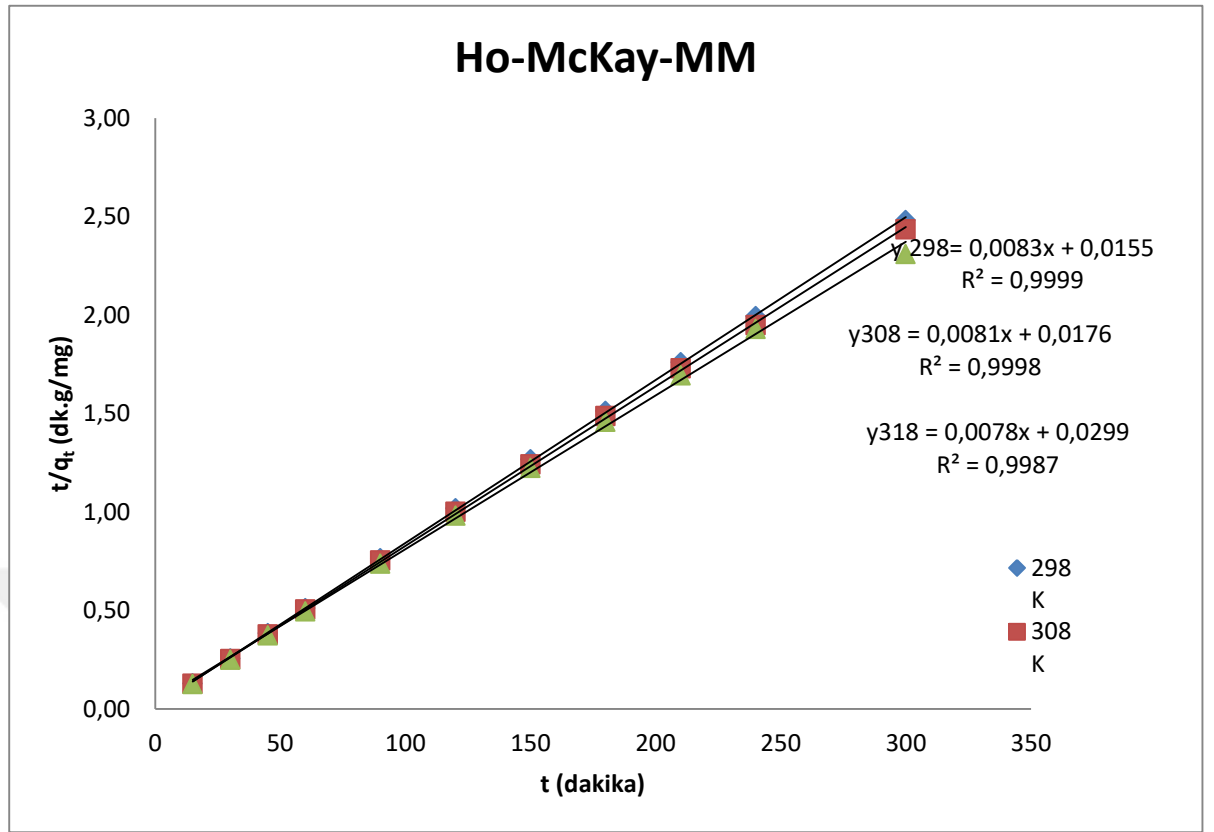
Şekil 4.43. MM'nin 318 K'deki adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi



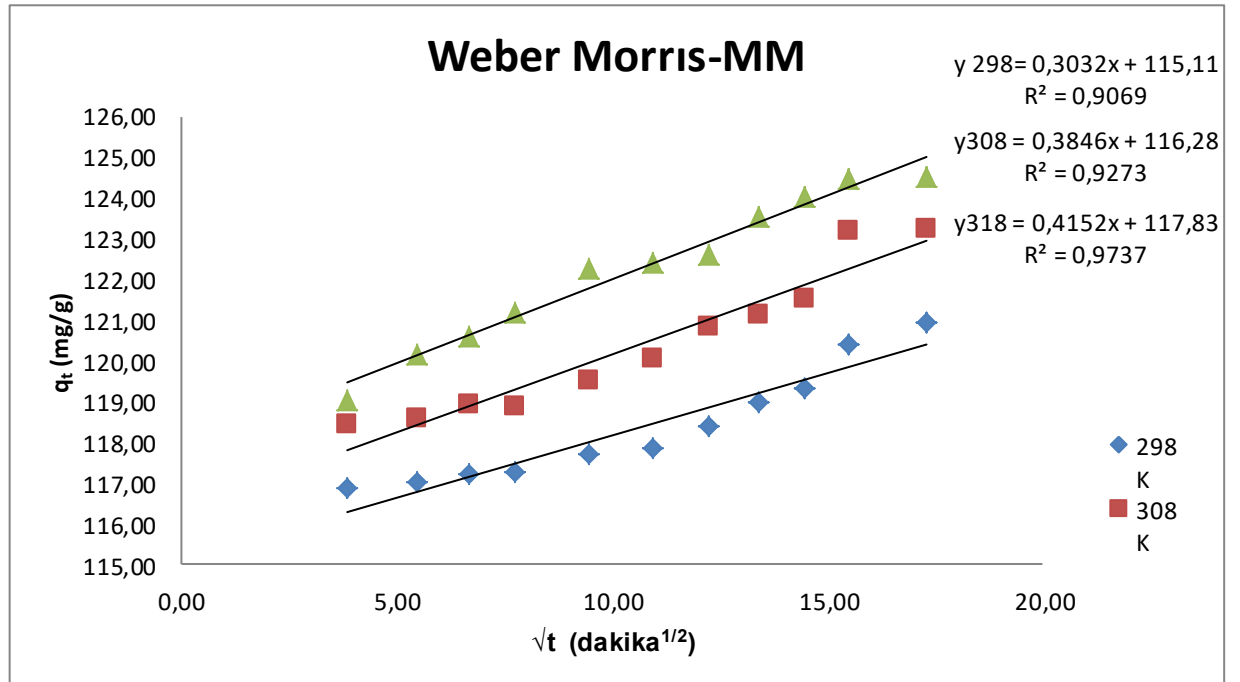
Şekil 4.44. Farklı sıcaklıklarda MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin Kinetik çizimi



Şekil 4.45. Farklı sıcaklıklarda MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi

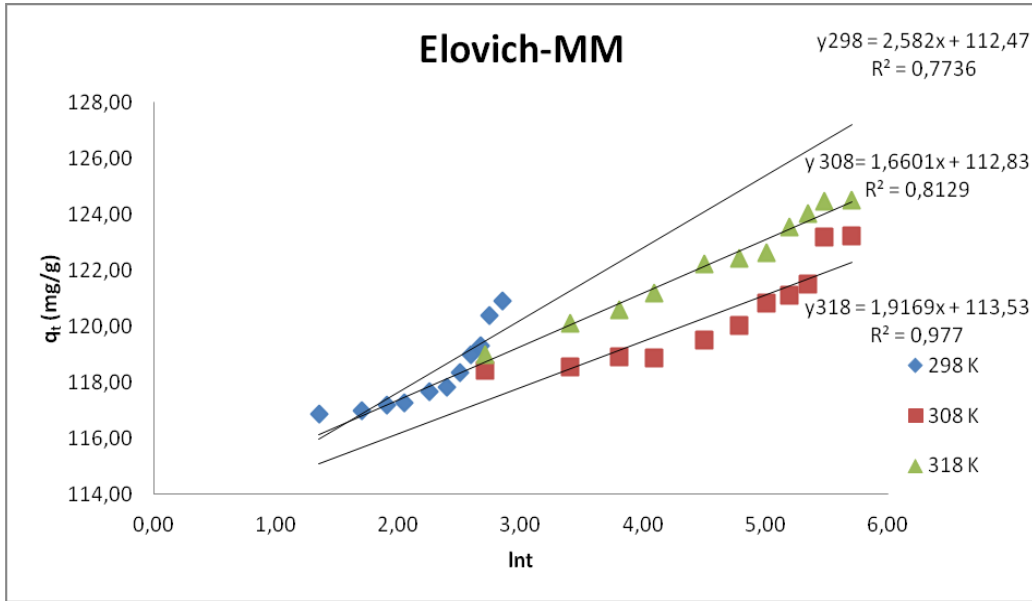


Şekil 4.46. Farklı sıcaklıklarda MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



Şekil 4.47. Farklı sıcaklıklarda MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin Weber Morris çizimi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI



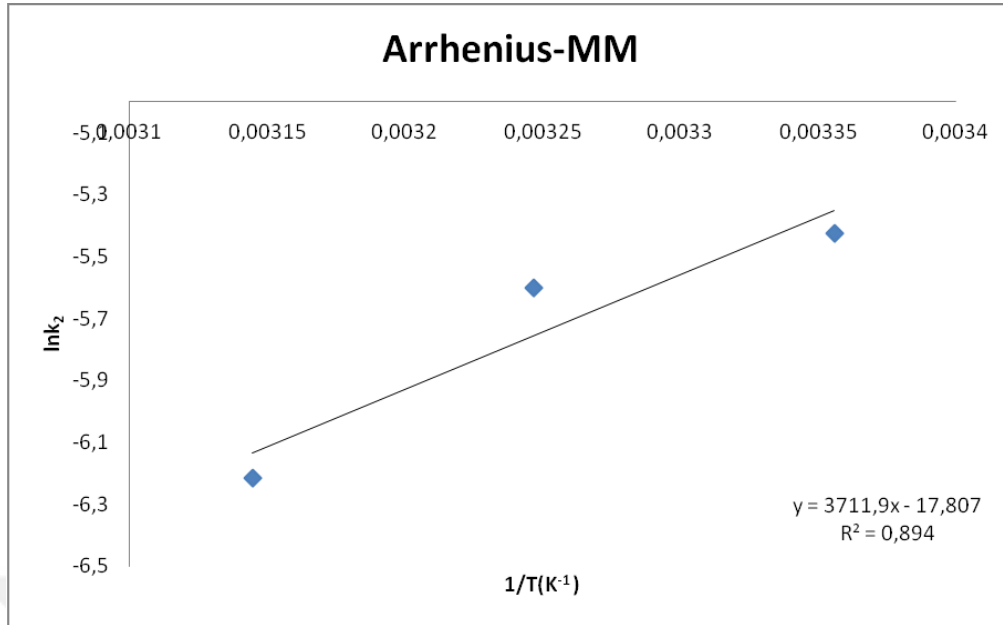
Şekil 4.48. Farklı sıcaklıklarda MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimi

Çizelge 4.7. MM'nin klorit içeren kil üzerindeki kinetik verilerinden elde edilen parametreler

T (K)	Pseudo-First Order (Lagergren) Denklemi $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$				Pseudo-Second Order (Ho McKay) Denklemi $t/q_t = t/q_{max} + 1/k_2 q_{max}^2$			
	Denklem	R^2	$k_1 = -m$	q_e (mg/g)	Denklem	R^2	k_2	q_e
298	$y = -0,007x + 1,7115$	0,788	0,007	5,54	$y = 0,0083x + 0,0155$	0,9999	0,0044	120,48
308	$y = -0,0054x + 1,7302$	0,9766	0,0054	5,64	$y = 0,0081x + 0,0176$	0,9998	0,0037	123,45
318	$y = -0,0109x + 1,8827$	0,9386	0,0109	6,57	$y = 0,0078x + 0,0299$	0,9987	0,0020	128,20
T (K)	Weber-Morris (intrapartikül Difüzyon) Modeli $q_t = C_b + K_{WM} \sqrt{t}$				Elovich Modeli $q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln t$			
	Denklem	R^2	K_{WM}	C_b	Denklem	R^2	β	α
298	$y = 0,3032x + 115,11$	0,9069	0,3032	115,11	$y = 2,582x + 112,47$	0,7736	2,582	$3,20 \cdot 10^{18}$
308	$y = 0,3846x + 116,28$	0,9273	0,3846	116,28	$y = 1,6601x + 112,83$	0,8129	1,6601	$1,96 \cdot 10^{29}$
318	$y = 0,4152x + 117,83$	0,9737	0,4152	117,83	$y = 1,9169x + 113,53$	0,977	1,9369	$1,34 \cdot 10^{25}$

4.6. Aktivasyon Enerjisinin Bulunması

Metilen mavisinin kinetik incelemeleri yapıp Pseudo-Second Order (Ho McKay) denklemine uyduğu belirlendikten sonra, tepkimelerin aktivasyon enerji değerleri hesaplandı. Farklı sıcaklıklardaki Pseudo-Second Order değerlerine göre elde edilen hız sabitleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirildi ve elde edilen doğruların eğiminden MM için aktivasyon enerjisi E_a hesaplandı.



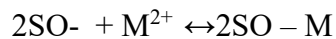
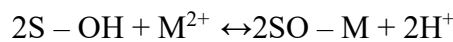
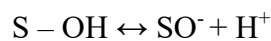
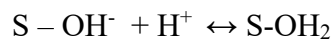
Şekil 4.49. MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi

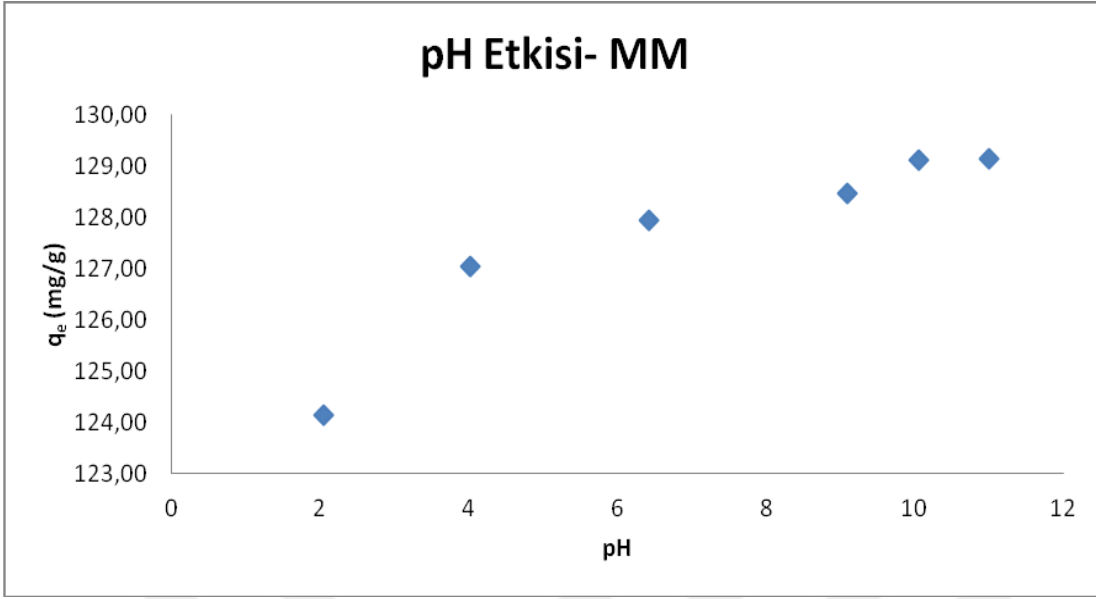
Yapılan hesaplamalar sonucunda metilen mavısının E_a değerinin -30,36 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

4.7.Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

Adsorpsiyon sürecinde pH önemli bir parametre olup adsorpsiyon hızı ortamın pH'sına göre farklılık göstermektedir. Düşük pH'larda kilin yüzeyi H^+ iyonlarının varlığı nedeniyle pozitif yüklü olurken yüksek pH'larda ise kilin yüzeyindeki elektrostatik çekim kuvvetleri etkisiyle negatif yüklü olabilmektedir. Metilen mavisinin adsorpsiyon üzerine pH etkisi pH= 2-11 aralığında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.50'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında pH arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığı görülmektedir. Bunun sebebinin ise kil yüzeyinde bulunan silanol ve alüminol gruplarının asit baz reaksiyonlarını gerçekleştirmesi olduğu düşünülmektedir.

Kil yüzeyinde gerçekleşen asit-baz reaksiyonları (Igwe ve ark., 2005)





Şekil 4.50. MM'nin adsorpsiyonuna ilişkin pH grafiği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada sulu çözeltilerden doğal klorit kili kullanılarak metilen mavisinin renk giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon sürecini etkileyen başlangıç çözelti konsantrasyonu, temas süresi etkisi, sıcaklığın etkisi ve pH etkisi parametreleri incelenmiştir. Bu süreç içerisinde kinetik, izoterm ve termodinamik incelemeler araştırılmıştır.

Deneyler sonucu elde edilen izoterm verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uyarlanmıştır. Hesaplanan Regrasyon katsayılarına göre 0.9976, 0.9975 ve 0.9983 sonuçların en fazla Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu; 298, 308 ve 318 K’de Langmuir tek tabaka kapasiteleri 137.00, 138.90 ve 138.90 mgMM/g kil olarak bulunmuştur.

Metilen mavisi adsorpsiyon kinetik verilerinin ise Pseudo-First Order, Pseudo-Second Order, Elovich, Weber-Morris hız denklemlerine uyarlandığında elde edilen Regrasyon katsayılarına göre 0.9999, 0.9998, 0.9987 sonuçların Pseudo-Second Order modeline uyduğu görülmüştür.

Termodinamik verilerin 298, 308, 318 K’deki Entalpi Gibbs Serbest Enerjisinin (ΔG) metilen mavisi için 298 K’de -22,95 kJ/mol, 308 K’de -24,67 kJ/mol, 318 K’de ise -26,40 kJ/mol olması sürecin olayın dışarıdan hiçbir müdahale olmadan kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Ortalama Entalpi (ΔH) değerinin 28,3 kJ/mol olması ise sürecin endotermik olduğunu göstermektedir.

pH değerinin artmasıyla adsorplanan madde miktarının da arttığı görülmüştür.

Sonuç olarak sulu çözeltilerden metilen mavisinin giderimi için doğal klorit kilinin etkili olduğu ve ekonomik olduğundan da etkin bir şekilde kullanılabileceği kanısına varılmıştır.



6. KAYNAKLAR

- Ai, L. Y. Zhou, J. Jiang, 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/ CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance, **Desalination** 266, 72–77.
- Akar, S.T., R. Uysal, 2010. Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid red 88 from aqueous solutions: batch and dynamic flow mode studies, **Chem. Eng. J.** 162, 591–598.
- Aktaş, İ., 1998. "Tekstil Atıksularından Boyarmaddelerin ElektroadSORPSİYONLA Giderimi", Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir
- Almeida, C.A., N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cottet, C.A. Mello, 2009. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, **J. Colloid Interface Sci.** 332, 46–53.
- Amrhar, O., H. Nassali, M. Elyoubi, 2015. Adsorption of a cationic dye, methylene blue, onto moroccan illitic clay, **J. Mater. Environ. Sci.** 6, 3054–3065.
- Anirudhan, T.S., M. Ramachandran, 2015. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm, **Process. Saf. Environ. Prot.** 95, 215–225.
- Anirudhan, T.S., P.S. Suchithra, 2009. Adsorption characteristics of humic acid immobilized amine modified polyacrylamide/bentonite composite for cationic dyes in aqueous solutions, **J. Environ. Sci.** 21, 884–891.
- Anirudhan, T.S., P.S. Suchithra, P.G. Radhakrishnan, 2009. Synthesis and characterization of humic acid immobilized-polymer/bentonite composites and their ability to adsorb basic dyes from aqueous solutions, **Appl. Clay Sci.** 43, 336–342.
- Anonim, 1998. Advanced Photochemical Oxidation Process, **Handbook**, US. EPA, Washington, DC
- Bhattacharyya, R., S.K. Ray, 2015. Removal of congo red and methyl violet from water using nano clay filled composite hydrogels of poly acrylic acid and polyethylene glycol, **Chem. Eng. J.** 260, 269–283.
- Bouatay, F., S. Dridi-Dhaouadi, N. Drira, M. Farouk Mhenni, 2015. Application of modified clays as an adsorbent for the removal of basic red 46 and reactive yellow 181 from aqueous solution, **Desalin. Water Treat.** 57, 13561–13572.
- Bulut, Y. and Aydın, H. 2005. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. **Desalination** 194:259–267
- Bulut, Y., Gozubenli, N. and Aydın, H. 2006. Equilibrium and Kinetics Studies for Adsorption of Direct Blue 71 from Aqueous Solution by Wheat Shells. **Journal of Hazardous Materials**
- Chaari, I., B. Moussi, F. Jamoussi, 2015. Interactions of the dye, C.I. direct orange 34 with natural clay, **J. Alloys Compd.** 647 720–727.
- Chen, H., J. Zhao, A. Zhong, Y. Jin, 2011. Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue, **Chem. Eng. J.** 174, 143–150.
- Chien, S. H. and Clayton, W. R., 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils, **Soil Science Society of America Journal**, 44, 265-268.
- Correia, V. M., et al., 1994. "Characterisation of textile wastewaters-a review." **Environmental technology** 15(10): 917-929.

Çalışkan, Y., 2013. **Bor Atıkları Üzerine Boyarmadde Adsorpsiyonunun İncelenmesi, The Investigation of Adsorption of the Colouring Agents on the Boron**, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Çavuşoğlu, H., 2010. **Aktif Karbon Yardımıyla Atık Sulardan Metilen Mavisinin Biyosorpsiyon ile Giderilmesi**, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Çöle, G., M.K. Gök, G. Güçlü, 2013. Removal of basic dye from aqueous solutions using a novel nanocomposite hydrogel: N-vinyl 2-pyrrolidone/itaconic acid/organo clay, *Water Air Soil Pollut.* 224, 1760–1765.

Doğan, M. ve Saylak, M., 2000. “**Su Kimyası**”, Erciyes Üniversitesi Yayınları No:120, Kayseri, 132-150.

Dubinin M.M, and Radushkevich, L. V., 1947. *Proc. Acad. Sci. USSR*, 55, 331.

Duman, O., S. Tunç, T.G. Polat, 2015. Determination of adsorptive properties of expanded vermiculite for the removal of C. I. Basic red 9 from aqueous solution: kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Appl. Clay Sci.* 109–110, 22–32.

Durmaz F., 2008. **Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi**, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya.

El Mouzdahir, Y., A. Elmchaouri, R. Mahboub, A. Gil, S.A. Korili, 2010. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals, *Desalination* 250, 335–338.

El-Zahhar, A.A., N.S. Awwad, E.E. El-Katori, 2014. Removal of bromophenol blue dye from industrial waste water by synthesizing polymer-clay composite, *J. Mol. Liq.* 199, 454–461.

Freundlich, H.M.F., 1906. “Over the adsorption in solution”, *J. Phys. Chem.*, 57, 385– 470

Fu, F., Z. Gao, L. Gao, D. Li, 2011. Effective adsorption of anionic dye, alizarin red S, from aqueous solutions on activated clay modified by iron oxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 9712–9717.

Gupta, V. K.. 2003. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *J. Environ. Manage.*, 90(8): 2313–2342

Gupta, V.K., Mohan D. and Sami V.K., 2003. "Studies on interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral", *J. Colloid Interf. Sci.* 298, 79-86

Güzel, F., 1991. **Badem ve Fındık Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi** Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Hernández-Hernández, K.A., M. Solache-Ríos, M.C. Díaz-Nava, 2013. Removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process, water air, *Soil* 224, 1562–1569.

Ho, Y. S. and McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34:451-465.

Ho, Y.S. ve McKay, G., 1998. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, Journal of Environmental Science and Health Part B: *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 183–191.

Hosseinzadeh, H., S. Zoroufi, G.R. 2015. Mahdavinia, Study on adsorption of cationic dye on novel kappa-carrageenan/poly (vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite hydrogels, *Polym. Bull.* 72, 1339–1363.

- Hou, M.F., C.X. Ma, W.D. Zhang, X.Y. Tang, Y.N. Fan, H.F. Wan, 2011. Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite, *J. Hazard. Mater.* 186, 1118–1123.
- J. Chang, J. Ma, Q. Ma, D. Zhang, N. Qiao, M. Hu, H. 2016. Ma, Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite, *Appl. Clay Sci.* 119, 132–140.
- Juang, R. S., *et al.*, 1997. "Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology* 70(4): 391-399
- Kapdan, İ.K., Öztekin, R., 2003. "The Effect of Hydraulic Residence Time and Initial COD Concentration on Color and COD Removal Performance of the Anaerobic- Aerobic SBR System", *Journal of Hazardous Materials*, 896–901.
- Kırağ, Y., 2005. **Poli (2,5-Dimetoksi-2,5-Dihidrofuran)'In Modifikasyonu ve Metilen Mavisi Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi**, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
- Kocaer, F. O. ve Alkan, U., 2002. Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Aritim Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sorption gelöster stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, *Handlinga*, 24,1-39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1368.
- Liu, R., B. Zhang, D. Mei, H. Zhang, J. Liu, 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes, *Desalination* 268 , 111–116.
- Luo, Z., M. Gao, Y. Ye, S. Yang, 2015. Modification of reduced-charge montmorillonites by a series of Gemini surfactants: characterization and application in methyl orange removal, *Appl. Surf. Sci.* 324. 807–816.
- Mahdavinia, G.R., A. Massoudi, A. Baghban, B. Massoumi, 2012. Novel carrageenan-based hydrogel nanocomposites containing laponite RD and their application to remove cationic dye, *Iran. Polym. J.* 21, 609–619.
- Makhoukhi, B., M. Djab, M. Amine Didi, 2015. Adsorption of Telon dyes onto bisimidazolium modified bentonite in aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1384–1392.
- Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P. and Rother, E., 2006. Biosorption of Dyes Using Dead Macro Fungi: Effect of Dye Structure, Ionic Strength and pH, *Bioresource Technol.*, 97, 512–521.
- Monash, P., R. Niwas, G. Pugazhenth, 2011. Utilization of ball clay adsorbents for the removal of crystal violet dye from aqueous solution, *Clean Techn. Environ. Policy* 13, 141–151.
- Mouni, L., Belkhiri, L. ve Bollinger, J.C., 2018. Removal of Methylene Blue From Aqueous Solutions By Adsorption On Kaolin: Kinetic And Equilibrium Studies, *Applied Clay Science*, 153, 38–45.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D. and Marchant, R., 2000. Physical Removal of Textile Dyes from Effluents and Solid-State Fermentation of Dye- Adsorbed Agricultural Residues, *Bioresource Technol.*, 72, 219-226.
- Olad, A., F.F. Azhar, 2014. Eco-friendly biopolymer/clay/conducting polymer nanocomposite: characterization and its application in reactive dye removal, *Fiber. Polym.* 15, 1321–1329.
- Ozdes, D., C. Duran, H.B. Senturk, H. Avan, B. Bicer, 2014. Kinetics, thermodynamics, and equilibrium evaluation of adsorptive removal of methylene blue onto natural illitic clay mineral, *Desalin. Water Treat.* 52, 208–218.

- Öztürk, A., E.Malkoc, 2014. Adsorptive potential of cationic basic yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile, *Appl. Surf. Sci.* 299, 105–115.
- P. Sharma, D.J. Borah, P. Das, M.R. Das, 2015. Cationic and anionic dye removal from aqueous solution using montmorillonite clay: evaluation of adsorption parameters and mechanism, *Desalin. Water Treat.* 57, 8372–8388.
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., 2001. Studies on the Production of Enzymes by White-Rot Fungi for the Decolourisation of Textile Dyes, *Enzyme Microb. Tech.*, 29, 575–579.
- Sadeghi, S., A.Z. Moghaddam, M. Massinaei, 2015. Novel tunable composites based on bentonite and modified tragacanth gum for removal of acid dyes from aqueous solutions, *RSC Adv.* (5) 55731–55745.
- Sarıkaya, Y., 2000. *Fizikokimya*. Ankara Üni. Fen Fakültesi. Ankara.
- Shi, Y., Z. Xue, X. Wang, L. Wang, A. Wang, 2013. Removal of methylene blue from aqueous solution by sorption on lignocellulose-g-poly (acrylic acid)/montmorillonite three-dimensional cross-linked polymeric network hydrogels, *Polym. Bull.* 70, 1163–1179.
- Socha, K. 1991. Treatment of Textile Effluents, *Textile Month*, 12, 52-56.
- Sözüdoğru, Ö., B.A. Fil, R. Boncukcuoğlu, E. Aladağ, S. Kul, 2015. Adsorptive removal of cationic (BY2) dye from aqueous solutions onto Turkish clay: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis, *Part. Sci. Technol.* 34, 103–111.
- Şahin, Ö. , M. Kaya, C. Saka, 2015. Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue, *Appl. Clay Sci.* 116, 46–53.
- Şimşek, G., 2015. **Fındık Çotanağından Sülfürik Asitle Hazırlanan Aktif Karbon Üzerinde Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu**, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
- Tahir, S.S., N. Rauf, 2006. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere* 63, 1842–1848.
- Tanyol, M. 2017. "Malahit Yeşili İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk Gideriminde İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu." Fırat Üniversitesi *Mühendislik Bilimleri Dergisi* 29(1).
- Tempkin, M. and Pyzhev, V., 1940, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim. USSR*, 12 (1), 327.
- Uslu, O. ve Türkman, A., 1987. **Su Kirliliği Kontrolü**, Ankara.
- Wang, Y., W. Wang, A. Wang, 2013. Efficient adsorption of methylene blue on an alginate based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay, *Chem. Eng. J.* 228, 132–139.
- Weng, C.H., Y.F. Pan, 2007. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay, *J. Hazard. Mater.* 144, 355–362.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., 2014. Ang, H. M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209: 172–184
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y. ve Güzel, F., 2003. Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese from Aqueous Solution by Kaolinite, *Water Research*, 37, 948–952.
- Yavuz, Y., 1998. "Tekstil Atıksularından Boyarmaddelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi", Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir

Yin, J., M. Pei, Y. He, Y. Du, W. Guo, L. Wang, 2015. Hydrothermal and activated synthesis of adsorbent montmorillonite supported porous carbon nanospheres for removal of methylene blue from waste water, *RSC Adv.* 5, 89839–89847.

Zhou, Q., Q. Gao, W. Luo, C. Yan, Z. Ji, P. Duan, 2015. One-step synthesis of aminofunctionalized attapulgite clay nanoparticles adsorbent by hydrothermal carbonization of chitosan for removal of methylene blue from wastewater, *Colloid. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 470 (2015) 248–257.

Zhu, J., Y. Wang, J. Liu, Y. Zhang, 2014. Facile one-pot synthesis of novel spherical zeolite–reduced graphene oxide composites for cationic dye adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 13711–13717





ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sevda HÜNÜR

Doğum Yeri : Diyarbakır

Doğum Tarihi : 01.10.1988

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Diyarbakır Fatih Lisesi, 2005

Lisans : Dicle Üniversitesi, 2011

İletişim Bilgileri

Adres: Halk Sağlığı Laboratuvarı / DİYARBAKIR

e-posta: sevdahunur@hotmail.com

Çalıştığı Kurum/Kurumlar:

T.C Sağlık Bakanlığı Elazığ Halk Sağlığı Laboratuvarı, 2014-2016,

T.C Sağlık Bakanlığı Diyarbakır Halk Sağlığı Laboratuvarı, 2016- halen devam etmekte



DİCLE ÜNİVERSİTESİ
EĞİTİM BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ

ADI VE SOYADI	Sevda HÜNÜR
ÖĞRENCİ NO	14803001
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2018/2019
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	KİMYA
PROGRAM	Yüksek Lisans
TEZ KONUSU	METİLEN MAVİSİNİN SULU ÇÖZELTİDEN KLORİT İÇEREN KİLLERLE UZAKLAŞTIRILMASI

İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ

RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	95
BENZERLİK ORANI	%24
RAPORLAMA TARİHİ	30/07/ 2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 95 sayfalık kısmına ilişkin, 30/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *TURNITIN* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 24 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
☐ Kaynakça hariç
☐ Alıntılar hariç/dâhil
☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

SEVDA HÜNÜR

30/07/2019

Prof.Dr. Ömer YAVUZ
30/07/2019

Prof.Dr. Haluk AYDIN
30/07/2019

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.