



**ERZURUM - OLTU HAVZASINDAN TEMİN
EDİLEN KIRMIZI KİL ÜZERİNE MALAHİT
YEŞİLİ ADSORPSİYONUN İNCELENMESİ**

Emre Fatih EDİZ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Prof. Dr. Fatih SEVİM

2017

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ERZURUM OLTU HAVZASINDAN TEMİN EDİLEN KIRMIZI
DOĞAL KİL ÜZERİNE MALAHİT YEŞİLİ ADSORPSİYONUN
İNCELENMESİ**

Emre Fatih EDİZ

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**ERZURUM OLTU HAVZASINDAN TEMİN EDİLEN KIRMIZI DOĞAL KİL
ÜZERİNE MALAHİT YEŞİLİ ADSORPSİYONUN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Fatih SEVİM'in danışmanlığında Emre Fatih EDİZ tarafından hazırlanan bu çalışma 25/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı – Temel İşlemler ve Termodinamik Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (3.../0..) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Fatih SEVİM

İmza :

Üye : Prof. Dr. Oral LAÇİN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erbil KAVCI

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 05/01/2018 tarih ve 1/11 nolu kararı
ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ERZURUM - OLTU HAVZASINDAN TEMİN EDİLEN KIRMIZI DOĞAL KİL ÜZERİNE MALAHİT YEŞİLİ ADSORPSİYONUN İNCELENMESİ

Emre Fatih EDİZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatih SEVİM

Tekstil endüstrisinin faaliyetleri sonucu oluşan atık suların alıcı ortama deşarj edilmesi, insan ve diğer canlı türlerinin sağlığını etkileyen en önemli çevre kirliliği problemlerinin başında yer almaktadır.

Bulundukları ortamlarda biriken tekstil boyaları, canlı yaşamı için toksik etkiler gösterebilmektedir. Ülkemizde yaygın olarak kullanılan bir tekstil boyası olan Malahit Yeşili, trifenil metan boyalarının grubuna dâhildir ve canlı hücreleri ile yaşayan dokular için sitotoksik (hücreye toksik şekilde etki edip hücreyi öldüren ya da fonksiyonunu durduran) bir maddedir.

Bu çalışmada, Erzurum Oltu havzasından doğal olarak elde edilen ve ekonomik bir materyal olan kırmızı kilin, tekstil endüstrisi atık sularının kirliliğinin belirlenmesinde referans olarak kabul edilen Malahit Yeşili boyasının sulu ortamdan uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Doğal kırmızı kilin adsorpsiyon üzerine; temas süresi, pH, adsorban miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyon sistemleri için adsorpsiyon deney verileri yardımıyla çizilen adsorpsiyon izotermelerinin uyumları incelenmiştir ve Freundlich modeline uygun olduğu bulunmuştur. Ayrıca adsorpsiyon verileri yardımıyla ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır. Sonuç olarak kırmızı kilin adsorplama kabiliyetinin oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

2017, 102 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, kinetik, malahit yeşili, smektit kili

ABSTRACT

Master Thesis

THE STUDY OF 'MALACHITE GREEN' ABSORPTION ON NATURAL LATERITE FOUND IN ERZURUM-OLTU CATCHMENT AREA

Emre Fatih EDİZ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Area of Interest Unit Operations and Thermodynamics

Supervisor: Prof.Dr. Fatih SEVİM

Discharging the wastewater, resulting from the activities of textile industry, into the receiving environment is one of the foremost environmental problems affecting the Health of humans and other species.

Textile dye, which can accumulate in the existing environment, can show toxic effects for bio life. 'Malachite Green', textile dye severely used in our country, is included in triphenylmethane dye group and it is cytotoxic (having toxic impact on cell and kill it or cease its function) a substance for bio life and living tissues.

In this study; laterite, very economical material, which can be found in Erzurum-Oltu catchment area naturally, is getting examined as adsorbent in order aqueous medium to be naturalized from 'Malachite Green' which is admitted as a reference in terms of pollution of textile industry wastewater. Furthermore, the impact of parameters such as 'period of contact, pH, absorbent quantity, temperature' in terms of laterite upon adsorption.

Consistency of adsorption isotherms have been examined under favour of adsorption test data in the interest of adsorption systems, and it has been identified that it is appropriate for Freundlich model. Moreover, by the help of adsorption data, several thermodynamic dimension such as ΔG° , ΔH° and ΔS° , have been calculated. Consequently, it has been observed that laterite adsorbability competence is considerably high.

2017, 102 pages

Keywords: Adsorption, adsorption isotherm, kinetic, malachite green, smectite clay

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca, ilgi ve desteğini esirgemeyen, insani ve ahlaki değerleriyle de örnek aldığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum, tecrübelerinden yararlanırken büyük bir hoşgörü ve sabır gösteren tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Fatih SEVİM'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarına başladığım günden beri çalışmalarım sırasında yapmış oldukları katkılarından dolayı hocalarım Sayın Prof. Dr. Oral LAÇİN'e, Sayın Doç. Dr. Fatih Demir'e, Arş. Gör. Sayın Hakan KIZILTAŞ'a ve Arş. Gör. Sayın Ayşe BAĞIRAN'a, Sayın Ali HAGHİGHAT'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayata gözlerimi açtığım andan itibaren her konuda yanımda olan ve kararlarımda beni destekleyen, bugünlere gelmemi sağlayan canımdan öte annem, babam ve ablama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emre Fatih EDİZ

Aralık, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Boyarmaddeler	3
2.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması	4
2.1.2. Boyarmaddelerin çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri.....	8
2.1.3. Reaktif boyarmaddeler	9
2.1.3.a. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı	9
2.1.3.b. Malahit yeşili.....	10
2.1.4. Tekstil atık su arıtım yöntemleri	11
2.1.4.a. Kimyasal yöntemler.....	14
2.1.4.b. Fiziksel yöntemler	16
2.1.4.c. Biyolojik yöntemler.....	17
2.2. Kil.....	17
2.2.1. Killerin sınıflandırılması	18
2.3. Adsorpsiyon.....	19
2.3.1. Adsorpsiyonun tarihsel gelişimi	20
2.3.2. Adsorpsiyon oluşum mekanizması.....	21
2.3.3. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler.....	22
2.3.3.a. Adsorpsiyon sıcaklığı	22
2.3.3.b. Adsorbanın yüzey alanı	22
2.3.3.c. Adsorpsiyon pH değeri	23
2.3.3.d. Adsorbat özellikleri	23
2.3.3.e. Polarite.....	23

2.3.3.f. Adsorpsiyon karıştırma hızı	24
2.3.3.g. Adsorbanın gözenek boyutu	24
2.3.4. Adsorpsiyon çeşitleri	24
2.3.4.a. Fiziksel adsorpsiyon	24
2.3.4.b. Kimyasal adsorpsiyon	25
2.3.4.c. İyonik adsorpsiyon	26
2.3.4.d. Biyolojik adsorpsiyon.....	26
2.3.5. Adsorpsiyon izotermi	26
2.3.5.a. Freundlich izotermi.....	29
2.3.5.b. Langmuir izotermi	30
2.3.5.c. Temkin izotermi	32
2.3.5.d. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	33
2.3.5.e. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi	34
2.3.6. Adsorpsiyon kinetiği	35
2.3.6.a. Yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)....	36
2.3.6.b. Yalancı ikinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)....	36
2.3.6.c. Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model)	37
2.3.6.d. Elovich kinetik modeli	38
2.3.7. Adsorpsiyon termodinamiği	38
2.3.8. Literatür taraması	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM	47
3.1. Kullanılan Maddeler	47
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	47
3.2.1. Çalkalayıcı ve ısıtıcı	47
3.2.2. Santrifüj cihazı	48
3.2.3. pH metre	48
3.2.4. UV-Spektrofotometre	49
3.2.5. Hassas terazi	50
3.2.6. Etüv	50
3.3. Deneysel Yöntemler	51
3.3.1. Temas süresinin incelenmesi	52
3.3.2. Çözelti pH'ının etkisinin incelenmesi	52

3.3.3. Adsorban miktarının incelenmesi.....	53
3.3.4. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi.....	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	55
4.1. Kil.....	55
4.1.1. XRF analizleri	55
4.1.2 XRD analizi.....	57
4.1.3. DTA-TG analizi	59
4.1.4. SEM analizi	59
4.2. MY'nin Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği.....	60
4.3. Temas Süresinin Etkisi	61
4.4. MY Adsorpsiyonunda pH'ın İncelenmesi.....	64
4.5. MY'nin Adsorpsiyonunda Adsorban Miktarının Etkisi.....	65
4.6. MY'nin Adsorpsiyonunda Sıcaklık Değişiminin Etkisi.....	65
4.7. Kinetik Çalışmalar.....	67
4.7.1. Yalancı Birinci Derece reaksiyon kinetiği modeli	67
4.7.2. Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiği modeli	69
4.7.3. Elovich reaksiyon kinetiği modeli.....	70
4.7.4. Partikül içi difüzyonu reaksiyon kinetiği modeli	71
4.8. İzoterm Çalışmaları	73
4.8.1. Langmuir izotermi	74
4.8.2. Freundlich izotermi	75
4.8.3. Temkin izotermi	76
4.8.4. Dubinin-Radushkevich izotermi.....	77
4.8.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi.....	79
4.9. Termodinamik Çalışmalar	80
5. SONUÇ	83
KAYNAKLAR	85
EKLER.....	92
EK 1.	92
ÖZGEÇMİŞ	103

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstroms
b	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
B	Temkin izoterm sabiti
BT	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)
C _{ads}	Denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C _e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C ₀	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
k ₁	Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (dak ⁻¹)
k ₂	Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (g/mg dak)
K _c	Adsorpsiyon denge sabiti
K _F	Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izoterm sabiti (mg/g)
K _L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
m	Adsorbentin miktarı (g)
Ma	Boyar maddenin molekül ağırlığı (g/mol)
mg	Miligram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
q _e	Adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q ₀	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
R ²	Korelasyon katsayısı
V	Çalışılan çözelti hacmi (mL)
x	Adsorplanan madde miktarı (mg)
β	Dubinin Radushevich izoterm sabiti
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi
ε	Polanyi potansiyeli
λ _{max}	Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu (nm)

Kısaltmalar

Bm	Boyarmadde renkli kısmı
D-R	Dubinin-Radushevich
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
MY	Malahit Yeşili
Nm	Nanometre
UV	Ultraviole
XRD	X Işınları Difraksiyonu
XRF	X Işınları Floresans Spektrum

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Boyarmaddelerin kimyasal yapısı.....	10
Şekil 2.2. Reaktif boyaların liflere tutturulması	10
Şekil 2.3. Malahit Yeşili açık formülü.....	11
Şekil 2.4. Boyarmadde içeren atıksuların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı	14
Şekil 2.5. Adsorpsiyon mekanizması.....	22
Şekil 2.6. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.....	27
Şekil 2.7. BET adsorpsiyon izotermi	35
Şekil 3.1. Edmund Bühler GmbH KS-15 çalkalayıcı ve ısıtıcı cihazı.....	48
Şekil 3.2. Nüve NF 1215 santrifüj cihazı.....	48
Şekil 3.3. Thermo Orion 3 Star pH metre cihazı	49
Şekil 3.4. Mapada (v-1100) UV-Spektrofotometre cihazı.....	49
Şekil 3.5. Denver Instrument hassas terazi cihazı.....	50
Şekil 3.6. Memmert etüv cihazı	51
Şekil 3.7. Adsorpsiyon temas süresinin belirlenmesi akış şeması	52
Şekil 3.8. Adsorpsiyonda pH değerinin etkisi akış şeması	53
Şekil 3.9. Adsorpsiyonda incelenen adsorban miktarının akış şeması	53
Şekil 3.10. Adsorpsiyonda incelenen sıcaklık etkisinin akış şeması	54
Şekil 4.1. Doğal kırmızı kil numunesinin XRD analizi	58
Şekil 4.2. Doğal kırmızı kil numunesinin TG-DTA analizi.....	59
Şekil 4.3. a: Adsorpsiyon öncesi doğal kırmızı kil SEM görüntüsü; b: Adsorpsiyon sonrası doğal kırmızı kil SEM görüntüsü	60
Şekil 4.4. MY'nin konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrisi	61
Şekil 4.5. 100 ppm MY çözeltisinin temas süresinin incelenmesi	62
Şekil 4.6. 150 ppm MY çözeltisinin temas süresinin incelenmesi	62
Şekil 4.7. 200 ppm MY çözeltisinin temas süresinin incelenmesi	63
Şekil 4.8. 250 ppm MY çözeltisinin temas süresinin incelenmesi	63
Şekil 4.9. MY adsorpsiyonunda pH değişiminin etkisi	64
Şekil 4.10. MY adsorpsiyonunda adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi.....	65
Şekil 4.11. MY adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin etkisi.....	66

Şekil 4.12. MY adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin yüzde adsorplanma etkisi.....	66
Şekil 4.13. Doğal kırmızı kil adsorbanı ile 100, 150, 200, 250 ppm MY adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Derece reaksiyon kinetiği modeli.....	68
Şekil 4.14. Doğal kırmızı kil adsorbanı ile 100, 150, 200, 250 ppm MY adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiği modeli.....	69
Şekil 4.15. Doğal kırmızı kil adsorbanı ile 100, 150, 200, 250 ppm MY adsorpsiyonunun Elovich reaksiyon kinetiği modeli	71
Şekil 4.16. Doğal kırmızı kil adsorbanı ile 100, 150, 200, 250 ppm MY adsorpsiyonunun Partikül İçi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli.....	72
Şekil 4.17. Doğal kırmızı kil adsorbanı için farklı MY konsantrasyonlarına ait Langmuir izoterm grafiği	74
Şekil 4.18. Doğal kırmızı kil adsorbanı için farklı MY konsantrasyonlarına ait Freundlich izoterm grafiği.....	76
Şekil 4.19. Doğal kırmızı kil adsorbanı için farklı MY konsantrasyonlarına ait Temkin izoterm grafiği.....	77
Şekil 4.20. Doğal kırmızı kil adsorbanı için farklı MY konsantrasyonlarına ait Dubinin-Radushkevich izoterm grafiği	78
Şekil 4.21. Doğal kırmızı kil adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi grafiği	80
Şekil 4.22. Doğal kırmızı kil adsorbanı ile gerçekleştirilen MY'in adsorpsiyon termodinamiğinin grafiği.....	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kromojen grupların kimyasal yapılarına göre gösterilmesi	3
Çizelge 2.2. Karakteristik tekstil atık suyu bileşimi	13
Çizelge 2.3. Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması.....	18
Çizelge 2.4. Por büyüklüğü.....	24
Çizelge 2.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	25
Çizelge 4.1. Doğal kırmızı kil numunesinin tüm kayaç analizi	56
Çizelge 4.2. Doğal kırmızı kil numunesinin mineral analizi	56
Çizelge 4.3. Doğal kırmızı kil numunesinin kimyasal bileşenleri	57
Çizelge 4.4. UV-spektrofotometresinde okunan değerler.....	61
Çizelge 4.5. MY adsorpsiyonu deney parametreleri.....	67
Çizelge 4.6. Doğal kırmızı kil adsorbanı için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler.....	68
Çizelge 4.7. Doğal kırmızı kil adsorbanı için Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler.....	70
Çizelge 4.8. Doğal kırmızı kil adsorbanı için Elovich reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler.....	71
Çizelge 4.9. Doğal kırmızı kil adsorbanı için Partikül İçi difüzyon reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler.....	72
Çizelge 4.10. Adsorpsiyon kinetik modellerinin değerleri	73
Çizelge 4.11. Langmuir izotermi elde edilen verileri	75
Çizelge 4.12. Freundlich izotermi elde edilen verileri.....	76
Çizelge 4.13. Temkin izoterm elde edilen verileri.....	77
Çizelge 4.14. Dubinin-Radushkevich izoterm elde edilen verileri	78
Çizelge 4.15. Kırmızı Kilin BET yüzey analiz sonuçları	79
Çizelge 4.16. Doğal kırmızı kil adsorbanı ile gerçekleştirilen MY'nin adsorpsiyon termodinamik parametreleri	82

1. GİRİŞ

İnsanların ve diğer canlı türlerinin hayatlarını devam ettirdiği dış ortam, çevre olarak isimlendirilir. Çevre kirliliği sanayi gelişiminden sonra hızla artan ve en önemli problemlerden birisi olmaya başlamıştır. Doğanın atık arıtma kapasitesi ve dayanıklılık sınırının süratle artan kirliliğe yetersiz kaldığı bilinmektedir. Dünya nüfusunun hızla artması ve gelişen sanayiden meydana gelen çevre kirliliği, temiz su kaynaklarının kirliliğini önemli bir problem olarak yanında getirmiştir. Günümüzde temiz içme ve kullanma sularında meydana gelen kirlilik değişkenlerinden bir diğeri de suya karışan endüstri boyalarıdır ve halk sağlığı için çok büyük tehlike teşkil etmektedir. Bu kirlilik probleminin en önemli kaynaklarından birisi boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularıdır.

Bazı gelişmiş ülkelerde Malahit yeşili boyasının kullanımının yasaklanmış olmasına rağmen düşük maliyetli ve kolay kullanılabilirliği, etkinliği, uygun bir alternatifi olmamasından dolayı hala dünyanın çoğu yerinde kullanılmaktadır (Pan *et al.* 2009; Sartepe *et al.* 2013).

Adsorpsiyon, atık suların arıtımında düşük maliyeti ve çevreci olması sebebiyle tercih edilen bir arıtma yöntemidir (Özacar 2002).

Atık suların arıtılması için kullanılan adsorbanların yüksek maliyetli olması, tesislerin atık suların arıtılmasında gerekli önemi göstermesine mani olmaktadır. Bu sebepten arıtma işlemlerinde kullanılacak maddelerin fiyatının ucuz ve temininin kolay olması çevre duyarlılığını ve hassasiyetini artıracaktır (Tekir 2006).

Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve iyi bir soğurma kapasitesine sahip olduğu için adsorpsiyon prosesinin en gözde ve en etkili adsorbanları arasındadır fakat çok yüksek maliyeti, düşük seçiciliği ve yenileme problemlerinden dolayı daha verimli ve çevre için zararsız adsorbanlara gereksinim duyulmaktadır (Alver and Metin 2012).

Son yıllarda, piyasada bulunan adsorbanların yerine toprak-kil materyalleri kullanılmaktadır. Fiyatının düşük olması, kolay ulaşılabilirliği, yüksek yüzey alanı, çevreye zararsız olması ve iyon değişimi potansiyeli sebebiyle daha cazip olmaktadır. (Murray 2000; Gürses vd 2006; Chen *et al.* 2011).

Killer, spesifik yüzey alanlarına, partiküllerin harici bölgesinde ve ara katmanlarında iyonları ve polar organik molekülleri izole etme kapasitesine sahip olduğu için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaktadır. Killerin içerdiği organik moleküllerin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, killerin yüzey özellikleri, moleküllerin kimyasal özellikleri ile kontrol edilmektedir (Errais *et al.* 2011).

Birçok kil minerali, organik moleküllerin adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Al-Asheh *et al.* 2003; Kumar 2006; Özcan vd 2007).

Bu çalışmada, Erzurum Oltu havzasından doğal olarak elde edilen ve ekonomik bir materyal olan kırmızı kilin, tekstil endüstrisi atık sularının kirliliğinin belirlenmesinde referans olarak kabul edilen Malahit Yeşili boyasının sulu ortamdan uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon kinetik modelleri ve izoterm modelleri kullanılarak bağıntılara ait parametreler belirlenmiştir. Ayrıca termodinamik parametrelerin belirlenmesi için termodinamik çalışmalar yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boyarmaddeler

Boyarmaddeler 400nm ile 700nm arasında görünür ışığı absorbe edebilme kabiliyetleriyle karakterize edilir ve ışığı absorbe ederek renkli şekilde görünürler. Renklendiriciler, boyalar veya pigmentlerdir. Pigmentler sulu ortamda çözünmemeleriyle karakterize edilirler. Öte yandan sulu ortamda tamamen çözünebilen boyalar tekstil materyalleri saç, tırnak ve deri gibi farklı maddelere uygulanırlar (Zollinger 1991).

Boyalar iki temel bileşenden oluşan mikro moleküllerdir. Bu bileşenlerden kromofor grup, boyanın rengini veren işlevsel gruptur ve boyanın kumaş üzerinde kalıcılığını sağlar (Correia *et al.* 1994).

Hidrokarbonların tamamı renksizdir. Lakin bunlar kromofor olarak isimlendirilen doymamış gruplarla bağlandığında renkli olarak görünürler. Kromofor grubun bağlandığı hidrokarbonlarda kromojen denilmektedir. Kromoforlar, kimyasal yapılarına göre yedi farklı grupta toplanmışlardır (Zollinger 1991).

Çizelge 2.1. Kromojen grupların kimyasal yapılarına göre gösterilmesi (Zollinger 1991)

Kimyasal Yapı Grubu	İçerdikleri Bağlar
Azo	-N=N
Etilen	=C=C=
Karboksil	=C=O
Karbon-Azot	=C=NH ve -CH=N
Kükürt	=C=S ve $\equiv$ C-S-S-
Nitro	-NO ₂
Nitroso	-NO (veya =N-OH)

Kromojenlerin boyar madde özelliğine sahip olabilmeleri için oksokrom adındaki ikinci bir grup moleküllerine bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanarak renk şiddetini ve renk eş değerini artırır. Bunlardan en bariz olanları -OH, -NH₂ ve -NH şeklinde kilerdir. Boyar maddenin çözünmesinin gerçekleştirebilmesi için asidik özellikte veya bazik özellikte çözündürücü gruplara gereksinim duyulur. Bu gruplar da oksokrom gibi tekstil endüstrisinde boyanın kumaşa sabitlenmesini sağlarlar (Savcı 2005).

2.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Çeşitli yapılarda bulunan ve farklı amaçlar için kullanılan boyar maddelerin çeşitli sınıflandırmaları bulunmaktadır. Boyarmaddeler iki temel grupta sınıflandırılırlar;

- Organik Boyarmaddeler
- İnorganik Boyarmaddeler

Organik boyarmaddeler; büyük ölçekte bitkisel menşeli olup doğal kaynaklardan elde edilirler. Bitkisel kaynakların yanı sıra hayvansal kaynaklı boyar maddelerde bulunmaktadır. Bitkisel kaynaklı boyar maddelere fıstık, sumak, safran ve alizarin gibi bitkiler örnek verilebilir. Hayvansal boyar maddelere ise, kırmızı böcek, mürekkep balığı, laka gibi örnekler verilebilir. Prusya mavisi, krom sarısı ve demir kahverengisi gibi boyar maddelerin kaynağı madenlerdir. Bu tip boyar maddeler günümüzde artık kullanılmamaktadır (İçoğlu 2006).

İnorganik boyarmaddeler; organik kimyasal hammaddelerden meydana gelmiş boyar maddelerdir. İnorganik boya üretimi ilk defa 1856 yılında kömür katranından yapılmıştır. İnorganik boyama işlemleri son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni inorganik boyanın renk kalıcılığı, renk üstünlüğü ve kendine özgü spesifik yapısının olmasıdır (İçoğlu 2006).

Boyama özelliklerine göre boyar maddelerin sınıflandırılması aşağıdaki gibidir (Seventekin 1988).

- Asit Boyarmaddeleri
- Bazik Boyarmaddeler
- Diazolama Boyarmaddeleri
- Dispersiyon Boyarmaddeleri
- Ftalogen Boyarmaddeleri
- İndigosoller (Suda Çözünen Küp Boyarmaddeleri)
- İnkişaf (Naftol) Boyarmaddeleri
- Kükürt Boyarmaddeleri
- Küp Boyarmaddeleri
- Mordan Boyarmaddeler
- Oksidasyon Boyarmaddeleri
- Pigment Boyarmaddeleri
- Reaktif Boyar Maddeler
- Substantif (Direkt) Boyarmaddeler

Asit Boyarmaddelerinin genel formülü $Bm-SO_3^- Na^+$ şeklinde yazılabilir. Asit boyarmaddenin molekülünde bir veya birden çok $-SO_3H$ sülfonik asid grubu veya $COOH$ karboksilik asid grubu bulunmaktadır. Bu tür boyarmaddeler ağırlıklı olarak yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kâğıt, deri ve gıda maddelerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır (Başer ve İnancıcı 1990).

Bazik boyarmaddeler renkli katyon ve renksiz anyondan meydana gelen katyonik boyalar olarak adlandırılırlar. Bu boyar maddeler azot ve kükürt atomunu pozitif yük taşıyıcı olarak içerir. Yapılarının bazik olmasından dolayı anyonik grup lifleriyle bağlanırlar. Yün, pamuk elyafı ve poliakrilonitrilin boyanmasında kullanılırlar (Seventekin 1988). Bu çalışmada adsorban madde olarak kullanılan malahit yeşili, bazik boyar maddeler içinde yer alır.

Diazolama Boyarmaddelerinin molekülünde diazolanabilecek serbest $-NH_2$ grubu içeren bazı substantif boyar maddeler lifler üzerinde diazolama ve uygun bir kenetleme bileşeniyle molekülü büyüterek yaş haslıkları arttırabilmektedir. Bu tip boyarmaddelere diazolama boyarmaddeleri adı verilmektedir (Seventekin 1988).

Dispersiyon boyarmaddeleri, suda eser miktarda çözünebilen ve suyun içinde dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Bu boyarmaddeler, boyama esnasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedirler (Başer ve İnanıcı 1990).

Ftalogen boyarmaddeleri, isoindol türevlerinin metal veya metal tuzlarıyla ihtiva etmiş olduğu boyarmaddelerdir. Ftalosiyaninler suda çözünmezler ve basmacılıkta ve sentetik liflerin lif çekimleri sırasında boyama işleminde pigment boyar maddesi olarak kullanılırlar (Seventekin 1988).

İndigosoller, indirgenmiş küp boyarmaddelerinin H_2SO_4 ile yapmış oldukları esterlerin suda çözünebilen sodyum tuzlarıdır. Bu boyarmaddeler ile boyama yaptıktan sonra sabunlaştırma ve oksidasyon işlemi yaparak çözünmez küp boyarmaddesi şekline dönüştürülürler (Seventekin 1988).

İnkişaf boyarmaddeleri, suda çözünebilen Naftolat ve Diazonyum tuzunun lif üzerinde birleşmesiyle meydana gelen azo boyarmaddeleridir. Bu bileşenler tek başlarına suda çözünürlerken lif üzerinde birleştiklerinde suda çözünmemektedirler. Bu sebepten yaş haslıkları oldukça yüksektir (Seventekin 1988).

Kükürt boyarmaddeleri, suda çözünmemelerine rağmen boyama yapabilir hale gelmesi için bazik ortamda Na_2S ile indirgenerek suda çözünür hale getirilir. İndirgenen bu boyar maddeler boyama işleminden sonra oksitlenerek tekrar çözünmez hale getirilmektedir. Ekonomik olması ve haslıklarının yüksek olması nedeniyle pamuk boyamacılığında yaygın olarak kullanılan bir boyarmadde grubudur. Ancak renkleri parlak değildir (Seventekin 1988).

Küp boyarmaddeleri, suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Boyama yapılabilmesi için bazik ortamda indirilir ve suda çözünür hale getirildikten sonra boyama işlemi yapılır. Boyama işleminden sonra liflerin üzerindeki boyarmaddeler oksidasyona maruz bırakılarak tekrar çözünmez hale getirilirler. Bu sayede yüksek ışık ve yaş haslığı gösterirler (Seventekin 1988).

Mordan boyarmaddeler, genellikle krom metal iyonları gibi metal iyonlarıyla iç bileşiği oluşturulan asit boyarmaddelerdir. Asit boyarmaddelerinin bir taraftan elektrostatik çekim kuvvetleri ile diğer taraftan ise metal iyonları aracılığıyla koordinatif olarak protein liflerine bağlandığından dolayı elde edilen boyamaların yaş ve ışık haslıkları oldukça yüksektir (Seventekin 1988).

Oksidasyon boyarmaddeleri, aromatik aminler gibi küçük moleküllü ara maddelerin asidik ortamda oksidasyonu sonucunda lifler üzerinde oluşturulan boyarmaddelerdir (Seventekin 1988).

Pigment boyarmaddeleri, liflerle herhangi bir çekim kuvveti bulunmayan ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Liflerin boyanması, boyarmaddenin yardımcı madde vasıtasıyla life yapıştırılması şeklinde gerçekleştirilmesidir (Seventekin 1988).

Reaktif boyarmaddeler, selüloz fiberlerinin boyanmasında kullanılan renkli molekülüdür. Bu boyalar, kimyasal yapıları, molekül boyutu ve yapısı sebebiyle biyolojik indirgenmeye dayanıklıdır. Alıcı ortamlarda kolayca biyolojik indirgenmeye uğramayan reaktif boyalar tekstil atık sularında sorun teşkil eden bileşikler olarak tanımlanırlar (Al-Degs *et al.* 2000). Reaktif boyarmaddeler selülozik elyafın boya ve baskısında faydalanılan çok önemli bir boyarmadde grubudur. Nispeten yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılmaktadır. Reaktif boyarmaddelerde tüm renk serisine sahiptir ve renkleri oldukça parlaktır (Özcan 1978).

Substantif (Direk) Boyarmaddeler, bazı protein ve selüloz liflerini boyayan boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler anyonik boyarmaddeler ve çözücü grup olarak –

SO₃Na grubu içermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olmasından dolayı düşük yaş haslıkları gösterirler (Seventekin 1988).

2.1.2. Boyarmaddelerin çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri

Sanayide en yüksek miktar su ve kimyasal maddelerin tüketildiği endüstri tekstil endüstrisidir. Bu kimyasallar ağartma, baskı, bitirme ve boyama gibi işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanılan kimyasal maddeler, organik bileşikler ve polimerlerle, inorganik bileşikler ve elementlerden oluşmaktadır. Günümüzde yüz bin farklı türde ve yılda yaklaşık yedi yüz bin tondan fazla boyar madde imal edilmektedir. Color Index'e göre boyama sürecinde sekiz binden fazla kimyasal maddenin kullanılabileceği açıklanmıştır ve listelenmiştir. Bu boyalar asidik, bazik, reaktif, dispers, azo, diazo, metal kompleks ve bunun gibi olarak çeşitli yapısal değişiklikler göstermektedirler. Bu yapısal değişikliklere rağmen boyaların ortak özelliği görünür bölgede ışığı absorplayabilme özellikleridir.

Atık suların alıcı ortama boşaltılmadan önce giderilmesi gereken ilk kirletici renktir. Suyu karışan küçük miktarlarda boyanın varlığı (bazı boyalar için 1 ppm'den daha az) göller, nehirler ve diğer su kütlelerinde suyun ışık geçirgenliği ile gaz çözünürlüğünü azaltma etkilerini gösterir ve bunun yanında estetik açıdan da hoş olmayan görüntülere sebebiyet verir (Banat *et al.* 1996). Tekstil sektörünün atık suları genellikle biyolojik oksijen ihtiyacı, kimyasal oksijen ihtiyacı, askıda katı madde, pH düzeyleri çok yüksek seviyededir. Bu atık suların temiz su kaynaklarına bulaşması sadece estetik açıdan hoş olmayan bir durum oluşturmaz aynı zamanda su kaynaklarının ortamdaki canlıların yaşamsal faaliyetlerini etkileyecek şekilde ışık geçirgenliğini de engeller. Bu yüzden ekosistem ciddi boyutlarda etkilenebilir (Asfour *et al.* 1985; Choi and Cho 1996; Daniş vd 1998). Ayrıca tekstil endüstrisinin atık suların direk olarak temiz su kaynaklarına boşaltılması, kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinogenik aromatik aminlerin oluşması gibi çevresel zararlı etkiler de gösterir (Kapdan vd 2000).

Atık sulardan renk giderimi, suda çözünebilen renksiz organik maddelerin sulardan giderimi diğer problemlerden daha önemlidir. Suda çözünebilen renksiz organik maddelerin sulardan giderimini sağlamak için her gün yeni metotlar geliştirilmesine rağmen boyaların kompleks aromatik moleküler yapıları ve sentetik kökenleri yüzünden arıtmaları oldukça zordur (Banat *et al.* 1996).

Sanayide birçok sektör, boyarmaddelerin ve renk pigmentlerinin mahsullerini renklendirmek için kullanmaktadır. Boyarmaddeler temiz su kaynaklarına verildiği zaman inert ve non-toksiktir ancak kullanılan suyu istenilmeyen şekilde renk verirler. Bazı tür boyarmaddeler özellikle de toksik metal kompleks boyarmaddeler (örneğin Cr veya Co kompleksleri) temiz su kaynakları ve sularda yaşayan canlılar için oldukça zararlıdır (Juang *et al.* 1997). Halı, kilim gibi ev tekstil ürünleri ve yünlü mamullerin üretiminde boyama işlemlerinde çoğunlukla krom boyalar kullanılmaktadır. Üretim işlemleri sırasında tekstil ürünlerinin boyanması ve yıkanması yapılır ve işlemler sonucunda çıkan atık sular toprak ve suya bırakılırlar. Bu durumda suda yaşayan canlılar için ve toprağın verimliliğini etkilemesi bakımından olumsuz etkiler gösterir. Bu boyarmaddelerin canlı vücuduna ağız yoluyla alınması canlı bünyesinde fiziksel acı, istifra, mide bulantısı ve ciddi diareye neden olabilir (Gül 1989).

2.1.3. Reaktif boyarmaddeler

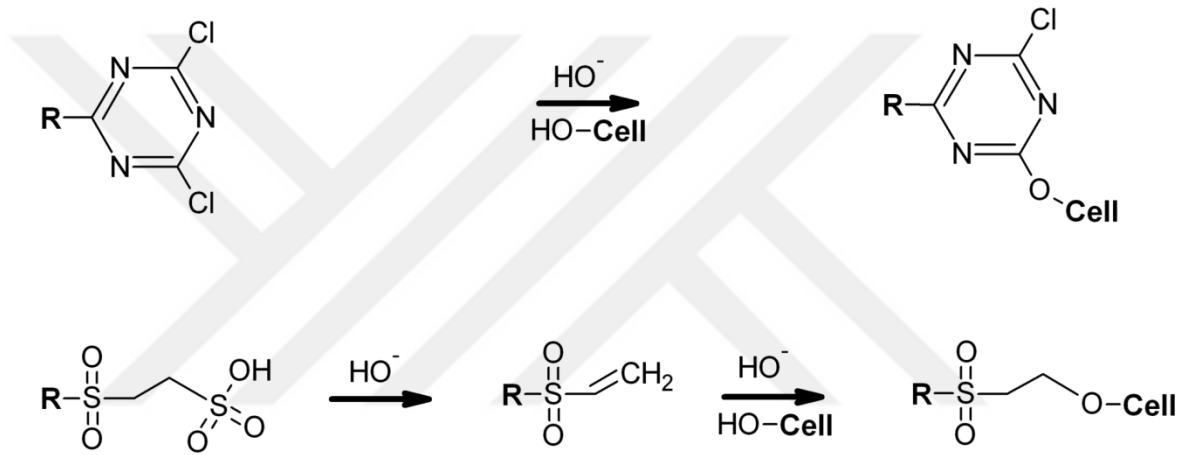
Tekstil endüstrisinde en yaygın olarak reaktif boya tipleri kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler suda yüksek çözünürlüğe sahiptir, elyaf ve boya arasında kovalent bağ oluşturarak renklendirme prosesini gerçekleştirmektedir (de Castro Dantas *et al.* 2004).

2.1.3.a. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı

Reaktif boyarmaddelerin tamamı kimyasal yapılarına göre üç temel gruptan oluşmaktadır. Bunlar; tepkimeye giren grup, çözünürlük sağlayan grup ve kromofor taşıyan renkli grup olarak adlandırılırlar (Waring and Hallas 2013).



Şekil 2.1. Boyarmaddelerin kimyasal yapısı



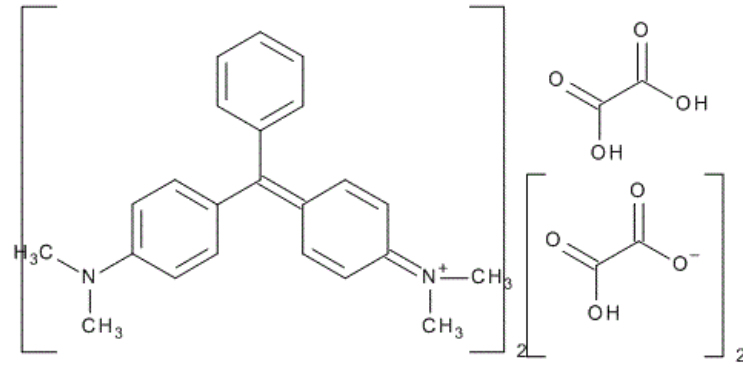
Şekil 2.2. Reaktif boyaların liflere tutturulması (Cell = selüloz; R = kromofor)

2.1.3.b. Malahit yeşili

MY'i suda iyi çözünebilen bir trifenilmetan familyasına ait boyar maddedir. Kapalı formülü $C_{23}H_{25}N_2$ şeklindedir. Molekül ağırlığı 329.46 g/mol'dür. Anilin yeşili veya benzaldehit yeşili olarak da isimlendirilir. Malahit yeşili, kromatik form olarak adlandırılır ve yeşil renkli şekilde bulunur. Vücuda girdiği anda vücut tarafından iki farklı ürüne metabolize edilir. Birinci ürün karbinol adlandırılır ve hücre membranından hızlı bir şekilde geçme özelliğine sahiptir. İntraselüler ortama girdiğinde ise leuco-malahit yeşili olarak adlandırılan forma çevrilir. Leuco-malahit yeşili toksik olmasına rağmen vücutta diğer formlardan uzun süre kalır. Sanayide ipek, yün, deri veya pamuğu mordanlamak için boyama işlemlerinde kullanılır (Sun *et al.* 2008).

MY, konsantre sülfürik asit veya çinko klorür varlığında diemetilanilin ve benzaldehit ile yoğunlaştırılarak hazırlanan koyu yeşil ve kristal bir katıdır. Malahit yeşili, oksalat veya hidroklorür tuzu gibi birçok formda bulunur.

Malahit yeşili; genellikle tekstil endüstrisi olmak üzere gıda teknolojisi, kâğıt üretimi, saç boyama kozmetik ürünleri gibi çeşitli endüstriyel atıklarla sularda kirlilik meydana getirir. İlâveten zirai ilâç endüstrisinde su ürünleri hastalıklarını denetim altında tutmak ve engellemek için bir antiseptik olarak da kullanılmaktadır. (Khattri and Singh 1999; Papinutti *et al.* 2006).



Şekil 2.3. Malahit Yeşili açık formülü

2.1.4. Tekstil atık su arıtım yöntemleri

Tekstil endüstrisi; birden fazla organik ve inorganik maddeler tüketen ve devasa miktarda üretim yapan çeşitli endüstrilerinin oluşturduğu bir sanayi koludur. Bu sanayi sektörünün ana bölümleri; doğal, yarı sentetik ve tam sentetik elyaf üretimi, pamuk, yün ve sentetik iplik üretimi, kumaş üretimi ve iplik veya kumaşların terbiyesi işlemleridir (Anonim 2009).

Tekstil endüstrisinin neden olduğu temel çevresel sorunların başında suya ve havaya olan emisyonlar ve enerji tüketimi gelmektedir. Atık su boşaltımı ve temiz su tüketimi

endüstrinin en önemli çevre sorunudur. Tekstil sanayisinde su, kirleticilerin uzaklaştırılmasında, boyama ve kimyasal apre uygulamalarında ve buhar üretiminde kullanılmaktadır. Üretim prosesinde ürün tarafından tutulan ve kurutma sırasında buharlaşan su miktarı ihmal edilebilir düzeyde olup kullanılan suyun büyük kısmı atık su olarak deşarj edilir. Atık suyun miktarı ve taşıdığı kirletici yükü bu sektöre ilişkin önemli çevresel sorunlardır.

Sentetik boyalar tekstil, boya, kâğıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 100000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Renkli atık suların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinogenik aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır.

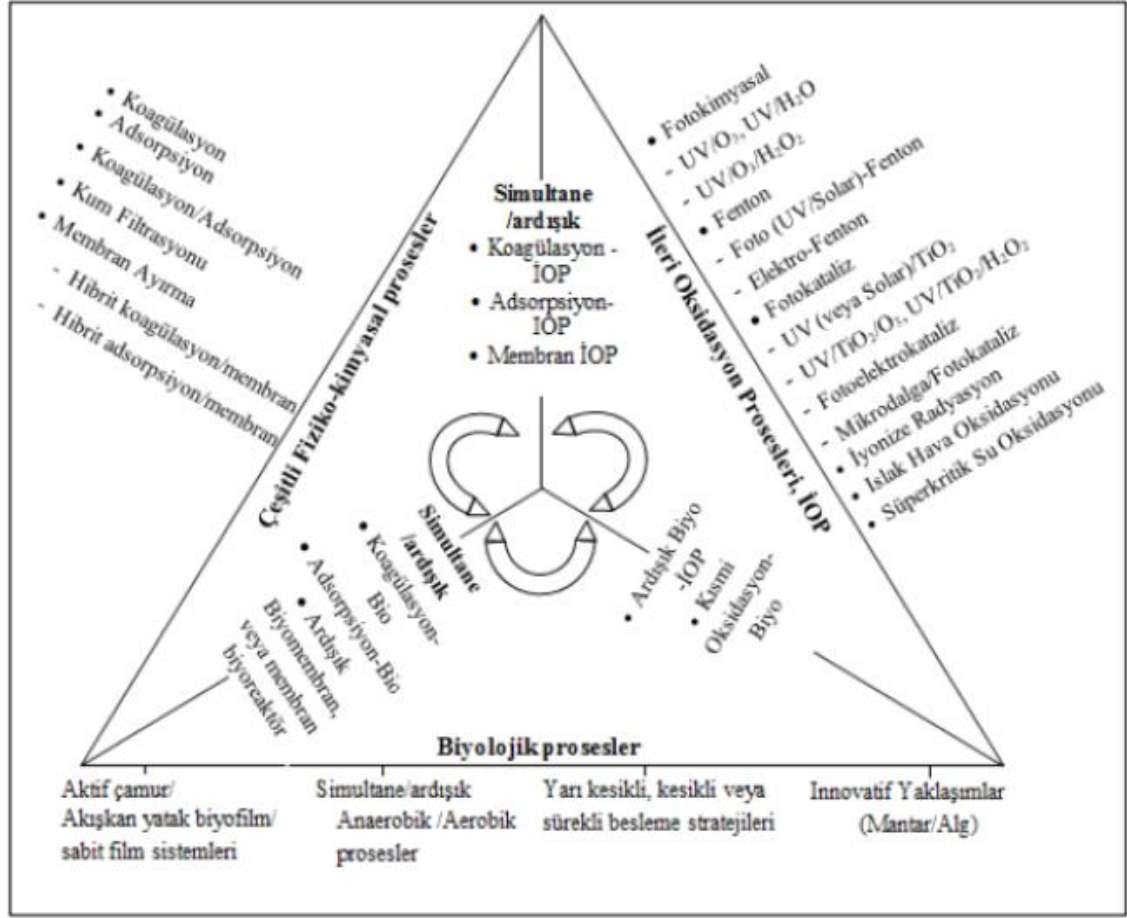
Ülkemizde tekstil sanayi atık sularının alıcı ortama deşarj standartları Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği'nde yer almaktadır. İzlenen parametreler arasında kimyasal oksijen ihtiyacı, pH, askıda katı madde, amonyum azotu, serbest klor, toplam klor, sülfür, sülfid, zehirlilik seyreltme faktörü, yağ ve gres, fenol yer almaktadır. Su kirliliğinin kontrolü ve azaltılması için yapılan diğer bir çalışma da 14 Aralık 2011 tarihinde yayımlanan Tekstil Sektöründe Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Tebliği olup bu kapsamda mevcut tesislerin temiz üretim planlarını hazırlayarak yetkili mercie sunmaları istenmiştir (Anonim 2012).

Karakteristik tekstil atık su bileşimi Çizelge 2.2'de verilmiştir (Upadhye and Joshi 2012).

Çizelge 2.2. Karakteristik tekstil atık suyu bileşimi

pH	6 – 10
Sıcaklık, (oC)	35 – 45
BOD, (mg/L)	100 – 4000
COD, (mg/L)	150 – 10000
TSS, (mg/L)	100 – 5000
TDS, (mg/L)	1800 – 6000
Toplam alkalinite, (mg/L)	500 – 800
Total Kjeldahl Azot, (mg/L)	70 – 80

Suların çeşitli kullanımlar sonucunda atık su haline dönüşerek yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek, ve boşaltıldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin birine veya birkaçına atık su arıtma işlemi adı verilmektedir. Atık suyun niteliğine göre kullanılacak arıtma prosesleri de farklılık göstermektedir. Bu prosesler Şekil 2.4’de özetlenmiştir (Hai *et al.* 2007).



Şekil 2.4. Boyarmadde içeren atıksuların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı

2.1.4.a. Kimyasal yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır.

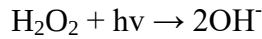
Oksidasyon: Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halkanın kırılarak boyar maddenin atıksudan giderilmesi olarak tarif edilebilir.

H₂O₂ – Fe (II) tuzları (fenton ayırıcı): Fenton ayırıcı (Fe (II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe etme ya da toksik atıksuların oksidasyonu

için çok uygundur. Bu yöntemle, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Süreç flokleşme işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler arıtmada kullanılan çamura transfer olurlar ve yöntemin dezavantajı da bu çamurun bertarafının zorluğu ve pahalılığıdır.

Ozon: Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Bu yöntem, boyar maddeler dışında atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ancak ozonun yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ve buna bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyet yöntemin dezavantajlarıdır.

Fotokimyasal yöntem: Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'ya dönüştürür. Bu tekniğin en önemli avantajı ise süreç sonunda atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.



Sodyum hipoklorit (NaOCl): Bu metotta NaOCl, klor iyonu ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar.

Elektrokimyasal yöntem: Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır.

Kimyasal yoğunlaştırma ve çöktürme yöntemi: Bu yöntemde yoğunlaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla

meydana gelen flokleşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , FeSO_4 ve kireç sayılabilir.

Elektro-koyulaşma: Kolloidal karışımları destabilize etmek, çözünmüş metal ve diğer inorganik kirleticileri sulu fazdan katı faza geçirmek ve oluşan katı fazı filtreleme ile ayırmak için kimyasal koyulaşma yöntemleri kullanılmaktadır. Kimyasal koyulaşmada arıtılmış su çıkışının, toplam çözünmüş katı konsantrasyonu yüksek olduğundan, endüstriyel uygulamalarda tekrar kullanımı mümkün değildir.

2.1.4.b. Fiziksel yöntemler

Membran filtrasyonu: Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir.

İyon değişimi: Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir.

Adsorpsiyon: Adsorpsiyon, atık su arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede boya giderimi sağlar. Adsorpsiyonun, atık suda zararlı kalıcı küçük parçacıklar bırakan bazı temizleme yöntemlerine göre en belirgin avantajı; boyayı bölmeden, parçalamadan atıksudan tamamen ayırmasıdır. Bu da boyar maddenin giderilme aşamasında kanserojenik madde oluşma riskini ortadan kaldırır (Kayacan 2007).

2.1.4.c. Biyolojik yöntemler

Biyolojik yöntemlerle atık suyun arıtımı, endüstri proseslerinden alıcı sistemlere nakil olan organikler için en ehemmiyetli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atık suları arıtımı için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyeti nedeniyle ve bütün boya çeşitleri için kullanılamıyor olmaları, arıtım uygulanmalarının sınırlı olmasına sebep olmuştur.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atık sudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metotları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir (Safa and Bhatti 2010).

Canlı hücrelerin ürettiği ortamdaki belirli bileşenlerin hücre içine alımı, hücre içi ve dışı değişim farkından dolayı oluşan sürücü güç ile bu maddelerin hücre zarından geçerek, hücre içinde birikmesi şeklinde olmaktadır. Hücre içerisine giren bu maddelerin bir kısmının yüklerine ve stoplazmanın izoelektrik noktasına göre stoplazmada yer alan bazı proteinlere veya yağ asitlerine bağlandığı varsayılmaktadır. Hücre içerisinde madde biyobirikimini etkileyen en önemli faktör o maddenin sudaki çözünürlüğüyle ilgilidir. Biyobirikim oldukça kompleks bir süreçtir ve bugüne kadar mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır (Gülşah 2010).

2.2. Kil

Killer, silikat tipi mineraller olup, içerdiği bileşikler nedeniyle çeşitli kristal yapılara sahiptirler. Kristal yapılarına göre killerin sınıflandırması Çizelge 2.3'te gösterilmiştir (Tezcan vd 2001).

Çizelge 2.3. Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması

Tabaka Sayısı	Grup	Sınıf
2 Tabakalı	Kaolinit a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit Halloysit
3 Tabakalı	Smektit İllit Vermikülit	Montmorillonit Bediellit, İllit Vermikülit
4 Tabakalı	Klorit	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

2.2.1. Killerin sınıflandırılması

Killerin özellikleri en az 5 temel faktör tarafından kontrol edilir. Bunlar; kil minerallerinin ve kil minerali olmayan bileşenlerin bileşimi, organik materyaller, çözünebilir tuzlar, değişebilen iyonlar ve kilin yapısıdır. Bunların içerisinde en önemlisi, kil minerallerinin bileşimidir. Bir kil mineralinin ekonomik olarak kullanımı kil mineralinin bileşimi ile ortaya çıkmaktadır (Sönmez vd 2001).

Kil mineralleri genellikle 4 grupta incelenir.

- Kaolinit
- Smektit
- İllit
- Klorit

Kaolinit Grubu Killer: Ana mineral olarak kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) içerirler. Doğada saf kaolinit yatakları bulunmaz. Genellikle demiroksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerirler.

Smektit Grubu Killer: Bu gruba giren killerin mineral yapıları kaolinit gibi alüminyum silikat olmalarına karşılık çok farklı bir görünüm içerisindedirler. Yapılarında magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içerirler. Montmorillonit, saponit, stevensit vb. bu grupta yer alır.

İllit Grubu Killer: Smektit grubu killerden farklı olarak potasyum içermektedirler. Killerin bu grubuna mika grubu da denir.

Klorit Grubu Killer: Bu grup killer ince taneli ve yeşil renklidirler. Bu grup killer bol miktarda magnezyum, demir (II), demir (III) ve alümina içermektedirler (Aksoy 1995).

Kil minerali tiplerini birbirinden ayırt etmek için killerin kimyasal analizleri nadir olarak kullanılır. Daha çok X ışınları difraksiyonu (XRD), X – Işınları Floresans Spektrum (XRF) ve diferansiyel termal analiz (DTA) gibi tanıma metotlarından yararlanılır (Akıncı 1968).

2.3. Adsorpsiyon

Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir (Gregg and Sing 1982).

Adsorpsiyon; çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir adsorbanın yüzeyine aktarımına dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan, bir ayırma işlemidir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon; tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon; katıya adsorplayıcı (adsorban); katı

yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (çözünen) adı verilir (Çiçek 2005; Alacabey 2014).

Adsorpsiyon, atıkların arıtılmasında maliyeti düşük olduğundan genellikle tercih edilen bir arıtım yöntemidir. Ama halen adsorpsiyonun, yeni bilgiler doğrultusunda kullanım alanı ve şekli değişebilmektedir. Konvansiyonel metot için fazla kararlı olan kirleticilerin gideriminde oldukça verimlidir. Ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede boya giderimi sağlar. Adsorpsiyonun, atık suda zararlı kalıcı küçük parçacıklar bırakan bazı temizleme yöntemlerine göre en belirgin avantajı boyayı bölmeden, parçalamadan atık sudan tamamen ayırmasıdır. Bu da boyar maddenin giderilme aşamasında kanserojenik madde oluşma riskini ortadan kaldırır (Kayacan 2007).

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Sıvıların, yüzeydeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğunlaşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon monomoleküllerdir. Belirli bir adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde, etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır (Yıldırım 2003; Eser 2013).

2.3.1. Adsorpsiyonun tarihsel gelişimi

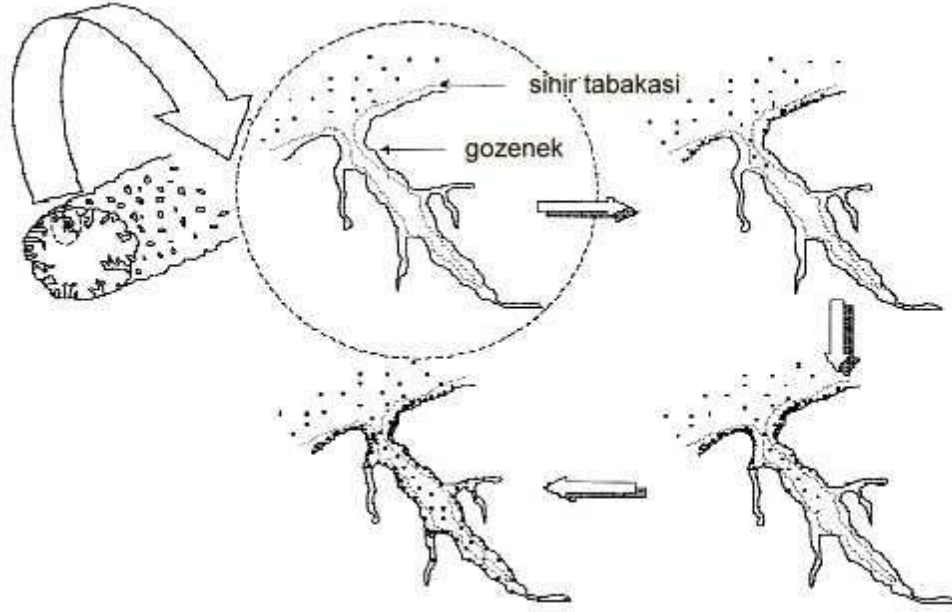
Adsorpsiyon olayının ilk bilinen uygulaması M.Ö. 3750 yıllarında Mısırlılar ve Sümerlilerde tarafından gerçekleştirilmiş olup bronz imal edebilmek için odun kömürü kullanılarak bakır, çinko ve kalay cevherlerinin uzaklaştırılması sonucu elde edilmiştir. M.Ö. 460 yıllarındaysa içme suyunun iyileştirilmesi için odun kömüründen elde edilen filtreler kullanmışlardır ve bu durum adsorpsiyon olayının çevresel amaçlara kullanımının bilinen ilk örneği olarak göze çarpar. Adsorpsiyon işleminin bu ilk

uygulamaları sistematik bir çalışmanın ürünü olmayıp içgüdüsel olarak gerçekleştirilen eylemlere dayanır. Lautiz 1785 yılında aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemlemiştir. Adsorpsiyon üzerinde ilk sistematik araştırmayı 1814 yılında Saussure yapmıştır. Bu konuda yapılan araştırmaların 1930'a kadar olan kısmını Mc Bain, 1942'ye kadar olan kısmını Brunauer, 1951 yılına kadar kimya mühendisliğinde kullanılma yerlerini ise Montell özetler (Yörükoğulları 1997).

2.3.2. Adsorpsiyon oluşum mekanizması

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücünde çözünmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü ise çeken kuvvet dışı çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücünde çözünmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözünmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olmaktadır. Bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olmaktadır dolayısıyla adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır (Özer 2007).

Adsorpsiyon üç aşamada gerçekleşmektedir. Birinci adım, adsorbat, akışın ana gövdesinden adsorban parçacığının dış yüzeyine yayılmaktadır. İkinci adım, adsorbat dış yüzeyden her adsorban parçacığı içindeki uygun gözeneğe göç etmektedir. Adsorpsiyon hacmi mevcut yüzey alanının büyük bir kısmının bulunduğu bu gözeneklerde oluşur. Son adım, kirletici molekül gözeneğindeki yüzeye yapışmaktadır.



Şekil 2.5. Adsorpsiyon mekanizması

2.3.3. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler

Adsorpsiyon üzerine etkileyen önemli parametreler alt başlıklar halinde sıralanmıştır.

2.3.3.a. Adsorpsiyon sıcaklığı

Sıcaklık değişimi adsorpsiyon prosesi üzerine karakterize ettiği için önemli etkisi bulunmaktadır. Sıcaklığın artışı reaksiyon hızını arttırmaktadır bu nedenle adsorbat molekülleri adsorban gözeneklerinin sınır tabakasına difüze edilerek sıcaklık artışıyla difüzyon olayı hızlanmaktadır (Çeşmeli 2011).

2.3.3.b. Adsorbanın yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorban parçacık boyutunun küçük olması, yüzey alanının gözenekli yapıda ve geniş olmasına olanak tanımaktadır. Adsorpsiyon için

adsorbanın gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür (Yılmaz 2007). Bu nedenle adsorbanın yüzey alanının büyük olması adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

2.3.3.c. Adsorpsiyon pH değeri

Adsorpsiyon işleminde en önemli kontrol parametresinden birisi çözeltinin pH değeridir. Hidrojen (H^+) ve hidroksit (OH^-), adsorpsiyon ortamına katıldığı zaman adsorbat iyonları ile birlikte yüzey bağlanma olayına katılmaktadır. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese de adsorpsiyonu etkilemektedir (Çeşmeli 2011).

2.3.3.d. Adsorbat özellikleri

Adsorpsiyon işleminde, suyu sevmeyen (hidrofobik) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. İnorganik bileşikler suda çözünebilen yani hidrofilik yapıdadır ve bundan dolayı az adsorplanır. Adsorbatın çözünürlüğü ne kadar büyük olursa adsorbat-çözücü arasındaki bağ o kadar kuvvetli olur. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlendiğinden adsorpsiyon derecesi düşer (Özer 1995).

2.3.3.e. Polarite

Adsorpsiyon işleminde polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir adsorbanı tercih edeceğidir. Polar maddeler polar olmayan bir çözücüden daha çok adsorplanmaktadır (Çeşmeli 2011).

2.3.3.f. Adsorpsiyon karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer az bir karıştırma yapılırsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür (Yılmaz 2007).

2.3.3.g. Adsorbanın gözenek boyutu

Adsorbanlar, mikro, makro veya mezo gözeneklere sahip olabilmektedir. Adsorbanlarda gözenekler ne kadar büyük olursa (makro por), yüzey alanı fazla yer tutmasından dolayı kolay adsorbe sağlanmaktadır fakat adsorbanın gözenek boyutu büyüdükçe adsorplama gücü ve adsorplama kapasitesi düşmektedir (Tien 1994).

Çizelge 2.4. Por büyüklüğü

Mikro por	0.8- 2 nm
Mezo por	2-50 nm
Makro por	50 nm'nin üzerinde

2.3.4. Adsorpsiyon çeşitleri

2.3.4.a. Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir ve 20 kJ/mol'den daha düşük

entalpiye sahiptirler. Adsorpsiyon çok tabakalı olarak gerçekleşir ve aktivasyon enerjisi düşüktür (Oğuz 1986).

2.3.4.b. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan molekülleri ile adsorplayıcı yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki kimyasal bağdan ileri gelir. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal etkileşim söz konusu olduğu için daha güç desorpsiyon olur. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller ara yüzeyde serbest olarak hareket edemezler. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanan, adsorplayıcı üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki bağ, kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir (Arıkan1991; Yener 1997).

Bu iki adsorpsiyon çeşidinin karşılaştırılması Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Tüm Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar	Kimyasal olarak reaktif bazı gazlar
Yüzey örtme	Çok Tabakalı	Tek Tabakalı
Hız	Hızlı	Sıcaklığa bağlı değişim
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Desorpsiyon	Yüksek dönüşüm	Dönüşümsüz
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Non-aktif (Düşük) Aktifleşmiş (Yüksek)
Bağ kuvvetleri	Van der Waals	Kimyasal bağlar
Entalpi	Her zaman ekzotermik	Çoğunlukla ekzotermik
Önem	Gözenek boyutları ve yüzey alanı tayini	Aktif merkez Alan tayini ve yüzey reaksiyon kinetik derecesi

2.3.4.c. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorplanan ve adsorplayıcı arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması olayıdır. Burada adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması ve yüzeylerin birbirini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar. Adsorpsiyon işlemini yukarıda özetlenen adsorpsiyon çeşitlerinden biri ile açıklamak zordur. Birçok durumda fiziksel ve kimyasal aktivasyon birlikte olur. Bu nedenle bir adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek kolay değildir. Bazı maddeler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal olarak adsorplanabilirler. Birçok adsorpsiyon olayında farklı adsorpsiyon türleri birlikte veya ardarda görülebilmektedir (Berkem ve Baykut 1984).

2.3.4.d. Biyolojik adsorpsiyon

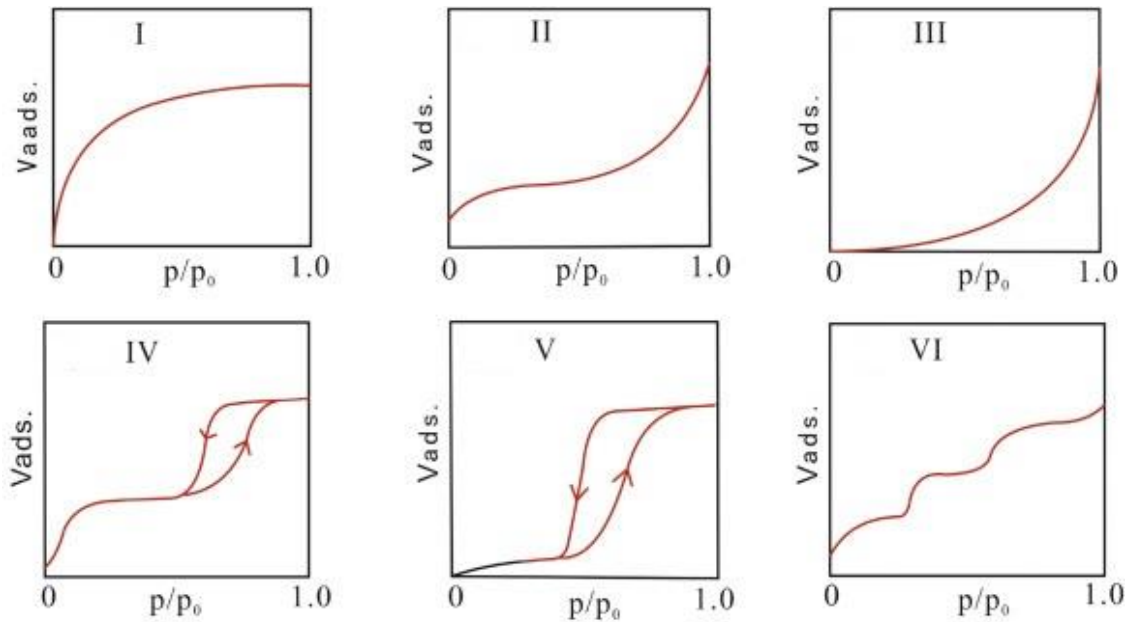
Atık sularda zararlı canlı ve cansız biyokütle maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Bu prosesde boyalar daha basit bileşiklere indirgenir ve çeşitli aerobik ve anaerobik organizmalarla suya ve karbondioksitle mineralleştirilmektedir (McMullan *et al.* 2001). Oksijen varlığında (aerobik bozunum) veya oksijensiz olarak (anaerobik bozunum) meydana gelmektedir. Bu prosesin en avantajlı tarafı maliyet olarak uygun ve ekonomik olmasıdır (Tasmakıran 2010).

2.3.5. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin derişimi, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorplayıcı ile tutulabilen, adsorplanan miktarı, adsorplananın derişiminin ve sıcaklığının fonksiyonudur. Genellikle, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözeltide kalan çözünen

derişimine karşı, birim adsorplayıcı ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Denge izotermeleri modellerin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır (Wong *et al.* 2004).

Deneysel yolla elde edilen verilerle çizilmiş olan 6 farklı adsorpsiyon izoterm eğrisi Şekil 2.6'da verilmektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen izoterm eğrisi Şekil 2.6'daki izoterm eğrilerinden bir tanesine daha çok benzemektedir. Genel olarak buhar fazından adsorpsiyon için kullanılan bu izotermelerin bazıları çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekil 2.6'da verilen p/p_0 ifadesi bağıl denge basıncını, c/c_0 ifadesi bağıl denge derişimini; p_0 doymun buhar basıncını ve c_0 doymun çözeltinin derişimini, başka bir deyişle çözünürlüğünü, göstermektedir. Aynı izoterm eğrisi p/p_0 yerine p denge basıncı ve c/c_0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilmektedir. $p/p_0=1$ ya da $c/c_0=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığı için izoterm eğrileri, Şekil 2.6'da görüldüğü gibi, dikey olarak yükselmeye başlamakta ve bu doğru dikey yükselme noktasına geldiğinde adsorpsiyon tamamlanmaktadır.



Şekil 2.6. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

1 eğrisi; Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi l eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k, l, m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2 eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından nm tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3 eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden nm tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4 eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan

madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermde de nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilmektedir.

5 eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermi ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır.

6 eğrisi; Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grubu içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Adsorpsiyonla ilgili olarak bilim adamları birçok izoterm modelleri geliştirmişlerdir. Bu modellerden bazıları Langmuir, Freundlich, Branur Emet Teller (BET), Temkin, Dubinin–Radushkevich (D-R), Redlich-Peterson, Toth, Halsey ve Henderson izotermi gibi sıralanabilir. Ancak bunlardan en sık kullanılanları Langmuir ve Freundlich izotermi olduğu için bu çalışmada elde edilen değerler Langmuir ve Freundlich izotermine uyarlanmıştır. Ayrıca Temkin, BET ve Dubinin-Radushkevich izotermine göre de incelemeler yapılmıştır. Bu izoterm ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir (Özer 1995; Teker *et al.* 1997).

2.3.5.a. Freundlich izotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Kayacan 2007).

Freundlich izotermi matematiksel ifadesi (Freundlich 1906);

$$q_e = X/M = K_F \cdot C^{1/n} \quad (2.1)$$

Burada;

q_e = Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F = Freundlich adsorpsiyon kapasite sabiti

n = Adsorpsiyon yoğunluğu

C = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının logaritması alınarak doğrusal hale getirildiğinde:

$$\log (X / M) = \log K_F + 1 / n \log C \quad (2.2)$$

Log q_e 'nin log C_e 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur.

2.3.5.b. Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplayıcı yüzeyi adsorplama kapasitesi bakımından homojendir (Dursun 2006).

Langmuir izoterm modeli, adsorplayıcı yüzeyinde adsorpsiyon olayı için aktif merkezlerin olduğunu ve her aktif noktanın sadece bir tanecik adsorplayabileceğini kabul eder. Yani adsorplayıcı yüzeyinde belli sayıda aktif adsorpsiyon alanları vardır. Böylece adsorplayıcı yüzeyinde meydana gelen adsorplanan tabakası bir molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyonun derecesi yüzey üzerindeki tam bir monomoleküler tabakadan büyük olamaz. Bu nedenle Langmuir izotermi tek tabaka adsorpsiyonunu tanımlar. Ayrıca adsorplayıcı yüzeyindeki tüm aktif noktaların adsorplanacak moleküllere karşı aynı ilgiye sahip olduklarını ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşim olmadığını kabul eder.

Yüzeydeki tüm adsorpsiyon alanlarında aynı mekanizma ile adsorpsiyon gerçekleşir yani adsorplanan birimler aynı aktivasyon enerjisine sahiptir (Benefield *et al* 1982).

Langmuir izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir (Langmuir 1918):

$$q_e = X/M = a \cdot b \cdot C / (1 + bC) \quad (2.3)$$

Burada;

$q_e = X/M$ = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, (g/g)

a = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı ile ilgili sabit

b = Enerji ile ilgili sabit

C = Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

Langmuir adsorpsiyon izotermi lineerize ifadesi:

$$C/q_e = C/(X/M) = 1/a \cdot b + C/a \quad (2.4)$$

veya

$$1/q_e = 1/(X/M) = 1/a + (1/a \cdot b) (1/C) \quad (2.5)$$

Boyutsuz ayırma faktörü olarak ifade edilen RL değeri şu şekilde ifade edilmektedir (Tan vd 2008):

$$RL = 1 / (1 + KL \cdot C_0) \quad (2.6)$$

C_0 maksimum başlangıç derişimini (mg L⁻¹), KL Langmuir sabitini (L mg⁻¹) ifade etmektedir. $RL > 1$ olduğu zaman izoterm tipinin uygun olmadığı, $RL = 1.0$ olduğu zaman izoterm tipinin doğrusal olduğu, $0 < RL < 1.0$ olduğu zaman izoterm tipinin uygun olduğu

ve $RL=0$ olduğu zaman ise izoterm tipinin tersinmez olduğu belirtilmiştir (Annadurai *et al.* 2008).

2.3.5.c. Temkin izotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorban-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermidir. Temkin izotermine göre, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı lineer olarak azalmaktadır (Temkin 1940).

Temkin izotermi sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılmaktadır (Ho *at al.* 2002).

Temkin izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Temkin 1940):

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (2.7)$$

Burada;

1. b değeri adsorpsiyon ısıyla ilgili sabittir ($J.mol^{-1}$) ve $B=RT/bT$ olarak tanımlanır.
2. bT Temkin izoterm sabitidir.
3. K_T denge bağlanma sabitidir (L/g).
4. T mutlak sıcaklıktır (K).
5. R ideal gaz sabitidir ($J/mol K$).
6. B ve K_T değerleri sırasıyla q_e ye karşı $\ln(C_e)$ nin çizilen lineer grafiğin eğim ve kesim noktasından hesaplanmaktadır.

2.3.5.d. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Diğer izotermelerin çoğunda elde edilen sabitler adsorplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermezler. Fakat Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminden hesaplanan ortalama adsorplama enerjisi, adsorplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir. İlk defa Polanyi tarafından ileri sürülmüştür. Daha sonra Dubinin-Radushkevich tarafından, adsorpsiyon potansiyeli ile uyumlu olan ampirik bir eşitlik geliştirilmiştir (Dabrowski 2001).

Dubinin-Radushkevich izotermi aşağıdaki şekilde gösterilir (Dubinin ve Radushkevich 1947):

$$q_e = q_s e^{B\varepsilon^2} \quad (2.8)$$

$$\ln q_e = \ln q_s - B\varepsilon^2 \quad (2.9)$$

Burada;

1. q_s teorik izoterm doyum kapasitesi (mg/g)
2. B izoterm sabiti (mol^2/kJ^2)
3. ε Polanyi izoterm sabiti

Adsorban molekül başına E eşitliği:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (2.10)$$

Burada;

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad (2.11)$$

$\ln q_e - \varepsilon^2$ grafiğini çizildiğinde elde edilen bu dorudan kayması ve eğimi q_s ve B sabitlerini vermektedir.

2.3.5.e. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olur. BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorbat yüzeyinin üniform olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ilaveten adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorbatın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına imkan tanımaktadır. Şekil 2.7’de bu izoterme ait temsili bir gösterim sunulmuştur.

BET izotermi; adsorban yüzeyinde monomoleküler bir tabaka kaplamadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşmaktadır. Adsorpsiyon dengeye geldiğinde her bir tabaka için bir denge hali meydana gelmektedir. İlk tabakanın adsorpsiyon ısısı sabit olmaktadır. İkinci ve diğer tabakaların adsorpsiyon ısısı, adsorplananın yoğunlaşma gizli ısısına eşit kabul edilmektedir (Benefield *et al.* 1982).

BET adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = X / M = B C Q_0 / (C S - C) [1 + (B - 1) (C / C S)] \quad (2.12)$$

Burada;

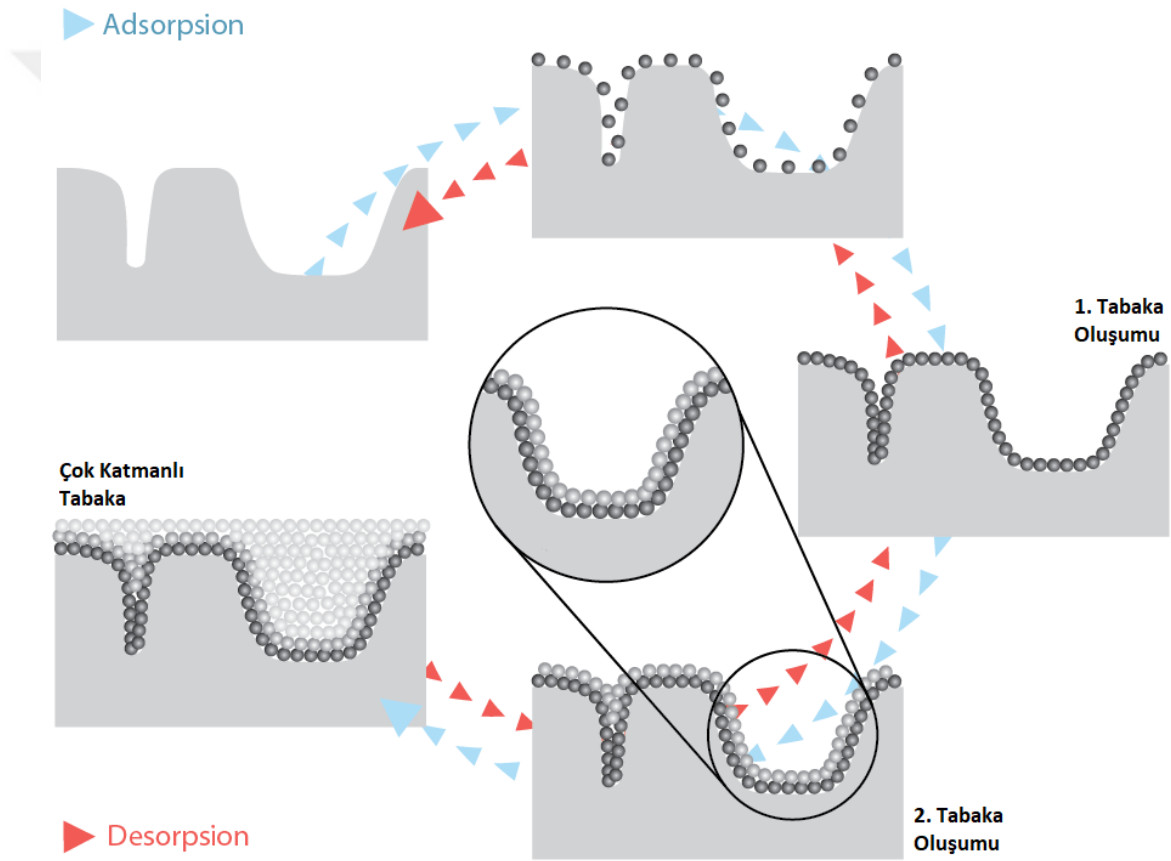
B, Q_0 = Sabitler

B = Yüzey ile enerji alış veriş ile ilgili bir sabit

Yukarıdaki bağıntı lineerize edilirse

$$C / (C_s - C) q_e = 1 / BQ_0 + [(B - 1) / BQ_0] (C/C_s) \quad (2.13)$$

elde edilir. C/C_s ye karşı $1 / (C_s - C) q_e$ grafik edilirse, B ve Q_0 sabitleri hesaplanmaktadır.



Şekil 2.7. BET adsorpsiyon izotermi

2.3.6. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani, boyar maddenin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller yalancı birinci dereceden kinetik

model (Pseudo-first order kinetik model), yalancı ikinci dereceden kinetik model (pseudo-second order kinetik model), partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) ve Elovich kinetik modeli olmak üzere dört sınıfta incelebilir.

2.3.6.a. Yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren 1898).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.14)$$

Burada q_e dengede adsorplanmış madde miktarı (mg g^{-1}), q_t herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı (mg g^{-1}), k_1 (dk^{-1}) adsorpsiyon hız sabitidir. t değerlerine karşılık $\log (q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti (k_1) ve kayma değerinden denge anında adsorplanan miktar (q_e) bulunur.

2.3.6.b. Yalancı ikinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilir (Ho and McKay 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.15)$$

Burada k_2 adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$), q_e denge anında adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1}) ve q_t ise herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1}) dir. t değerlerine karşılık t/q_t degerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti (k_2) bulunur.

2.3.6.c. Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model)

Çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla taneciklerin uzaklaştırılma mekanizması ya sınır tabaka difüzyonu ya da parçacık içi difüzyon veya her ikisi ile karakterize edilir. Genelde, adsorpsiyon işleminin ardışık dört basamak üzerinden gerçekleştiği ileri sürülmüştür.

1. Taneciğin yığın çözeltilerden taşınması
2. Adsorplayıcı parçacıklarını çevreleyen sıvı film boyunca difüzyonu (sınır tabaka difüzyonu)
3. Taneciklerin adsorplayıcı içine difüzyonu (parçacık içi difüzyon)
4. Adsorplayıcı içinde ve dış yüzeyinde adsorpsiyon ve desorpsiyon

1 ve 4 basamaklarının 2 ve 3 basamaklarına göre çok hızlı olduğu, bu nedenle 1 ve 4 basamaklarının hız belirleyici basamak olmadığı, tüm adsorpsiyon sürecinin hızını, hızı en yavaş olan 2. veya 3. basamakların belirlediği ifade edilmektedir (Ponnusami *et al.* 2008).

Partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki şekilde ifade edilir (Weber-Morris 1963).

$$q_t = K_i \sqrt{t} + C \quad (2.16)$$

Burada;

1. k_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dak²)
2. C adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir

Hız sabiti K_i , q_t 'nin $\sqrt{t}$ karşı grafiğinin kesim noktasından C değeri hesaplanmaktadır.

2.3.6.d. Elovich kinetik modeli

Elovich denklemi, kimyasal adsorpsiyon kinetiklerini tanımlamak için kullanılır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir (Chien and Clayton 1980);

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (2.17)$$

Eğer q_t 'ye karşı $\ln t$ liner grafik çizilirse, α ve β sabitleri grafiğin eğimi ve kesişim noktasından hesaplanmaktadır.

2.3.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sürecinde sıcaklığın etkisini değerlendirebilmek için, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmaktadır (Yao *et al.* 2010).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (2.18)$$

Burada;

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

K_C : Denge sabiti

Belli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = q_e / C_e \quad (2.19)$$

K_C : Görünür denge sabiti

q_e : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Dengedeki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

(2.17) ve (2.18) denklüklerini kullanarak Gibbs serbest enerjisi hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (2.20)$$

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliginden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

2.3.8. Literatür taraması

Robinson *et al.* (2001), sentetik dokumacılık boyası atık sularından elma posası ve buğday samanı üzerine biyosorpsiyon yöntemi ile boyaların giderilmesini çalışmışlardır. Robinson ve arkadaşları, çalışmalarında dokumacılık boyar maddelerinin giderilmesi için ucuz, erişimi kolay, yenilenebilir biyosorbent olan elma posası ve buğday samanının etkinliğini incelemişlerdir. Robinson ve arkadaşları, 10-200 mg/L başlangıç boya konsantrasyon aralığında yürütmüş oldukları deneyleri, beş dokumacılık boyasının eşit miktarda birleşimi ile oluşturulan sentetik atık suyunda gerçekleştirmişlerdir. Robinson ve arkadaşları çalışmalarında, başlangıç boya konsantrasyonu, biyosorbent tanecik boyutu ve biyosorbent niteliğinin, boya giderimini ve adsorpsiyonu etkilediği görmüşlerdir. Robinson ve arkadaşları, 2×4 mm tanecik boyutunda 1 g elma posasının, sentetik atık suyundan %81'lik boya giderimi ve 600 µm tanecik boyutunda %91 giderim ile daha iyi bir biyosorbent olduğunu belirlemişlerdir. Robinson ve arkadaşları, elma posası ile boya adsorpsiyonunun buğday samanına göre daha hızlı gerçekleştiğini çalışmalarında gözlemlemişlerdir. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermine göre incelenmiş ve her iki izotermine de elma posası kullanılarak yapılan boya adsorpsiyonunda uygulanabileceği belirlemişlerdir (Robinson *et al.* 2001).

Hameed and El-Khaiary (2008), kamyş talaşı üzerine malahit yeşilinin adsorpsiyonunu 300°C’de konsantrasyon ve pH etkisine göre incelemişler ve adsorpsiyon izotermini ve kinetiğini de araştırmışlardır. Hameed ve El- Khaiary, çalışmalarında artan konsantrasyon ve pH ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını gözlemlemişler ve adsorpsiyon izoterminin Langmuir ve Freundlich modellerine uygun olduğunu, adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı birinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu belirlemişlerdir. Hameed ve El- Khaiary, ayrıca adsorpsiyon mekanizmasını gözlemlemişler ve adsorpsiyonun kısa sürede film difüzyonu ile ve uzun sürede ise por difüzyonu ile kontrol edildiğini çalışmalarında belirtmişlerdir (Hameed and El-Khaiary 2008).

Sartape *et al.* (2014), ekonomik bir adsorban olan ağaç elması kabuğu (*limonia acidissima*) kullanarak adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltiden malahit yeşilinin giderilmesi üzerine çalışmışlardır. Sartape ve arkadaşları, adsorban dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkisini incelemişler ve optimum deneysel koşulları tespit etmişlerdir. Sartape ve arkadaşları, Langmuir izoterm modelinin 299 K’de 8.645 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Freundlich modeline kıyasla daha uyumlu olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir. Sartape ve arkadaşları, adsorpsiyon evveli ve bitimine mütakiben karakterizasyon değişimini gösteren FTIR ve SEM analizlerini yapmışlar ve termodinamik sonuçların adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik gerçekleştiğini çalışmalarında belirtmişlerdir (Sartape *et al.* 2014).

Guo *et al.* (2005), pirinç kabuğu tabanlı aktifleştirilmiş karbon üzerine sulu çözeltiden Malahit yeşili adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Guo ve arkadaşları, pH’ın, temas süresinin, sıcaklığın, adsorbat konsantrasyonunun, iyon şiddetinin adsorpsiyon üzerine etkilerini incelemişler ve adsorpsiyonun hemen hemen 90 dakikada dengeye ulaştığını ve artan konsantrasyonun ise pH ve sıcaklık parametreleriyle arttığını gözlemlemişlerdir. Guo ve arkadaşları, adsorpsiyonun artan iyonik şiddetin etkisiyle arttığını çalışmalarında belirtmişlerdir (Guo *et al.* 2005).

Gündoğdu (2010), çalışmasında, lignoselülozik tarımsal atık maddelerinden aktif karbon tepkimesini araştırmak amacıyla siyah çay üretimi sırasında meydana gelen atıkları kullanmıştır. Gündoğdu Çay posası H_2SO_4 , $ZnCl_2$ ve KOH kimyasal etkileşmeyle üç farklı çeşitte aktif karbon elde edilmiştir. Aktif karbon eldelerinin adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için, çeşitli inorganik ($Cd(II)$, $Cr(VI)$, $Cu(II)$, $Pb(II)$) ve organik (fenol, metilen mavisi) menşeli kirleticileri sulu çözeltiden uzaklaştırılması incelenmiştir. İncelemeler sonucunda $35,2 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip fabrika çay atıklarından en yüksek yüzey alanlı aktif karbon $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretildi (SBET: $1141,0 \text{ m}^2/\text{g}$). KOH ile üretilen aktif karbonun Metilen Mavisi adsorpsiyonunda ($q_{maks}=344,8 \text{ mg/g}$). $ZnCl_2$ ile üretilenlerin ise fenol adsorpsiyonunda ($q_{maks}=142,9 \text{ mg/g}$) daha yüksek performans gösterdikleri belirlenmiştir. H_2SO_4 ile üretilen aktif karbon düşük yüzey alanına ($45,5 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olmasına rağmen son derece iyi organize olmuş yüzey grupları ihtiva etmesi nedeniyle metallerin adsorpsiyonunda ($q_{maks}=28,30-97,41 \text{ mg/g}$) oldukça yüksek performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Wang *et al.* (2011), çalışmalarında, ortofosforik asit, nitrik asit, potasyum hidroksit ve çinko kloritle aktiflenmiş bambu aktif karbonları üzerine sarı 161 boya içeren çözeltiden adsorpsiyonu incelemişlerdir. Wang ve arkadaşları, kesikli adsorpsiyon deney sonuçlarını, başlangıç boya konsantrasyonu $24,62 \text{ mg/L}$, pH'ı 1,0, temas süresi 21 saat ve sıcaklık 298 K optimal koşullarda boyar maddenin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla ortofosforik asit ve potasyum hidroksit ile aktiflenen bambu aktif karbonlar için $2,401 \text{ mg/g}$ ve $1,705 \text{ mg/g}$ olarak bulmuşlardır. Wang ve arkadaşları, Avrami kinetik modelinin; Elovich, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modellerine kıyasla deneysel verileri daha iyi sağladığını çalışmalarında belirtmişlerdir. Wang ve arkadaşları, denge verilerinin Koble-Corrigan modelinde; Langmuir, Freundlich, Jovanovic ve Khan izoterm modellerine göre daha iyi olduğunu ve üç parametrelili modellerin iki parametrelili modellere göre daha iyi uyum sağladığını çalışmalarında vurgulamışlardır. Wang ve arkadaşları, termodinamik parametrelerin, adsorpsiyon prosesinin fiziksel olarak kendiliğinden ve endotermik olduğunu gözlemlemişlerdir (Wang *et al.* 2011).

Bazzo *et al.* (2015), çalışmalarında, katı gıda atıklarından olan avokado çekirdeği tozunu kullanarak sulu çözeltilerden kristal menekşe boyasının giderilmesini incelemişlerdir. Bazzo ve arkadaşları Çözeltinin pH değeri, başlangıçtaki boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi farklı deneysel koşulların etkileri kesikli deneyler yapılmıştır ve pH 7,0 ve 55°C’de 100 mg avokado çekirdeği tozu başına kristal menekşenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 95.9 mg/g olarak bulunmuştur. Bazzo ve arkadaşları, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve genel derece kinetik adsorpsiyon modellerine uygulanan kinetik verilerin genel derece kinetik modeline daha çok uyduğunu gözlemlemişlerdir. Bazzo ve arkadaşları, izotermal veri analizinde ise denge verileri Freundlich, Langmuir ve Liu modellerine uygulayarak Liu denge modelinin, kristal menekşe adsorpsiyonu denge verilerine uyum sağladığını gözlemlemişlerdir. Bazzo ve arkadaşları, termodinamik araştırmalardan elde edilen hesaplamaların, avokado çekirdeği tozu üzerine kristal menekşenin adsorpsiyonunun ekzotermik ve uygulanabilir bir süreç olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir (Bazzo *et al.* 2015).

Banerjee *et al.* (2015), çalışmalarında, sulu çözeltilerden bir anyonik boya olan Asit Turuncu 10'un adsorpsiyonla giderilmesi amacıyla asitle değiştirilmiş buğday kabuğunun uygulanabilirliğine değinmişlerdir. Adsorban, FTIR ve SEM ile karakterizasyon işlemini gerçekleştirerek adsorpsiyon işleminin 30 dakika içinde dengeye ulaştığını ve boya giderim yüzdesi, temas süresi, adsorban dozu ve iyonik kuvvet ile arttığı gözlemlenmiştir. Düşük pH'lı ortamlarda Asit Turuncu 10 boyar maddenin adsorpsiyonunu artmıştır. Kinetik çalışma için deneysel veriler, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uymuştur. Adsorpsiyon davranışı ise yüksek korelasyon katsayısı ve düşük R_2 değerleri ile Freundlich adsorpsiyon izotermine göre ilerlemiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 31,25 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmanın sonuçları adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Desorpsiyon çalışmaları adsorbanın önemli miktarda sorpsiyon kapasitesi kaybı olmaksızın iki ardışık denemede yeniden kullanılabileceğini ortaya koymuştur (Banerjee *et al.* 2015).

Banerjee *et al.* (2015), bir tarımsal atık olan yulaf kabuğunun, sulu çözeltilerden malahit yeşilinin (MY) giderim potansiyeli araştırılmıştır. Adsorban; FTIR XRD. SEM ve BET ile karakterize edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri, farklı adsorban parçacık boyutlarında, çözelti pH'ında, başlangıç boya konsantrasyonunda, temas süresinde ve farklı sıcaklıkta MY'nin adsorpsiyon davranışını incelemek üzere yürütülmüştür. Optimum koşullar 313 K'de adsorban partikül boyutu $\sim 150 \mu\text{m}$; başlangıç pH'ı 8,0; temas süresi 80 dakika olarak bulunmuştur. Kinetik çalışmaların sonucunda yalancı ikinci dereceden model ile daha tutarlı olduğu ve film difüzyon mekanizmasının hız sınırlayıcı adım olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak adsorbat-adsorban etkileşimi değerlendirilmiş ve veriler Freundlich modeline daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık arttıkça artmakta ve maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 313K'de 83mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar, MY'nin uzaklaştırılma prosesinin doğada kendiliğinden olduğunu belirtmiştir (Banerjee *et al.* 2015).

Ghasemi *et al.* (2015), tetraetilenpentamin ile işlevsel hale getirilmiş Rosa canina-L meyve aktif karbonu ile çözeltilen Malahit yeşili (MY) hızlı bir şekilde uzaklaştırılması için mikrodalga yöntemi kullanılmıştır. Geliştirilen adsorbanın karakterizasyonu, FTIR ve SEM gibi çeşitli analitik teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin temas süresi (1-60 dk), başlangıç metal iyon konsantrasyonu (25-65 mg/L), sıcaklığı (298-333K), adsorban miktar (0,001-0,025 g) ve başlangıç pH'ı (1,0-8,0) gibi önemli parametrelerin etkisi kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetik ve denge verileri yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine ($R_2 > 0,99$) uymuştur ve Rosa canina-L meyve aktif karbonu için maksimum kapasitesi 298 K de 333,3 mg/g dır (Ghasemi *et al.* 2015).

Dastkhon *et al.* (2015), bu çalışmada su numunelerinden malahit yeşilinin(MY) ultrason yardımıyla uzaklaştırılması için aktif karbona yüklenmiş olan çinko sülfür bakır nanoparçacık senteziyle ilgilenmiştir. Çinko sülfür bakır nanoparçacık SEM ve FTIR kullanılarak karakterize edilmiş ve FE-SEM, nano boyutlu parçacıkların oluşumunu ortaya koymuştur. Optimum koşullar; pH 6,0; adsorban miktarı 0,02g;

sonikasyon süresi 3 dakika ve MY konsantrasyonu 20 mg/L olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, adsorban üzerindeki MY'nin adsorpsiyonunun, adsorban miktarına kuvvetli bir şekilde bağımlı olduğuna işaret etmiştir. Aktif karbona yüklenmiş olan çinko sülfür bakar nanoparçacık tarafından MY giderimi Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermiyle değerlendirilmiştir. Langmuir izoterminin ($R_2=0,992$) daha iyi korelasyon sağladığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 168,1 mg/g olarak bulunmuştur (Dastkhon *et al.* 2015).

Song *et al.* (2015), çalışmada, trietilamin ile hazırlanan talaş adsorbanı ile malahit yeşilinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu adsorbanın malahit yeşili adsorpsiyon kapasitesi, aynı adsorpsiyon koşulları altında modifiye edilmemiş talaşa kıyasla %632,98 oranında artmıştır. pH değeri, adsorpsiyon süresi, sıcaklık ve başlangıçtaki boya konsantrasyonu gibi faktörler, kesikli bir sistemde incelenmiştir. Sonuçlar maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 5,08 pH değerinde elde edildiğini ve adsorpsiyonun dengeye 6 saatte ulaştığı bulunmuştur. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa, adsorpsiyon kapasitesi o kadar yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Mevcut çalışmanın koşullarında Freundlich izoterm modelinin Langmuir denklemiyle karşılaştırıldığında adsorpsiyon dengesini daha iyi uyduğu açıklamaktadır. Ayrıca, sürecin kontrol mekanizmalarını incelemek için, deneysel verilerin sırasıyla kütle transferi ve kimyasal tepkimesinin kinetik denklemleri, yalancı birinci dereceden modeli, yalancı ikinci modeli ve parçacık içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Talaş üzerine malahit yeşilinin adsorpsiyon süreci, film kütle transferi ve partikül içi difüzyon ile eşzamanlı olarak kontrol edilmektedir. Trietilamin ile modifiye edilmiş talaşın katyonik boya için iyi performans gösterdiğini ve yüksek kalitede boyalar içeren atık suların arıtılmasında bir biyokütle adsorbanı olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Song *et al.* 2015).

Kooh *et al.* (2016), çalışmalarında, Asya'daki pirinç tarlalarında bulunan ve biyolojik azot fiksasyonu için yetiştirilen su eğreltiotu olan *Azolla pinnata*, kesikli adsorpsiyon sisteminde malahit yeşilini uzaklaştırmak için potansiyel bir adsorban olarak incelenmiştir. Modifiye edilmemiş *Azolla pinnata* kullanılarak değiştirilmiş H_3PO_4 ile muamele edilen *Azolla pinnata* ve NaOH ile muamele edilmiş *Azolla pinnata*

kullanılarak adsorban miktarı, pH, iyonik kuvvet, temas süresi, termodinamiği ve kinetiği, aktivasyon enerjisinin tahmini ve rejenerasyon incelenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri olmak üzere üç izoterm modeli kullanılmış ve Langmuir modeli, 25°C'de Modifiye edilmemiş *Azolla pinnata*, H₃PO₄ ile muamele edilen *Azolla pinnata* ve NaOH ile muamele edilmiş *Azolla pinnata*nın sırasıyla 87,0; 292,1; 109,6 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesine (q_m) sahip olduğu için üç adsorpsiyon çalışmasında da en iyi temsil etmiştir. Kinetik çalışmalarda ise, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Weber-Morris'in partikül içi difüzyon ve Boyd modelleri kullanılmıştır. Termodinamik çalışmalar, üç adsorpsiyon sisteminde de doğada endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Her üç adsorban da 0,1 mol/L NaOH ile rejenere edilmiştir (Kooch *et al.* 2016).

Jeyagowri *et al.* (2016) bu çalışmada, düşük maliyetli bir tarımsal yan ürün olan formaldehit ile işleme tabi tutulmuş *Simarouba glauca* tohum kabuğu tozu, katyonik boya olan malahit yeşilinin (MY) sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorban, FTIR, SEM, XRD, BET ve CHNS analizleriyle karakterize edilmiştir. Kesikli işlem adsorpsiyon çalışmaları MY'nin uzaklaştırılması için adsorbanın potansiyelini değerlendirmek için karıştırma süresi, boya konsantrasyonu, adsorban miktarı ve pH gibi çeşitli deneysel parametreler altında gerçekleştirilmiştir. MY'nin optimum adsorpsiyonu pH 8,0 iken 0,15 g adsorban miktarı ile 60 dakikalık bir denge süresinde oluşmuştur. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi kullanılarak analiz edilmiştir. Veriler, 125 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip Langmuir modeli ile uymuştur, Kinetik veriler, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Deneysel sonuçlar, yalancı ikinci dereceden modele daha iyi uyduğunu göstermiştir (Jeyagowri *et al.* 2016).

Tahir and Rauf (2006), bentonit ile sulu çözeltilerden katyonik boyanın adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada sıcaklık, pH, çalkalama süresi ve adsorban miktarı gibi çeşitli parametreler ile farklı adsorbat derişimleri için malahit yeşili'nin adsorpsiyonu çalışılmıştır. 0,005 g bentonit kullanılarak pH 9'da sulu çözeltide %90'ın üzerinde

adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. 298, 308, 318 ve 328 K de yapılan adsorpsiyonun analiz sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uyduğu görülmüştür. Bunun yanında mekanizmadaki desorpsiyon adımlarının artması yüzünden sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü görülmüştür.

Baskalaringam *et al.* (2006), modifiye hektorit ile asit boyaların adsorpsiyonun için denge çalışmaları yapmışlardır. Farklı derişim ve pH'larda sulu çözeltiden asit red 151 adsorpsiyonu çalışılmıştır. Hektorit kili CDBA ve CP gibi katyonik surfactantlar ile modifiye edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modelleri ile tarif edilmiştir. Modifiye edilmiş CBDA-hekt ve CB-hekt için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 208,33 mg/g ve 169,49 mg/g bulunmuştur. Kinetik deneysel sonuçlar ise adsorpsiyonun ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermiştir. Deneysel çalışmalarda asidik pH'nin adsorpsiyon için uysun olduğu görülmüştür. Düşük pH'da negatif yüklü SO_3^- anyonu ile pozitif yüklü adsorbat arasındaki elektrostatik çekicilik arttığı için daha çok proton elde edileceğinden dolayı adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

Derriche *et al.* (2005), çeşitli kimyasallarla muamele edilmiş killer kullanılarak sulu çözeltilerden asit boyasının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sodyum (BNa^+), Alüminyum (BP) ve surfactant-Al(BPS) ile değiştirilmiş edilmiş killer kullanılarak supranol yellow 4GL boyası adsorplanmıştır. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğu tespit edilmiştir. Boyanın adsorpsiyonu üzerine sıcaklık etkisi ve termodinamik parametreler çalışılmıştır. İzotermal çalışmalar 0,1 g kil ile çeşitli derişimlerdeki 100 mL çözeltide çalışılmıştır. Sorbent miktarının etkisi, sabit boya derişiminde 0,1 – 0,5 g aralığında çalışılmıştır. İlaveten bütün çözeltilerin pH'si 4 olarak ayarlanmıştır. Adsorpsiyon izotermi BNa^+ ile boya adsorpsiyonunun minimum olduğunu göstermektedir. Fakat BP ve BPS ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. Bunlar ise 10-100 mg/L'lik derişim bölgesinde sırasıyla %66 ve %99'dur. BNa^+ 'nın adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması; farklı hidrofilik özelliklerine, doğal kilin yüzey alanının düşük olmasına ve diğer killerde adsorpsiyonun interlamelar tabakalar arasında gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada, adsorban olarak Erzurum Oltu yöresinden elde edilen kırmızı kil (smektit kili) ve adsorbat olarak da MY boyası sulu çözeltileri kullanılmıştır. MY çözeltilerinin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır.

Sülfürik Asit Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH'nın etkisi deneylerinde pH ayarlamasında %95'lik H_2SO_4 çözeltisi seyreltilerek 1N çözelti hazırlanıp kullanılmıştır.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH'nın etkisi deneylerinde pH ayarlamasında 1N NaOH kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Çalkalayıcı ve ısıtıcı

Bu tez çalışmasında çözeltilerin çalkalanması ve ısıtılması Edmund Bühler markalı GmbH KS-15 model cihaz vasıtasıyla yapılmıştır. Bu cihazın dakika ki devir sayısı 30-420 rpm aralığındadır. Deneyler 225 rpm ve 25-30-35-40-50°C sıcaklıklarda yapılmıştır.



Şekil 3.1. Edmund Bühler GmbH KS-15 çalkalayıcı ve ısıtıcı cihazı

3.2.2. Santrifüj cihazı

Bu tez çalışmasında santrifüj işlemi 2000-5000 rpm aralığında çalışmakta olan Nüve NF 1215 cihazı kullanılarak yapıldı. Yapılan deneyeler sonunda süspansiyon çözelti 5000 rpm’de santrifüjlenerek birbirinden ayrılmıştır.



Şekil 3.2. Nüve NF 1215 santrifüj cihazı

3.2.3. pH metre

Bu tez çalışmasında çözeltilerin pH ölçümü Thermo Orion 3 Star cihazı ile tespit edilmiştir.



Şekil 3.3. Thermo Orion 3 Star pH metre cihazı

3.2.4. UV-Spektrofotometre

Bu tez çalışmasında çözeltilerin konsantrasyonlarının A değerini hesaplamak için Mapada v-1100 Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Ayrıca boyarmaddenin maksimum dalga boyu (λ_{max}) spektrum taraması bu cihaz kullanılarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.4. Mapada (v-1100) UV-Spektrofotometre cihazı

3.2.5. Hassas terazi

Bu tez çalışmasında adsorban miktarının hassas bir şekilde tartılması için tartımlar maksimum 200g ağırlık ölçebilen 0.0001g hassasiyete sahip Denver Instrument hassas terazisi ile yapılmıştır.



Şekil 3.5. Denver Instrument hassas terazi cihazı

3.2.6. Etüv

Bu tez çalışmasında kullanılan balon joje, erlen, pipet, mezur, santrifüj tüpü gibi laboratuvar araç-gereçlerinin saf suyla yıkanıp temizlendikten sonra nem uzaklaştırma ve kurutma işlemleri için Memmert etüv cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Memmert etüv cihazı

3.3. Deneysel Yöntemler

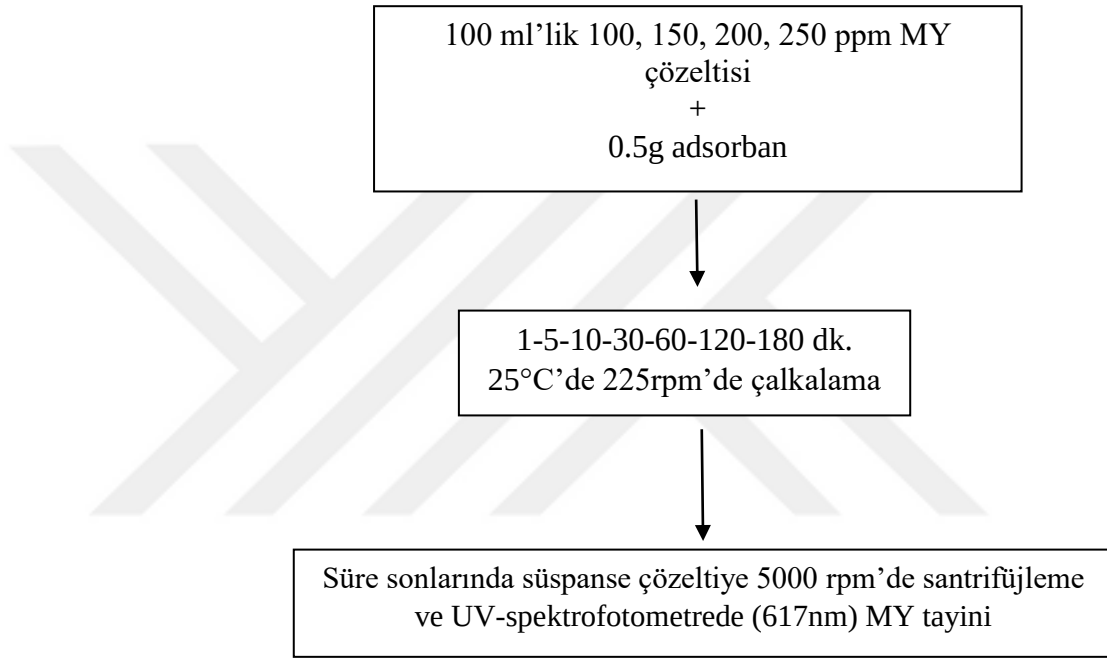
Boyar madde stok çözeltisini hazırlamak için 1g MY 1000ml saf suda çözünmüştür. Daha sonra değişik konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanarak 617nm dalga boyunda UV-spektrofotometresinden absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen absorbans değerleri ile standart çözelti konsantrasyonlarının kalibrasyon eğrisi (Şekil 4.1) çizilmiş ve kalibrasyon denklemi elde edilmiştir.

Adsorpsiyon işlemlerinde dikkate alınan parametreler; temas süresi, pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklıktır.

Deneyler 250ml'lik ağzı kapaklı şilifli erlenler kullanılarak çözeltilerin farklı faktörlerdeki etkileri incelenmesi suretiyle yapılmıştır. Çalkalama işlemi vorteks oluşturmada etkili karıştırma işlemi yapabilmek için numuneler 225rpm'de çalkalanmıştır. Santrifüj işleminden sonra UV-Spektrofotometre cihazı yardımıyla boya konsantrasyonları hesaplanmıştır.

3.3.1. Temas süresinin incelenmesi

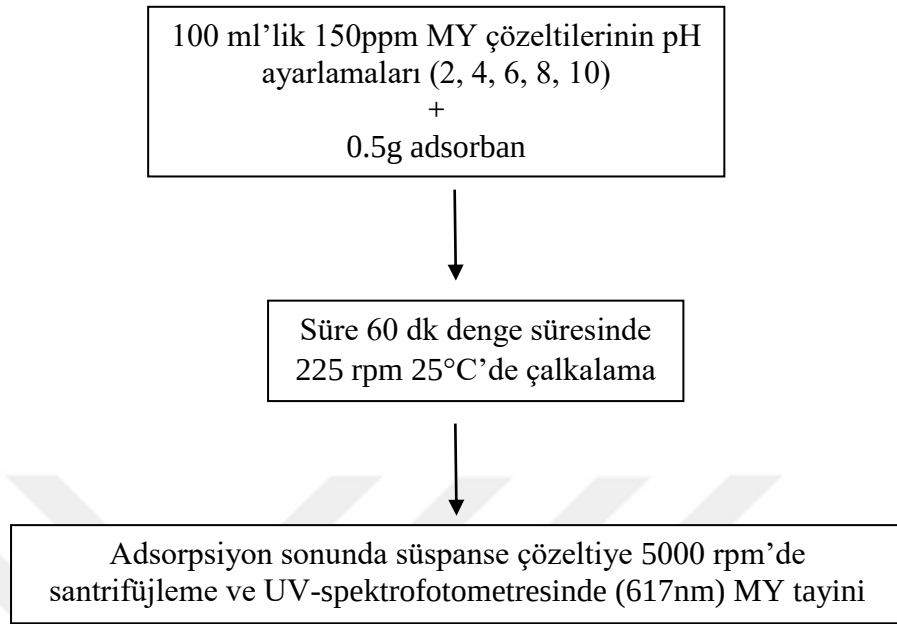
MY'nin farklı başlangıç konsantrasyonları üzerine 0.5g adsorban kullanılarak 1-180 dk. zaman aralığında adsorpsiyon işlemi, ortam sıcaklığı ve pH sabit tutularak kesikli sistemde deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyin akış şeması Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Adsorpsiyon temas süresinin belirlenmesi akış şeması

3.3.2. Çözelti pH'ının etkisinin incelenmesi

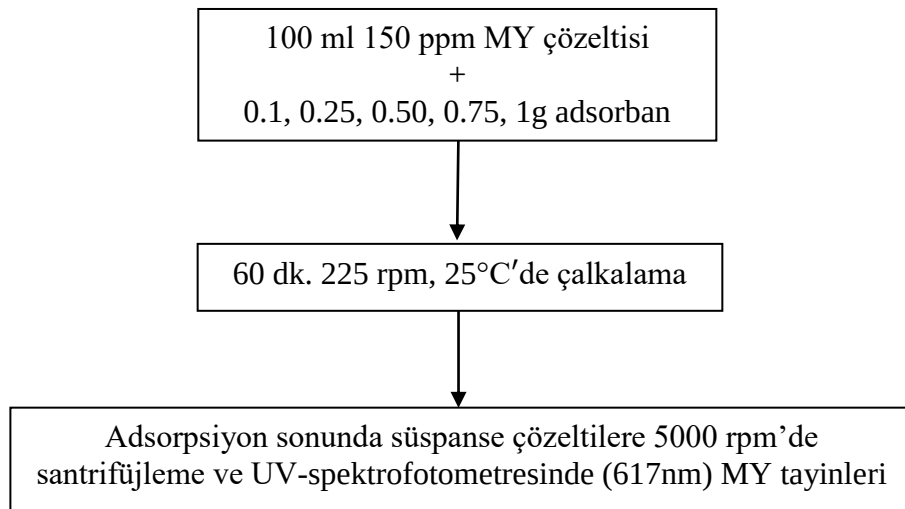
Adsorpsiyonda pH etkisini incelemek için; 0.1M NaOH ve 0.1M HCl çözeltileri ile pH 2–10 aralığında 5 farklı pH değeri hazırlanmıştır. Adsorban miktarı 0.5g alınarak, ortam sıcaklığı ve temas süreleri sabit tutulmuştur. Çözeltinin 150ppm deki serbest pH'ı 5.16 olarak tespit edilmiştir. Yapılan deneyin akış şeması Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Adsorpsiyonda pH değerinin etkisi akış şeması

3.3.3. Adsorban miktarının incelenmesi

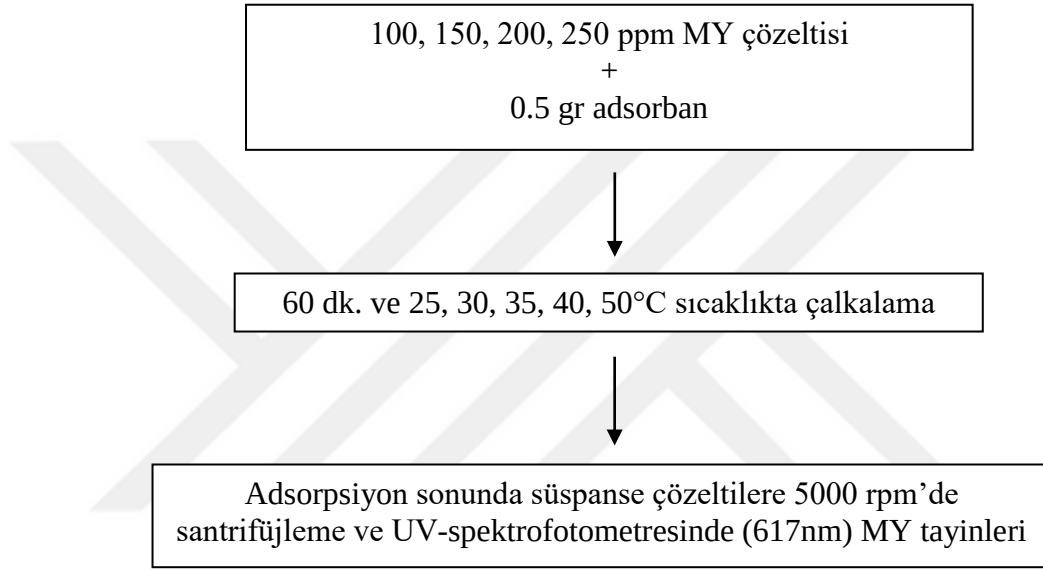
Beş farklı adsorban miktarının etkisi incelenmiştir ve bu işlem esnasında pH, temas süresi ve ortam sıcaklığı sabit tutulmuştur. Yapılan deneyin akış şeması Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Adsorpsiyonda incelenen adsorban miktarının akış şeması

3.3.4. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi

Değişik konsantrasyonlardaki MY boya çözeltileri 0.5g adsorban kullanarak temas süresi 60 dk ve serbest pH'ta deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyin akış şeması Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Adsorpsiyonda incelenen sıcaklık etkisinin akış şeması

Bu metotlar kullanılarak elde edilen sonuçlar “Araştırma Bulguları ve Tartışma” kısmında detaylı olarak verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında adsorban olarak kullanılmış olan doğal kırmızı kilin XRF, XRD DTA-TG analizleri Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü'nün 2011 yılı 107Y295 proje numaralı “Kil Tanelerin (Nanokil) Kristal Yapılarının Poliorganiklerle Desteklenerek Killerin Hidrolik İletkenlik ve Mukavemet Özelliklerinin İyileştirilmesi” TÜBİTAK projesinden alınmış olup adsorbanın minerolojik analizleri Hacettepe Üniversitesi ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde yapılmıştır ve önemli bazı bilgiler aşağıda verilmiştir.

4.1. Kil

Doğal kırmızı kil numunesi üzerinde yapılan analiz sonuçları değerlendirildiğinde araştırmada adsorban olarak kullanılan doğal kırmızı kilde dört farklı; Smektit, Kaolin, İllit ve Klorit kil mineralinin bulunduğu tespit edilmiştir.

Doğal kırmızı kil numunesi üzerinde yaptırılan kayaç analiz sonuçlarında kilin bünyesinde bulunan kil mineralleri ve kil olmayan mineraller bulunduğu tespit edilmiştir. Doğal kırmızı kilin içeriğinde %69 kil mineralleri, %31 oranında kil olmayan mineraller bulundurduğu belirlenmiştir. Analiz sonuçlarında kırmızı kil numunesinde en fazla smektit minerali (%45), sonra sırasıyla illit minerali (%10), klorit minerali (%27) ve kaolin minerali (%18) bulunduğu görülmektedir (Akbulut vd 2011).

4.1.1. XRF analizleri

Doğal kırmızı kil numunesinin bünyesinde bulunan kil mineralleri Çizelge 4.1'de ve mineral analizleri Çizelge 4.2'de gösterilmektedir (Akbulut vd 2011).

Çizelge 4.1. Doğal kırmızı kil numunesinin tüm kayaç analizi

	Doğal Kırmızı Kil
Kil %	69
Kalsit %	17
Feldispat %	8
Kuars %	6

Çizelge 4.2. Doğal kırmızı kil numunesinin mineral analizi

	Doğal Kırmızı Kil
Smektit %	45
Kaolin %	18
İllit %	10
Klorit %	27

Doğal kırmızı kil numunesinde yapılan XRF analiz sonuçlarından elde edilen kimyasal bileşenler Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çizelge 4.3 verileri değerlendirildiğinde K_2O oranı %1.23 oranlarında olduğu görülmektedir. K_2O oranı sayesinde kilin içerisinde bulunan İllit mineralinin miktarı belirtmektedir (Önalp 2002). İllit minerali maksimum %10 oranında bulunmaktadır. Kimyasal yapısındaki MgO miktarları kildeki Klorit mineralinin varlığını göstermektedir (Özpınar vd 2006) ve bu bileşik %8.1 oranında bulunmaktadır (Çizelge 4.3). Çizelge 4.2'de ki verilere göre kil minerali analiz sonuçları incelendiğinde kırmızı kilde %27 oranında Klorit mineralinin bulunduğu görülmektedir. İlaveeten, killerde SiO_2/Al_2O_3 oranının 2/1 den büyük olması killerin Kaolin dışında kil minerallerini (Smektit, illit, klorit) temsil ettiğini göstermektedir (Akıncı 1968).

Çizelge 4.3. Doğal kırmızı kil numunesinin kimyasal bileşenleri

	Kırmızı Kil (%)
Na₂O	0.20
MgO	8.10
Al₂O₃	12.22
SiO₂	41.48
K₂O	1.23
CaO	11.14
TiO₂	0.53
Fe₂O₃	9.88
LOI	13
SiO₂/Al₂O₃	3.39
SiO₂/Fe₂O₃	4.19
SiO₂/MgO	5.12
SiO₂/CaO	3.72

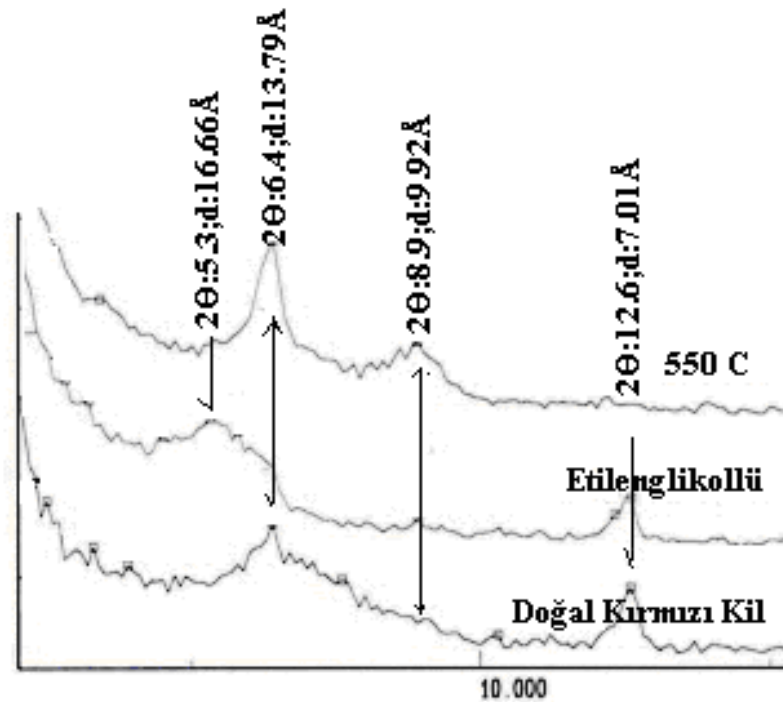
4.1.2 XRD analizi

Smektit: Bu çalışma kapsamında kullanılan doğal kırmızı kilin etilen glikolle doyurulmuş XRD analizi göstermiştir ki, smektit kil minerali etilen glikolü önemli oranda tabakalar (2:1 yapısında) arasına alarak şişmiştir (Önalp 2002). Etilen glikollü numune XRD'si, yine doğal kil numune XRD (Şekil 4.1) sonucu ile karşılaştırıldığında smektit mineralinin şişerek tabaka kalınlığının 13.79Å'dan 16.66Å'a ulaştığı ölçülmüştür (Şekil 4.1). Aynı zamanda etilen glikollü numunenin kırılma açısının grafik üzerinde sola doğru yer değiştirdiği görülmektedir. 550°C'de pişirilmiş killerin XRD analizleri incelendiğinde bünyesindeki suyu kaybeden smektit minerali (Konta 1995) 10Å dolaylarında pik vermiştir (Şekil 4.1).

İllit: Şekil 4.1’de gösterilen etilen glikolle doyurulmuş ve 550°C’de pişirilmiş kil numunesinin ve doğal kil numunesinin XRD analizleri incelendiğinde İllit pikinin (9.92Å) değişmediği görülmektedir (Konta 1995; Önalp 2002).

Kaolin: Doğal kil numunesinin XRD analizi incelendiğinde 2-thetada (12.6°) pik (d:7.01Å) veren kaolin mineralinin 550°C’de pişirildiğinde amorf bir yapıya kavuştuğu ve XRD analizlerinde kaolin piklerinin kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca XRD grafikleri incelendiğinde, etilen glikollü numunede kaolin pikinde bir değişim olmadığı görülmüştür (Şekil 4.1) (Konta 1995).

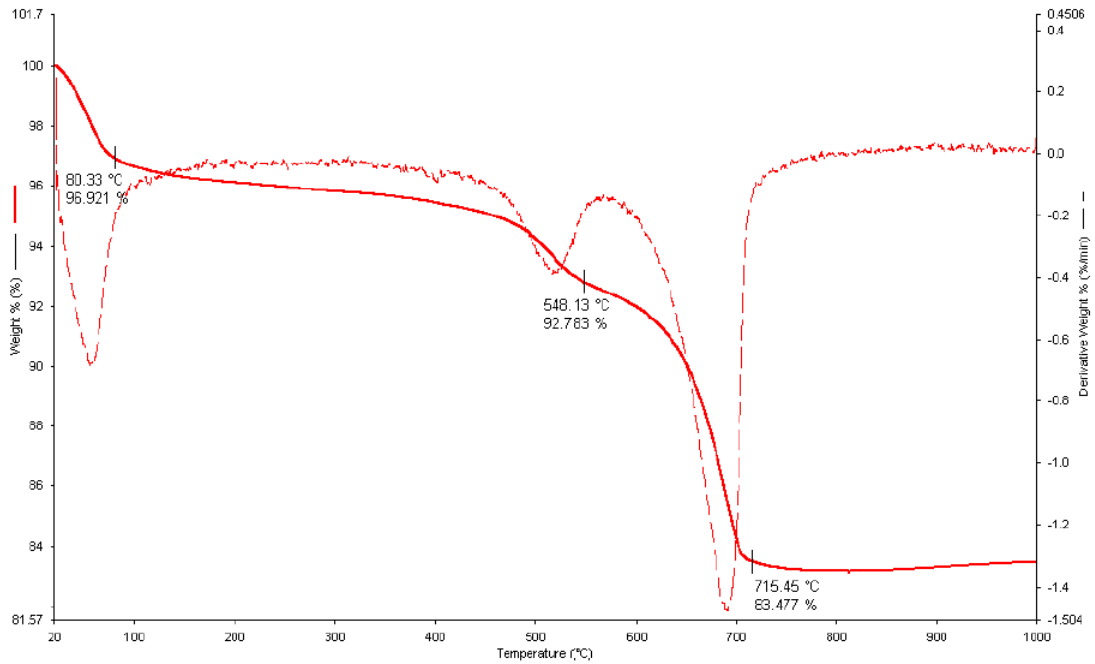
Klorit: Klorit kil minerali kırmızı kil numunesi XRD analizindeki pikleri kaolin kil mineral pikleri ile çakıştığı (Moore ve Reynolds 1997) için bu kil mineralinin tanımlanması kolay olmamıştır. Etilen glikollü ve 550°C’de pişirilen kil numunesinin XRD grafiğinde klorit pikinde bir değişim görülmemiştir (Şekil 4.1). Bununla beraber klorit kil minerali 2:1:1 veya 2:2 yapıda olup bu mineralinde suya ve katyoniklere karşı ilgisi tabakalar arasındaki kuvvetli bağlar nedeniyle düşüktür (Akbulut vd 2011).



Şekil 4.1. Doğal kırmızı kil numunesinin XRD analizi

4.1.3. DTA-TG analizi

Doğal kırmızı kil numunesi üzerinde yaptırılan DTA-TG analizinde kilin 80 - 100°C aralığında içerisinde barındırdığı serbest suyu kaybettiği görülmektedir. Kil numunesi 100 - 300°C arasında kil tabakaları arasındaki kristal suyu kaybetmiş (Xie vd 2001; Özpınar vd 2006) ve 300°C üzerinde ise endotermik reaksiyonlar nedeniyle kil örneğinde dehidroksilasyon meydana gelmiş (Noyan vd 2008) ve dehidroksilasyon sonucunda kırmızı kil içerisindeki yapısal suyu kaybetmiştir (Brindley ve Nakahira, 1957). Şekil 4.2 incelendiğinde kırmızı kil adsorbanında 548°C’de illit mineralindeki, 715°C’de montmorollit mineralindeki dehidroksilasyon (Özpınar vd 2006) pikleri görülmektedir (Akbulut vd 2011).

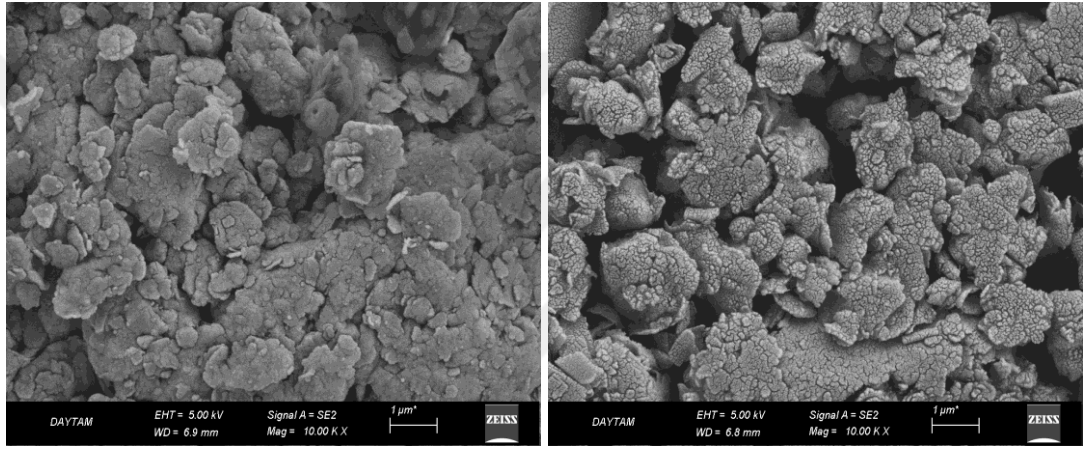


Şekil 4.2. Doğal kırmızı kil numunesinin TG-DTA analizi

4.1.4. SEM analizi

Adsorban yüzeyi adsorpsiyon öncesi ve sonrası için tarama elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir.

Şekil a ve b, adsorpsiyon öncesinde doymamış ve adsorpsiyon sonrasında doymuş olan adsorbanın yüzeyini göstermektedir. Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) tarafından yapılan SEM analizinde doğal kil tanelerinin tabaka yapıları net olarak gözlenmektedir (Şekil 4.3a, Şekil 4.3b). Doğal kırmızı kilde tabakaların düzensiz ve rastgele yönlendiği görülmektedir. Bu durumun negatif yapılı kil yüzeylerinin katyonik özellikteki kil partiküllerinin köşeleri ile temasından kaynaklandığı Şekil 4.3a'ya göre görülmektedir (Akbulut vd 2011).



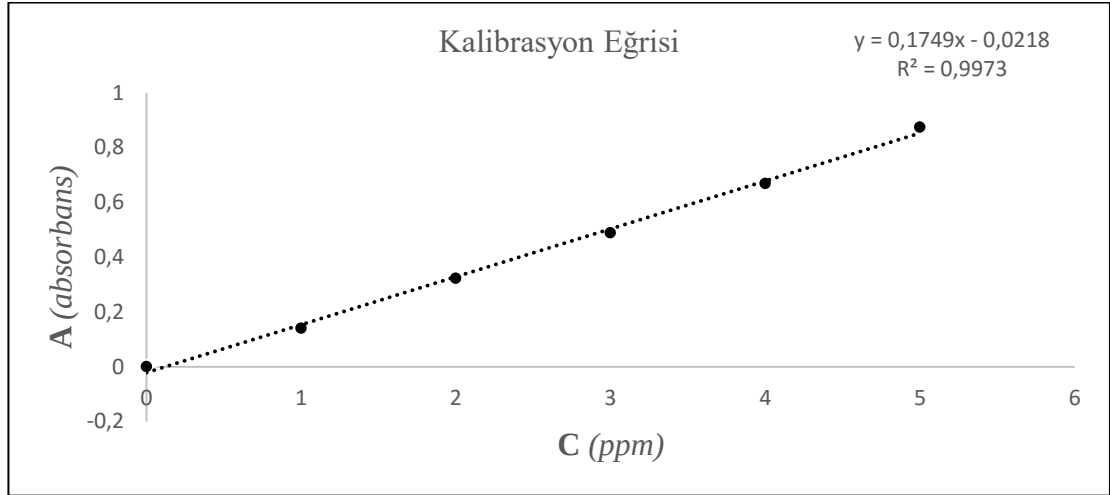
(a)

(b)

Şekil 4.3. a: Adsorpsiyon öncesi doğal kırmızı kil SEM görüntüsü; b: Adsorpsiyon sonrası doğal kırmızı kil SEM görüntüsü

4.2. MY'nin Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği

MY'nin konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrisi Şekil 4.4'te verilmiştir. MY 1, 2, 3, 4, 5 ppm, 100 ml'lik balon jojelerinde hazırlanarak UV-spektrofotometre cihazıyla (617nm) adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.4'te bu değerler gösterilmiştir.



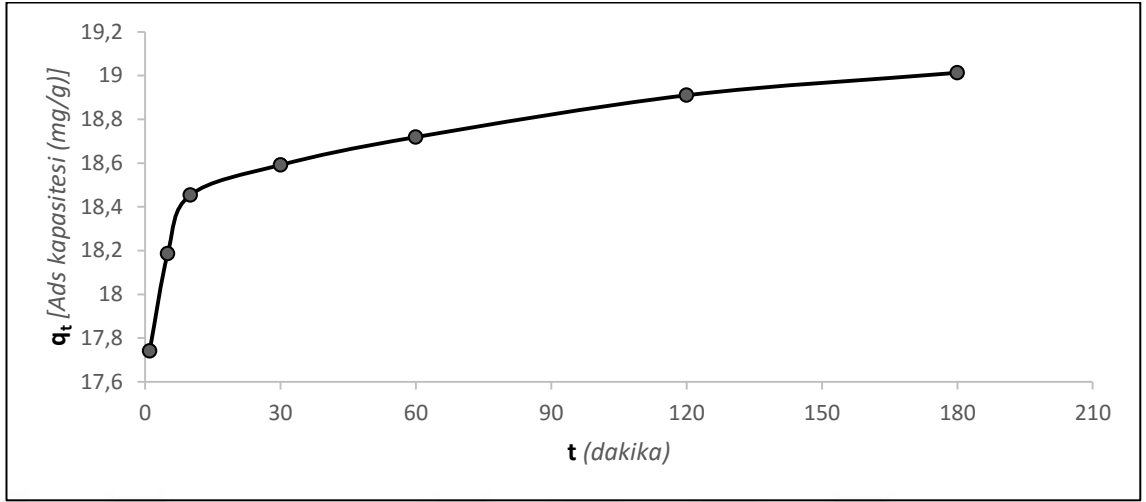
Şekil 4.4. MY'nin konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrisi

Çizelge 4.4. UV-spektrofotometresinde okunan değerler

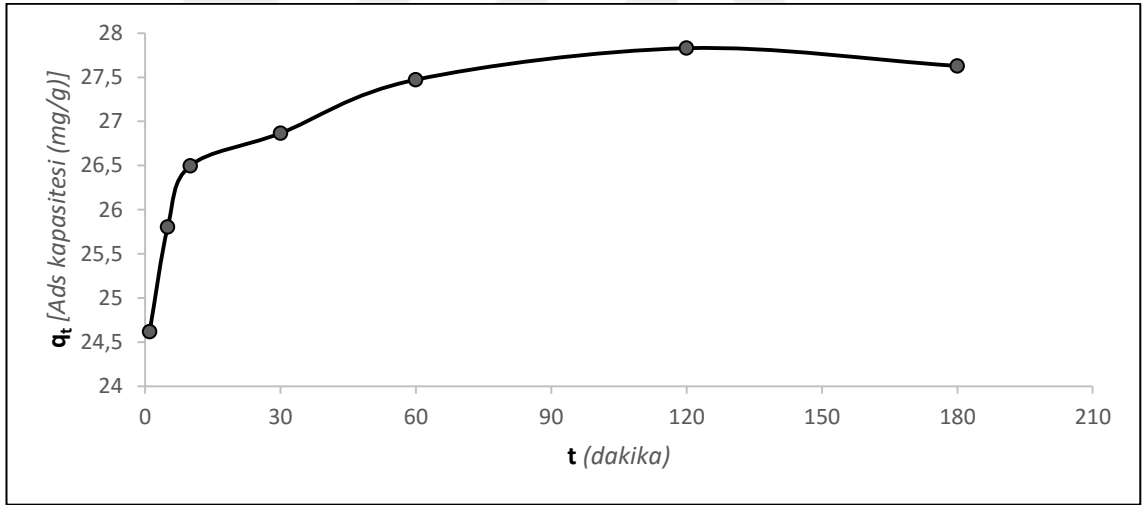
C (ppm)	A
0	0
1	0.140
2	0.322
3	0.488
4	0.668
5	0.874

4.3. Temas Süresinin Etkisi

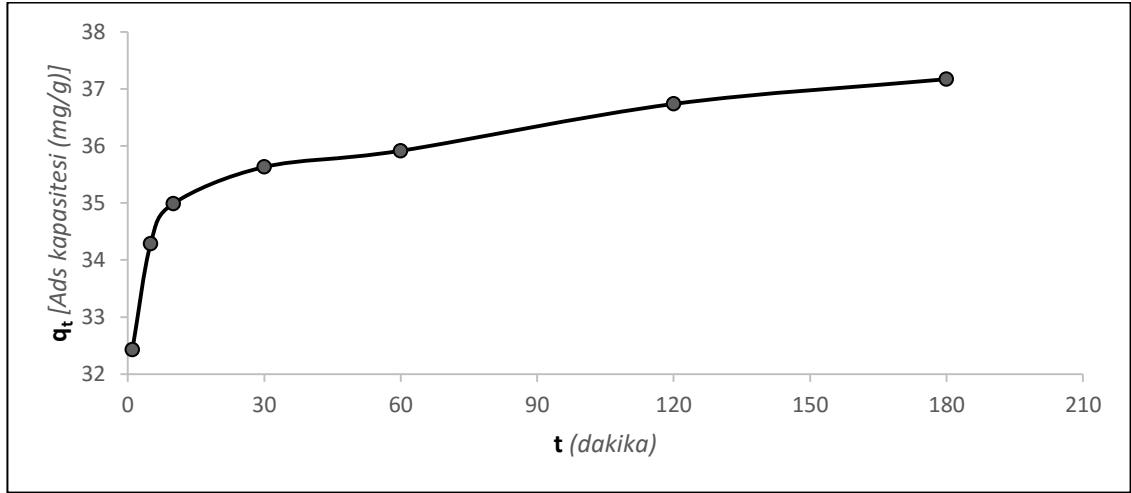
MY stok çözeltisinden hazırlanan 100, 150, 200, 250 ppm'lik numunelere 0.5 gr adsorbent eklenerek 250ml'lik erlenler içerisine 100 ml olacak şekilde ayarlayıp 1-180 dk arasında adsorpsiyon işlemine tabi tutularak temas süresi incelenmiştir. Bu deneyde pH ve sıcaklık değerleri sabit tutulmuştur. Numuneler her bir zaman aralığı için ayrı çalkalayıcıya konulmuştur. Süresi dolan numune çalkalayıcıdan çıkartılıp santrifüjledikten sonra UV-spektrofotometre cihazını kullanarak analiz edilmiştir.



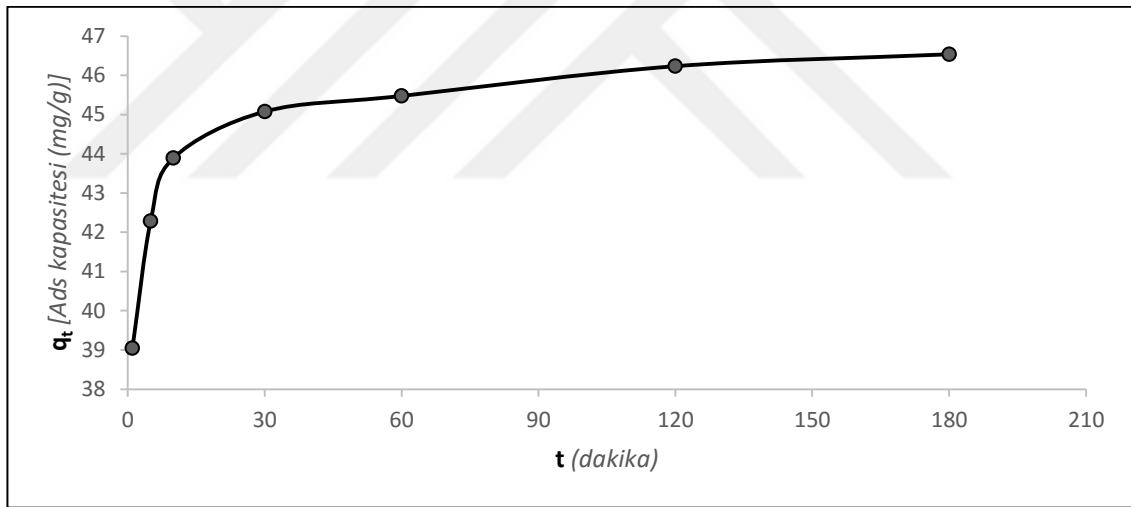
Şekil 4.5. 100 ppm MY çözeltisinin temas süresinin incelenmesi (Serbest pH, 0.5g adsorban, 225 rpm, 25°C)



Şekil 4.6. 150 ppm MY çözeltisinin temas süresinin incelenmesi (Serbest pH, 0.5g adsorban, 225 rpm, 25°C)



Şekil 4.7. 200 ppm MY çözeltisinin temas süresinin incelenmesi (Serbest pH, 0.5g adsorban, 225 rpm, 25°C)

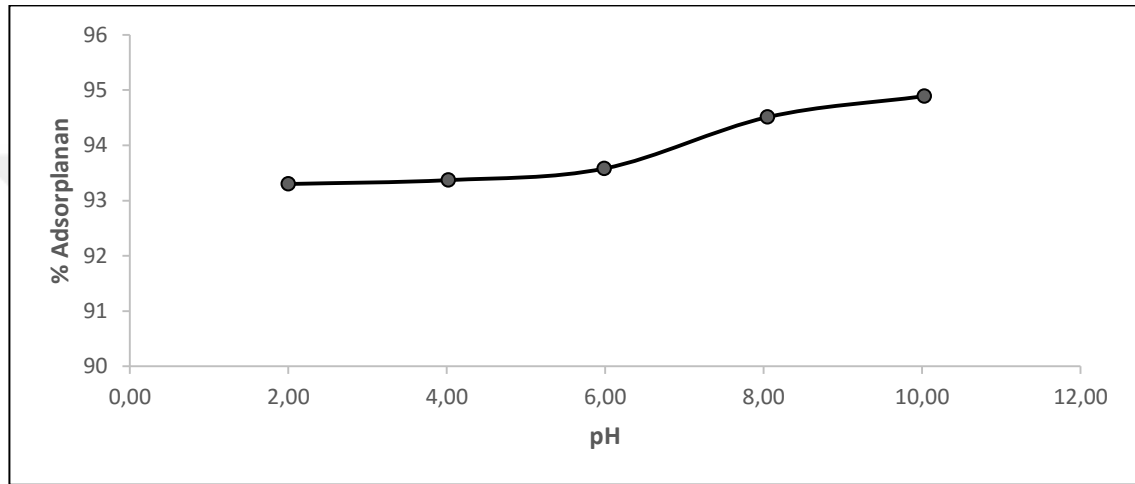


Şekil 4.8. 250 ppm MY çözeltisinin temas süresinin incelenmesi (Serbest pH, 0.5g adsorban, 225 rpm, 25°C)

Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8 incelendiğinde doğal kırmızı kil adsorbanı üzerine MY'nin adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık 60 dk olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle sonraki bütün adsorpsiyon deneylerinde denge süresi 60 dk olarak alınmıştır.

4.4. MY Adsorpsiyonunda pH'ın İncelenmesi

Doğal kırmızı kil adsorbanı üzerine MY boyasının adsorpsiyonunda pH etkisi incelenirken adsorban miktarı, çalkalama süresi ve boya konsantrasyonu sabit tutulmuştur. MY'nin adsorpsiyonunda pH etkisinin incelenmesi Şekil 4.9'da verilmiştir.

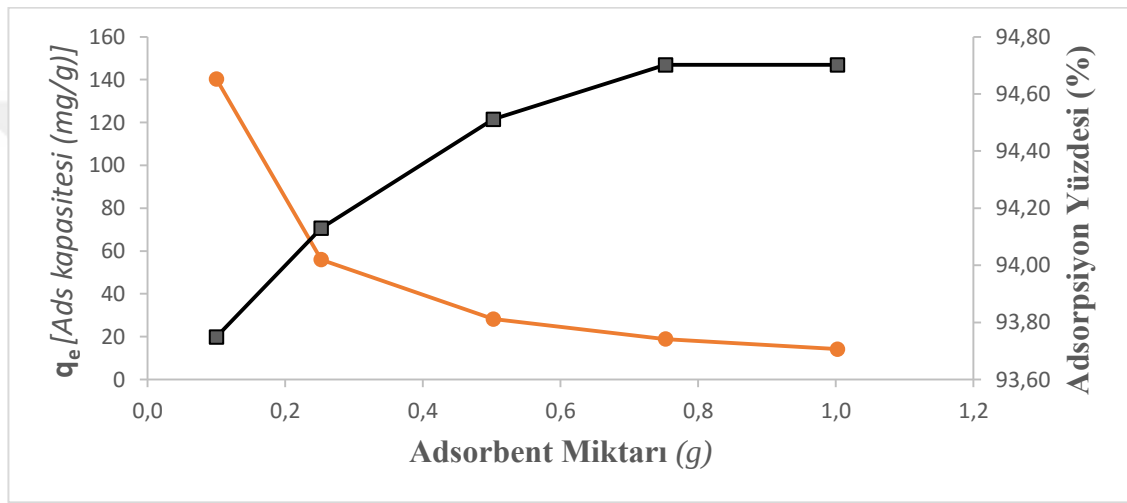


Şekil 4.9. MY adsorpsiyonunda pH değişiminin etkisi (25°C, 0.5g adsorban, 225 rpm, 150 ppm MY çözeltisi)

Kırmızı kil adsorbanı üzerine MY'nin adsorpsiyonunun etkisi incelenerek, adsorpsiyon işleminden önce ve sonra ölçülen pH değerlerine göre değişiminin az olduğu gözlemlenmiştir ve pH'ın etkisi başlangıçtaki çözeltinin pH değerleri değiştirilerek incelenmiştir. Bu etki Şekil 4.9'da gösterilmiştir. MY'nin sulu çözeltisindeki serbest pH'ı yaklaşık 5.16 olarak tespit edilmiştir. MY yapısındaki pozitif azot iyonu yüzünden katyonik bir boya maddesidir. pH'ın artmasıyla smektit kil yapısında sulu alüminyum silikat bulunduğu için katyonik boyanın pozitif yükünü çekerek adsorpsiyon kapasitesinin az miktarda artmasına neden olduğu belirlenmiştir. pH 10 değerinde adsorpsiyon kapasitesinin maksimum düzeyde olduğu görülmüştür. Maliyeti düşük tutma açısından diğer deneylerde serbest pH'ta çalışılmıştır.

4.5. MY'nin Adsorpsiyonunda Adsorban Miktarının Etkisi

Doğal kırmızı kil adsorbanı 0.1, 0.25, 0.50, 0.75 ve 1 gr miktarlarında, 150ppm 100 ml MY çözeltilerine ilave edilmiştir. Adsorpsiyon prosesinde; pH değeri, temas süresi ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi Şekil 4.10'da verilmiştir.



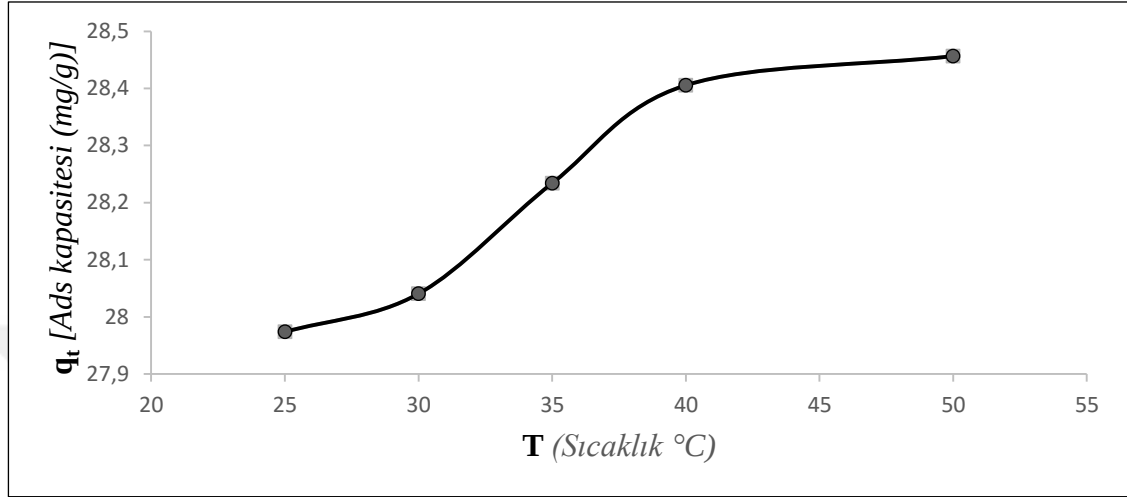
Şekil 4.10. MY adsorpsiyonunda adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi (25°C, serbest pH, 225 rpm, 150 ppm MY çözeltisi)

MY'nin adsorpsiyon yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi Şekil 4.10'da belirtilmiştir. Adsorbent miktarı 0.1 g/L'den 0.5 g/L'ye arttığında adsorpsiyon yüzdesi 93.75'ten 94.51'e artmıştır. Adsorpsiyon site sayısının artması kaydadeğer bir adsorpsiyon yüzdesi artışına neden olmamıştır. Adsorban miktarı 0.5 - 1 g/L arasındaki artma hızı çok düşüktür. Bu durumda adsorpsiyon kapasitesi, adsorban miktarının artmasıyla azalmıştır.

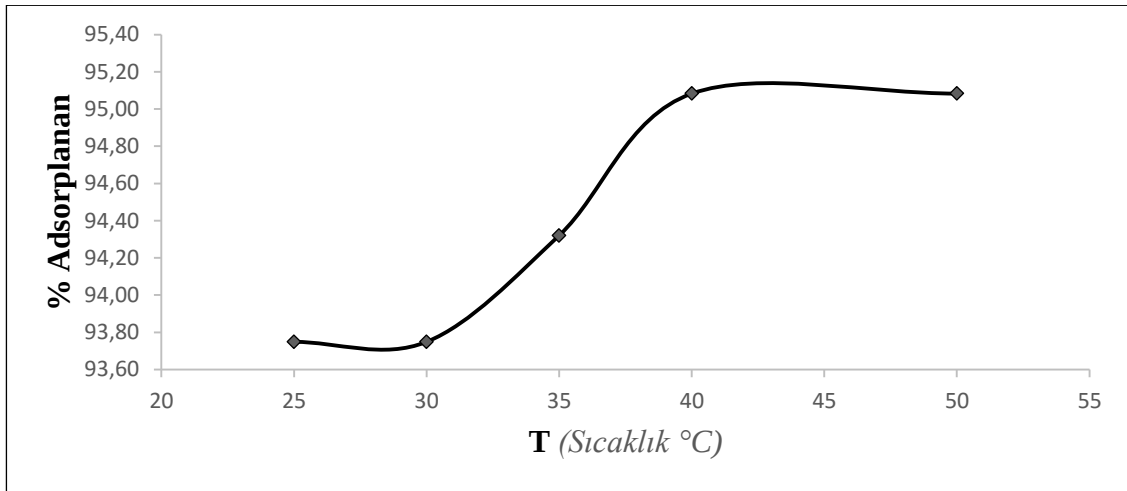
4.6. MY'nin Adsorpsiyonunda Sıcaklık Değişiminin Etkisi

Başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35, 40, 50°C) adsorplanan değişim miktarı Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de incelenmiştir. Bu deneylerde

pH, adsorban miktarı ve temas süresi sabit tutulmuştur. Sonuçlara göre, sıcaklığın adsorplanan miktar üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu tespit edilmektedir.



Şekil 4.11. MY adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin etkisi (Serbest pH, 0.5g adsorban, 225 rpm, 150 ppm MY çözeltisi)



Şekil 4.12. MY adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin yüzde adsorplanma etkisi (Serbest pH, 0.5g adsorban, 225 rpm, 150 ppm MY çözeltisi)

Bu sonuçlara rağmen 150 ppm çözelti konsantrasyonunda ve 40°C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 95.08 mg/g olarak görülmektedir.

Yapılan bütün deney parametreleri Çizelge 4.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.5. MY adsorpsiyonu deney parametreleri

Parametreler	Değerler							
Başlangıç Konsantrasyonu	100ppm		150ppm*		200ppm		250ppm	
Temas Süresi	1	5	10	30	60*	120	180	
Sıcaklık	25*		30	35	40	50		
pH	2		4*	6	8	10		
Adsorban Miktarı	0.1		0.25	0.50*	0.75	1		

*Sabit seçilen parametreler

4.7. Kinetik Çalışmalar

Kinetik çalışmalar, MY'nin adsorban üzerine adsorpsiyon prosesinin kinetiğinin kontrol edilmesini sağlamaktadır. Adsorpsiyon hızını bulmak için literatürde uygulanan kinetik modeller; Yalancı Birinci Derece, Yalancı İkinci Derece, Elovich ve Partikül İçi Difüzyon'u incelenmektedir.

4.7.1. Yalancı Birinci Derece reaksiyon kinetiği modeli

Doğal kırmızı kil adsorbanı üzerine MY adsorpsiyonu yapılan deneylerden elde edilen grafikler Şekil 4.13'te ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

$$q_t = q_e - (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4.1)$$

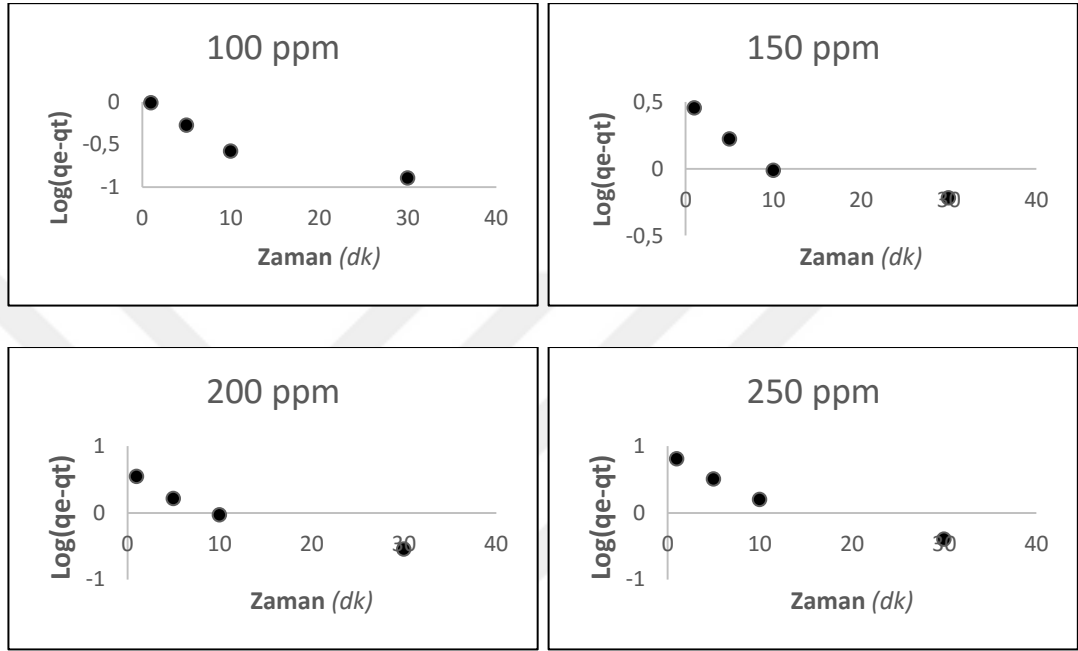
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (4.2)$$

Burada;

q_e (mg/g) : denge anında adsorplanan miktar

q_t (mg/g) : herhangi bir t anında adsorplanan miktar

k^1 (dk^{-1}) : yalancı birinci derece hız sabiti



Şekil 4.13. Doğal kırmızı kil adsorbanı ile 100, 150, 200, 250 ppm MY adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Derece reaksiyon kinetiği modeli

Çizelge 4.6. Doğal kırmızı kil adsorbanı için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Yalancı Birinci Derece model sabitleri	k_1 (dk^{-1})	q_e (mg/g) Hesaplanan	R^2	q_e (mg/g) Deneysel
100 ppm	0.27	1.32	0.87	18.72
150 ppm	0.81	2.24	0.83	27.47
200 ppm	1.01	2.75	0.94	35.91
250 ppm	1.68	5.34	0.95	45.47

4.7.2. Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiği modeli

Doğal kırmızı kil adsorbanı olarak yapılan deneylerden elde edilen grafikler Şekil 4.14'te ve Çizelge 4.7'de gösterilmiştir.

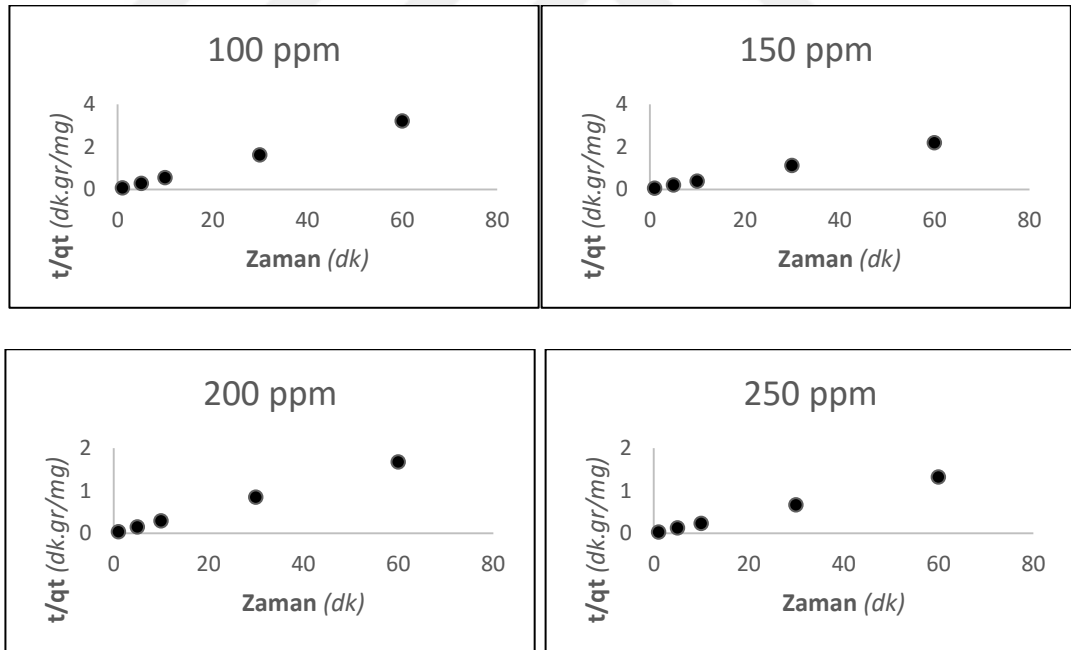
$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (t/q_e) \quad (4.3)$$

Burada;

$k_2(\text{dk}^{-1})$: yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti

q_t (mg/g) : herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş madde miktarı

q_e (mg/g) : yalancı 2. Mertebe adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesidir.



Şekil 4.14. Doğal kırmızı kil adsorbanı ile 100, 150, 200, 250 ppm MY adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiği modeli

Çizelge 4.7. Doğal kırmızı kil adsorban için Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Yalancı ikinci derece model sabitleri	k_2 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g) Hesaplanan	R^2	q_e (mg/g) Deneyssel
100 ppm	18.72	18.76	0.998	18.72
150 ppm	27.47	27.55	0.994	27.47
200 ppm	35.92	35.97	0.997	35.92
250 ppm	45.48	136.99	0.998	45.48

4.7.3. Elovich reaksiyon kinetiği modeli

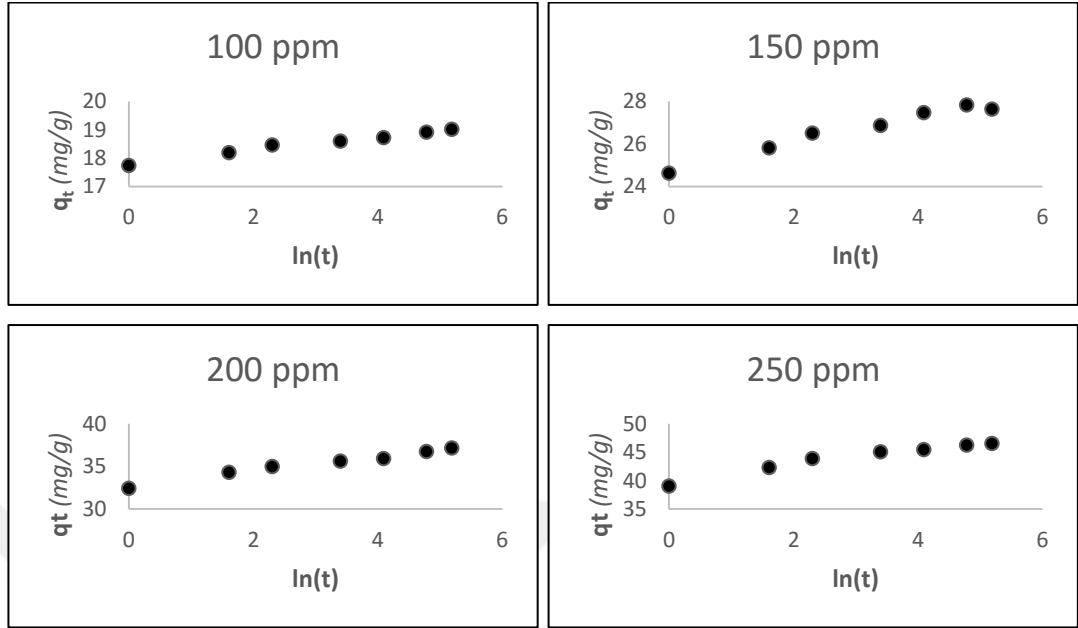
Kırmızı kil adsorbanı olarak yapılan deneylerden elde edilen grafikler Şekil 4.15'te ve Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (4.4)$$

Burada;

α : grafiğin eğimi

β : grafiğin kesişim noktası



Şekil 4.15. Doğal kırmızı kil adsorbantı ile 100, 150, 200, 250 ppm MY adsorpsiyonunun Elovich reaksiyon kinetiği modeli

Çizelge 4.8. Doğal kırmızı kil adsorbantı için Elovich reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler.

Elovich model sabitleri	α (mg/g.dk)	β (mg/g.dk)	R^2
100 ppm	1.96E+32	4.26	0.98
150 ppm	3.35E+17	1.65	0.96
200 ppm	3.79E+16	1.17	0.98
250 ppm	3.70E+12	0.72	0.95

4.7.4. Partikül içi difüzyonu reaksiyon kinetiği modeli

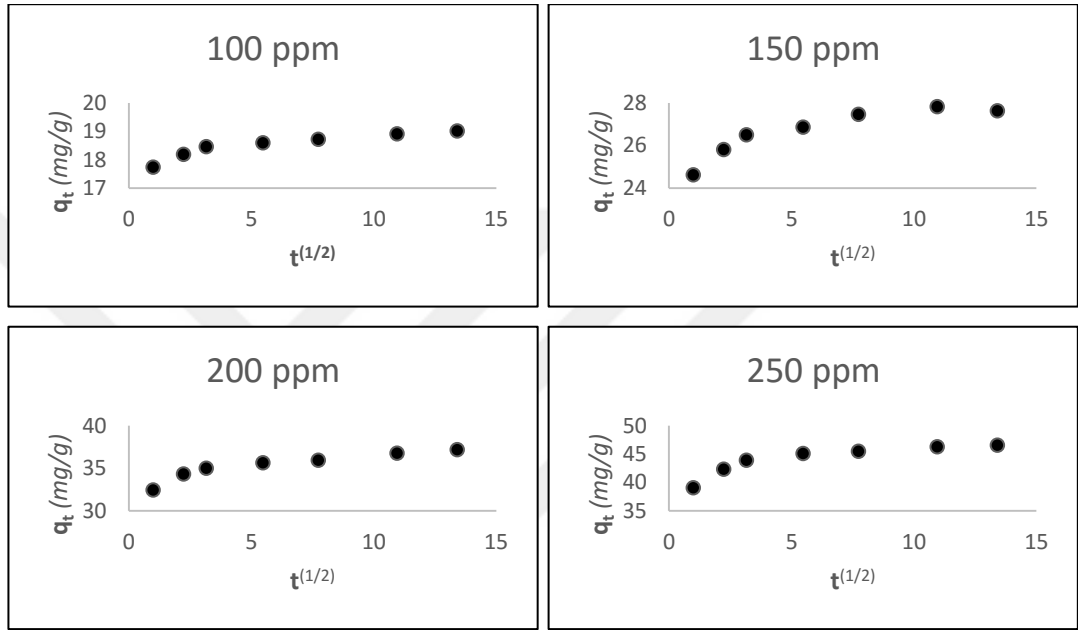
Doğal kırmızı kil adsorbantı olarak yapılan deneylerden elde edilen grafikler Şekil 4.16'da ve Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (4.5)$$

Burada;

K_i (dk^{-1}): Partikül içi difüzyon sabiti

q_t (mg/g) : dengede adsorplanan adsorban miktarı



Şekil 4.16. Doğal kırmızı kil adsorbanı ile 100, 150, 200, 250 ppm MY adsorpsiyonunun Partikül İçi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli

Çizelge 4.9. Doğal kırmızı kil adsorbanı için Partikül İçi difüzyon reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Partikül İçi Difüzyon Model Sabitleri	k_i (mg/g.dk ²)	C	R^2
100 ppm	0.09	17.97	0.84
150 ppm	0.77	25.31	0.77
200 ppm	0.84	33.32	0.84
250 ppm	0.73	41.01	0.73

Doğal kırmızı kil adsorpsiyon kinetik parametreleri incelenerek, Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi korelasyon katsayısı Yalancı İkinci Mertebe modeli diğer kinetik modellerine göre en yüksek değer olarak tespit edilmiştir. Bu yüzden kırmızı kil üzerine MY'nin adsorpsiyon davranışını tanımlamak için Yalancı İkinci Mertebe kinetik modeli kullanılacağını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.10. Adsorpsiyon kinetik modellerinin değerleri

Kinetik model	Parametreler	Konsantrasyon			
		100ppm	150ppm	200ppm	250ppm
Yalancı Birinci Derece	k_1	0.27	0.80	1.01	1.68
	q_e	1.32	2.24	2.75	5.34
	R^2	0.88	0.93	0.94	0.95
Yalancı İkinci Derece	k_2	18.72	27.47	35.92	45.48
	q_e	18.76	27.55	35.97	136.99
	R^2	0.998	0.994	0.997	0.998
Elovich	A	1.96E+32	3.35E+17	3.79E+16	3.70E+12
	B	4.26	1.65	1.17	0.72
	R^2	0.98	0.97	0.98	0.95
Partikül İçi Difüzyon	k_i	0.09	0.77	0.84	0.73
	C	17.97	25.31	33.32	41.01
	R^2	0.84	0.77	0.84	0.73

4.8. İzoterm Çalışmaları

Bu çalışmalarının amacı deneysel verileri kullanarak en uyumlu adsorpsiyon izoterminin belirlenmesidir. Literatürde adsorpsiyon çalışmalarını belirli bir modelle tanımlayabilmek için birçok model çalışılmıştır. MY'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarından elde edilen adsorpsiyon sonuçlarına göre en yaygın olarak; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri bu tez

çalışmasında uygulanmıştır. Bu çalışma 298, 303, 308, 313, 323 K sıcaklıkları arasında yürütülmüştür.

4.8.1. Langmuir izotermi

Doğal kırmızı kil adsorbanı üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.17’de ve verileri Çizelge 4.11’de gösterilmiştir. Hesaplama aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$C_e/q_e = C_e/q_m + (1/K_L \cdot q_m) \quad (4.6)$$

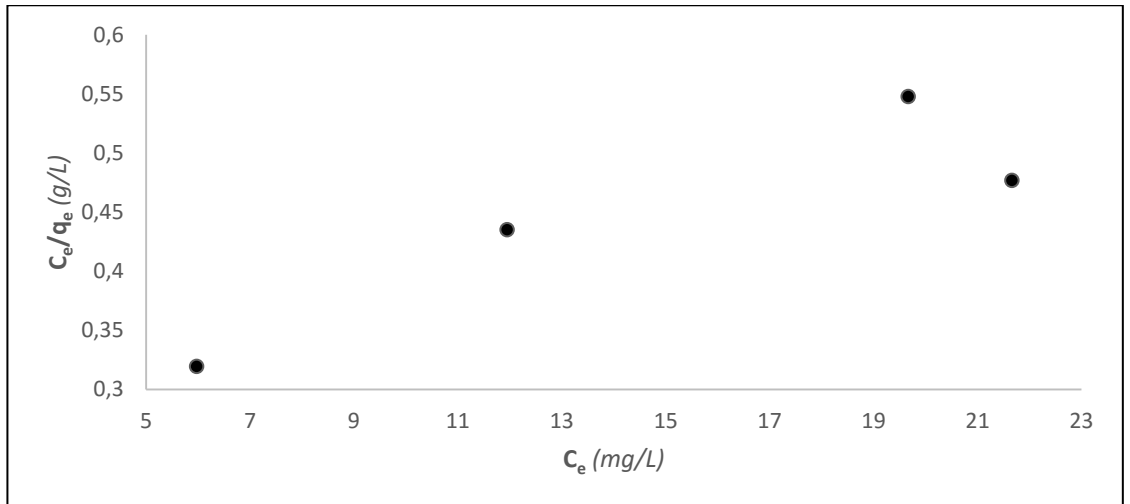
Burada;

q_e (mg/g) : adsorban üzerine adsorplanan MY’nin denge miktarı.

q_m (mg/g) : adsorbanın tek tabaka adsorpladığı miktardır.

C_e (mg/L) : MY’i çözeltisi denge konsantrasyonudur.

K_L (L/mg) : Langmuir sabitidir.



Şekil 4.17. Doğal kırmızı kil adsorbanı için farklı MY konsantrasyonlarına ait Langmuir izoterm grafiği

Çizelge 4.11. Langmuir izoterminde elde edilen verileri

Langmuir İzoterm Sabiti	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
100ppm (25°C)	84.75	0.04	0.80	0.52
150ppm (25°C)	84.75	0.04	0.80	0.42
200ppm (25°C)	84.75	0.04	0.80	0.35
250ppm (25°C)	84.75	0.04	0.80	0.30

4.8.2. Freundlich izoterminde

Doğal kırmızı kil adsorbanı üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.18’de ve verileri Çizelge 4.12’de gösterilmiştir. Hesaplamada aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

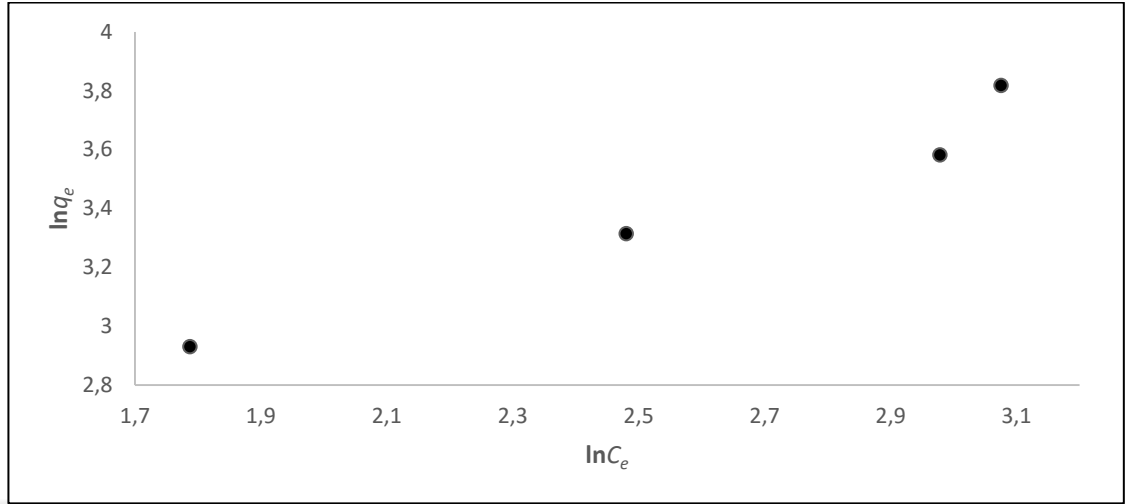
$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (4.7)$$

Burada;

q_e (mg/g) : adsorban üzerine adsorplanan dengedeki MY’nin miktarıdır.

K_f (L/mg) : adsorpsiyon kapasitesini gösteren ampirik bir sabittir.

C_e (mg/L) : MY’nin çözeltisi denge konsantrasyonudur.



Şekil 4.18. Doğal kırmızı kil adsorbanı için farklı MY konsantrasyonlarına ait Freundlich izoterm grafiği

Çizelge 4.12. Freundlich izotermi elde edilen verileri

Freundlich İzoterm Sabitleri	$K_f (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	$n (gr/L)$	R^2
25°C	5.90	1.58	0.96

4.8.3. Temkin izotermi

Doğal kırmızı kil adsorbanı üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.19'da ve verileri Çizelge 4.13'te gösterilmiştir. Hesaplama aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (4.8)$$

$$B_T = RT/b \quad (4.9)$$

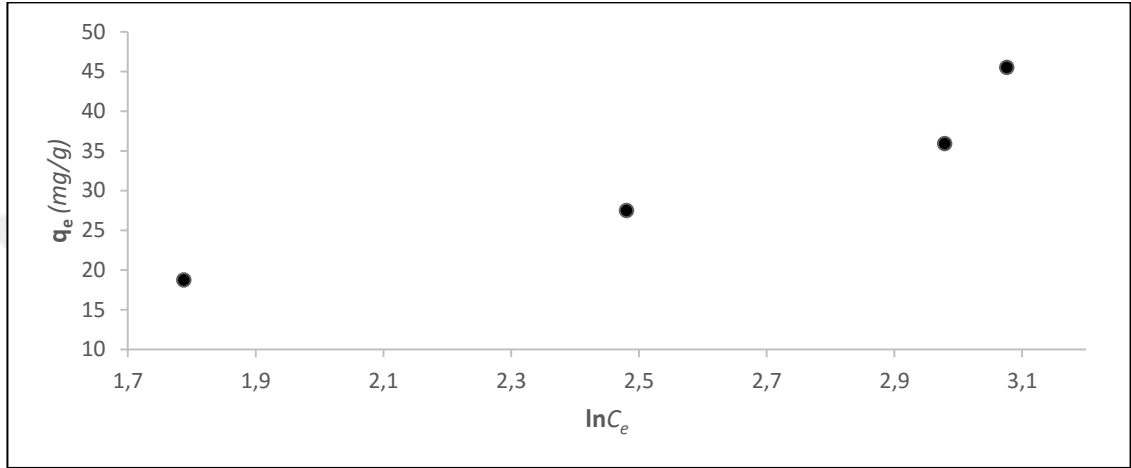
Burada;

B_T : temkin sabiti

K_T (L/g) : denge bağ sabiti

b (J/mol) : adsorpsiyon ısıyla ilgili değer

R (kJ/mok. K) : gaz sabiti



Şekil 4.19. Doğal kırmızı kil adsorbanı için farklı MY konsantrasyonlarına ait Temkin izoterm grafiği

Çizelge 4.13. Temkin izoterm elde edilen verileri

Temkin İzoterm Sabitleri	b (kJ/mol)	K_T (L/gr)	B	R^2
25°C	134.45	15.66	18.43	0.90

4.8.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

Doğal kırmızı kil adsorbanı üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.20’de ve verileri Çizelge 4.14’te gösterilmiştir. Hesaplamada aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır:

$$\ln q_e = \ln q_m + \beta \varepsilon^2 \quad (4.10)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (4.11)$$

Burada;

ε : polanyi potansiyeli

q_e (mg/g) : adsorbanın birim ağırlığınca tutulan MY'nin miktarı

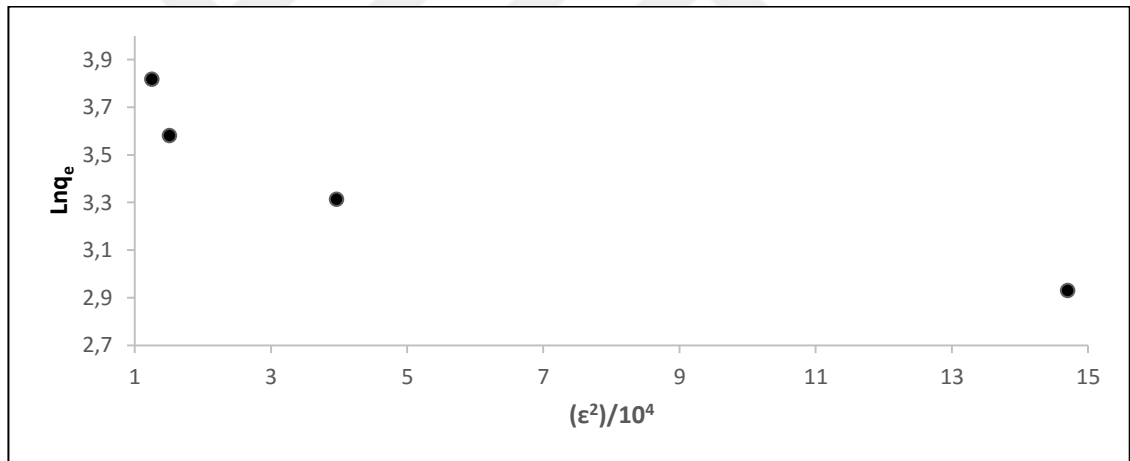
q_m (mg/g) : adsorbanın maksimum kapasitesi

C_e (mg/L) : MY'yi çözeltisinin denge konsantrasyonu

β : D-R izoterm sabiti

R (kJ/mol. K) : gaz sabiti

T (K) : sıcaklık



Şekil 4.20. Doğal kırmızı kil adsorbanı için farklı MY konsantrasyonlarına ait Dubinin-Radushkevich izoterm grafiği

Çizelge 4.14. Dubinin-Radushkevich izoterm elde edilen verileri

Dubinin-Radushkevich İzoterm Sabitleri	q_m (mg/g)	B (mol^2/j^2)	R^2	E (kJ/mol)
25°C	3.71	$6 \cdot 10^{-6}$	0.85	50

4.8.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.15'te ve Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Yüzey analizleri BET autosorb-bB cihazında yapılmıştır ve detaylı analiz sonuçları Ek 1'de verilmektedir.

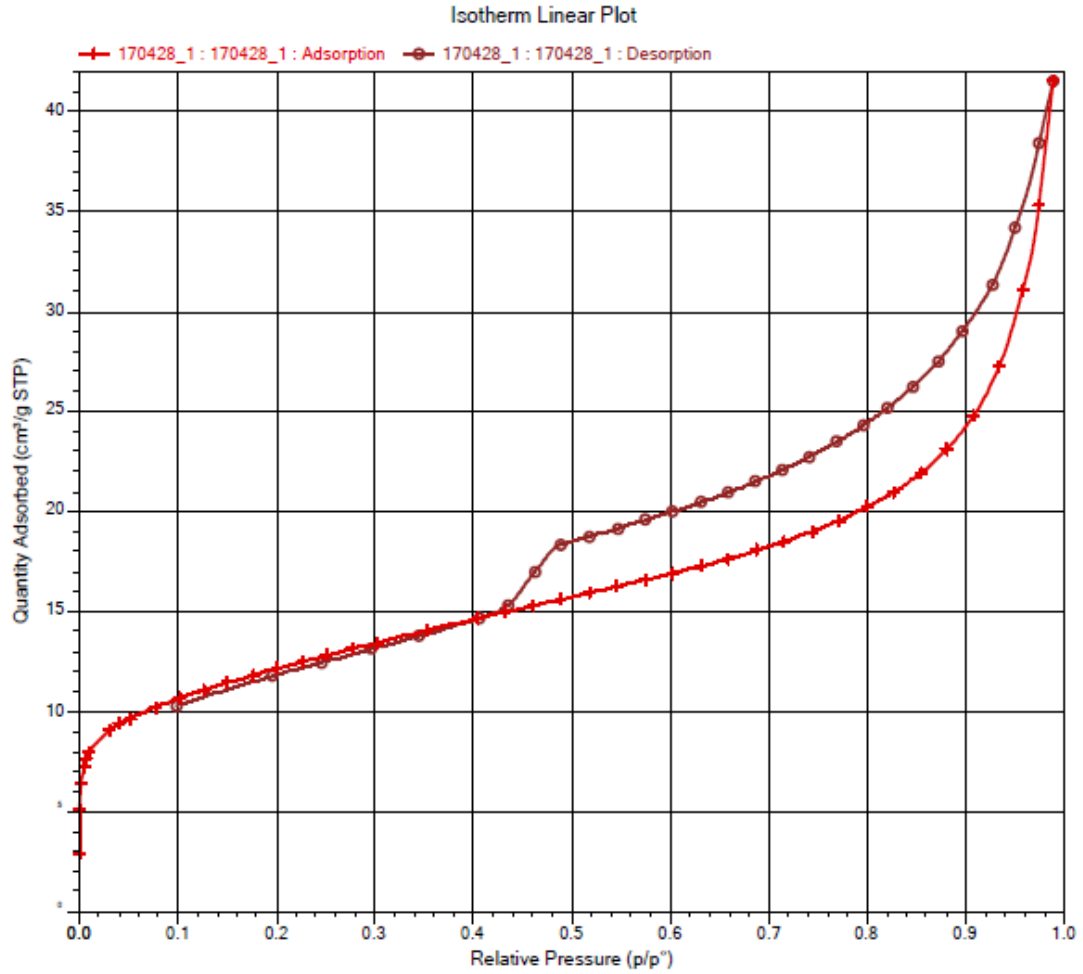
Çizelge 4.15. Kırmızı Kilin BET yüzey analiz sonuçları

Yüzey Alanı (m ² /g)	Por Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Por Çapı (nm)
<i>S</i>	<i>V</i>	<i>dp</i>
41.87	0.05	4.37

BET analiz sonucuna göre $p/p^\circ = 0.28$ olarak hesaplanmıştır.

Yüzey alanı Brunauner-Emmett Teller (BET) nitrojen adsorpsiyon tekniği ile ölçülmüştür. Adsorbentin yüzey alanı, 41.87 m²/g, por hacmi 0.05 g/cm³ ve ortalama por çapı 4.37 nm olarak bulunmuştur.

Kırmızı kil adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi Şekil 4.21'de verilmiştir. İzoterm incelendiğinde II. tip izoterme benzemekte olduğu için fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. İlaveten ortalama gözenek çapının değerinin 20nm altında olduğu için mikro gözenekli yapıya sahip olduğunu gösterir. P/P_0 değeri çoklu tabaka adsorpsiyonunu mümkün kılmaktadır.



Şekil 4.21. Doğal kırmızı kil adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi grafiği

4.9. Termodinamik Çalışmalar

Bu tez çalışmasında adsorpsiyon termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35, 40, 50°C) deneyler yapılmıştır. Buradan elde edilen sonuçlar kullanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler, katı-sıvı ara yüzeyi üzerine çözüldüden 1mol çözünenin transferinden dolayı, adsorpsiyon işlemlerinde standart entalpi ΔH° , standart entropi ΔS° ve standart gibs enerjisi ΔG° değişimleri bulunmaktadır. Bu parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak bulunmuştur.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_D \quad (4.12)$$

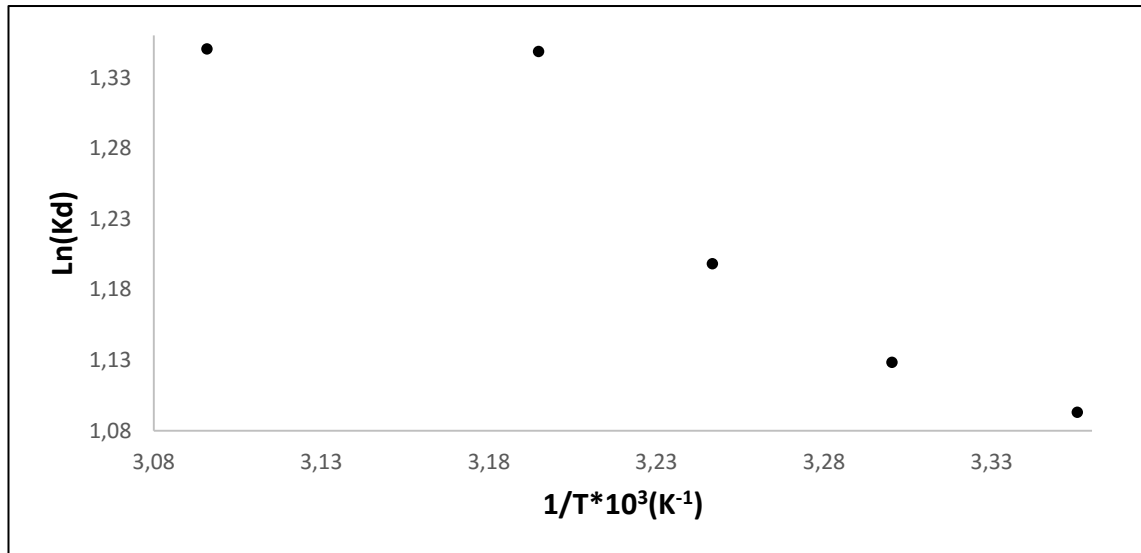
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (4.13)$$

Eşitlik 4.12 ve 4.13'ün modifiye edilmesiyle eşitlik 4.14 bulunmuştur.

$$\ln K_D = (\Delta S^{\circ}/R) - (\Delta H^{\circ}/RT) \quad (4.14)$$

$$K_D = q_e/C_e \quad (4.15)$$

Buna göre deneysel veriler kullanılarak farklı sıcaklıklar için hesaplanan dağılma katsayısı $\ln K_D$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafik edilip Şekil 4.22'de verilmiştir. Elde edilen grafiğin eğiminden ΔH° , kesim noktasından ΔS° değerleri elde edilmiştir. Sonra $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ eşitliği kullanılarak her bir sıcaklıktaki ΔG° değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.22. Doğal kırmızı kil adsorbantı ile gerçekleştirilen MY'in adsorpsiyon termodinamiğinin grafiği

Çizelge 4.16. Doğal kırmızı kil adsorbanı ile gerçekleştirilen MY'nin adsorpsiyon termodinamik parametreleri

T (°C) sıcaklık	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
298	9.37	0.041	-2.705
303	9.37	0.041	-2.908
308	9.37	0.041	-3.11
313	9.37	0.041	-3.313
323	9.37	0.041	-3.718

Çizelge 4.16'da doğal kırmızı kil adsorbanı ile gerçekleştirilen MY adsorpsiyonu termodinamik parametrelerinin tamamı gösterilmiştir. ΔH° değeri 0'dan büyük olduğu için, adsorpsiyon endotermik olarak gerçekleşmektedir. ΔH° değeri sırasıyla; Van der Waals kuvvetleri için 4-10 (kJ/mol), hidrofobik bağ kuvvetleri için 5 (kJ/mol), hidrojen bağ kuvvetleri için 2-40 (kJ/mol), dipol bağ kuvvetleri için 2-29 (kJ/mol) ve kimyasal kuvvetler için 60 kJ/mol'dan büyük olarak verilmektedir (Njoku *et al.* 2014).

ΔG° değerleri ise; $-20(\text{kJ/mol}) < \Delta G^\circ < 0$ arasında ise fiziksel, -80 ile -40 (kJ/mol) arasında kimyasal, -20 ile -40 (kJ/mol) değerlerin arasındaysa iyonik olarak tanımlanmaktadır. ΔG° değerleri negative olduğu için sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon kendiliğinden oluşmaktadır (Şahan and Öztürk 2014).

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında kesikli proses yöntemi uygulanarak tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde kullanılan Malahit yeşili boyarmaddesinin gideriminde maliyet açısından ucuz olan Erzurum Oltu havzasından temin edilen kırmızı doğal kilin adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Literatür taramalarına göre minimum maliyetle maksimum verimin elde edebilmek için kil oldukça uygun bir doğal materyaldir.

Kırmızı doğal kil ile Malahit yeşili giderimi işleminde adsorpsiyona etki eden parametreler olarak; adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık, çözelti pH'ı ve çözelti başlangıç konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir.

Adsorban, SEM, BET, XRD ve XRF analizleri ile karakterize edilmiştir. Kırmızı kilin SEM görüntüsünden yapısı ve BET yüzey alanı değerlerinden adsorpsiyon prosesi için uygun bir materyal olduğu belirlenmiştir. XRD ve XRF analizleri ile kil yapısı incelenip kil türü ve içeriği belirlenmiştir. Kilin içeriğinde %69 kil mineralleri ve %31 oranında kil olmayan mineraller bulundurduğu belirlenmiştir. Analiz sonuçlarında kırmızı kil numunesinde en fazla Smektit minerali (%45), sonra sırasıyla İllit minerali (%10), Klorit minerali (%27) ve Kaolin minerali (%18) içerdiği görülmektedir.

Adsorpsiyon işleminin 60 dakikadan itibaren sabit kaldığı görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinde başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır. Kırmızı kil için pH'ın 5.16 değerinde sabit koşullarda MY'nin giderim yüzdesi 40°C sıcaklıkta, 60 dakika temas süresinde ve 150 ppm'de %95.08 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre serbest pH altında ve 25°C ortam sıcaklığında sırasıyla; boya konsantrasyonu 150 ppm, temas süresi 60 dk ve adsorban miktarının 0.5g olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon izotermi belirlemede, deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermi ile ilişkili olarak analiz edilerek korelasyon

katsayıları tespit edilmiştir ve Freundlich izotermi korelasyon katsayısı 0.96 olduğundan en uyumlu izoterm modeli bulunmuştur. Freundlich modeli diğer adsorpsiyon modellerinin kabullerine yer vermemiş ve denklemi deneysel sonuçlardan türetilmiştir. Basit fiziksel adsorpsiyon Freundlich izotermi ile ifade edilmektedir. Ayrıca, Freundlich izotermine uygunluk adsorban yüzeyinin heterojenliğini ifade etmektedir. Bu işlemde adsorpsiyonun tek tabaka halinde gerçekleştiği kabul edilmiştir.

Adsorpsiyon kinetik modeli belirlenmesinde; deneysel veriler Yalancı Birinci Derece, Yalancı İkinci Derece, Elovich ve Partikül İçi Difüzyon kinetik modelleri için denenmiş ve korelasyon katsayıları göz önüne alınmıştır. Sayısal sonuçlara göre kırmızı kil için Yalancı İkinci Derece kinetik modelin korelasyon katsayıları diğer modellere göre yüksek olduğu için en uygun kinetik model olarak kabul edilmiştir.

Adsorpsiyon termodinamiği açısından kırmızı kil adsorbanı için ΔH° (kJ/mol), ΔS° (kJ/molK) ve ΔG° (kJ/mol) değerleri belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre serbest enerji değişimi negatif, entalpi ve entropi değişimi pozitif olarak bulunmuştur. Bulunan serbest enerji değerlerinin -20 (kJ/mol) $<\Delta G^\circ < 0$ şartına uyması nedeniyle kendiliğinden gerçekleşen ve fiziksel bir proses olduğunu gösterilmiştir. Benzer şekilde, ΔH° ve ΔS pozitif değerleri ve buna ek olarak adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde tüm çalışmalarda sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. ΔH° değerinin 0'dan büyük olduğu için, endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

MY'nin sulu çözeltilerden giderilmesi için doğal kırmızı kil adsorbanının kullanılmasının etkin ve ekonomik olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçlar, tekstil endüstrisi atıksularının giderilmesinde kil mineralinin uygun bir adsorban olduğunu desteklemektedir.

KAYNAKLAR

- Akbulut, S., Gürses, A., Arasan, S., Ejder Korucu, M., Kurt, Z., 2011. Kil Tanelerin (Nanokil) Kristal Yapılarının Poliorganiklerle Desteklenerek Killerin Hidrolik İletkenlik ve Mukavemet Özelliklerinin İyileştirilmesi Proje No: 107Y295, 36-38, Erzurum.
- Akıncı Ö., 1968. Seramik Killeri ve Jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 71, 63-73.
- Aksoy, O., 1995. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Raporu. In: Refrakter Killer ve Şiferton Magnezit Disten, Andaluzit, Sillimanit, Dolomit, Olivin (Eds. Seramik-R.-C. H. Ç. Grubu). Ankara.
- Aksu, Z., 2002. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* 38(1), 89-99.
- Alacabey, İ., 2014. Doğal ve Aktive edilmiş Van Gölü Sediment (dip çamuru) Örneklerinin Bazı Ağır Metallerle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Termodinamik Analizi. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Al-Asheh, S., Banat, F., and Abu-Aitah, L., 2003. The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites. *Adsorption Science & Technology*, 21(5), 451-462.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J. and Ahmad, M. N., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, 34(3), 927-935.
- Alp, T., 2007. Ağır Metal İçeren Atık Sularda Çeşitli Türdeki Maya ve Küf Mantarı Hücrelerinin Büyüme Kinetiğinin ve Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Alver, E. and A. Ü. Metin, 2012. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal*, 200, 59-67.
- Annadurai, G., Ling, L. Y., Lee, J. F. 2008. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1, 337–346, 0304–3894.
- Arıkan, N., 1991. Sudaki Bazı Kirleticilerin Aktif Karbonla Giderilmesi. Yüksek lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 110.
- Asfour, H. M., Nassar, M. M., Fadalli, O. A., and El-Geundi, M. S., 1985. Colour removal from textile effluents using hardwood sawdust as an absorbent. *Chemical Technology and Biotechnology*, 35(1), 28-35.
- Banat, I. B., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textile dyecontaining effluents: A review. *Bioresource Technology*, 58(3), 217-227.
- Banerjee, S., Gautam, R. K., Jaiswal, A., Gautam, P. K. and Chattopadhyaya, M. C., 2015. Study on adsorption behavior of Acid Orange 10 onto modified wheat husk. *Desalination and Water Treatment*, 57(26), 12302-12315.

- Banerjee, S., Sharma, G. C., Gautam, R. K., Chattopadhyaya, M. C., Upadhyay, S. N. and Sharma, Y. C., 2015. Removal of Malachite Green, a hazardous dye from aqueous solutions using *Avena sativa* (oat) hull as a potential adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 213, 162-172.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Ramamurthi, V. and Sivanesan, S., 2006. Equilibrium studies for the adsorption of acid dye onto modified hectorite. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 989-992.
- Başer, İ. ve İnancı, Y., 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları No:482, 214s, İstanbul.
- Bazzo, A., Adebayo, M. A., Dias, S. L., Lima, E. C., Vaggetti, J. C., de Oliveira, E. R., Leite, A. J. B. and Pavan, F. A., 2015. Avocado seed powder: characterization and its application for crystal violet dye removal from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 57(34), 15873-15888.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F., and Weand, B. L., 1982. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Prentice Hall Inc., 521.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S. 1984. Fizikokimya- Adsorpsiyon, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Brindley, G.W. and Nakahira M., 1957. The Role of Water Vapour in The Dehydroxylation Of Clay Minerals. *Clay Minerals. Bulletin*, 3(17), 114-119.
- Chien, S.H. and Clayton, W.R., 1980. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 265-268.
- Chen, Y.-M., Tsao, T. M. and Wang, M. K., 2011. Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solution using soil nano-clays. *International conference on environment science and engineering, IPCBEE*, 8 ,252-254.
- Choi, Y. S. and Cho, J. H., 1996. Color Removal from Dye Wastewater Using Vermiculite. *Environmental Technology*, 17(11), 1169-1180.
- Correia, V. M., Stephenson, T. and Judd, S. J., 1994. Characterization of Textile Wastewaters-a review. *Environmental Technology*, 15, 917-929.
- Çeşmeli, Ç., 2011. Sentetik kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi. Yüksek lisans tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çiçek, H., 2005. Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Dąbrowski, A., 2001. Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1), 135-224.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. and Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in environmental research*, 6(4), 533-540.
- Dastkhooon, M., Ghaedi, M., Asfaram, A., Goudarzi, A., Langroodi, S. M., Tyagi, I., Agarwal, S. and Gupta, V. K., 2015. Ultrasound assisted adsorption of malachite green dye onto ZnS: Cu-NP-AC: equilibrium isotherms and kinetic studies—response surface optimization. *Separation and purification Technology*, 156, 780-788.
- de Castro Dantas, T. N., Beltrame, L. T. C., Neto, A. A. D. and de Alencar Moura, M. C. P., 2004. Use of microemulsions for removal of color and dyes from textile

- wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(6), 645-650.
- Demirbas, E., Kobya, M. and Sulak, M. T., 2008. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. *Bioresource technology*, 99(13), 5368-5373.
- Derriche, Z., Boubberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., and Elmaleh, S., 2005. Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. *Journal of Hazardous Materials*, 119(1), 117-124.
- Dubinin, M.M., and Radushkevich, L.V. 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.* 55: 331–333.
- Dursun, Y. A. 2006. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead (II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. *Biochem. Eng. J.*, 28: 187-195.
- Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F. and Morvan, G., 2011. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, 275(1), 74-81.
- Eser, E., 2013. Van Elması Atıklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Freundlich, H. M. F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 57(385471), 1100-1107.
- Ghasemi, M., Khosroshahy, M. Z., Abbasabadi, A. B., Ghasemi, N., Javadian, H. and Fattahi, M., 2015. Microwave-assisted functionalization of Rosa Canina-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni (II) in aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Powder Technology*, 274, 362-371.
- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., 1982. Adsorption, surface area, and porosity. 2. Auflage, Academic Press, Vol:86(10), 957 p., London.
- Guo, Y., Zhao, J., Zhang, H., Yang, S., Qi, J., Wang, Z. and Xu, H., 2005. Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions. *Dyes and Pigments*, 66(2), 123-128.
- Gülşah, M., 2010. Maya Türü Hücrelerdeki Metal Biyobirikimi ile Lipaz Aktivitesinin Karşılaştırmalı İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 26-27.
- Gündoğdu, A., 2010. Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.
- Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R. and Karaca, S., 2006. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1), 217-228.
- Hai, F. I., Yamamoto, K. and Fukushima, K., 2007. Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater. *Faculty of Science*, 37 (4), 315-377.
- Hameed, B. H. and El-Khaiary, M. I., 2008. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1), 701-708.
- Ho, Y. S. and McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.

- Ho, Y. S., and McKay, G., 2002. Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science & Technology*, 20(8), 797-815.
- İçoğlu, H.İ., 2006. Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Jeyagowri, B. and Yamuna, R. T., 2016. Potential efficacy of a mesoporous biosorbent *Simarouba glauca* seed shell powder for the removal of malachite green from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 57(24), 11326-11336.
- Juang B.-H., Chou, W. And .Lee, C.H., 1997. Minimum Classification Error Rate Methods for Speech Recognition. *IEEE Transaction on Speech and Processing*, 5(3), 257-265.
- Kabak, H., 2008. Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Kapdan, İ. K. ve Kargı, F., 2000. Atık Sulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım İle Giderimi. *Turkish Journal of Engineering Environmental Science*, 24, 162-172.
- Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden boyar maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Khattari, S.D. and Singh M.K., 1999. Colour Removal From Dye Wastewater Using Sugar Cane Dust As An Adsorbent, *Adsorp. Sci. Technol.* 17, 269– 282.
- Konta, J., 1995. Clay and Man: Clay Raw Materials in the Service of Man. *Applied Clay Science* 10, 275–353.
- Kooh, M. R., Lim, L. B., Lim, L. H. and Dhari, M. K., 2016. Phytoremediation capability of *Azolla pinnata* for the removal of malachite green from aqueous solution. *Journal of Environment & Biotechnology Research*, 5(1), 10-17.
- Kumar, K. V., 2006. Comments on “Adsorption of acid dye onto organobentonite”. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 638-639.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenanntten adsorption geloster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 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(9), 1361-1403.
- Mckay, G., Porter, J. F. and Prasad, G.R., 1999. The Removal of dye Colours from Aqueous Solutions by Adsorption on Low-Cost Materials, *Water Air Soil Pollut.* 114, 423–438.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I., Marchant, R. and Smyth, W. F., 2001. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied microbiology and biotechnology*, 56(1-2), 81-87.
- Moore, D. M., and Reynolds, R. C., 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford: Oxford university press, 378, 155.
- Murray, H. H., 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied clay science*, 17(5), 207-221.
- Njoku, V. O., Foo, K. Y., Asif, M. and Hameed, B. H., 2014. Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced

- KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. Chemical Engineering Journal, 250, 198-204.
- Nollet, H., *et al.* 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly as h. Chemosphere, 53(6), 655-665.
- Noyan H., Önal M. ve Sarıkaya Y., 2008. Thermal Deformation Thermodynamics Of A Smectite Mineral, Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, 91,299-303.
- Oğuz, H., 1986. The influence of suspended inert particles on gas-liquid mass transfer in a stirred reactor with organic liquids. Actes Eur. Conf. Mixing, 4-20
- Önalp, A., 2002. Geoteknik Bilgisi I Çözümlü Problemlerle Zeminler ve Mekaniği, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- Özacar, M., Yılmaz, G., ve Şengil, İ.A., 2002, Kalsine alunit üzerine dispers boyaların adsorpsiyonu, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(1), 40-44.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç. and Özcan A. S., 2007. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. Journal of Hazardous Materials, 140(1), 173-179.
- Özcan, Y., 1978. Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği. İstanbul Üniversitesi Yayınları No:2557, 460s, İstanbul.
- Özer, A., 1995. Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Rhizobus arrhizus ve Schizomeris leibleinii Kütle Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi. Doktora Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Özer, A., Ekiz, H. İ., Özer, D., Kutsal, T., ve Çağlar, A., 1995. Kurşun (II) iyonlarının kesikli reaktörde Rhizopus arrhizus'a adsorpsiyonu. Ekoloji, 21, 27-31.
- Özer, A. 2007. Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları.
- Özpınar, Y., Hançer, M., Semiz, B., 2006, Belevi (Çal) Kil Yatakları, Çal Sempozyumu, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 188-99.
- Pan X., and Zhang D., 2009. Removal Of Malachite Green From Water By Firmiana Simplex Wood Fiber. Electronic Journal Of Bicotechnology, 12(4), 1-10.
- Papinutti, L., Mouso, N. and Forchiassin, F., 2006. Removal and degradation of the fungicide dye malachite green from aqueous solution using the system wheat bran–Fomes sclerodermeus. Enzyme and microbial technology, 39(4), 848-853.
- Ponnusami, V., Vikram, S., and Srivastava, S. N., 2008. Guava (Psidium guajava) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. Journal of hazardous materials, 152(1), 276-286.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77(3), 247-255.
- Safa Y, Bhatti, H. N., 2010. Factors affecting biosorption of direct dyes from aqueous solution; A review. Asian Journal of Chemical Education, 22(9), 6625-6639.
- Sartape, A. S., Mandhare, A. M., Jadhav, V. V., Raut, P. D., Anuse, M. A. and Kolekar, S. S., 2017. Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using Limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent. Arabian Journal of Chemistry, 10, 3229-3238.
- Savcı, S., 2005. Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki Myriophyllum Spicatum Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- Seventekin, N., 1988. Boyar Madde Kimyasına Giriş. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, 129s, Bornova.
- Song, Y., Ding, S., Chen, S., Xu, H., Mei, Y. and Ren, J., 2015. Removal of malachite green in aqueous solution by adsorption on sawdust. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(12), 2443-2448.
- Sönmez, M. F., Mısırlıoğlu, A., Onulay, B., Akbulut, C., Ergin, H. Ve Şaylan, N. 2001. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu. In: Refrakter Killer ve Şiferton (Ed. Ç. H. Ç. G. Raporu). Ankara.
- Sun, X., Wong, S., Liu, X., Gong, W., Bao, N., Gao, B. and Zhang, H., 2008. Biosorption Of Malachite Green From Aqueous Solutions Onto Aerobic Granules: Kinetic On Equilibrium Studies. *Bioresource Technology*, 99, 3475-3483.
- Şahan, T. and D. Öztürk, 2014. Investigation of Pb (II) adsorption onto pumice samples: application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology. *Clean Technologies and Environmental Policy* 16(5): 819-831.
- Tahir, S. S. and Rauf, N., 2006. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, 63(11), 1842-1848.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2008. Adsorption of Basic Dye on High Surface-Area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337-346.
- Tasmakıran, A. F. 2010. Ziraî ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 74.
- Teker, M., Saltabaş, Ö., and İmamoğlu, M., 1997. Adsorption of cobalt by activated carbon from the rice hulls. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 32(8), 2077-2086.
- Tekir O., 2006. Fındık curufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bil. Ens., Sakarya.
- Temkin, M. J., Pyzhev, V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta Physiochim. URSS* 12: 217-222.
- Tezcan, İ., Çiçek, S., Demirhan, H., Ulu, E., Erçetin, Y., Aras, A., Kırkoğlu, M., Güngör, N., Sever, M., Karakaya, E., Bozdoğan, İ., 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri In: Kaolen (Ed. S. K. Ç. G. Raporu). Ankara.
- Tien, C., 1994. Adsorption calculations and modeling. Butterworth-Heinemann.
- Upadhye, V.B., Joshi, S.S., 2012. Advances in waste water treatment – A review. *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, 3(2), 264-268.
- Wang, L. G. and Yan, G. B., 2011. Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals. *Desalination*, 274(1), 81-90.
- Waring, D. R., and Hallas, G. eds, 2013. The chemistry and application of dyes. Springer Science & Business Media, 1990 Plenum Press, 405p, New York, USA.

- Weber, W.J. and Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption carbon from solutions. Journal Sanitary Engineering Division Proceedings. American Society of Civil Engineers, 89, 31-60.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. and McKay, G., 2004. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. Process Biochemistry, 39(6), 695-704.
- XIE W, Gao Z, Liu K, Pan W-P., Vaia R., Hunter D., and Singh A., 2001. Thermal Characterization of Organically Modified Montmorillonite, Thermochimical Acta, 367-68, 339-50.
- Yao, Y.J., Xu, F.F., Chen, M., Xu, Z.X., Zhu, Z.W. 2010. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. Bioresour Technol. 101:3040– 3046.
- Yener, J. 1997. Atık Sulardaki Fenol ve Klorofenollerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi, Yüksek lisans tezi. Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 108.
- Yıldırım, E., 2003. Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle boyar madde Giderimi. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 57.
- Yılmaz, B., Uçar, A., Öteyaka, B. and Uz, V., 2007. Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite)blended portland cement. Building and Environment, 42(11), 3808-3815.
- Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 58s.
- Zollinger, H., 1991. Color Chemistry VCH, Weinheim, Germany, 496s

ÖZGEÇMİŞ

26.02.1988 yılında Konya ili Meram ilçesinde dünyaya geldim. Lise eğitimimi Karatay Süleyman Demirel Milli Piyango Anadolu Lisesi'nde tamamladım. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimime devam ettim. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım ve eğitime hala devam etmekteyim.

