



**T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İYONİK SIVILARIN KULLANILMIŞ AĞARTMA  
TOPRAĞINDAN ELDE EDİLEN ADSORBENTLERLE  
ADSORPSİYONU**

**Gülşah KOTİL**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Fiziksel Kimya Programı**

**Danışman**


**Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU**

**Mart , 2015**

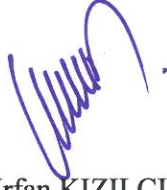
**İSTANBUL**

Bu çalışma 30 /03/ 2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi:**



Prof. Dr.Mehmet MAHRAMANLIOĞLU  
(Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



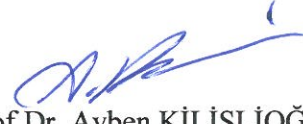
Prof. Dr. İrfan KIZILCIKLI  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Sinem GÖKTÜRK  
Marmara Üniversitesi  
Eczacılık Fakültesi



Prof. Dr. Süheyla Pura ERGİN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 11766 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle çalışmalarımı yönlendirerek gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı değerli hocam Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU' na teşekkür ederim.

Eğitim ve iş hayatımda bana verdiği desteklerden dolayı tüm hocalarıma ve her daim benden desteklerini esirgemeyen eşim ve ablama teşekkür ederim.

Mart, 2015

Gülşah KOTİL

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	vii
SİMGE LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY .....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>3</b>
2.1 ADSORPSİYON .....	3
2.1.1 Adsorpsiyon Tipleri .....	3
2.1.2 Adsorpsiyon İzotermi .....	4
2.1.2.1 Giles Adsorpsiyon İzotermi .....	4
2.1.2.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	6
2.1.2.3 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	8
2.1.3 Adsorpsiyon Termodinamiği Van't Hoff Eşitliği .....	9
2.1.4 Adsorpsiyon Kinetiği .....	10
2.1.5 Adsorpsiyon Difüzyon Modeli.....	11
2.2 İYONİK SIVILAR .....	12
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>13</b>
3.1 KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER VE CİHAZLAR .....	13
3.2 KULLANILAN ADSORBENT .....	14
3.3. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI .....	14
3.3.1 Kesikli Çalışmalar.....	14
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>15</b>
4.1. İYONİK SIVI ÇÖZELTİLERİNİN ADSORPSİYONU İÇİN KONSANTRASYONUN ZAMANLA DEĞİŞİMİ .....	15
4.1.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür İçin Konsantrasyonun Zamanla Değişimi .....	15

4.1.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür İçin Konsantrasyonun Zamanla Değişimi .....	16
4.1.3 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat İçin Konsantrasyonun Zamanla Değişimi .....	17
4.1.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür İçin Konsantrasyonun Zamanla Değişimi .....	18
4.2 ADSORPSİYON KİNETİĞİ.....	19
4.2.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür İçin Lagergren Birinci Mertebe Hız Grafiği .....	19
4.2.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür İçin Lagergren Birinci Mertebe Hız Grafiği .....	20
4.2.3 1-Bütül-3- Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat İçin Lagergren Birinci Mertebe Hız Grafiği .....	21
4.2.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür İçin Lagergren Birinci Mertebe Hız Grafiği .....	22
4.3. TANECİK İÇİ DİFÜZYON .....	23
4.3.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür İçin Tanecik İçi Difüzyon Grafiği.....	23
4.3.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür İçin Tanecik İçi Difüzyon Grafiği.....	24
4.3.3 1-Bütül-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat İçin Tanecik İçi Difüzyon Grafiği .....	25
4.3.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür İçin Tanecik İçi Difüzyon Grafiği .....	26
4.4 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	28
4.4.1 Giles Adsorpsiyon İzotermi.....	28
4.4.1.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Giles İzotermi Grafiği .....	28
4.4.1.2 1-Bütül-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Giles İzotermi Grafiği .....	29
4.4.1.3 1-Bütül-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat Adsorpsiyonu İçin Giles İzotermi Grafiği .....	30
4.4.1.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Giles İzotermi Grafiği .....	31
4.4.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	32
4.4.2.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi Grafiği .....	32
4.4.2.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi Grafiği .....	33
4.4.2.3 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi Grafiği .....	34

4.4.2.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi Grafiği .....	35
4.4.3 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi .....	37
4.4.3.1 1 Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi Grafiği .....	37
4.4.3.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi Grafiği .....	38
4.4.3.3 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi Grafiği .....	39
4.4.3.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi Grafiği .....	40
4.5 pH ÇALIŞMALARI .....	42
4.5.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	42
4.5.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonuna pH Etkisi .....	43
4.5.3. 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	44
4.5.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür Adsorpsiyonuna pH Etkisi .....	45
4.6 TERMODİNAMİK PARAMETRELER .....	46
4.6.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin $\ln K - 1/T$ Grafiği .....	46
4.6.2 1-Bütıl-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin $\ln K - 1/T$ Grafiği .....	47
4.6.3 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat Adsorpsiyonu İçin $\ln K - 1/T$ Grafiği .....	48
4.6.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin $\ln K - 1/T$ Grafiği.....	49
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>51</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>56</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>60</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1.2.1: Giles adsorpsiyon izotermi.....	6
Şekil 4.1.1: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent için 1-Hekzil-3-metil-imidazolyum klorürün konsantrasyonunun zamanla değişimi. ....	155
Şekil 4.1.2: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent için 1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür ün konsantrasyonunun zamanla değişimi. ....	16
Şekil 4.1.3: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent için 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonatın konsantrasyonunun zamanla değişimi. ....	17
Şekil 4.1.4: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent için 1-metil-3-oktaimidazolyum klorürün konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	18
Şekil 4.2.1: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-Hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için Lagergren grafiği.....	19
Şekil 4.2.2: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için Lagergren grafiği. ....	20
Şekil 4.2.3: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonu için Lagergren grafiği. ....	21
Şekil 4.2.4: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonu için Lagergren grafiği. ....	22
Şekil 4.3.1: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-Hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği. ....	23
Şekil 4.3.2: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği. ....	24
Şekil 4.3.3: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği.....	25
Şekil 4.3.4: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği. ....	26
Şekil 4.4.1.1: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-Hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için Giles izoterm grafiği. ....	28
Şekil 4.4.1.2: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için Giles izoterm grafiği. ....	29

<b>Şekil 4.4.1.3:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonu için Giles izoterm grafiğı. ....	30
<b>Şekil 4.4.1.4:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonu için Giles izoterm grafiğı. ....	31
<b>Şekil 4.4.2.1:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen asorbent üzerinde 1-heksil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiğı. ....	32
<b>Şekil 4.4.2.2:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen asorbent üzerinde 1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiğı. ....	33
<b>Şekil 4.4.2.3:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen asorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiğı. ....	34
<b>Şekil 4.4.2.4:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen asorbent üzerinde 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiğı. ....	35
<b>Şekil 4.4.3.1:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-Hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiğı. ....	37
<b>Şekil 4.4.3.2:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiğı. ....	38
<b>Şekil 4.4.3.3:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiğı. ....	39
<b>Şekil 4.4.3.4:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiğı. ....	40
<b>Şekil 4.5.1:</b> 1-Hekzil-3-metil-imidazolyum klorür Adsorpsiyonuna pH Etkisi. ....	42
<b>Şekil 4.5.2:</b> 1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna pH etkisi. ....	43
<b>Şekil 4.5.3:</b> 1-Butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonuna pH etkisi. ....	44
<b>Şekil 4.5.4:</b> 1-Metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonuna pH etkisi. ....	45
<b>Şekil 4.6.1:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-Hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için $\ln K - 1/T$ grafiğı. ....	46
<b>Şekil 4.6.2:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için $\ln K - 1/T$ grafiğı. ....	47
<b>Şekil 4.6.3:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat Adsorpsiyonu için $\ln K - 1/T$ grafiğı. ....	48
<b>Şekil 4.6.4:</b> Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonu için $\ln K - 1/T$ grafiğı. ....	49

## TABLO LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 4.1:</b> Lagergren hız denklemleri için adsorpsiyon hız sabitleri. ....	22
<b>Tablo 4.2:</b> Tanecik içi difüzyon sabitleri.....	27
<b>Tablo 4.3:</b> Langmuir izoterm sabitleri.....	36
<b>Tablo 4.4:</b> Freundlich izoterm sabitleri. ....	41
<b>Tablo 4.5:</b> Termodinamik parametreler.....	50

## SİMGE LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
<b>b</b>	:Langmuir izoterm sabiti (g/L)
<b>C</b>	:Denge konsantrasyonu (mg/L)
<b>C<sub>0</sub></b>	:Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
<b>k</b>	:Freundlich izoterm sabiti
<b>k<sub>ad</sub></b>	: Lagergren denklemleri hız sabiti (1/dk)
<b>k<sub>i</sub></b>	:Tanecik içi difüzyon katsayısı (mg/g.dk <sup>0.5</sup> )
<b>m</b>	: Adsorbent miktarı (g)
<b>n</b>	:Freundlich izoterm sabiti
<b>q</b>	:Birim miktar adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı(mg/g)
<b>q<sub>e</sub></b>	:Denge halindeki adsorplanan madde miktarı (mg/g)
<b>q<sub>f</sub></b>	: t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
<b>Q<sub>0</sub></b>	:Langmuir izoterm sabiti (mg/L)
<b>μ<sub>i</sub></b>	:Kimyasal potansiyel
<b>S</b>	:Adsorbentin yüzeyi
<b>t</b>	:Zaman (dakika)
<b>T</b>	:Mutlak sıcaklık (Kelvin)
<b>ΔH<sup>0</sup></b>	:Standart entalpi değişimi (j/mol)
<b>ΔG<sup>0</sup></b>	:Standart Gibbs serbest enerji değişimi (j/mol)
<b>ΔS<sup>0</sup></b>	:Standart entropi değişimi (j/mol.K)

## **ÖZET**

### **YÜKSEK LİSANS TEZİ**

## **İYONİK SIVILARIN KULLANILMIŞ AĞARTMA TOPRAĞINDAN ELDE EDİLEN ADSORBENTLERLE ADSORPSİYONU**

**Gülşah KOTİL**

**İstanbul Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman : Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU**

Bir iyonik sıvı, sıvı haldeki tuzdur. Bazı özelliklerinden dolayı iyonik sıvılara olan ilgi büyüktür. Kararlıdırlar, yanıcı değildirler ve çözünürlükleri çok düşüktür. Aynı zamanda iyi çözücüdürler. Bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar kimya endüstrisinin farklı alanlarında kullanılmıştır. Sularda bulunan iyonik sıvılar birçok yazar tarafından bildirilmiştir.

Kullanılmış ağartma toprağı yenilebilir yağ proseslerinin bir katı atığıdır. İki bileşeni vardır; filtre işleminden uzaklaştırmadan kalan yağ ve montmrollonit kil. Bu madde kuru ya da yağ depolama şartlarında doğrudan bozulur. Bu atığın minimize edilmesi için atıktan adsorbent elde edebiliriz ve bu ekonomik olarak iyi bir çözümdür.

Bu çalışmanın amacı sulu çözeltilerden iyonik sıvıların uzaklaştırılması için kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesini incelemektir.

İyonik sıvılardan 1 heksil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat, 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür sulu çözeltilerinin kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbentler üzerine adsorpsiyonu zamanın, başlangıç konsantrasyonunun pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak çalışıldı. Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini anlamak için Langmuir ve

Freundlich izotermi kullanıldı ve her bir iyonik sıvı için bu izoterm sabitleri hesaplandı. Her bir çözünen madde için adsorpsiyon kinetiği incelendi. Sıcaklık ve pH etkileri incelendi ve her biri için  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S$  değerleri hesaplandı. Adsorpsiyon işlemi Lagergren eşitliğini takip etti.

Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbentlerin sulardan iyonik sıvıların uzaklaştırılması için etkin bir adsorbent olarak kullanılabileceğı potansiyeline sahip olduğı gösterildi.

Mart, 2015, 72 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** İyonik sıvılar, Kullanılmış ağartma toprağı, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon izotermi, Adsorpsiyon kinetiğı.

## **SUMMARY**

### **M.Sc.THESIS**

#### **ADSORPTION OF IONIC LIQUIDS BY THE ADSORBENTS PRODUCED FROM SPENT BLEACHING EARTH**

**Gülşah KOTİL**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Chemistry**

**Supervisor : Prof. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU**

An ionic liquid is a salt in the liquid state. There is a great interest in ionic liquids due to their some properties. They are stable, non-flameable and their solubility is very low. They are also good solvents. Ionic liquids have been used in different areas of chemical industry due to these properties. Ionic liquids in waters have been reported by many authors.

Spent bleaching earth is a solid waste from edible oil processing industry. It has two components: residual oil not removed filter pressing and montmrollonite clay. This material is disposed of directly to landfill option either dry or as a wet slurry. In order to minimise this waste, we can produce adsorbant from this waste and this can be a good solution from an environmental an economic standpoint .

The aim of this study is to investigate the adsorption capacity for the removal ionic liquids from aqueous solutions by the adsorbents produced from spent bleaching earth.

The adsorption of ionic liquids 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride , 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulphonate, 1-methyl-3-oktalimidazolium chloride, from aqueous solution onto the adsorbents produced from spent bleaching earth was studied as a function of time, initial concentration, pH and temperature. In order to understand the adsorption capacity of adsorbents the Langmuir and Freundlich isotherms were used and constants of these isotherms were calculated for each ionic liquids. Adsorption kinetics for each solute was

studied. Effect of temperature and pH was studied and values of  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  for each were calculated. Adsorption process for each solute followed the Lagergren equation.

It was shown that adsorbents produced from spent bleaching earth had the potential to be used as an effective adsorbent for the removal of ionic liquids from waters.

March, 2015, 72 pages

**Keywords:** Ionic liquids, Spent Bleaching Earth, Adsorption, Adsorption Isotherms, Adsorption Kinetics.

## 1.GİRİŞ

İyonik sıvılar organik katyon ve anorganik anyondan oluşan ve çevre şartlarında sıvı olan tuzlardır.(Ghasemian,Najafi, Rafati, Felegari,2010; Rogers,Seddon, 2003; Wasserscheid, Keim, 2000). İhmal edilebilir buhar basıncına sahip olmaları termal stabilitelerinin yüksek olması, yüksek elektrik iletkenlikleri, yüksek katalitik özellikte olması ve birçok organik ve inorganik maddeyi çözebilmeleri nedeniyle son yıllarda önemli ölçüde kullanılmaktadır. (Ghasemian, Najafi, Rafati, Felegari, 2000; Bates, Mayton, Ntai, Davis, 2002; Dzyuba, Bartsch, 2002; Tokuda, Hayamizu, Ishii, Susan, Watanabe 2005; Asadabadi, Saien, Khakizadeh, 2013; Ghatee, Zolghadr, 2008; Gardas, Coutinho, 2008; Jaitely, Karatas, Florence, 2008; Dong, Zheng, Yu, Inoue,2008). Bu kullanım alanlarının başında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, gaz sıvı absorpsiyonu, sıvı membran seperasyonu ve kimyasal sentez gelmektedir.(Asadabadi, Saien, Khakizadeh, 2013; Zhang, Wang, Hu, 2010; Zhang, Gao, Dong, Zheng, 2010). Sahip olduğu özellikler nedeniyle geleneksel olarak kullanılan organik solventlere son zamanlarda rakip olmuştur.(Choi, Won, Yun, 2012) özellikle Diels Alder ve Heck ve Friedel-Crafts reaksiyonlarında kullanılmaktadır.(Hallet, Welton, 2011; Marsh, Boxall, Litchenthaler, 2004; Welton, 2004; Earle, Seddon, 2000). İyonik likitlerkonvensiyonel organik solventlerle kıyaslanınca yeşil solventler olarak kabul edilmektedir.(Farooq, Reinert, Leveque, Papaiconomou, Irfan, Duclaux, 2012; Pham, Cho, Yun, 2010; Romero, Santos, Tojo, Rodriguez, Hazard, 2008; Matzke, Stolte, Arning, Uebers, Filser, 2009).Birçok alanda kullanılmalari ve sentezlerinden sonra iyonik likid içeren atıkların sulara geçmeden muamele edilmesi gerekmektedir. İyonik sıvıların atık sulardan uzaklaştırılmasında biyodegradasyon, kimyasal degradasyon ve adsorpsiyon gibi metotlar kullanılmaktadır. (Stolte, Abdulkarim, Arning, Blomeyer,-Nienstedt, Bottin-Weber, Matzke, Ranke, Jastorff, Thoming, 2008; Czerwicka, Stolte, Müller, Siedlecka, Golebiowski, Kumirska, Stepnowski, 2009; Pham, Cho, Yun, 2010; Matzke, Thiele, Müller, Filser, 2009; Beaulieu, Tank, Kopacz, 2008; Greenland, Quirk, Swineford, 1962; Gorman-Lewis, Fein, 2004; Palomar, Lemus, Gilarranz, Rodriguez, 2009; Anthony, Maginn, Brennecke, 2001).İyonik sıvıların adsorpsiyonu üzerine birçok

çalışma yapılmıştır ve bu çalışmalarda doğal aquatik sedimentler, montmorillonit bakteriler, mineral yüzeyler ve aktif karbon gibi yüzeyler kullanılmıştır. (Matzke, Thiele, Müller, Filser, 2009; Beaulieu, Tank, Kopacz, 2008; Greenland, Quirk, Swineford, 1962; Gorman-Lewis, Fein, 2004; Palomar, Lemus, Gilarranz, Rodriguz, 2009; Anthony, Maginn, Brennecke, 2001; Pham, Cho, Yun, 2010; Matzke, Stolte, Arning, Uebers, Filser, 2009; Stolte, Abdulkarim, Arning, Blomeyer-Nienstedt, Bottin-Weber, Matzke, Ranke, Jastorff, 2008; Czerwicka, Stolte, Müller, Siedlecka, Golebiowski, Kumirska, Stepnowski, 2009; Marsh, Rodriguez-Reinoso, 2006; Pollard, Fowler, Sollars, Perry, 1992).

İyonik sıvıların aktif karbonda adsorpsiyonu iyi sonuçlar vermesine rağmen pahalıdır ve daha ucuz adsorbentlerle çalışmak ekonomik olarak daha uygun olacaktır. Laboratuvarımızda uzun yıllardan beri kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbentlerle çeşitli kirliliklerin uzaklaştırılması çalışılmaktadır. Bu kirlilikler arasında pestisitler yüzey aktif maddeler, flor, piridin ve pikolinler bulunmaktadır.(Ref: Mahramanlioğlu, Onnar, 2013; Mahramanlioğlu, Özgen, Çınarlı, 2010; Mahramanlioğlu, Özgen, 2009; Mahramanlioğlu, 2008; Mahramanlioğlu, Güçlü, 2004; Mahramanlioğlu, Kızılcıklı, Biçer, 2003; Mahramanlioğlu, Kızılcıklı, Biçer, 2002 ).

Kullanılmış ağartma toprağı yenilebilir yağ sanayinin bir atığıdır. Genellikle yenilebilir yağ sanayinde kullanılan ağartma toprağı depolarda saklanmaktadır. Uzun zaman depolarda kalması yangın tehlikesine sebep olmaktadır aynı zamanda lüzumsuz yer kaplamakta ve maliyetleri artırmaktadır. Bu nedenle ekonomik ve çevre açısından en iyi çözüm kullanılmış ağartma toprağını uygun metotlarla modifiye edip adsorbent olarak kullanmaktır.

Bu çalışmanın amacı kullanılmış ağartma toprağını modifiye edip bir adsorbent elde etmek ve bu elde edilen adsorbentin iyonik sıvıların (1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butil-3-metil-imidazol metil sülfonat, 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür) sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasında kullanmak ve böylece adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini ölçmektir.

## **2.GENEL KISIMLAR**

### **2.1 ADSORPSİYON**

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişimine adsorpsiyon denir. Eğer yüzeyde konsantrasyon artışı varsa pozitif adsorpsiyon, azalış varsa negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış maddeye adsorplanmış madde, bu maddeyi yüzeyde tutan maddeye de adsorbent ya da adsorban denir.

Adsorpsiyon genellikle sınır yüzeyindeki tanecikler arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olması sonucudur. Adsorpsiyon ve absorpsiyon terimleri genel olarak karıştırılmaktadır. Absorpsiyonda absorplanan madde absorbanın içine difüze olur. Buna örnek olarak süngerin suyu emmesi. Adsorbent yüzeyi üniformluktan uzaklaştıkça adsorpsiyon prosesi daha kompleks olmaktadır. Adsorpsiyonda ise yüzeyde bir birikim olur.

#### **2.1.1 Adsorpsiyon Tipleri**

Adsorpsiyon klasik olarak fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda genellikle Van der Waals kuvvetleri etkindir. Seçimlilik azdır ve katılım bütün yüzeyini ilgilendirir. Adsorpsiyon ısısı düşüktür ve yaklaşık 10000 kal/mol kadardır. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Birden fazla molekül kalınlığında adsorplanmış tabaka olabilir.

Kimyasal adsorpsiyonda ise yüzeydeki tanecikler ile tutulan tanecikler arasında gerçek bir kimyasal reaksiyon olur. Bu tür adsorpsiyonda elektronlar ya paylaşılır ya da transfer edilir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi gerçek bir kimyasal reaksiyondaki gibi yüksektir. 20 ile 100 kkal/mol arasındadır. Adsorplanmış tabaka monomolekülerdir ve birçok durumda adsorbentin bütün yüzeyine değil aktif merkez denilen adsorbentin belirli yüzeyleri ile reaksiyon oluşur.

### 2.1.2 Adsorpsiyon İzotermi

Belirli bir sıcaklıkta adsorbe edilen maddenin konsantrasyonu ile birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösterirler. Literatürde en çok kullanılan iki izoterm vardır. Langmuir adsorpsiyon izotermi ve Freundlich izotermi. Ayrıca Giles izotermi adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında en çok kullanılan izotermdir.

#### 2.1.2.1 Giles Adsorpsiyon İzotermi

Giles ve diğerleri (1960), adsorpsiyon izotermelerini eğimleri ve eğilmelerine göre dört ana grupta sınıflandırılmıştır. S, L, H ve C izotermi. Bu izotermi aynı zamanda alt izotermine ayrılmıştır.

S izotermi önce konveks sonra konsantrasyon eksenine doğru konkav şeklini alır. ‘‘S’’ harfine benzer şekilde bükülme noktasına sahiptir. Bu tip izoterm, adsorbent ile adsorbat arasındaki denge farkı ile açıklanır. Pratikte S eğrisi aşağıdaki 3 şart gerçekleştiğinde görülür: 1) Çözünen madde monofonksiyoneldir. 2) Çözünen maddenin ortalama denilecek kadar bir moleküler çekimi vardır. 3) Solvent molekülleri ve diğer adsorbe edilmiş türlerle adsorpsiyon prosesinde kuvvetli bir rekabete girer. Bundan dolayı monohidrik fenoller polar madde üzerinde adsorplandığında genellikle S eğrisi verirler. Bu izoterm büyük adsorbe edilmiş moleküllerin asosiyel olmasının bir göstergesidir.

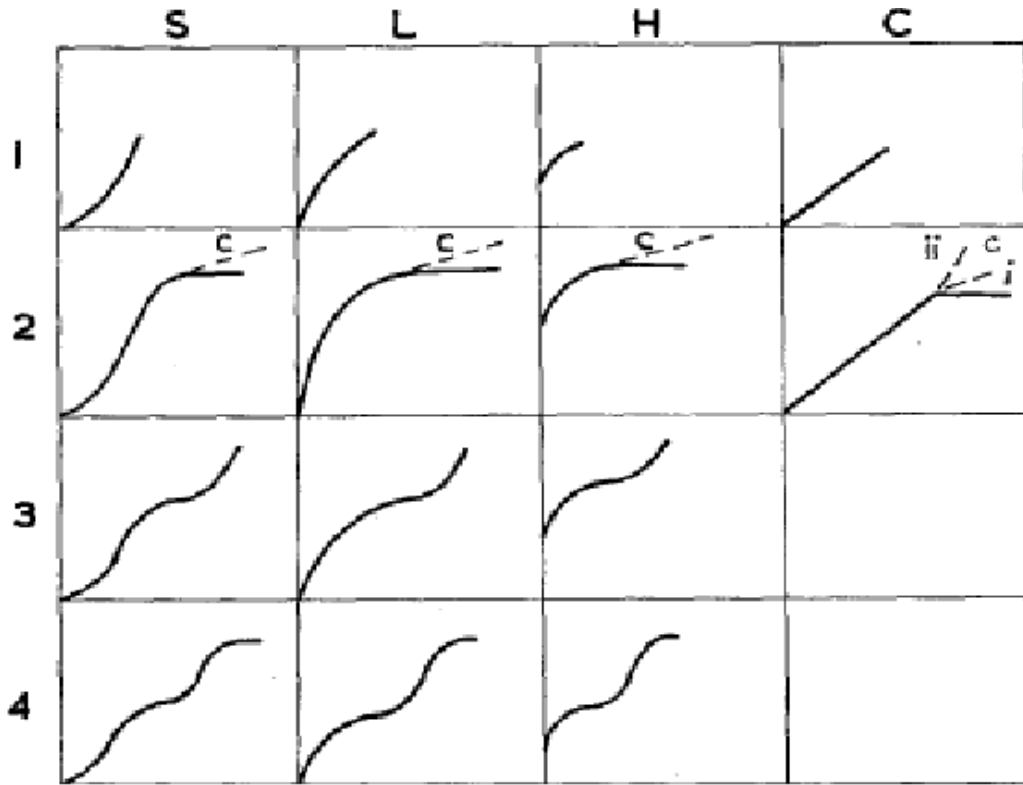
L izotermi, konsantrasyon eksenine doğru konkav şeklindedir. Eğride tek tabakalı adsorpsiyon için gözlemlenen düzlük bulunur. Bu adsorbentin maddeye karşı doymuş hale geldiğini gösterir. En çok bilinen izotermdir.

H izotermi, L izotermi'nin seyreltik çözeltide, adsorbatın adsorbente ilgisinin büyük olduğu ve tamamının adsorplandığı özel bir durumdur. Bu nedenle eğrinin başlangıç kısmı diktir. Eğri, düşey eksene yatay doğru şekilde uzanır. Bu izoterm tipinde, adsorplanan türler, iyonik miseller ve polimerik moleküller olabilir. Adsorbe olmuş türler genellikle büyüktür. Buna örnek olarak iyonik miselleri ve polimerik molekülleri verebiliriz. Fakat bazen yüzeye çok daha az affinitesi olan diğer maddelerle iyon değişimine giren basit iyonlar için de bu tip eğriler görülür. Örneğin alümina üzerine

klorür ile boya iyonları değişime girer. Gümüş halidler üzerine iyon-iyon çekimi ile siyaninli boyar madde katyonlarının adsorpsiyonu da bu duruma örnektir.

C izotermi, lineer ve orijinden geçen bir eğridir. Çözünmüş madde, katı içerisine kolayca nüfuz eder. Adsorbent sınırlı sayıda aktif bölge içeriyorsa eğride doygunluktan gelen bir düzlük görülmektedir. Bu tipte adsorbe olmuş moleküller düz olacak şekilde adsorbentin üzerinde yerleşmişlerdir. Ayrıca solvent ile hafif bir rekabet vardır. Bu sistemlere örnek olarak yüksek polarlığı olan çözücü madde ve substratlı sistemler olan fenol ve alüminayı ve polar olmayan solventli (benzen), çok kuvvetli moleküller arası çekimi olan çok fonksiyonlu iyonik maddelerin olduğu sistemleri verebiliriz. Bu durumlarda adsorbe olmuş iyonlar adsorpsiyon olmadan önce çok büyük olan kafes yapıları içinde asosiye olurlar.

Başlangıç eğimleri adsorbe edilmiş çözünmüş maddenin artışı ile adsorpsiyonun olduğu yerin değişim hızına bağlıdır. Eğer çok fazla madde sıvıda uzaklaştırılırsa adsorbent üzerinde adsorpsiyon için uygun bir yer bulmak zorlaşacaktır. Bu durum L eğrilerine H ve S eğrilerinin daha sonraki aşamalarına uyar. S eğrilerinin ise başlangıç kısımlarına uymaz. Bunun nedeni adsorbe edilmiş moleküllerin yan yana asosiye olmasıdır.



Şekil 2.1.2.1: Giles adsorpsiyon izotermi

### 2.1.2.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Bu izoterm belirli şartlarda geçerlidir. Bu şartlar şunlardır;

1. Adsorbent homojendir.
2. Hem çözünen hem çözücü eşit molar yüzey alana sahiptir. (Uygulamada buna çok dikkat edilmez.)
3. Hem yüzey hem bulk fazlar ideal davranış gösterir. (Örneğin çözünen-çözünen veya çözünen-solvent etkileşimi yoktur.)
4. Adsorpsiyon tabakası monomolekülerdir.
5. Yüzey enerjik olarak homojendir. Komşu adsorbe olmuş molekül veya atomlar arasında etkileşim yoktur.

Literatürde yukarıda varsayılan varsayımlar uygulanmasa da birçok adsorpsiyon sistemi Langmuir İzotermi ile yorumlanmış ve açıklanmıştır.

Langmuir eşitliği aşağıdaki adımlarla türetilebilir.

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_a C(1-\varphi) \quad (2.1)$$

Burada C, denge konsantrasyonu,  $\varphi$  de adsorbe edilmiş yüzeyin toplam yüzeye oranı,  $k_a$ , hız sabitini göstermektedir. Desorpsiyon hızı ise aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_d \varphi \quad (2.2)$$

$k_d$  = hız sabiti

Dengede adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızı birbirine eşittir.

$$k_a(C(1-\varphi)) = k_d \varphi \quad (2.3)$$

ve aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\varphi/(1-\varphi) = KC \quad (2.4)$$

Burada K denge sabitidir. ( $k_a/k_d$ ) denge sabiti, K yüzey fazı ve çözelti fazı arasındaki adsorbe olan maddelerin dağılımını göstermektedir. (partisyon)

Eğer Langmuir eşitliği düşük konsantrasyondaki limit durumlarına uygulanırsa

$$K = (\varphi/C)_{c \rightarrow 0} \quad (2.5)$$

Düşük K değerleri zayıf adsorpsiyon gösterirken büyük K değerleri maddenin büyük oranda adsorpsiyonunu gösterir. Adsorplanan serbest enerji  $\Delta G_{ads}$  K değeriyle ilişkilidir ve aşağıdaki eşitlik yazılır.

$$\Delta G_{ads} = 2RT \ln(K) \quad (2.6)$$

Kaplanmış yüzey fraksiyonu aşağıdaki gibi yazılır.

$$\varphi = \Gamma / \Gamma_{max} \quad (2.7)$$

Burada  $\Gamma$  edilmiş miktar,  $\Gamma_{\max}$  ; adsorbent tamamen kaplandığındaki adsorpsiyonu gösterir. Bu eşitlik ve 2.4 no 'lu eşitlik kullanılarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$1/\Gamma = 1/\Gamma_{\max} + (1/KT_{\max})1/C \quad (2.8)$$

Yukarıdaki eşitlik literatürde

$$C/Q = C/Q_0 + 1/Q_0b \quad (2.9)$$

ile ifade edilmektedir. Burada C, denge konsantrasyonunu, Q birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarını  $Q_0$  ve b Langmuir İzoterm katsayılarını göstermektedir.

Ayrırma faktörü olarak bilinen boyutsuz sabit  $R_L$  Webber Chakkravorti tarafından

$$R_L = 1/1 + K_L C_0 \quad (2.10)$$

Olarak ifade edilmiştir. Burada  $C_0$  başlangıç konsantrasyonunu,  $K_L$  Langmuir izoterm sabitini göstermektedir.  $R_L$  değeri küçükse adsorpsiyon o kadar verimli olmuştur.  $R_L$  değerinin 1 den büyük olması istenmeyen bir durumdur. Adsorpsiyonda istenen durum  $0 < R_L < 1$  durumudur.

### **2.1.2.3 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi**

Bu izoterm ideal olmayan ve reversibil adsorpsiyonlar için ileri sürülmüş tek tabaka oluşumu ile sınırlanmamış izoterm tipidir. Ampirik bir modeldir ve çok tabakalı adsorpsiyon için kullanışlıdır. Hayvandan elde edilen adsorbentler üzerine yapılan adsorpsiyonlar ile geliştirilmiştir ve daha sonraları organik bileşikler aktif karbon veya moleküler elekler üzerine adsorbe olan türler gibi heterojen sistemler için kullanılmıştır.

$$q = kC^n \quad (2.11)$$

ile gösterilir. Burada q , birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktar, k ve n Freundlich izoterm sabiti, C ise denge konsantrasyonudur.

Bu izoterm 1906 yılında Freundlich tarafından ileri sürülmüştür. Yukarıdaki eşitlik

$$\ln q = \ln k + n \ln C \quad (2.12)$$

şeklinde lineerleştirilir. Burada  $\ln q$  ile  $\ln C$  arasına çizilen grafiğin eğiminden  $n$  sabiti, kesim noktasından ise  $k$  sabiti hesaplanır. Eğer  $n=1$  ise fazlar arasındaki dağılım konsantrasyondan bağımsızdır.

Eğer  $n > 1$  ise normal bir adsorpsiyon vardır.  $n < 1$  ise kooperatif adsorpsiyon vardır. Gazlar için adsorpsiyonda yukarıdaki konsantrasyon terimleri yerine kısmi basınçlar yazılabilir. Böylece gaz fazındaki A maddesi için

$$q = k P_A^n \quad (2.13)$$

ve lineerleştirilmiş

$$\ln q = \ln k + n \ln P_A \text{ bulunmuştur.} \quad (2.14)$$

### 2.1.3 Adsorpsiyon Termodinamiği Van't Hoff Eşitliği

Van't Hoff eşitliği Van't Hoff tarafından ileri sürülmüştür ve kimyasal denge sabitinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2.15)$$

Bu eşitlik adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi çalışmalarında kullanılmaktadır. Belirli bir başlangıç konsantrasyonunda değişik sıcaklıklarda adsorpsiyon yapılmakta ve elde edilen  $K$  değerlerinin logaritması ile  $1/T$  arasında grafik çizilmekte ve elde edilen doğrunun kesiminden  $\Delta S^0$  değeri bulunmakta, eğiminden ise  $\Delta H^0$  değeri bulunmaktadır.  $\Delta G^0$  değeri ise

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.16)$$

Eşitliğinden hesaplanmaktadır.

### 2.1.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği kimyada kullandığımız reaksiyon kinetiği gibi ele alınabilir. Adsorpsiyon kinetiği adsorbat- adsorbent etkileşimine ve sistem şartlarına bağlıdır. Bir adsorpsiyon prosesinin incelenmesinde mekanizmayı ve adsorpsiyon hızını bilmek çok önemlidir. Çözünmüş maddenin uzaklaştırılma hızı bize adsorpsiyon prosesinin tamamlanması için gerekli olan alıkonma zamanını verir. Adsorpsiyon kinetiği üzerine bazı eşitlikler türetilmiştir. Bunlardan biri de Lagergren tarafından 1898 yılında ileri sürülen birinci derece hız eşitliğidir. Lagergren oksalik asit ve malonik asidin adsorpsiyon kinetiğini incelemiş ve ilk adsorpsiyon modeli olarak kabul edilen aşağıdaki modeli sunmuştur.

$$dq/ dk = k_a (q_e - q) \quad (2.17)$$

Burada  $q_e$  ve  $q$  denge ve herhangi bir  $t$  anındaki birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktar,  $k_a$  ise adsorpsiyon sabitidir. Yukarıdaki eşitlik  $t=0$  anında  $q=0$  ve  $t=t$  anında  $q=q$  olacak şekilde integre edilirse

$$\ln (q_e - q) = \ln q_e - k_a \cdot t \text{ eşitliği elde edilir.} \quad (2.18)$$

Diğer bir model de yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliğidir. Bu eşitlik aşağıdaki gibi elde edilir.

$$dq/dt = k_{a2} (q_e - q)^2 \quad (2.19)$$

bu eşitlik aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$dq/ (q_e - q)^2 = k_{a2} \cdot dt \quad (2.20)$$

yukarıdaki eşitlik  $t=0$   $q=0$  ve  $t=t$   $q=q$  şartlarında integre edilirse

$$1/ (q_e - q) = 1/ q_e + k_{a2} \cdot t \quad (2.21)$$

elde edilir.

Bu eşitlik metal iyonlarının boyaların, herbisitlerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda başarı ile kullanılmıştır. Bunun dışında aynı reaksiyon kinetiğinde kullandığımız gibi ikinci mertebeden hız eşitliği ile bazı adsorpsiyon proses kinetiği tanımlanmıştır.

İkinci mertebeden hız eşitliği

$$dc/dt = -k_2 \cdot C^2 \quad (2.22)$$

ile verilebilir.

Bu eşitlik  $t=0$  da  $C=C_0$  ve  $t=t$   $C=C$  olacak şekilde integre edilirse

$$1/C = k_2 t + 1/ C_0 \quad (2.38)$$

elde edilir.

Burada  $C_0$  ve  $C$  sırasıyla başlangıç ve herhangi bir  $t$  anındaki konsantrasyonlardır.  $k_2$  ise adsorpsiyon hız sabitidir.

### 2.1.5 Adsorpsiyon Difüzyon Modeli

Adsorpsiyonun üç basamakta gerçekleştiği kabul edilmektedir:

1) Adsorbatın, çözeltilerden adsorbant yüzeyine kütle transferi ya da film difüzyonu. Burada çözeltilerde çözülmüş tanecik kinetiği ile adsorbent yüzeyine gelir.

2) Çözülmüş tanecik adsorbent gözenekleri içinden geçer (Makro, mezo mikro gözenek). Tanecik içi difüzyon hızı adsorbent gözeneklerinin şekline ve büyüklüğüne bağlıdır ve hareketin yönü yine birinci kısımda olduğu gibi yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona doğrudur, daha sonra adsorbantın gözeneklerinde bulunan çözünen madde iç yüzeyde tutunur ama bu basamak çok hızlıdır. Hızı fazla etkilemez.

Tanecik içi difüzyon katsayısı:

$$q = k_{int} \cdot t^{0.5} \text{ ile verilmektedir.}$$

Burada  $q$  herhangi bir  $t$  zamanında birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktar,  $k_{int}$  difüzyon katsayısını,  $t$  de zamanı göstermektedir.  $q$  ile  $t^{0.5}$  arasında çizilen grafiğin eğiminden tanecik içi difüzyon katsayısı elde edilir.

## 2.2 İYONİK SIVILAR

Geniş anlamda iyonik sıvılar terimi 800<sup>0</sup>C den daha yüksek sıcaklıkta eriyen tuzları da içine alır. Günümüzde iyonik sıvılar terimi rölatif olarak daha düşük sıcaklıkta (100<sup>0</sup>C ‘nin altında ) eriyen tuzlar için kullanılmaktadır. Ayrıca oda sıcaklığında eriyen tuzlar için de oda sıcaklığı iyonik sıvıları terimi kullanılmaktadır.

İlk oda sıcaklığı iyonik sıvısı ( [EtNH<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>) ) 1914 senesinde keşfedilmiştir. Genel olarak iyonik sıvılar bir veya iki iyonunun büyük olduğu bir tuz ve katyondan oluşur. Bu faktörler tuz oluşturmak için tuzun kristalin formunun tabaka enerjisini azaltma eğilimini gösterir ve bu nedenle düşük erime noktasına sahiptir. (ref: Ionic Liquids-Green Solventsfort The Future, Martin Earle, Kenneth , Pure Applied Chem. Vol 72, No:7 PI, 2000 1391-1398).

İyonik sıvıların buhar basınçları yok denecek kadar azdır. Termal stabiliteleri vardır ve geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halde bulunurlar. Bu sıvıların aynı zamanda elektrik iletkenliği vardır. Bu özellikleri nedeniyle yeşil kimya uygulayıcıları tarafından tavsiye edilen maddelerin başında gelmektedir.

İyonik sıvılar sentez ve kataliz proseslerinde, ayırma işlerinde, elektrokimyasal proseslerde ve biyoteknolojide başarı ile kullanılmaktadır. Bu maddeler pillerde, boyalara duyarlı güneş hücrelerinde, çift tabaka kapasitörlerinde, yakıt hücrelerinde, ısı hücrelerinde, ısı enerji depolamada da kullanılmaktadır. Klasik solventlerden daha vizkozdur. İyonlarını değiştirerek su ile karışma özelliğini değiştirebiliriz.

Katyonun aynı zamanda kararlılık üzerinde de etkisi vardır. Diğer taraftan iyonik sıvının kimyası ve fonksiyonelliği genellikle seçilen anyon tarafından kontrol edilir. Katyonların ve anyonların kombinasyonu ile teorik olarak 10<sup>18</sup> tane iyonik likit elde edilir. Ama gerçek sayı bunun altındadır. Günümüzde literatürde 1000 tane iyonik likit tanımlanmıştır ve bunların yaklaşık 300 tanesi ticari olarak bulunmaktadır.

İyonik likitlerle ilgili akademi ve endüstride gittikçe artan miktarda çalışmalar yapılmaktadır. 1990 yılında 100 ‘den az yayın yapılmışken 2004 yılında 1500 civarında yapılmıştır.

### 3.MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER VE CİHAZLAR

Çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler ve cihazlar aşağıdaki gibidir.

- 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür
- 1-bütil-3-metil-imidazolyum klorür
- 1-bütil-3- metil-imidazolyum metil sülfonat
- 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür
- Çalışmalarda kullanılan adsorbent kullanılmış ağartma toprağından laboratuvarında elde edilmiştir.
- NaOH, Fluka firmasının 71692 katalog numaralı ürünüdür.
- HCl, Merck firmasının 1.00319.2500 katalog numaralı ürünüdür.
- Çalışmalarda tartımları almak için Radwag was 220/X model hassas terazi kullanılmıştır.
- pH ölçümleri Thermo Orion 720A+pH cihazı ile yapılmıştır.
- UV-görünür bölge spektroskopisi ölçümleri, Thermo Electron Corporation Helios Y cihazı ile yapılmıştır.
- Çalışmalarda kullanılan saf su Nüve NS 108 destilasyon cihazı ile elde edilmiştir.
- Santrifüj için, Elektro-Mag M 4848 model santrifüj cihazı kullanılmıştır.
- Chiltern HS31 model ve Thermal marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.
- Nüve ST 402 model termostatlı çalkalayıcı kullanılmıştır.
- Çalışmalarda Isalab marka cam malzeme kullanılmıştır.

### 3.2 KULLANILAN ADSORBENT

Adsorbent eldesi;

Sülfürik asit çözeltisi (16 ml su, 8 ml sülfürik asit) 25 g kullanılmış ağartma toprağı ile karıştırıldı 335 °C de 5 saat fırında ortam havasında tutuldu. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve fırından çıkarıldı. Çıkarılan numuneler safsızlıkların giderilmesi için 0,1 M HCl ile çalkalandı ve bundan sonra adsorbentler saf su ile birkaç defa yıkandı. Yıkamadan sonra numuneler 105°C de 16 saat kurutuldu. Daha sonra kullanılmak üzere kapalı kapta saklandı.

### 3.3. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

#### 3.3.1 Kesikli Çalışmalar

İyonik sıvı adsorpsiyonu için çeşitli konsantrasyonlardaki iyonik sıvı çözeltilerinden belirli hacimler alınarak her birine belirli miktarlarda adsorbent ilave edildi ve karışımlar dengeye ulaşınca kadar çalkalandı. Çalkalama sonrası karışımlardan numuneler alındı ve ikişer kez santrifuj edildi. Elde edilen berrak fazlardan bir miktar alınarak iyonik sıvıların konsantrasyonlarını belirlemek için UV-spektrofotometre cihazında absorbans değerleri ölçüldü. Her bir iyonik sıvı için konsantrasyonlar 211 nm de ölçülmüştür. Elde edilen denge değerleri adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesi ve adsorpsiyon izoterm sabitlerinin hesaplanması için kullanıldı.

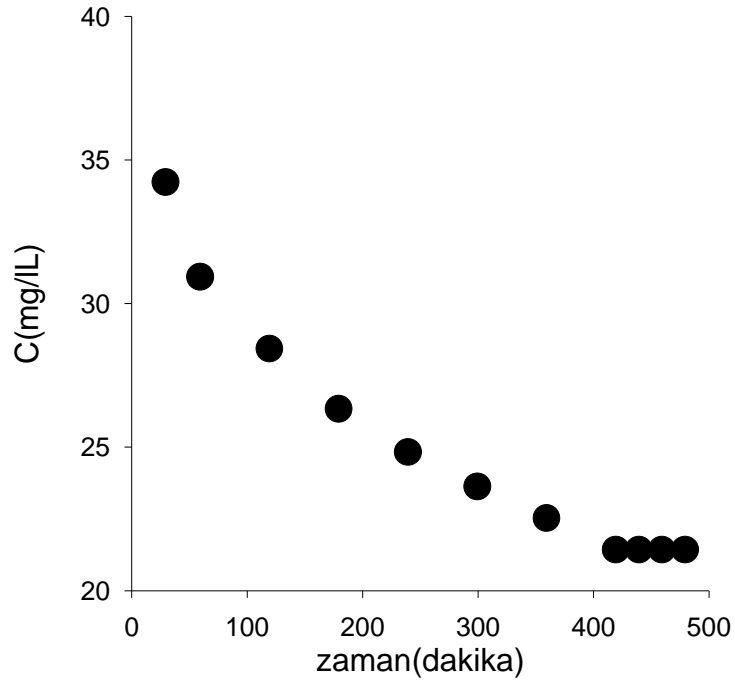
Adsorpsiyon kinetiğı verilerinin elde edilmesi için; 40 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında iyonik sıvı çözeltilerine ayrı ayrı 0.025 ile 0.1 g adsorbent ilave edildi ve karışımlar çalkalayıcıda çalkalandı. Belirli zaman aralıklarında (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 dakikalarda) karışımlardan numuneler alınıp ikişer kez santrifuj edildi. Elde edilen berrak fazdan bir miktar sıvı alınıp iyonik sıvıların konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla UV-spektrofotometre cihazında absorbans değerleri ölçüldü. Elde edilen değerlerle adsorpsiyon kinetiğı verileri elde edildi ve bazı kinetik denklemlerin sabitleri hesaplandı.

## 4.BULGULAR

### 4.1. İYONİK SIVI ÇÖZELTİLERİNİN ADSORPSİYONU İÇİN KONSANTRASYONUN ZAMANLA DEĞİŞİMİ

#### 4.1.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür İçin Konsantrasyonun Zamanla Değişimi

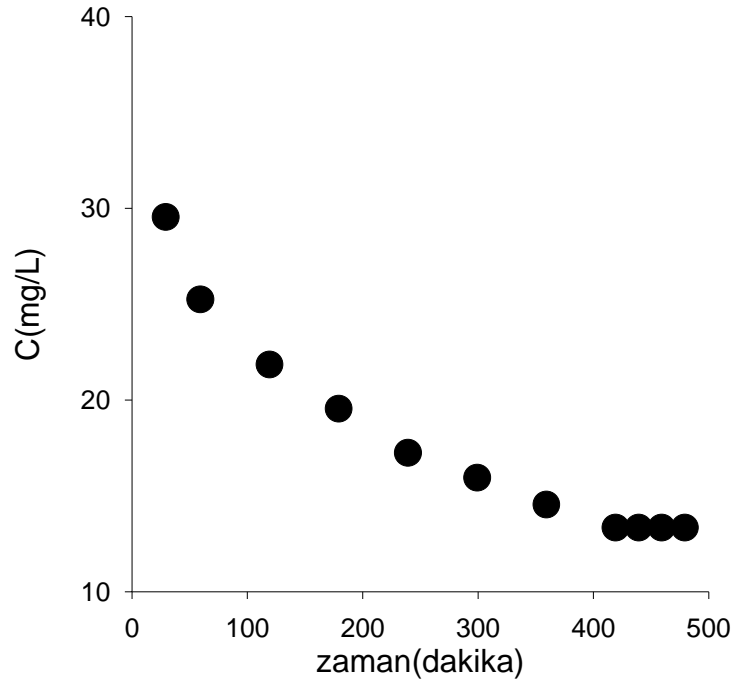
Çalışmada her madde ve çalışılan her konsantrasyon için konsantrasyonun zaman ile değişimi incelenmiştir. Her madde için dengeye gelme süresinin konsantrasyona bağlı olmadığı görülmüştür. Bu nedenle grafiklerde sadece bir başlangıç konsantrasyonu için değerler verilmiştir. 40 mg/L başlangıç konsantrasyonunda kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için dengeye gelme süresine ait zaman konsantrasyon verilerinden elde edilen grafik Şekil 4.1.1 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.1.1: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent için 1- hekzil-3-metil-imidazolyum klorürün konsantrasyonunun zamanla değişimi.

#### 4.1.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür İçin Konsantrasyonun Zamanla Değişimi

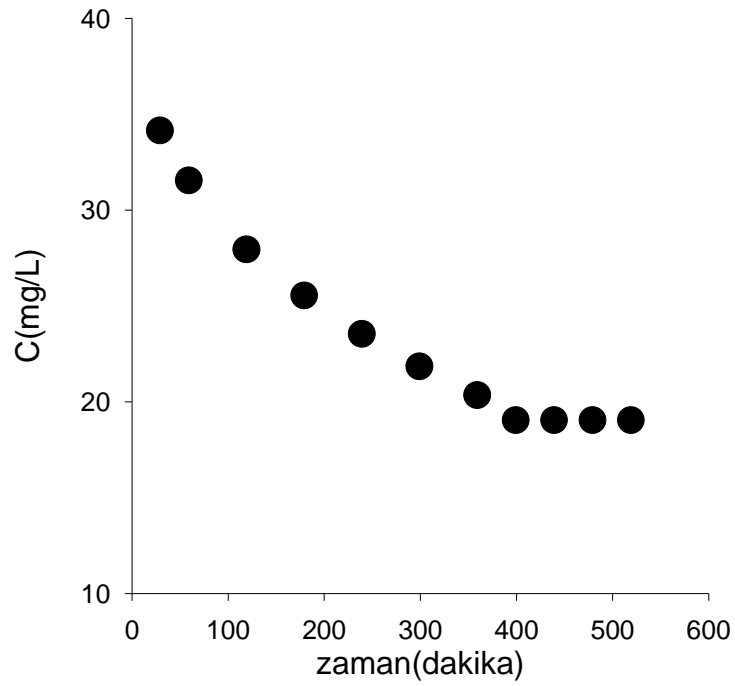
40 mg/L başlangıç konsantrasyonunda kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için dengeye gelme süresine ait zaman konsantrasyon verilerinden elde edilen grafik Şekil 4.1.2 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.1.2:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent için 1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür ün konsantrasyonunun zamanla değişimi.

#### 4.1.3 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat İçin Konsantrasyonun Zamanla Değişimi

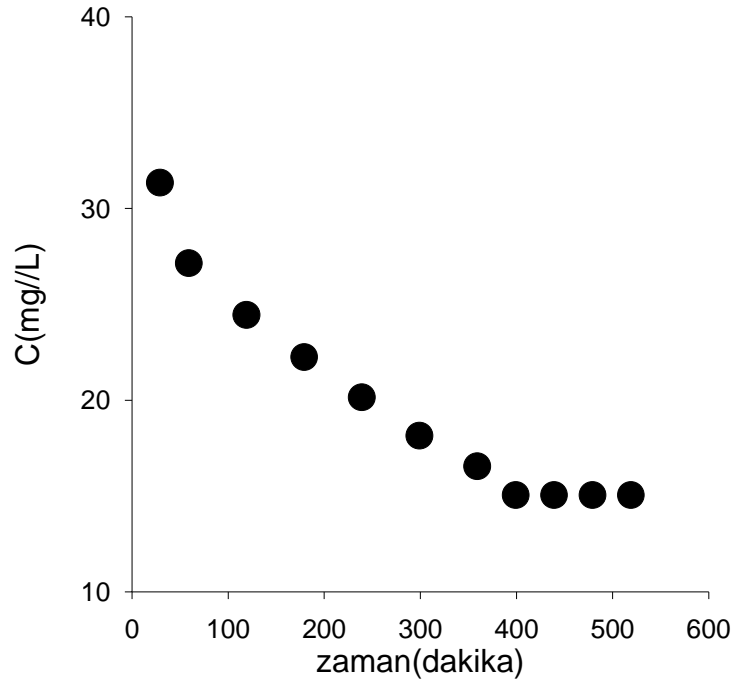
40 mg/L başlangıç konsantrasyonunda kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonu için dengeye gelme süresine ait zaman konsantrasyon verilerinden elde edilen grafik Şekil 4.1.3 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.1.3: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent için 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonatın konsantrasyonunun zamanla değişimi.

#### 4.1.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür İçin Konsantrasyonun Zamanla Değişimi

40 mg/L başlangıç konsantrasyonunda kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonu için dengeye gelme süresine ait zaman konsantrasyon verilerinden elde edilen grafik Şekil 4.1.4 ile gösterilmiştir.

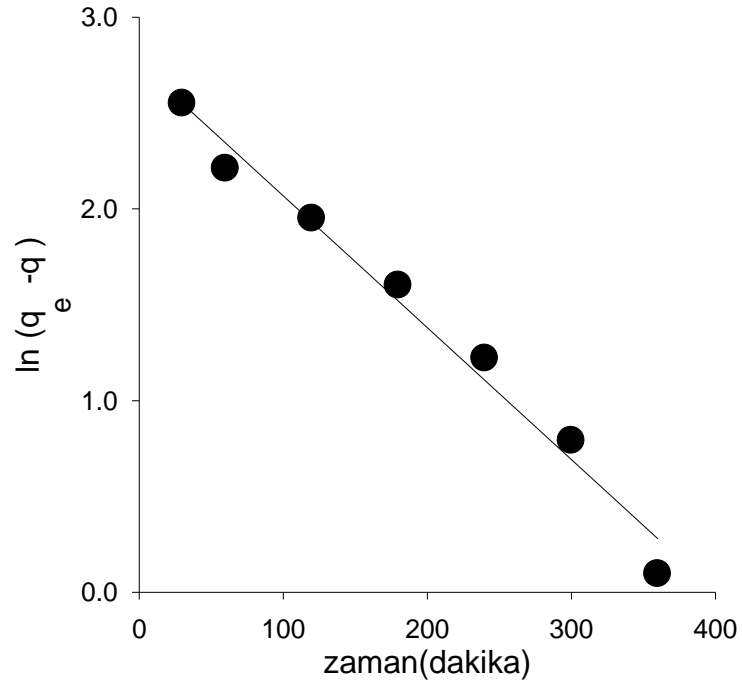


Şekil 4.1.4:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent için 1-metil-3-oktaimidazolyum klorürün konsantrasyonunun zamanla değişimi.

## 4.2 ADSORPSİYON KİNETİĞİ

### 4.2.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür İçin Lagergren Birinci Mertebe Hız Grafiği

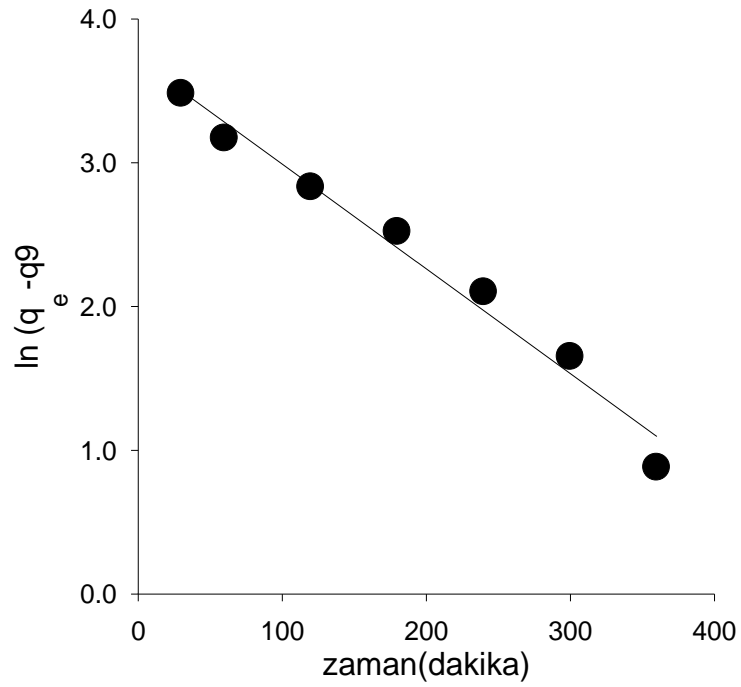
Şekil 4.2.1 de görülen grafiğin eğiminden kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Lagergren adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ad}$ ), 40 mg/Lbaşlangıç konsantrasyonu için  $0.00687 \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2.1: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için Lagergren grafiği.

#### 4.2.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür İçin Lagergren Birinci Mertebe Hız Grafiği

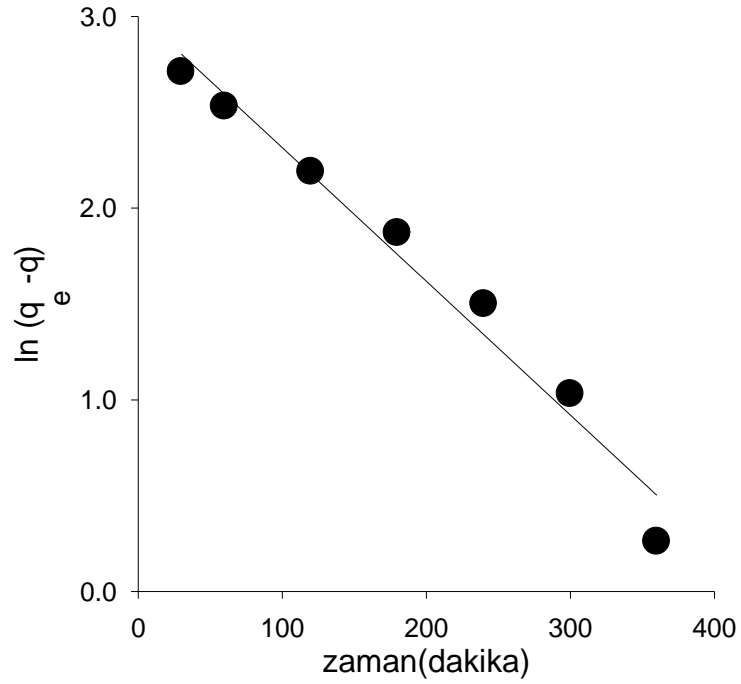
Şekil 4.2.2 de görülen grafiğin eğiminden kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Lagergren adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ad}$ ), 40 mg/L başlangıç konsantrasyonu için  $0.0073 \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2.2: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için Lagergren grafiği.

### 4.2.3 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat İçin Lagergren Birinci Mertebe Hız Grafiği

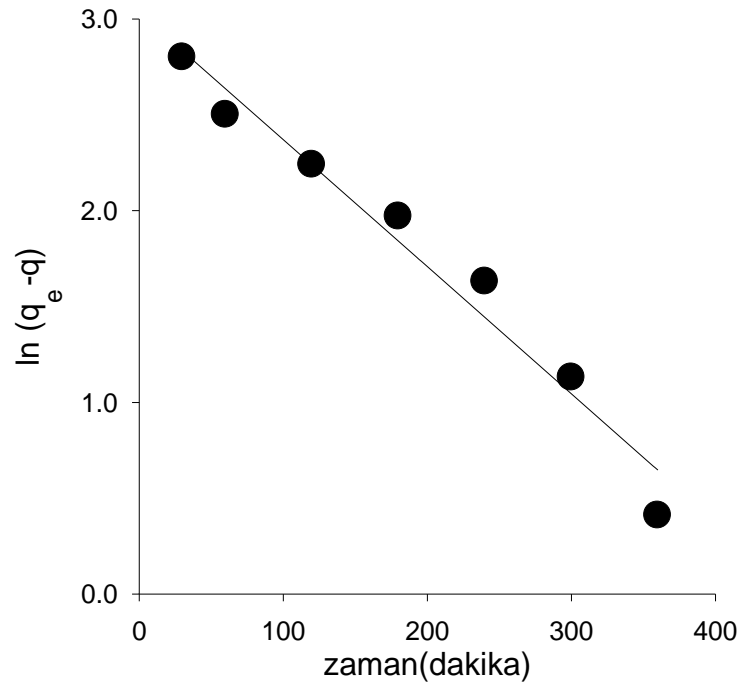
Şekil 4.2.3 de 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonu için elde edilen zamana karşı konsantrasyon değerlerinin Lagergren denklemiyle değerlendirilmesi sonucu çizilen grafik görülmektedir. Şekil 4.2.3 de görülen grafiğin eğiminden kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonuna ait Lagergren adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ad}$ ), 40 mg/L başlangıç konsantrasyonu için  $0.0069 \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2.3: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonu için Lagergren grafiğı.

#### 4.2.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür İçin Lagergren Birinci Mertebe Hız Grafiği

Şekil 4.2.4 de görülen grafiğin eğiminden kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Lagergren adsorpsiyon hız sabiti ( $k_{ad}$ ), 40 mg/L başlangıç konsantrasyonu için  $0.0066 \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2.4: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonu için Lagergren grafiği.

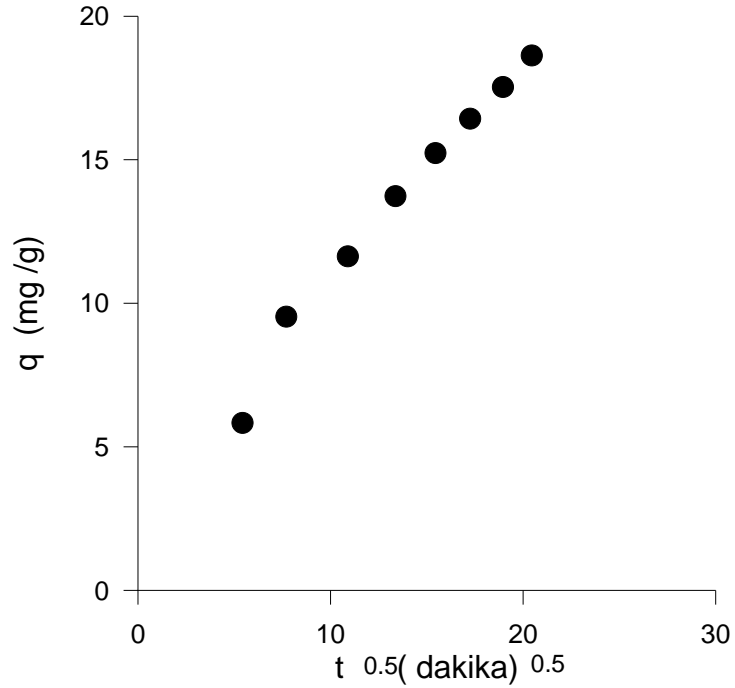
Tablo 4.1: Lagergren hız denklemleri için adsorpsiyon hız sabitleri.

	1-Hekzil-3-metil-imidazolyum klorür	1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür	1-Butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat	1-Metil-3-oktaimidazolyum klorür
$k_a(\text{dk}^{-1})$	0.00687	0,0073	0,0069	0,0066

### 4.3. TANECİK İÇİ DİFÜZYON

#### 4.3.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür İçin Tanecik İçi Difüzyon Grafiği

Şekil 4.3.1 de tanecik içi adsorpsiyonunun herhangi bir t anında birim miktar adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarıyla zamanın kökü arasındaki grafik çizilmiştir ve buradan tanecik içi difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

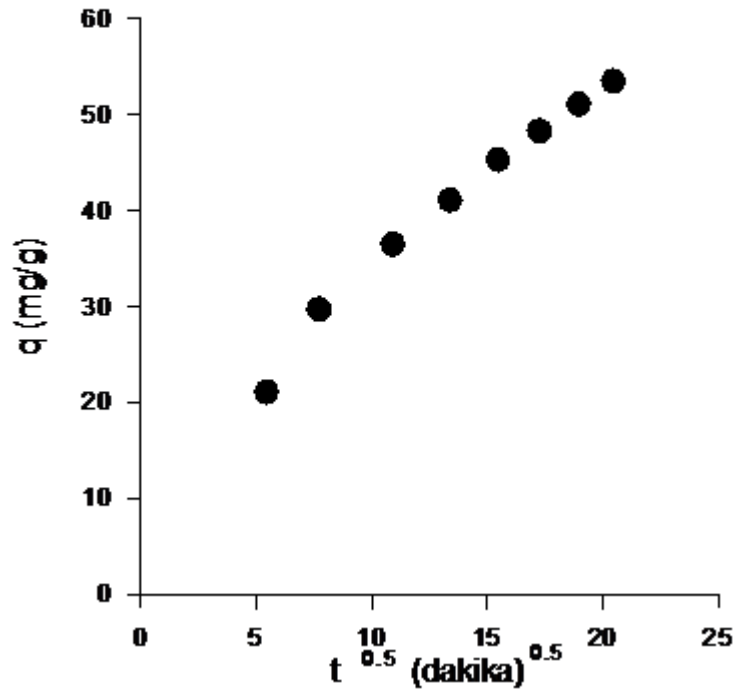


**Şekil 4.3.1:** Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiğı.

Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon hız sabiti, 40 mg/L başlangıç konsantrasyonu için  $k_i$ , 0,70 mg/dk<sup>0.5</sup> olarak bulunmuştur.

### 4.3.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür İçin Tanecik İçi Difüzyon Grafiği

Şekil 4.3.2’de tanecik içi adsorpsiyonunun herhangi bir t anında birim miktar adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarıyla zamanın kökü arasındaki grafik çizilmiştir ve buradan tanecik içi difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

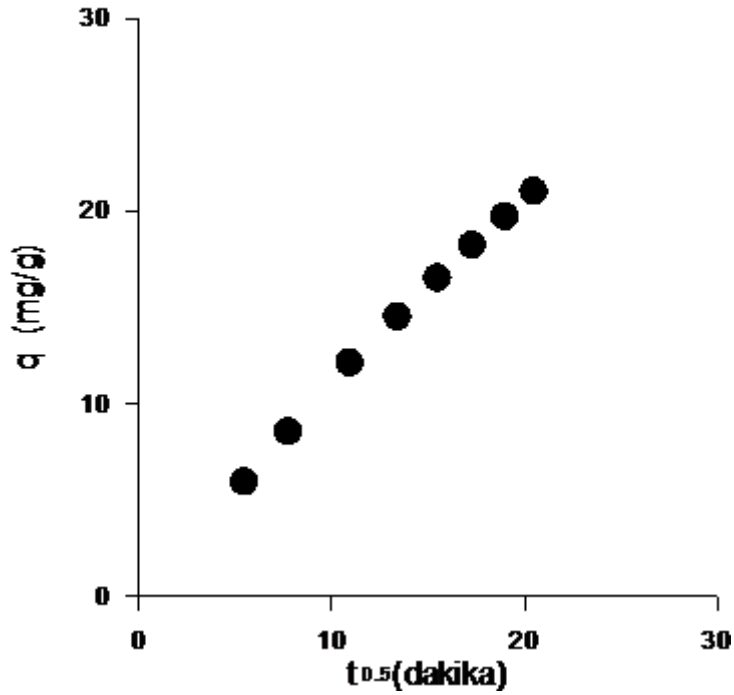


Şekil 4.3.2:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiğı.

Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon hız sabiti, 40 mg/L başlangıç konsantrasyonu için  $k_i$ , 1.87 mg/dk<sup>0.5</sup> olarak bulunmuştur.

### 4.3.3 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat İçin Tanecik İçi Difüzyon Grafiği

Şekil 4.3.3 de tanecik içi adsorpsiyonunun herhangi bir t anında birim miktar adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarıyla zamanın kökü arasındaki grafik çizilmiştir ve buradan tanecik içi difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

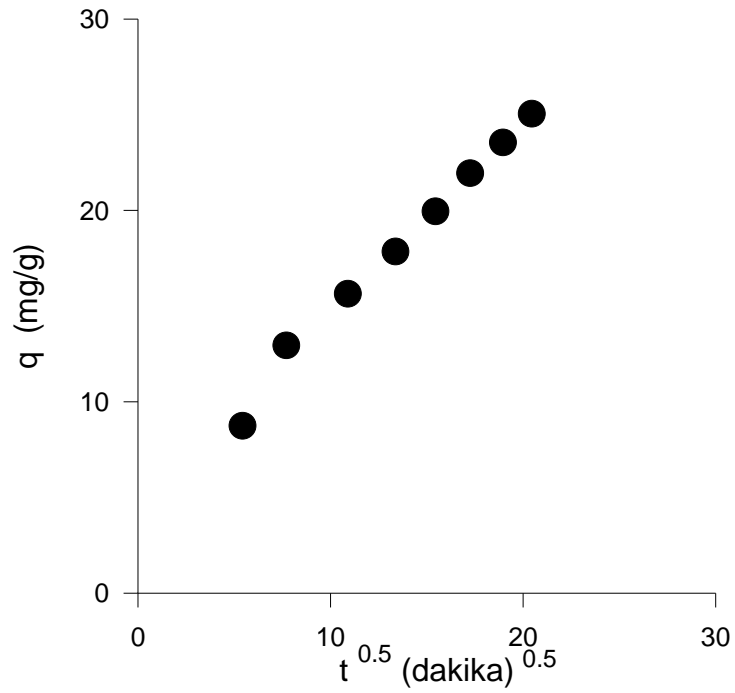


Şekil 4.3.3: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiğı.

Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon hız sabiti, 40 mg/L başlangıç konsantrasyonu için  $k_i$ ,  $0,98 \text{ mg/dk}^{0.5}$  olarak bulunmuştur.

#### 4.3.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür İçin Tanecik İçi Difüzyon Grafiği

Şekil 4.3.4 de tanecik içi adsorpsiyonun herhangi bir t anında birim miktar adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarıyla zamanın kökü arasındaki grafik çizilmiştir ve buradan tanecik içi difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.



**Şekil 4.3.4:** Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiğı.

Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait tanecik içi difüzyon hız sabiti, 40 mg/L başlangıç konsantrasyonu için  $k_i$ , 0,89 mg/dk<sup>0.5</sup> olarak bulunmuştur.

**Tablo 4.2:** Tanecik içi difüzyon sabitleri.

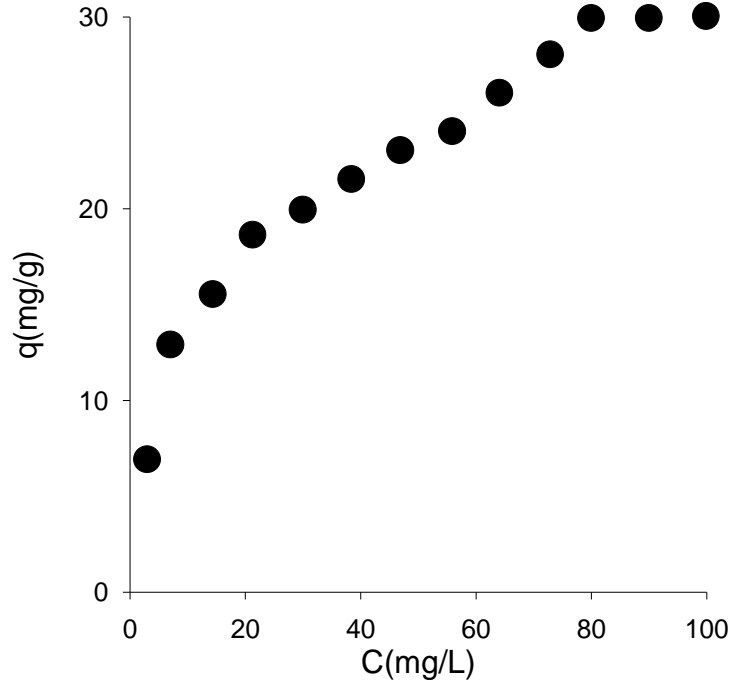
Madde	$k_{int}(mg/g.dk^{0,5})$
1-Hekzil-3-metil- imidazolyum klorür	0,70
1-Butil-3-metil- imidazolyum klorür	1,87
1-Butil-3-metil- imidazolyum metil sülfonat	0,98
1-Metil-3- oktalimidazolyum klorür	0,89

#### 4.4 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

##### 4.4.1 Giles Adsorpsiyon İzotermi

###### 4.4.1.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Giles İzotermi Grafiği

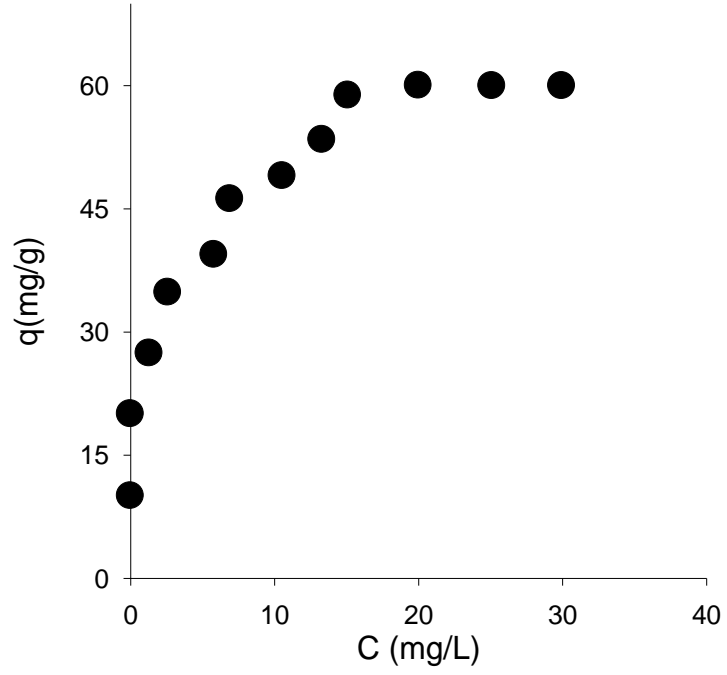
Şekil 4.4.1.1 de kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Giles izoterm tipini belirlemek için denge değeri C ile birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktar q arasında grafik çizilmiştir.



Şekil 4.4.1.1:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için Giles izoterm grafiği.

#### 4.4.1.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Giles İzotermi Grafiği

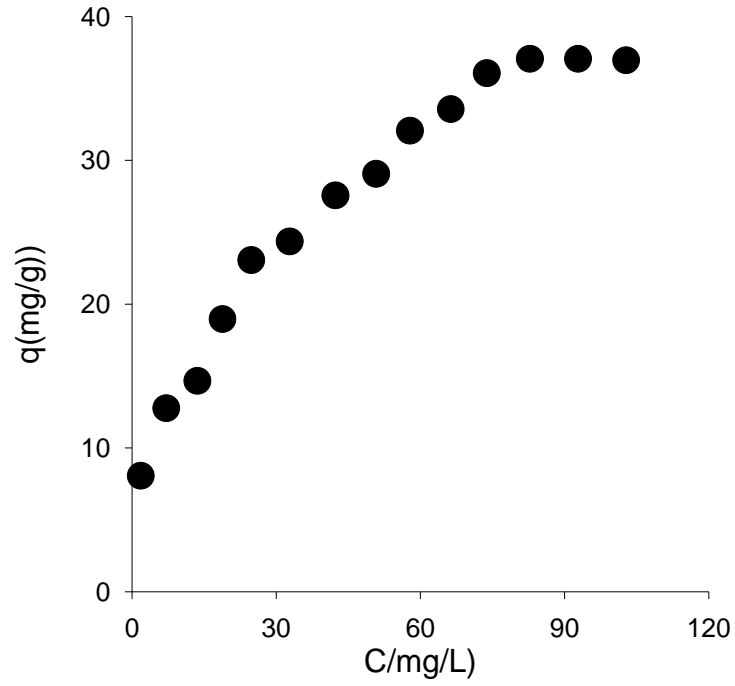
Şekil 4.4.1.2’de kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Giles izoterm tipini belirlemek için denge değeri C ile birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktar q arasında grafik çizilmiştir.



Şekil 4.4.1.2: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için Giles izoterm grafiği.

#### 4.4.1.3 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat Adsorpsiyonu İçin Giles İzotermi Grafiği

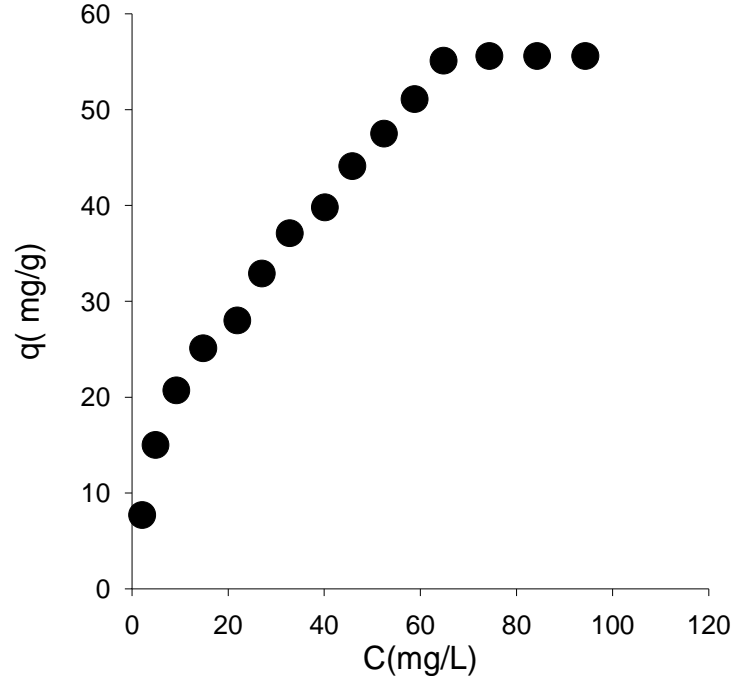
Şekil 4.4.1.3 'de kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonuna ait Giles izoterm tipini belirlemek için denge değeri C ile birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktar q arasında grafik çizilmiştir.



Şekil 4.4.1.3:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonu için Giles izoterm grafiği.

#### 4.4.1.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Giles İzotermi Grafiği

Şekil 4.4.1.4 de kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Giles izoterm tipini belirlemek için denge değeri C ile birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktar q arasında grafik çizilmiştir.

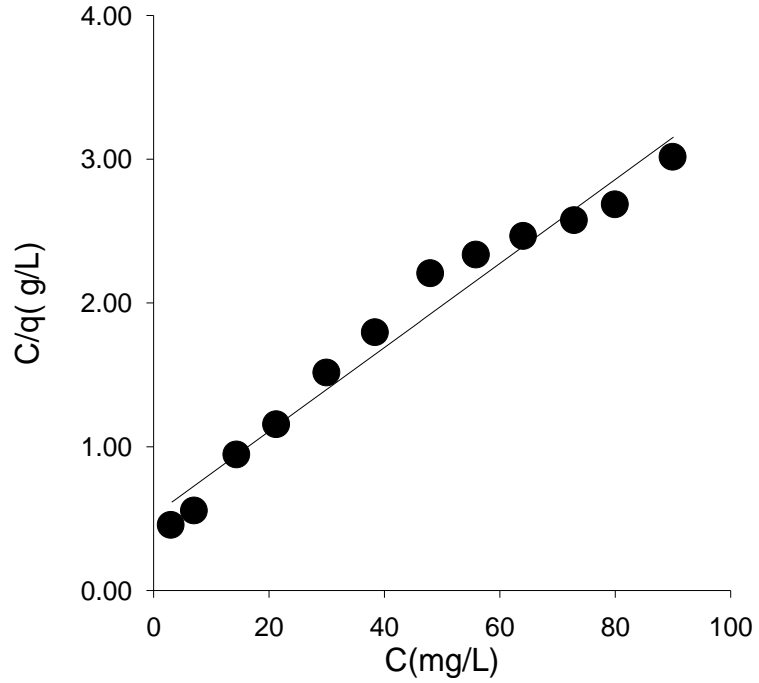


Şekil 4.4.1.4:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonu için Giles izoterm grafiği.

#### 4.4.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

##### 4.4.2.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi Grafiği

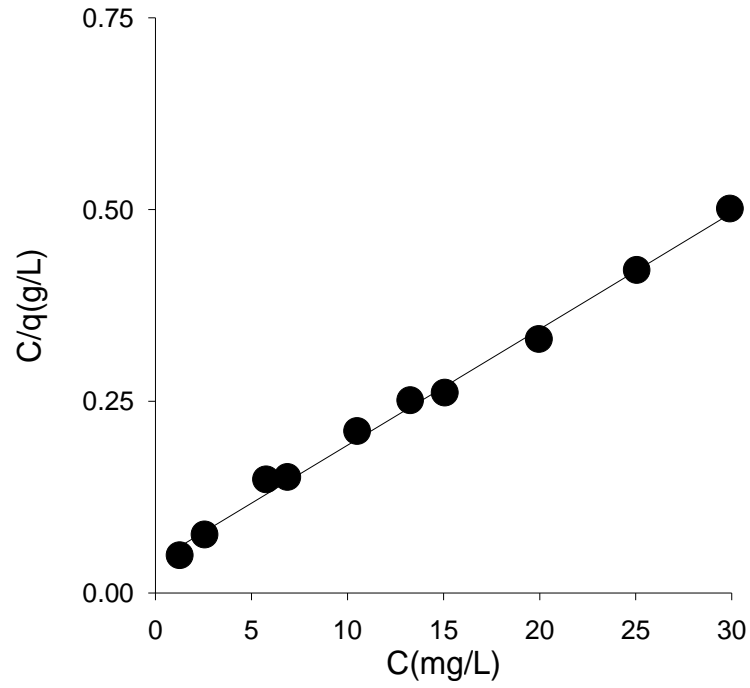
Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitlerini belirlemek için Şekil 4.4.2.1 de  $C/q$  ile  $C$  arasında çizilen grafik görülmektedir. Langmuir izoterm sabitleri olan  $Q_0$  ve  $b$  değerleri grafiğın eğimi ve kesiminden hesaplanmış tablo 4.3' de verilmiştir.



Şekil 4.4.2.1:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen asorbent üzerinde 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği.

#### 4.4.2.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi Grafiği

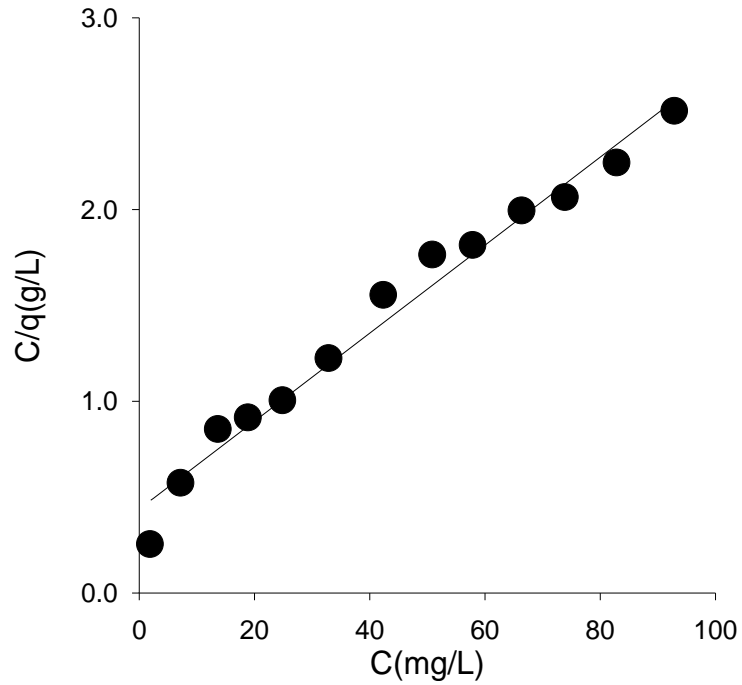
Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitlerini belirlemek için Şekil 4.4.2.2 de  $C/q$  ile  $C$  arasında çizilen grafik görülmektedir. Langmuir izoterm sabitleri olan  $Q_0$  ve  $b$  değerleri grafiğın eğimi ve kesiminden hesaplanmış tablo 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.4.2.2:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen asorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği.

#### 4.4.2.3 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi Grafiği

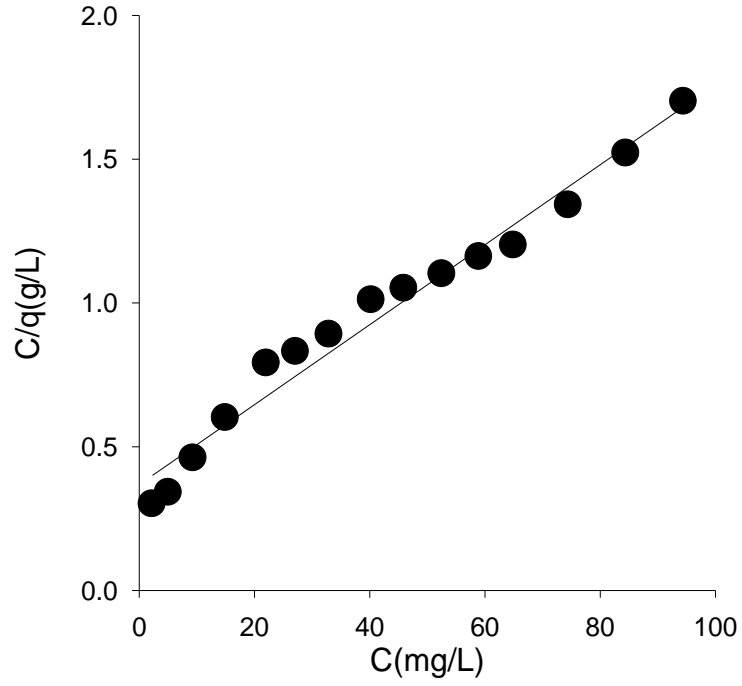
Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitlerini belirlemek için Şekil 4.4.2.3 de  $C/q$  ile  $C$  arasında çizilen grafik görülmektedir. Langmuir izoterm sabitleri olan  $Q_0$  ve  $b$  değerleri grafiğın eğimi ve kesiminden hesaplanmış tablo 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.4.2.3: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen asorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiğı.

#### 4.4.2.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi Grafiği

Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitlerini belirlemek için Şekil 4.4.2.4 de  $C/q$  ile  $C$  arasında çizilen grafik görülmektedir. Langmuir izoterm sabitleri olan  $Q_0$  ve  $b$  değerleri grafiğın eğimi ve kesiminden hesaplanmış tablo 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.4.2.4: Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen asorbent üzerinde 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği.

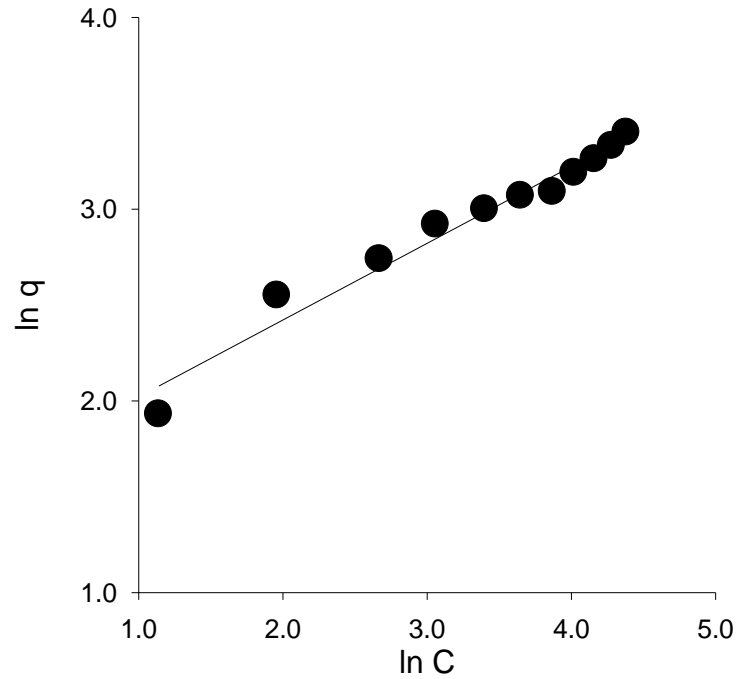
**Tablo 4.3:** Langmuir izoterm sabitleri.

Madde	Q <sub>0</sub> (mg/g)	b (g/L)
1-Hekzil-3-metil- imidazolyum klorür	34,48	0,055
1-Butil-3-metil- imidazolyum klorür	66,66	0,37
1-Butil-3-metil- imidazolyum metil sülfonat	43,70	0,054
1-metil-3- oktaimidazolyum klorür	71,94	0,038

### 4.4.3 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

#### 4.4.3.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi Grafiği

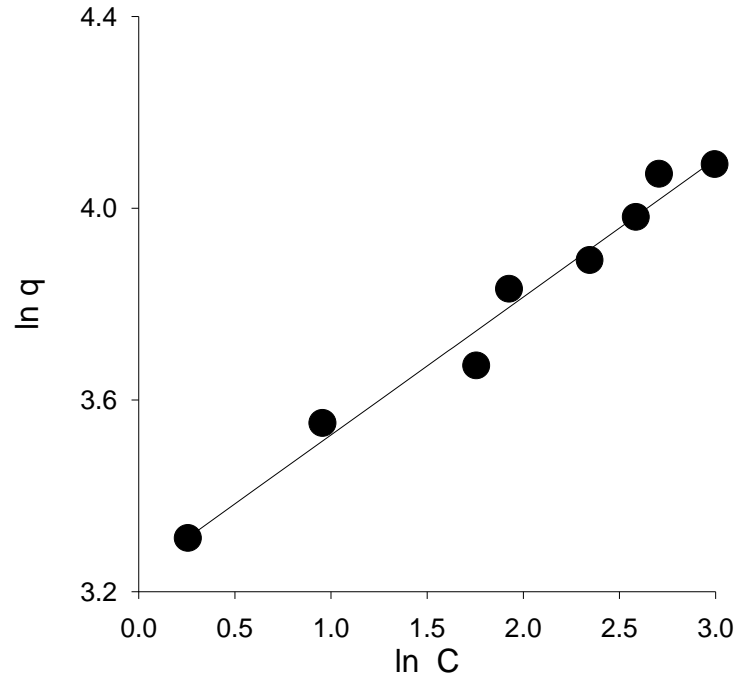
Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbentın 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür karışımındaki adsorpsiyon kapasitesini anlamak için Freundlich izotermi kullanılmıştır. Şekil 4.4.3.1 de kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sabitlerini bulmak için  $\ln q$  ile  $\ln C$  arasında çizilen grafik görölmektedir. Grafiğın eğimi ve kesiminden Freundlich izoterm sabitleri olan  $n$  ve  $k$  değeri bulunmuş ve tablo 4.4 de verilmiştir.



Şekil 1.4.3.1:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.

#### 4.4.3.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi Grafiği

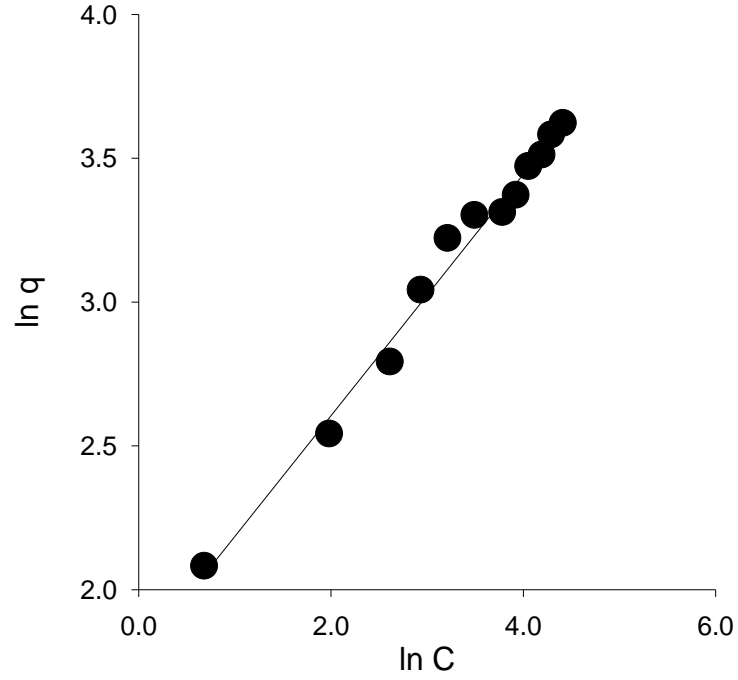
Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbentin 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür karışımındaki adsorpsiyon kapasitesini anlamak için Freundlich izotermi kullanılmıştır. Şekil 4.4.3.2 de kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sabitlerini bulmak için  $\ln q$  ile  $\ln C$  arasında çizilen grafik görülmektedir. Grafiğin eğimi ve kesiminden Freundlich izoterm sabitleri olan  $n$  ve  $k$  değerleri bulunmuş ve tablo 4.4 de verilmiştir.



Şekil 4.4.3.2:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.

#### 4.4.3.3 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi Grafiği

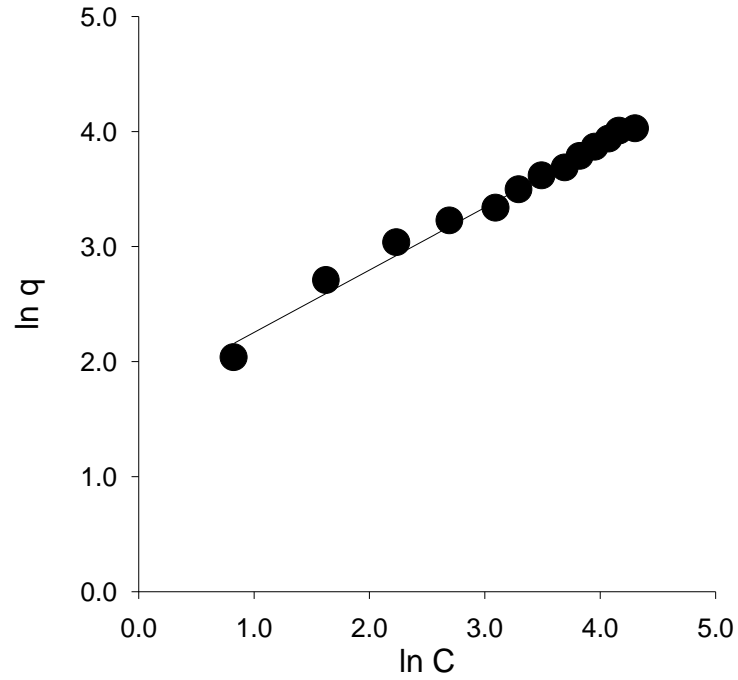
Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbentin 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat karışımındaki adsorpsiyon kapasitesini anlamak için Freundlich izotermi kullanılmıştır. Şekil 4.4.3.3 de kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sabitlerini bulmak için  $\ln q$  ile  $\ln C$  arasında çizilen grafik görülmektedir. Grafiğin eğimi ve kesiminden Freundlich izoterm sabitleri olan  $n$  ve  $k$  değerleri bulunmuş ve tablo 4.4 de verilmiştir.



Şekil 4.4.3.3:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.

#### 4.4.3.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum klorür Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi Grafiği

Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbentin 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür karışımındaki adsorpsiyon kapasitesini anlamak için Freundlich izotermi kullanılmıştır. Şekil 4.4.3.4 de kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-metil-3-oktaimidazolyum lorür adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sabitlerini bulmak için  $\ln q$  ile  $\ln C$  arasında arasında çizilen grafik görölmektedir. Grafiğın eğimi ve kesiminden Freundlich izoterm sabitleri olan  $n$  ve  $k$  değeri bulunmuş ve tablo 4.4 de verilmiştir.



Şekil 4.4.3.4:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerinde 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.

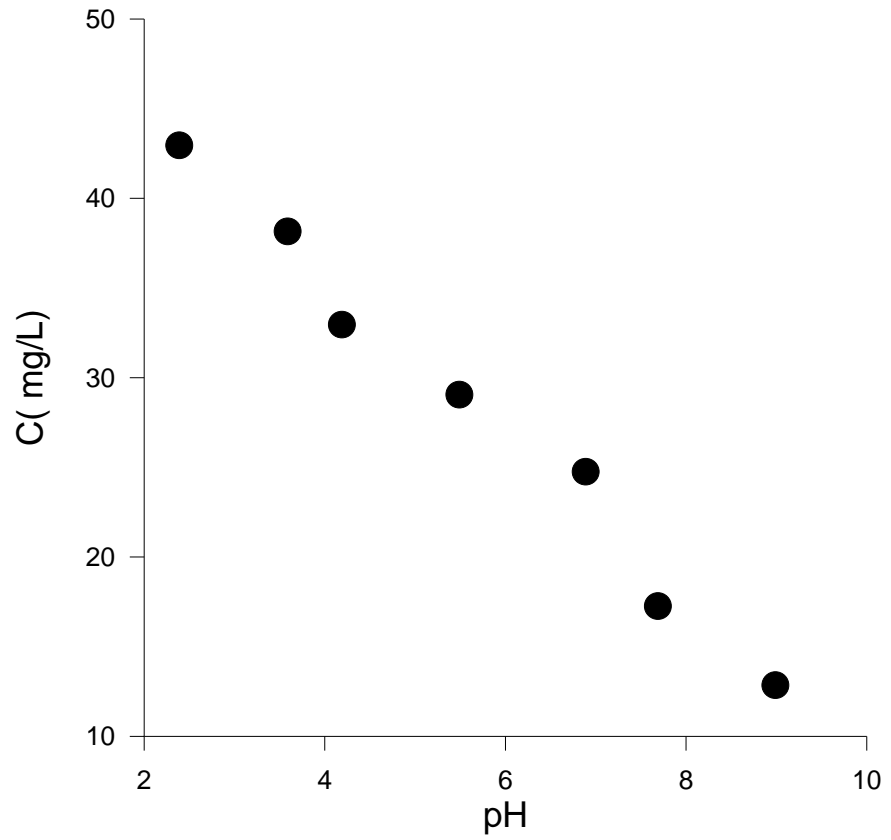
**Tablo 4.4:** Freundlich izoterm sabitleri.

Madde	k	n
1-Hekzil-3-metil-imidazolyum klorür	5,05	0,40
1-Bütül-3-metil-imidazolyum klorür	25,5	0,28
1-Bütül-3-metil-imidazolyum metil sülfonat	5,87	0,42
1-Metil-3-oktaimidazolyum klorür	5,52	0,54

## 4.5 pH ÇALIŞMALARI

### 4.5.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonuna pH Etkisi

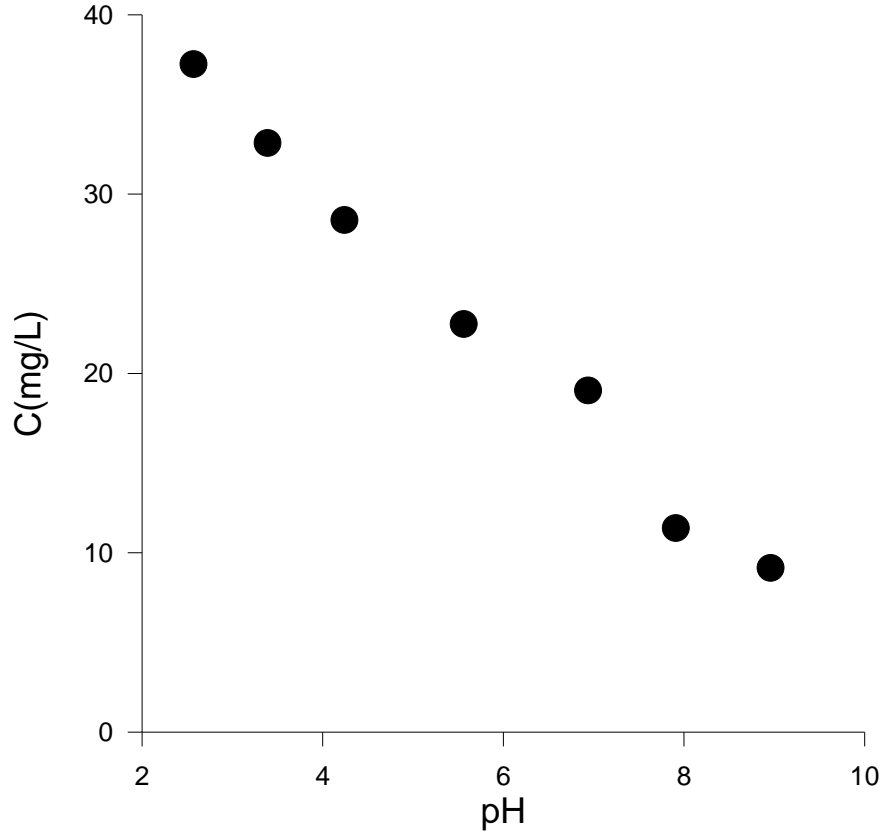
1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorürün adsorpsiyonunda ortam pH'sı adsorpsiyon kapasitesini büyük miktarda etkilemektedir. Şekil 4.5.1 de değişik pH larda 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür için 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda denge konsantrasyonunun pH ile değişimi görülmektedir.



Şekil 4.5.1: 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür Adsorpsiyonuna pH Etkisi.

#### 4.5.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonuna pH Etkisi

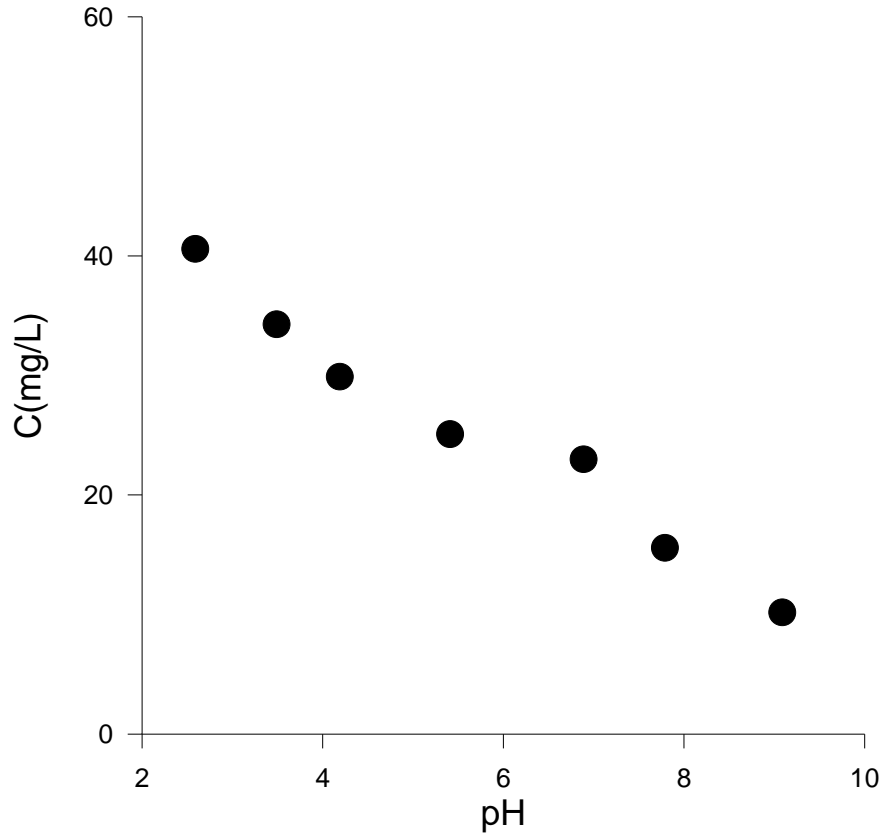
1-butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonunda ortam pH'sı adsorpsiyon kapasitesini büyük miktarda etkilemektedir. Şekil 4.5.2 de değişik pH larda 1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür için 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda denge konsantrasyonunun pH ile değişimi görülmektedir.



Şekil 4.5.2: 1-Butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonuna pH etkisi.

#### 4.5.3. 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat Adsorpsiyonuna pH Etkisi

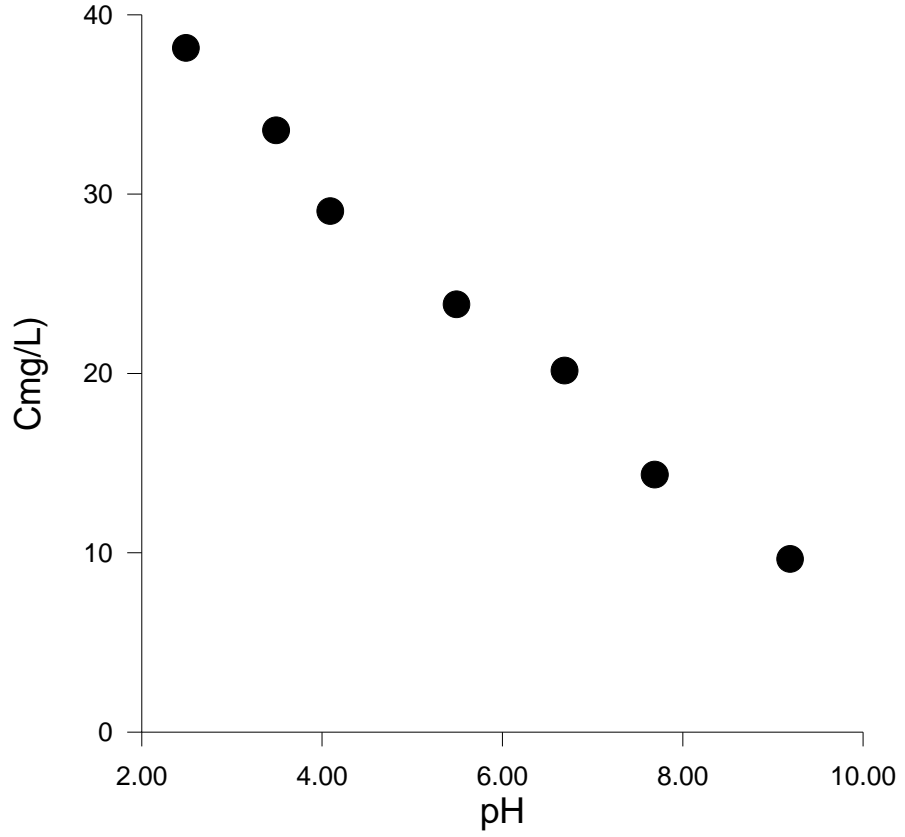
1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonunda ortam pH'sı adsorpsiyon kapasitesini büyük miktarda etkilemektedir. Şekil 4.5.3 de değişik pH larda 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat için 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda denge konsantrasyonunun pH ile değişimi görülmektedir.



Şekil 4.5.3: 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat adsorpsiyonuna pH etkisi.

#### 4.5.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür Adsorpsiyonuna pH Etkisi

1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonunda ortam pH'sı adsorpsiyon kapasitesini büyük miktarda etkilemektedir. Şekil 4.5.4 de değişik pH larda 1 Bütül-3-Oktalimidazol Klorür için 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda denge konsantrasyonunun pH ile değişimi görülmektedir.

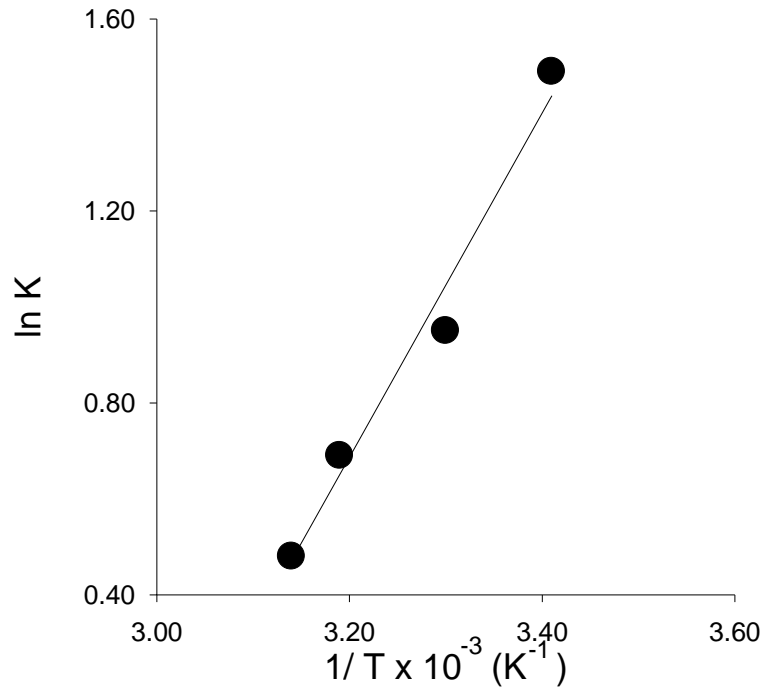


Şekil 4.5.4: 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonuna pH etkisi

## 4.6 TERMODİNAMİK PARAMETRELER

### 4.6.1 1-Hekzil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin $\ln K - 1/T$ Grafiği

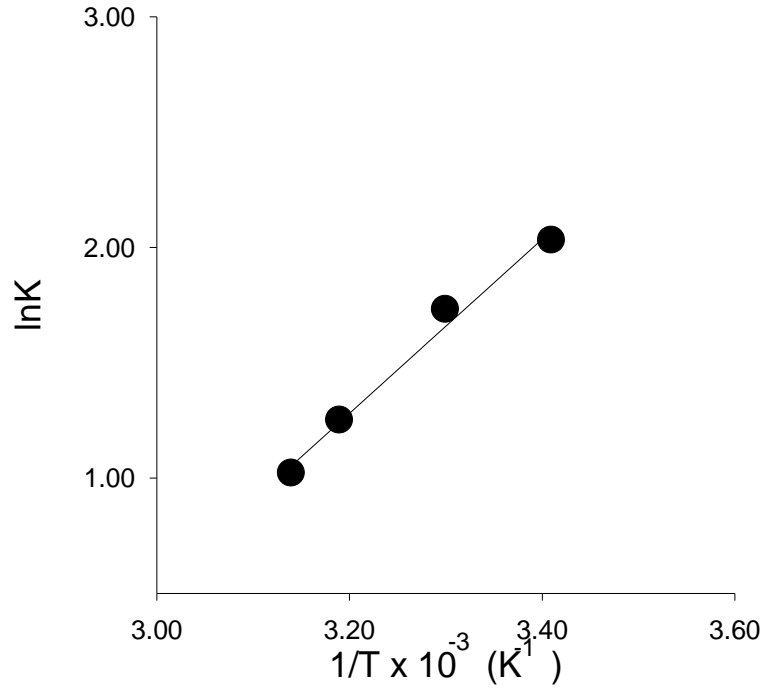
Adsorpsiyon proses sıcaklığından önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon deneyleri 10 mg/L başlangıç konsantrasyonu için değişik sıcaklıklarda yapılmıştır. Şekil 4.6.1  $\ln K$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiği göstermektedir. Bu grafiğin eğiminden  $\Delta H$ , kesim noktasından  $\Delta S$  elde edilmiştir.



**Şekil 4.6.1:** Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu İçin  $\ln K - 1/T$  grafiği.

#### 4.6.2 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin $\ln K - 1/T$ Grafiği

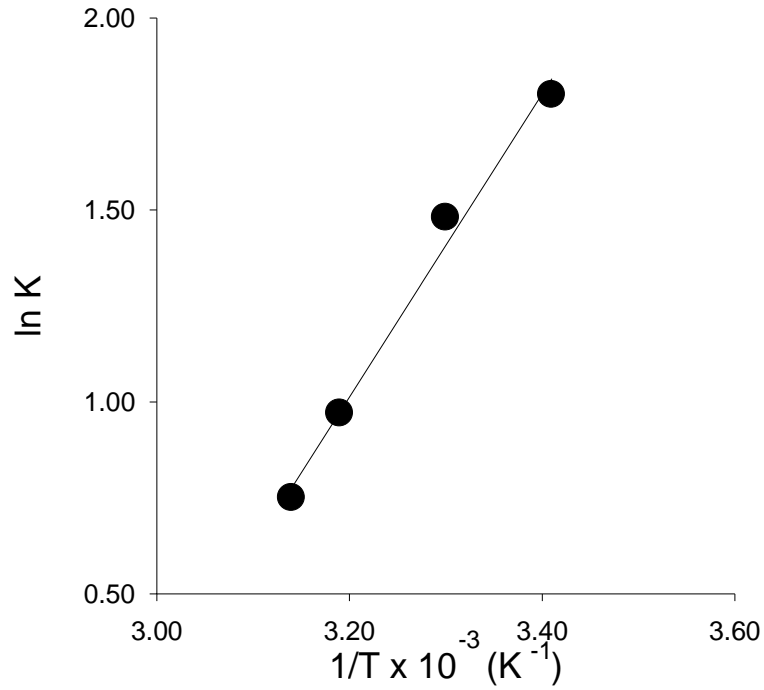
Adsorpsiyon proses sıcaklığından önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon deneyleri 20 mg/L başlangıç konsantrasyonu için değişik sıcaklıklarda yapılmıştır. Şekil 4.6.2  $\ln K$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiği göstermektedir. Bu grafiğin eğiminden  $\Delta H$ , kesim noktasından  $\Delta S$  elde edilmiştir.



Şekil 4.6.2:Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür adsorpsiyonu için  $\ln K - 1/T$  grafiği.

#### 4.6.3 1-Butil-3-Metil-İmidazolyum Metil Sülfonat Adsorpsiyonu İçin $\ln K$ - $1/T$ Grafiği

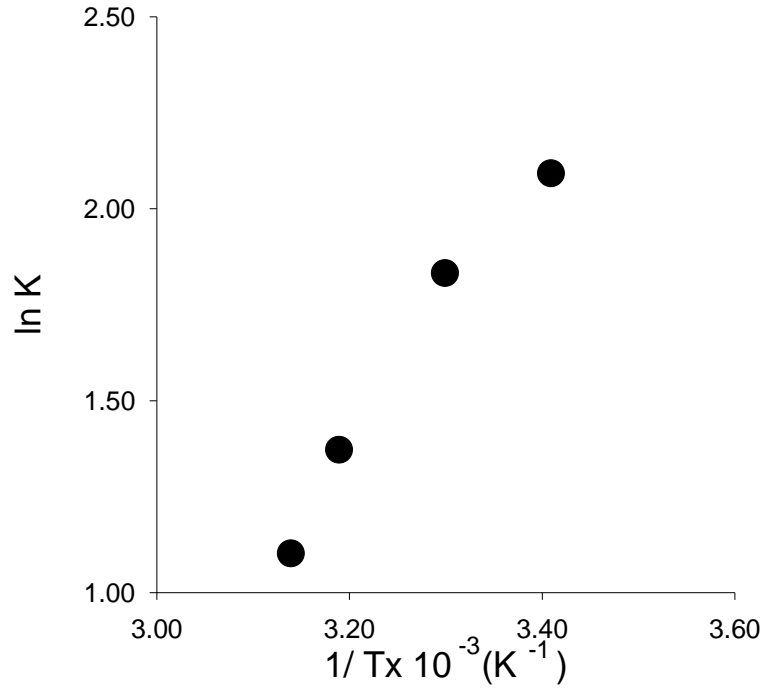
Adsorpsiyon proses sıcaklığından önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon deneyleri 10 mg/L başlangıç konsantrasyonu için değişik sıcaklıklarda yapılmıştır. Şekil 4.6.3  $\ln K$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiği göstermektedir. Bu grafiğin eğiminden  $\Delta H$ , kesim noktasından  $\Delta S$  elde edilmiştir.



**Şekil 4.6.3:** Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat Adsorpsiyonu İçin  $\ln K$  –  $1/T$  grafiğı.

#### 4.6.4 1-Metil-3-Oktaimidazolyum Klorür Adsorpsiyonu İçin $\ln K - 1/T$ Grafiği

Adsorpsiyon proses sıcaklığından önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon deneyleri 10 mg/L başlangıç konsantrasyonu için değişik sıcaklıklarda yapılmıştır. Şekil 4.6.4  $\ln K$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiği göstermektedir. Bu grafiğin eğiminden  $\Delta H$ , kesim noktasından  $\Delta S$  elde edilmiştir.



**Şekil 4.6.4:** Kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbent üzerine 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür adsorpsiyonu için  $\ln K - 1/T$  grafiği.

**Tablo 4.5:** Termodinamik parametreler

Sıcaklık (Kelvin)	K		293	303	313	318
	$\Delta H^0$ (j/mol)	$\Delta S^0$ (j/mol.K)	$\Delta G^0$ (j/mol)	$\Delta G^0$ (j/mol)	$\Delta G^0$ (j/mol)	$\Delta G^0$ (j/mol)
1-Hekzil-3- metil- imidazolyum klorür	-29806	-89.5	-3594	-2681	-1805	-1357
1-Butil-3-metil- imidazolyum klorür	-31419	-91.2	-4712	-3801	-2889	-2433
1-Butil-3-metil- imidazolyum metil sülfonat	-32815	-97.3	-4306	-3341	-2360	-1874
1-Metil-3- oktaimidazolyum klorür	-30421	-85.4	-5343	-4396	-3631	-2928

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Şekil 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4 de görüldüğü gibi maddelerin adsorpsiyon dengelerine ulaşma süreleri 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat, 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür maddelerinin 40 mg/L başlangıç konsantrasyonu için sırasıyla 420, 420, 400, 400 dakikadır. Çalışmada kullanılan diğer konsantrasyonlar için de dengeye gelme süreleri değişmemiştir. Şekillerin içinde karışıklık olmaması için yalnızca 40 mg/L başlangıç konsantrasyonu için grafikler verilmiştir

Şekil 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4 deki veriler kullanılarak her bir madde için konsantrasyonun zamanla değişimini temsil eden kinetik model bulunmuş ve grafikleri şekil 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4 'de verilmiştir. Bilindiği gibi adsorpsiyon kinetiği çözünen madde ve adsorbente ve sistemin şartlarına bağlıdır. Adsorpsiyon proseslerini anlamak için mekanizmasını ve hızını bilmemiz gerekir. Literatürde adsorpsiyon kinetiği için çeşitli modeller ileri sürülmüştür bunlardan biri de Lagergren tarafından ileri sürülen eşitliktir. Bu eşitlik aynı zamanda yalancı birinci mertebeden eşitlik olarak bilinir. Deneyler sonucu elde edilen değerlerin Lagergren eşitliğine uyduğu görülmüştür. Literatürde bilhassa çeşitli organik maddeler aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonlarının Lagergren eşitliğine uyduğu görülmektedir. Denklemin hız sabiti olan  $k_a$  değerleri tablo 4.1 de verilmiştir.

Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında prosesin adımlarının bilinmesi gerekmektedir. Gözenekli bir adsorbent üzerinde adsorpsiyon genellikle üç adımda oluşur: 1) Sıvıdaki çözünmüş maddenin adsorbentin yüzeyine taşınımı (film difüzyonu), 2) Dış yüzeyden gözeneklerle iç yüzeye çözünmüş maddenin taşınımı, 3) Çözünmüş maddenin iç yüzeyde adsorpsiyonu.

Tanecik içi difüzyonu anlamak için zamanın kökü ile o zamanda birim miktar adsorbant tarafından adsorbe edilen miktar arasında grafikler çizilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi her bir eğrinin lineer kısımları orijinden geçmemektedir. Bu da bize tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden tek proses olmadığını göstermektedir. Başlangıçtaki

kısım film difüzyonu gösterirken ikinci lineer kısım tanecik içi difüzyonu göstermektedir. Tanecik içi difüzyon hız katsayıları bu lineer kısımların eğimlerinden hesaplanmış tablo 4.2 de verilmiştir.

Şekil 4.4.1.1, 4.4.1.2 , 4.4.1.3 , 4.4.1.4 Giles izotermelerini göstermektedir. Giles sınıflandırmasına göre her bir madde için adsorpsiyon H izotermine uymaktadır. H izotermi L izotermine özel bir halidir. Bu tip izotermde çözülmüş maddenin adsorbente karşı yüksek bir affinitesi vardır ve seyreltik çözeltilerinde hemen hemen bütün çözeltiler adsorbe olur. Bu tip izotermde uyan maddeler genellikle büyük moleküllerdir. Bunlara örnek olarak iyonik miseller veya polimerik molekülleri örnek verebiliriz. İzotermilerin tipinden görüldüğü gibi çözünen maddeler tercihi olarak adsorbente adsorbe olmuşlardır.

Şekil 4.4.2.1 , 4.4.2.2 , 4.4.2.3, 4.4.2.4 'de 1-ekzil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür , 1-bütül-3-metil-imidazolyum metil sülfonat, 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür maddelerinin aktifleştirilmiş atık ağartma toprağı üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermine göstermektedir. Grafiklerin eğimi ve kesiminden  $Q_0$  ve  $b$  değerleri bulunmuştur. Değerlerin büyüklüklerine göre sırası 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür >1-butil-3-metil-imidazolyum klorür >1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat >1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür şeklindedir.  $R_L$  ayırma faktörü 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-bütül-3-metil-imidazolyum metil sülfonat, 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür maddeleri için, sırasıyla 40 mg/ml başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla 0,3125, 0,063, 0,316, 0,302 bulunmuştur. Değerler 1 'den küçük olduğu için adsorpsiyonun uygun olduğu görülmektedir.

Palomar ve diğerleri aktif karbon üzerinde on iki iyonik sıvının aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu on iki iyonik sıvı arasında çalışmamızda kullanılan dört madde de vardır. Bu çalışmada kullanılan aktif karbon için kapasiteyi gösteren Langmuir izotermine  $Q_0$  sabitlerinin sırasıyla 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-Bütül-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butil-3-metil-imidazolyum metil sülfonat, 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür için 0.45 mmol/g (91,21 mg/g), 017 mmol/g (29.70 mg/g), 0.14 mmol/g (35,04 mg/g) ve 0.65 mmol/g (150 mg/g) olarak bulmuşlardır.

Catarina ve diğeri beş iyonik sıvının aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada kullanılan iyonik sıvılardan biri olan 1-bütül-3-metil-imidazolyum klorür tez çalışmamızda da kullanılmıştır. Catarina ve diğeri bu çalışmada  $Q_0$  değeri 0.26 mmol/g (45.42 mg/g) olarak bulmuşlardır.

Yukarıda bahsedilen her iki çalışmada kullanılan aktif karbon ticari aktif karbondur. Aktif karbon pahallı bir adsorbenttir. Çalışmamızda kullanılan adsorbent ise bir atıktan elde edilmektedir ve elde edilirken düşük sıcaklıkta yalnızca ortam havası kullanılmaktadır. Aktif karbon eldesi yüksek sıcaklıklarda yapılmakta ve azot ve karbondioksit gibi bazı gazlar kullanılmaktadır. Bu nedenle aktif karbon pahallı bir adsorbent olmaktadır.

Çalışmamızda 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butül-3-metil-imidazolyum klorür, 1-bütül-3-metil-imidazolyum metil sülfonat, 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür için  $Q_0$  değerleri sırasıyla 34.48 mg/g , 66,66 mg/g, 43,70 mg/g ve 71,94 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan anlaşıldığı gibi kullanılmış ağartma toprağından elde edilen adsorbentin aktif karbon yerine kullanılabileceği görülmektedir.

Şekil 4.4.3.1, 4.4.3.2, 4.4.3.3, 4.4.3.4 'de 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-bütül-3-metil-imidazolyum klorür, 1-bütül-3-metil-imidazolyum metil sülfonat, 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür maddelerinin aktiveleştirilmiş atık ağartma toprağı üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi göstermektedir. Grafiklerin eğimi ve kesiminden k ve n değerleri bulunmuştur. Değerlerin büyüklüklerine göre sırası 1-bütül-3-metil-imidazolyum klorür> 1-bütül-3-metil-imidazolyum metil sülfonat> 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür>1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür şeklindedir.

Şekil 4.5.1, 4.5.2, 4.5.3, 4.5.4 de görüldüğü gibi pH arttıkça konsantrasyon azalmakta yani adsorpsiyon artmaktadır. İyonik sıvılar adsorbent üzerinde dispersiyon yolu ile adsorbe olmaktadır. Düşük pH da hem adsorbent hem de adsorbe olan madde pozitif yüklü olduğundan elektrostatik itme nedeni ile adsorpsiyon az olmaktadır. Yüksek pH da yüzeyi gittikçe negatif olan adsorbent ile pozitif yüklü madde arasında çekme kuvvetleri nedeni ile adsorpsiyon artmaktadır. Yüksek pH da hem elektrostatik kuvvetler hem de dispersiyon kuvvetleri nedeni ile adsorpsiyon olmaktadır ama hakim mekanizma elektrostatik çekme olmaktadır. Bu durum dört madde için de geçerlidir.

Farooq ve diğeri iyonik sıvıların aktif karbon üzerinde adsorpsiyonuna pH ve sıcaklık etkisini incelemiştir. Bu araştırmacıların kullandığı iyonik sıvılardan ikisi çalışmamızda da kullanılmıştır. 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür ve 1-bütül-3-metil-imidazolyum klorürdür. pH 9 ve 2 değerlerinde yapılan çalışmalarda adsorpsiyonun çalışmamızda olduğu gibi pH artışı ile arttığı görülmektedir.

Şekil 4.6.1 , 4.6.2 , 4.6.3 , 4.6.4 , deki grafiklerin eğimi ve kesiminden  $\Delta S^0$  değerleri 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butül-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butül-3-metil-imidazolyum metil sülfonat, 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür maddeleri için -136.2, -126.4, -205, ve -151 J/molK bulunmuştur.  $\Delta H^0$  değerleri yine aynı grafiklerden -41500, -81976, -64020 ve -47390 J/mol olarak bulunmuştur. Bu iki değer kullanılarak 1-hekzil-3-metil-imidazolyum klorür, 1-bütül-3-metil-imidazolyum klorür, 1-butül-3-metil-imidazolyum metil sülfonat, 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür maddeleri için  $\Delta G^0$  değerleri -1593, -3304, -1772 ve -759 J/mol olarak bulunmuştur.

Entropi değerlerinin azalması sistemin düzensizliğinin azaldığını göstermektedir. Entalpi değerlerinin hepsinin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Serbest enerji değerlerinin hepsinin negatif olması prosesin spontane olduğunu göstermektedir.

Farooq ve diğeri 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür için termodinamik parametreler olan  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerlerini pH 7 ve 9 için sırasıyla -400 J/mol, -4600 j/mol, -14 J/K.mol ve -3200 J/mol, 6000 J/mol, 31 J/K.mol. 1-butül-3-metil-imidazolyum klorür için termodinamik parametreler olan  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerlerini pH 7 ve 9 için sırasıyla 2800 J/mol, 11500 kj/mol, 29 J/K.mol ve 1700 J/mol, 41100 J/mol, 132 J/K.mol bulmuşlardır.

pH 7 için 1-metil-3-oktaimidazolyum klorür için bulunan  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerlerini çalışmamızda olduğu gibi negatif işaretlidir yani proses spontane , ekzotermiktir ve düzensizlik azalmaktadır. Yine aynı madde için pH 9 da bulunan  $\Delta G^0$  değeri çalışmamızda olduğu gibi negatiftir ve mutlak değeri pH 7 de olandan daha büyüktür, bu da pH artışı ile spontaneliğin arttığını göstermektedir (Farooq). Yalnız entalpi değişimi pH 9 da pozitif olmaktadır.  $\Delta S^0$  değeri ise pH 9 da pozitif işaretli olmuştur. Bu durum yüzeyden çözeltiye madde geçişi ile açıklanmıştır (Farooq). 1-metil-3-metil-

imidazolyum klorür için pH 7 ve 9 da  $\Delta G^0$  değerleri pozitif bulunmuştur. Bu da prosesin spontane olmadığını göstermektedir.  $\Delta H^0$  değerlerinin her iki pH için pozitif olması prosesin endotermik olduğunu göstermektedir.  $\Delta S^0$  değerleri de her iki pH için pozitif çıkmış ve yukarıdaki gibi açıklanmıştır.

Alınan sonuçlara göre aktiveştirilmiş kullanılmış ağartma toprağının bu çalışmada adı geçen iyonik sıvıların sulardan uzaklaştırılmasında kullanılabileceği görölmektedir.

## KAYNAKLAR

- Anthony, J.L., Maginn, E.J., Brennecke, J.F., 2001, Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water, *Journal of physical chemistry. B*, 105, 10942- 10949.
- Asadabadi, S., Saien, J., Khakizadeh, V., 2013, Interface adsorption and micelle formation of ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazoliumchloride in the toluene + water system, *Journal of chemical thermodynamics*, 62, 92-97.
- Bates, E.D., Mayton, R.D., Ntai, I., Davis, J.H., 2002, CO<sub>2</sub> Capture by a task-specific ionic liquid, *Journal of american chemical society*, 124, 926-927.
- Beaulieu, J.J., Tank, J.L., Kopacz, M., 2008, Sorption of imidazolium-based ionic liquids to aquatic sediments, *Chemosphere*, 70, 1320-1328.
- Choi, S.B., Won, S. W., Yun, Y., 2013, Use of ion-exchange resins for the adsorption of the cationic part of ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium, *Chemical engineering journal*, 214, 78-82.
- Dong, B., Li, N., Zheng, L., Yu, L., Inoue, T., 2007, Surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquids in aqueous solution, *Langmuir*, 23, 4178-4182.
- Dzyuba, S.V., Bartsch, R.A., 2002, Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on physical properties of the ionic liquids, *Chemphyschem*, 3, 161-166.
- Earle, M.J., Seddon, K.R., 2000, Ionic liquids, green solvents for the future, *Pure applied chemistry*, 72, 1391-1398.
- Farooq, A., Reinert, L., Leveque, J.M., Papaiconomou, N., Irfan, N., Duclaux, L., 2012, Adsorption of ionic liquids onto activated carbons :Effect of pH and temperature, *Microporous and mesoporous materials*, 158, 55-63.
- Gardas, R.H., Coutinho, J.A.P., 2008, Applying a QSPR correlation to the prediction of surface tensions of ionic liquids, *Fluid phase equilibria*, 265, 57-65.
- Ghatee, M.H., Zolghadr, A.R., 2008, Surface tension measurements of imidazolium-based ionic liquids at liquid-vapor equilibrium, *Fluid phase equilibria*, 263, 168-175.

- Ghasemian, E., Nafaji, M., Rafati, A., Felegari, Z., 2010, Effect of electrolytes on surface tension and surface adsorption of 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in aqueous solution, *Journal of chemical thermodynamics*, 42, 962-966.
- Gorman-Lewis, D.J., Fein, J.B., 2004, Experimental study of the adsorption of an ionic liquid onto bacterial and mineral surfaces, *Environmental science & technology* 38, 2491-2495.
- Greenland, D.J., Quirk, J.P., Swineford, A., 1962, Proceeding of the ninth national conference on clays and clay minerals, Indiana, *United States, Pergamon press, New York*, 484-499.
- Hallett, J.P., Welton, T., 2011, Room- temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis., *Chemical review*, 111, 3508-3576.
- Jaitely, V., Karatas, A., Florence, A.T., 2008, Water-immiscible room temperature ionic liquids (RTILs) as drug reservoirs for controlled release, *International journal of pharmaceutics*, 354, 168-173.
- Mahramanlioğlu, M., Onnar, O., 2013, Adsorption of carbamazepine on the adsorbent produced from spent bleaching earth, *Asian journal of chemistry*, 25, 1033-1035.
- Mahramanlioğlu, M., Ozgen, O., Cinarli, A., 2010, Adsorption of pyridine by acid treated spent bleaching earth, *Asian journal of chemistry*, 22, 1428-1434.
- Mahramanlioglu, M., Ozgen, O., 2009, Adsorption of alpha-picoline and gamma-picoline on the adsorbent produced from spent bleaching earth, *Asian journal of chemistry*, 21, 635-643.
- Mahramanlioglu, M., 2008, Adsorption of beta-picoline on the adsorbents produced from spent bleaching earth, *Asian journal of chemistry*, 20, 1444-1450.
- Mahramanlioglu, M., Guclu, K., 2004, Equilibrium, kinetic and mass transfer studies and column operations for the removal of arsenic(III) from aqueous solutions using acid treated spent bleaching earth, *Environmental technology*, 25, 1067-1076.
- Mahramanlioglu, M., Kizilcikli, I., Biçer, IO, 2003, Removal of MCPA from aqueous solutions by acid-activated spent bleaching earth, *Journal of Environmental science and health part B-pesticides food contaminants and agricultural wastes*, 38, 813-827.
- Mahramanlioglu, M., Kizilcikli, I., Bicer, IO., 2002, Adsorption of fluoride from aqueous solutions by acid treated spent bleaching earth, *Journal of fluorine chemistry*, 115, 41-47.
- Marsh, K.N., Boxall, J.A., Lichtenthaler, R., 2004, Room-temperature ionic liquids and their mixtures-a review, *Fluid phase equilibria*, 219, 93-98.

- Marsh, H., Rodriguez- Reinoso, F., 2006, Aplicability of activated carbon in activated carbon, *Elsevier science ltd., Oxford*, 383-453.
- Matzke, M., Stolte S., Arning, J., Uebers, U., Filser, J., 2009, Ionic liquids in soils: effects of different anion species of imidazolium based ionic liquids on wheat (*Triticum aestivum*) as affected by different clay minerals and clay concentrations, *Ecotoxicology*, 18, 197-203.
- Matzke, M., Ranke, J., Jastorff, B., Thoming, J., 2008, Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds, *Green chemistry*, 10, 214-224.
- Matzke, M., Thiele, K., Müller, A., Filser, J., 2009, Sorption and desorption of imidazolium based ionic liquids in different soil types, *Chemosphere*, 74, 568-574.
- Palomar, J., Lemus, J., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2009, Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbon, *Carbon*, 47, 1846-1856.
- Pham, T.P.T., Cho, C.W., Yun, Y.S., 2010, Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review, *water research*, 44, 352-372.
- Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R., 1992, *Total environmental control*, 116, 31-52.
- Rogers, R.D., Turner, M.D., Holbrey, J.D., Spear, S.K., Marc L., 2003, Effect of oxygen-containing functional groups on protein stability in ionic liquid solutions, *ACS symposium series*, Vol. 902, 233-243.
- Romero, A., Santos, A., Tojo, J., Rodriguez, A., 2008, Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids, *Journal of hazardous materials*, 151, 268-273.
- Stolte, S., Abdulkarim, S., Arning, J., Blomeyer-Nienstedt, A.K., Bottin-Weber, U., Czerwicka, M., Stolte, S., Müller, A., Siedlecka, E.M., Golebiowski, M., Kumirska, J., Stepnowski, P., 2009, Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds, *Journal of hazardous materials*, 171, 478-483.
- Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Susan, M.A.B.H., Watanabe, M., 2005, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2nd variation of alkyl chain length in imidazolium cation, *Journal of physical chemistry*, 109, 6103-6110.
- Wasserscheid, P., Keim, W., 2000, Ionic liquids - new "solutions" for transition metal catalysis, *Angewandte chemie-international edition*, 39, 3772-3789.
- Welton, T., 2004, Ionic liquids in catalysis, *Coordination chemistry reviews*, 248, 2459-2477.

- Zhang, X.J., Wang, J.Y., Hu, Y.Q., 2010, Interfacial tension of n-alkane and ionic liquid systems, *Journal of chemical engineering data*, 55, 4687-4690.
- Zhang, S., Gao, Y., Dong, B., Zheng, L., 2010, Interaction between the added long-chain ionic liquid 1-dodecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and Triton X-100 in aqueous solutions, *Colloids surfactance*, 372, 182-189.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Gülşah KOTİL
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	07/08/1977, Rize
Telefon	0532 638 24 70
E-mail	gulsahkotil@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ KimyaAnabilim Dalı /Fiziksel Kimya	2015
Lisans	İ.Ü. Mühendislik Fakültesi / Kimya Bölümü	2000
Lise	Özel Çavuşoğlu Lisesi	1995