



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

**SEPIYOLİT-PANI KOMPOZİTLERİNİN
SENTEZİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN
KONGO KIRMIZISININ GİDERİMİNDE
KULLANIMI**

Habib Aziz Hassan HURMUZLU

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Temmuz-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Habib Aziz Hassan HURMUZLU tarafından hazırlanan “Sepiyolit-PANI Kompozitlerinin Sentezi ve Sulu Çözeltilerden Kongo Kırmızısının Gideriminde Kullanımı” adlı tez çalışması 10/07/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Esra YEL

.....

Danışman

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

.....

Üye

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

.....

Üye

Prof. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ

.....

Üye

Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Habib Aziz Hassan HURMUZLU
10.07.2023

ÖZET

DOKTORA TEZİ

SEPIYOLİT-PANI KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN KONGO KIRMIZISININ GİDERİMİNDE KULLANIMI

Habib Aziz Hassan HURMUZLU

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Esen MARTİ

2023, 85 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTİ

Prof. Dr. Esra YEL

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Prof. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ

Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

Bu tez çalışmasında Sepiyolit (SP) kilinin Kongo Kırmızısı (KK) boyasının üzerine adsorpsiyon verimini artırmak için belirli oranlarda PANİ ile kompozitler sentezlenmiş ve adsorpsiyon deneylerinde uygulanmıştır. Çalışmada PANİ ve sepiyolit içeren kompozitler oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Malzemeler adsorban olarak KK boyasının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda incelenmiştir. Süreç verimine pH etkisi, $pH = 4-12$ aralığında 100 mg/L derişime sahip sulu çözeltiler ile çalışılmıştır. En yüksek adsorpsiyon verimine çözeltilerin doğal pH değeri olan $pH = 7,2$ 'de saf PANİ ile %96,1, %50 SP ile %92,7, %75 SP ile %85 ve SP ile %67,7 olarak ulaşılmıştır. Temas süresinin etkisi 48 saat boyunca incelenmiş ve kinetik çalışmalar sürecin PANİ ile 12 saat, %50 SP ve %75 SP ile 15 saat ve saf SP ile 18 saat içinde dengeye ulaştığını göstermiştir. Kinetik verinin görünür ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu görülmüştür. Çalışılan dört adsorban türü için de doz arttıkça verim yüzdesinde artış olduğu gözlenmiştir. Boya derişimi ile birlikte verim azalmıştır. Sıcaklık etkisi 298-338 K aralığında çalışılmış, sıcaklık artışıyla adsorpsiyon verimi az da olsa azalmış ve işlemin ekzotermik olduğu tahmin edilmiştir. Yüksek belirlilik katsayıları ($> 0,997$) tüm adsorbanlar için Langmuir izoterm modelinin süreci tanımlamak için uygun olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, İzoterm, Kinetik, Kompozit Sentezi, PANİ, Sepiyolit.

ABSTRACT

Ph. D THESIS

SYNTHESIS OF SEPIOLITE-PANI COMPOSITES AND USAGE IN REMOVAL OF CONGO RED FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Habib Aziz Hassan HURMUZLU

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE
OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMICAL ENGINEERING**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

2023, 85 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

Prof. Dr. Esra YEL

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Prof. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ

Assoc. Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

In this thesis study, composites were synthesized with PANI at certain ratios to increase the adsorption efficiency of Sepiolite (SP) clay on Congo red (CR) dye and applied in adsorption experiments. In the study, composites containing PANI and sepiolite were synthesized by oxidative polymerization method. The materials were investigated as adsorbent in the adsorption of CR dye from aqueous solutions. The pH effect on the process yield was studied in the range of pH = 4-12 using aqueous solutions with a concentration of 100 mg/L. The highest adsorption efficiency was achieved at pH = 7.2, the natural pH of the solution, as 96.1% with PANI, 92.7% with 50% SP, 85% with 75% SP and 67.7% with SP. The effect of contact time was investigated over 48 hours and kinetic studies showed that the process reached equilibrium within 12 hours with PANI, 15 hours with 50% SP and 75% SP, and 18 hours with pure SP. The kinetic data were found to be compatible with the pseudo second-order kinetic model. It was observed that the percentage yield increased as the dose increased for the four adsorbent types studied. Yield decreased with dye concentration. Temperature effect was studied in the range of 298-338 K, the adsorption efficiency decreased slightly with the increase in temperature and the process was estimated to be exothermic. High determination coefficients (> 0.997) indicate that the Langmuir isotherm model is suitable to describe the process for all adsorbents.

Keywords: Adsorption, Isotherm, Kinetic, Composite Synthesis, PANI, Sepiolite.

ÖNSÖZ

Çalışmalarımda bilgi ve birikimini benden esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI'ya en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana bilgi imkânı sağlayan Sayın Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ ve Sayın Prof. Dr. Esra YEL hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen dostum Dr. Hani ZEIDAN'a canı gönülden teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarım maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman takdiri hak eden saygıdeğer Annem Muzeyen Hurmuzlu'ye ve her zaman sabırla benim yanımda olan çok değerli eşim Toleen Hurmuzlu'ye sonsuz teşekkürlerimi sunmayı da bir borç bilirim.

Habib Aziz Hassan HURMUZLU
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Adsorpsiyon	4
2.1.1. Adsorpsiyon Dengesi	7
2.1.2. Adsorpsiyon Kinetiği	11
2.1.3. Adsorpsiyon Termodinamiği	13
2.2. Killer ve Kil Mineralleri	14
2.2.1. Sepiyolit	15
2.3. Polianilin (PANI).....	16
2.4. Boya Kaynakları ve Sınıflandırmaları	17
2.4.1. Anyonik Boyalar	19
2.4.2. Kongo Kırmızısı.....	19
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	21
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
4.1. Materyal	27
4.2. Cihazlar	28
4.3. Yöntem.....	29
4.3.1. Polianilin Hazırlanması.....	29

4.3.2. Sepiyolit-PANI Kompozitlerinin Hazırlanması.....	29
4.3.3. Sentezlenen Kompozit Adsorbanların Karakterizasyonu	32
4.3.4. Adsorpsiyon Deneyleri ve Hesaplamaları	32
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	34
5.1. Ön Değerlendirme.....	34
5.2. Karakterizasyon	35
5.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	35
5.2.2. Enerji Dağıtıcı X-ışını (EDX) Mikro Analizi.....	37
5.2.3. Yüzey Alanı Ölçümü (BET) Analizi.....	38
5.3. Adsorpsiyon Sonuçları.....	38
5.3.1. Sulu Çözelti pH Değeri Etkisi	38
5.3.2. Denge Süresi ve Kinetik Veriler	40
5.3.3. Kinetik Modeller	41
5.3.4. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Çalışmalar	43
5.3.5. Adsorban Dozu ve KK Değişim Etkisi	46
5.3.6. İzoterm Modelleri	57
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	59
6.1. Sonuçlar	59
6.2. Öneriler	61
7. KAYNAKLAR	62
EKLER	67
EK-1.....	67
EK-2	68
EK-3.....	70
EK-4.....	74
EK-5.....	78
EK-6.....	84
ÖZGEÇMİŞ	85

ŞEKİL LİSTES

Şekil 1.1. Atıksu içeren boyalar için ana arıtma yöntemleri.....	3
Şekil 2.1. Adsorpsiyona ait temel tanımlar.....	4
Şekil 2.2. Adsorsiyon çeşitleri.....	5
Şekil 2.3. Gözenekli katılarda gözlenen adsorpsiyon izoterm tipleri.....	10
Şekil 2.4. Farklı killerin elektron mikroskobu mikrografları: a) kaolinit, b) montmorillonit, c) halloysit ve d) sepiyolit	14
Şekil 2.5. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	15
Şekil 2.6. Sepiyolit kimyasal yapısı.....	16
Şekil 2.7. PANI nin genel yapısı.....	16
Şekil 2.8. Kongo kırmızı boyasının moleküler yapısı.....	20
Şekil 4.1. Deneylerde kullanılan cihazlar (a) Hassas terazi, (b) pH ölçer, (c) Manyetik karıştırıcı, (d) Çalkalamalı su banyosu, (e) Santrifüj, (f) Ultra safsu cihazı.....	28
Şekil 4.2. Karakterizasyon ve analiz cihazlar (a) SEM cihazı, (b) UV-Vis Spectrophotometer.....	29
Şekil 4.3. Adsorbanlar sentez aşamaları.....	30
Şekil 4.4. 180 ve 270 mesh gözenekli elekler.....	30
Şekil 4.5. Sentezlenen Sepiyolit / PANI kompozitler.....	31
Şekil 4.6. Sepiyolit-PANI kompozit sentezleme aşamaların şematik diyagramı.....	31
Şekil 4.7. Adsorsiyon deneylerine ait görüntüler.....	32
Şekil 5.1. Adsorpsiyon işleminde kullanılan malzemelerin SEM görüntüleri.....	36
Şekil 5.2. Çalışmada test edilen adsorbanlar için KK adsorpsiyon verimine başlangıç pH değerinin etkisi.....	40
Şekil 5.3. Temas süresinin tüm adsorbanlar için KK adsorpsiyonuna etkisi.....	41
Şekil 5.4. KK nın PANI ile adsorpsiyona sıcaklığın etkisi.....	43
Şekil 5.5. KK nın %50 SP kompozit ile adsorpsiyona sıcaklığın etkisi.....	44
Şekil 5.6. KK nın %75 SP kompozit ile adsorpsiyona sıcaklığın etkisi.....	44
Şekil 5.7. KK nın SP ile adsorpsiyona sıcaklığın etkisi.....	45
Şekil 5.8. PANI ile KK adsorpsiyonuna ait denge izoterm eğrisi ($q_e - C_e$ grafiği).....	47
Şekil 5.9. %50 SP kompozit ile KK adsorpsiyonuna ait denge izoterm eğrisi ($q_e - C_e$ grafiği).....	48
Şekil 5.10. %75 SP kompozit ile KK adsorpsiyonuna ait denge izoterm eğrisi ($q_e - C_e$ grafiği).....	48
Şekil 5.11. Sepiyolit ile KK adsorpsiyonuna ait denge izoterm eğrisi ($q_e - C_e$ grafiği).....	49
Şekil 5.12. Başlangıç KK derişimi ve PANI dozunun KK adsorpsiyonuna etkisi.....	50

Şekil 5.13. Başlangıç KK derişimi ve %50 SP kompozit dozunun KK adsorpsiyonuna etkisi.....	51
Şekil 5.14. Başlangıç KK derişimi ve %75 SP kompozit dozunun KK adsorpsiyonuna etkisi.....	51
Şekil 5.15. Başlangıç KK derişimi ve SP dozunun KK adsorpsiyonuna etkisi.....	53
Şekil 5.16. KK nın PANI ile adsorpsiyonun verimine başlangıç KK derişimi etkisi.....	54
Şekil 5.17. KK nın %50 SP kompozit ile adsorpsiyonun verimine başlangıç KK derişimi etkisi.....	54
Şekil 5.18. KK nın %75 SP kompozit ile adsorpsiyonun verimine başlangıç KK derişimi etkisi.....	55
Şekil 5.19. KK nın SP ile adsorpsiyonun verimine başlangıç KK derişimi etkisi.....	55
Şekil Ek 1. Kongo Kırmızısı derişim analizi için kalibrasyon eğrisi.....	67
Şekil Ek 2. Adsorbanların EDX analiz sonuçları.....	68
Şekil Ek 3.1. 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	71
Şekil Ek 3.2. 77 K'de adsorbanların üzerine N ₂ adsorpsiyonu için BJH gözenek boyutu dağılım eğrileri.....	73
Şekil Ek 4.1. Dört adsorban için Elovich kinetik modeli grafikleri.....	74
Şekil Ek 4.2. Dört adsorban için görünür birinci derece kinetik modeli grafikleri.....	75
Şekil Ek 4.3. Dört adsorban için görünür ikinci derece kinetik modeli grafikleri.....	76
Şekil Ek 4.4. Dört adsorban için parçacık içi difüzyon kinetik modeli grafikleri.....	77
Şekil Ek 5.1. Dört adsorban için Langmuir izoterm modeli grafikleri.....	78
Şekil Ek 5.2. Dört adsorban için Freundlich izoterm modeli grafikleri.....	79
Şekil Ek 5.3. Dört adsorban için Temkin izoterm modeli grafikleri.....	80
Şekil Ek 5.4. Dört adsorban Redlich-peterson izoterm modeli grafikleri.....	81
Şekil Ek 5.5. Dört adsorban Toth izoterm modeli grafikleri.....	82
Şekil Ek 5.6. Dört adsorban Sips izoterm modeli grafikleri.....	83
Şekil Ek 6. Dört adsorban için termodinamik “ln K _{ads} ’ye karşı 1/T” grafikleri.....	84

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Yaygın endüstriyel uygulamalar temelinde sepiyolit fizik-kimyasal özellikleri.....	16
Çizelge 2.2. Kullanım sınıflandırma boya yöntemi.....	18
Çizelge 2.3. Kongo Kırmızısı kimyasal özellikleri.....	20
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan kimyasalların özellikleri	27
Çizelge 5.1. PANI-SP adsorban sulu çözeltiden Kongo Kırmızısı giderimde uygulama verileri.....	34
Çizelge 5.2. 0,01 0,02 0,03 g/10 mL her bir adsorban için (SP, %80 SP, %75 SP, %60 SP, %50 SP ve PANI) adsorpsiyon verimi.....	35
Çizelge 5.3. Çalışmada kullanılan adsorbanların element bileşimi.....	37
Çizelge 5.4. Azot Adsorpsiyon izoterminden hesaplanmış adsorbanların bazı yüzey özellikleri.....	38
Çizelge 5.5. Her bir adsorban için KK adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model değişkenleri ve belirlilik katsayıları.....	42
Çizelge 5.6. Çalışmada kullanılan adsorbanlarla KK adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	46
Çizelge 5.7. KK'nın SP ile adsorpsiyonuna başlangıç boya derişimi ve adsorban dozu etkileri.....	56
Çizelge 5.8. KK'nın %75 SP ile adsorpsiyonuna başlangıç boya derişimi ve adsorban dozu etkileri.....	56
Çizelge 5.9. KK'nın %50 SP ile adsorpsiyonuna başlangıç boya derişimi ve adsorban dozu etkileri.....	56
Çizelge 5.10. KK'nın PANI ile adsorpsiyonuna başlangıç boya derişimi ve adsorban dozu etkileri	56
Çizelge 5.11. Tüm adsorbanlar ile KK adsorpsiyonu sürecinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri.....	57
Çizelge 5.12. Tüm adsorbanlar için hesaplanan Langmuir boyutsuz dağılma sabiti değerleri (RL).....	58
Çizelge 5.13. Tüm adsorbanlar ile KK adsorpsiyonu sürecinin Redlich-Peterson, Sips ve Toth izoterm parametreleri.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

B_T	Sorpsiyon ısısı ile ilgili sabit (J/mol)
C_o	Başlangıç derişimi (mg/L)
C_e	Denge anında çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L)
I	Parçacık içi dağılım sınır tabaka kalınlığı
k_1	Görünür birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (1/dk)
k_2	Görünür ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (g/mg·dk)
k_{id}	Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g·dk ²)
K_f	Freundlich izoterm sabiti (mg/g)
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
K_R	Redilch-Peterson izoterm sabiti (L/mg)
K_s	Sips izoterm dengesi sabiti (L/mg)
K_T	Temkin izoterm sabiti (L/mg)
K_t	Toth izoterm sabiti (L/mg)
q_e	Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplayıcı miktarı (mg/g)
q_{max}	Maksimum tutulan miktar (mg/g)
q_t	t (dk) zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi
R^2	Korelasyon katsayısı
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol·K)
R_L	Boyutsuz dağılma sabiti
t	Süre (dk)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
V	Çalışılan çözülti hacmi (L)
α	Elovich modeli başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g·dk)
β	Elovich modeli desorpsiyon sabiti (g/mg)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi (J/mol)
ΔH°	Standart Entalpi değişimi (J/mol)
ΔS°	Standart Entropi değişimi (J/mol·K)

Kısaltmalar

% AV	Adsorpsiyon verim yüzdesi
APS	Ammonium peroxodisulfate
PANI	Polianilin
SP	Sepiyolt
KK	Kongo Kırmızısı
MM	Metilen Mavisi

1. GİRİŞ

Su, bu evrenin temel bir bileşenidir ve dünya ekosistemlerinin düzgün işleyişinde hayati bir rol oynar. Fakat günümüzde dünyanın bazı bölgeleri için endişe verici boyutta bir sorundur. Su kaynaklarının kalitesi, kirlenmeler nedeniyle katlanarak bozulmaktadır. Dünya nüfusunun geometrik büyümesi, evsel ve tarımsal faaliyetler, aşırı sanayileşme ve diğer jeolojik, çevresel ve küresel değişimler nedeniyle su kirliliği gün geçtikçe artmaktadır. Bu sebeple su kalitesinin korunması ve iyileştirilmesinin önemi büyüktür [Gupta vd. 2013].

Endüstride kullanılan pek çok kimyasal su kirliliğinin ve çevresel bozulmanın kaynağı olarak gösterilmektedir. Boyalar çeşitli endüstrilerde çeşitli amaçlarla kullanılmıştır ve en önemli kirleticiler arasındadır. Özellikle tekstil, kozmetik, kâğıt ve ilaç gibi alanlarda kullanımları artmaktadır [Lim vd. 2014]. Ağırlıklı olarak tekstil ürünlerine istenilen görünümü sağlamak için boyalardan yararlanılmıştır [Bhatia, 2017]. Boya kullanmanın bir diğer avantajı da ürünleri dış ve zararlı etkilere korumaktır. Boyama işlemi büyük miktarda su tüketir ve buna bağlı olarak önemli miktarda renkli atık su üretilir [Elass vd. 2011].

Boylar, düşük derişimlerde bile suda açıkça fark edilebilen kirleticilerdir. Genellikle karmaşık kimyasallardır ve sudaki varlıkları çözünmüş oksijen tüketimine neden olabilir ve su ortamlarına ışığın girmesini engelleyebilir. Ayrıca, canlıların eko-sistemine zarar verme ihtimalleri çok yüksek olup [Cottet vd. 2014] sular ve denizler altındaki yaşamı etkileyebilirler [Wanyonyi vd. 2014]. Bu sebeple doğal çevrenin korunması için atık sulardan boyaların uzaklaştırılması çok önemlidir [Bentahar vd. 2016].

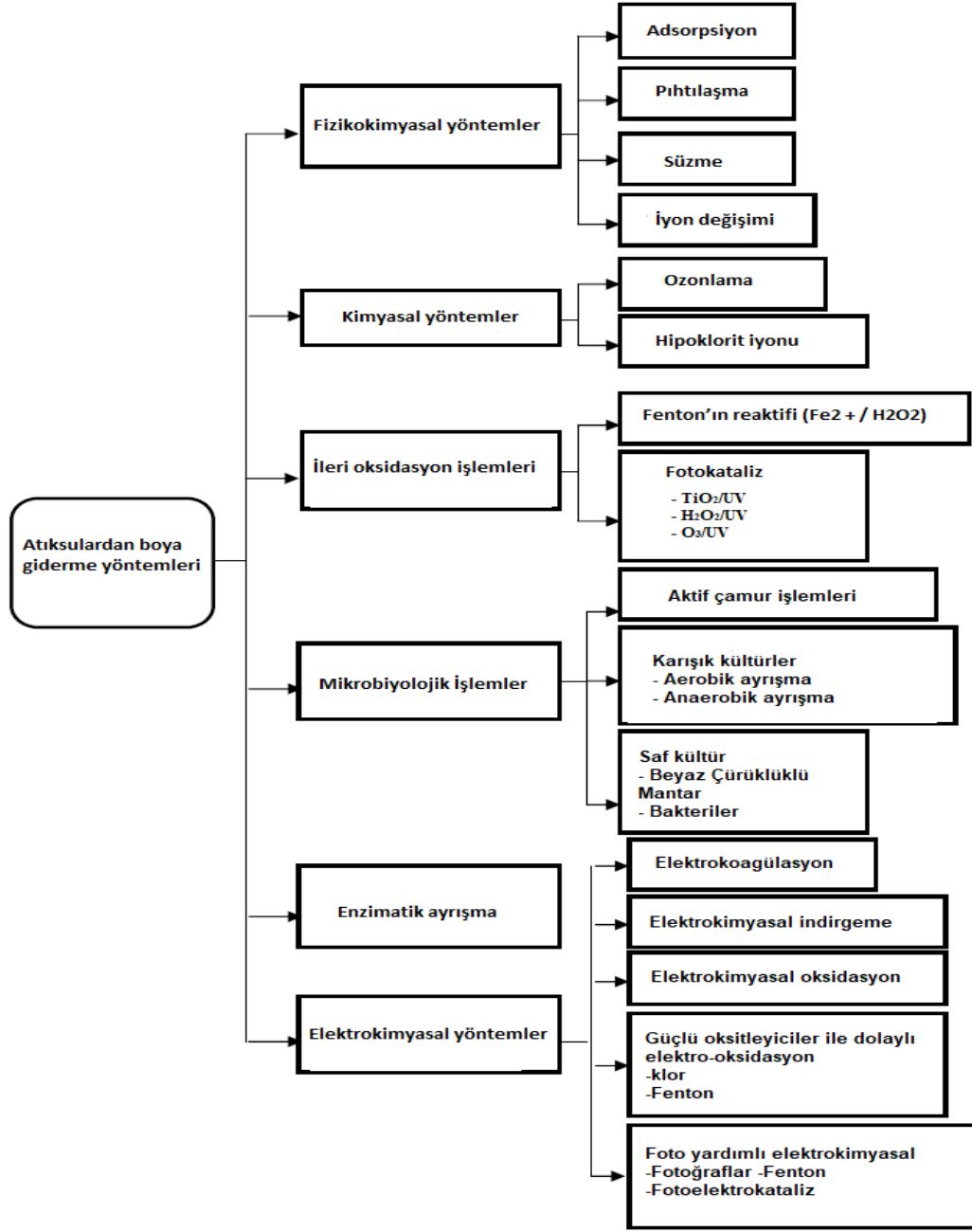
Endüstride farklı türlerde boyalar kullanılmaktadır. Boyalar çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Kongo Kırmızısı (KK), selüloz elyaflara güçlü ve kovalent olmayan afinitesi nedeniyle başta tekstil olmak üzere kâğıt, kauçuk, plastik ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan bir anyonik ve diazo boyadır. Yapısal stabilitesi nedeniyle biyolojik olarak parçalanması zordur. Toksik ve kanserojen benzidine metabolize olan ve alerjiye neden olduğu bilinmekte olan Kongo Kırmızısı ciltte, gözlerde ve mide-bağırsak yolunda tahrişe neden olur, pıhtılaşma gibi kan akışı faktörlerini etkiler ve uyuşukluk ve solunum problemlerine neden olur [Allen ve Koumanova, 2005; Demirbaş, 2009].

Kongo Kırmızısı içeren atık suları arıtmak için genellikle geleneksel fizikokimyasal işlemler kullanılmıştır [Raj vd. 2019]. İyon değişimi, adsorpsiyon, çökeltme, biyolojik ayrışma, membran filtrasyon, koagülasyon, flokülasyon, gibi ayırma işlemleri amaç için test edilmiştir [Mihali vd. 2015]. Şekil 1.1'de boyaları atık sudan gidermek için kullanılan ana ayırma

teknikleri özetlenmiştir. Tüm bu yöntemler arasında, adsorpsiyon işlemi, yüksek verim, düşük maliyet, basitlik ve kullanım kolaylığı nedeniyle ilgi çeken bir teknolojidir [Kumar vd., 2014].

Adsorbat moleküllerinin adsorban üzerine tutunmasına dayanan adsorpsiyon işleminin performansı, ortamın (sıvının) (örn., pH, sıcaklık), kirleticinin ve adsorbatın özelliklerinden önemli şekilde etkilenir. İşlem, iyon değişimi, elektrostatik etkileşimler, yüzey tutunması, kimyasal reaksiyonlar veya bunların birleşimi aracılığıyla gerçekleşebilir. Adsorpsiyon, akademi ve endüstride çeşitli amaçlar için kullanılan temel işlemlerden biridir. Ayrıca yöntem, atıkların gideriminin yanısıra değerli kimyasalların saflaştırılması için de kullanılmaktadır [Motoyuki S. 1989]. Sıvı fazlarda adsorpsiyon, özellikle atık sulardan (örn. boyalar, ağır metaller, fenoller) toksik bileşikler uzaklaştırmak, sızıntı sularından değerli metalleri (altın, gümüş, kobalt ve diğerleri) geri kazanmak ve pek çok farklı ürünü saflaştırmak için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanması ve anlaşılması, sadece kimya endüstrisi için değil, aynı zamanda çevre kirliliği kontrolü ve enerji verimliliği için de önemlidir. Tüm bu uygulamalar için en uygun çalışma koşullarının belirlenmesi, denge izotermelerinin elde edilmesi, modellenmesi ve yorumlanması gerekmektedir. İşlem performansını en üst düzeye çıkarmak için deneysel tasarımlar ve istatistiksel analiz yoluyla optimize edilebilir. Adsorpsiyon tasarımı açısından, kütle transfer dirençlerinin azaltılması, ayırma işlemini iyileştirmek ve özellikle sürekli adsorpsiyon sistemleri için operasyonel maliyetleri azaltmak için çok önemlidir [Adrián Bonilla-Petriciolet, 2017].

Bu tez çalışmasının amacı sepiyolit ve polianilin (PANI) içeren kompozit malzemelerin sentezi ve KK boyasının sulu çözeltilerden gideriminde kullanımınıdır. Sepiyolit ülkemizde doğal olarak ve bol miktarda bulunur. Ayrıca hem çevre dostu hemde ekonomiktir. Fakat negatif yüklü olması sebebiyle sepiyolit genellikle katyonik boyaların gideriminde kullanımı uygun görülmektedir. PANI, pozitif yüklü sentetik bir polimerdir. Adsorpsiyon işlemlerinde yüksek performans gösterse hem çevre hem de ekonomik açıdan dezavantajlıdır. Tez çalışmasında yukarıda belirtilen amaca ulaşabilmek amacıyla ağırlıkça farklı oranlarda Sepiyolit (%50-99) ve PANI içeren kompozit malzemeler sentezlenmiştir. Çeşitli yöntemlerle karakterize edilen malzemelerin KK boyasının sulu fazlardan uzaklaştırılmasında kullanımı, verimlerinin gözlenmesi ve karşılaştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca sulu faz başlangıç pH değeri, adsorban dozu, KK derişimi ve temas süresi gibi değişkenlerin sulu çözeltilerden KK uzaklaştırma verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

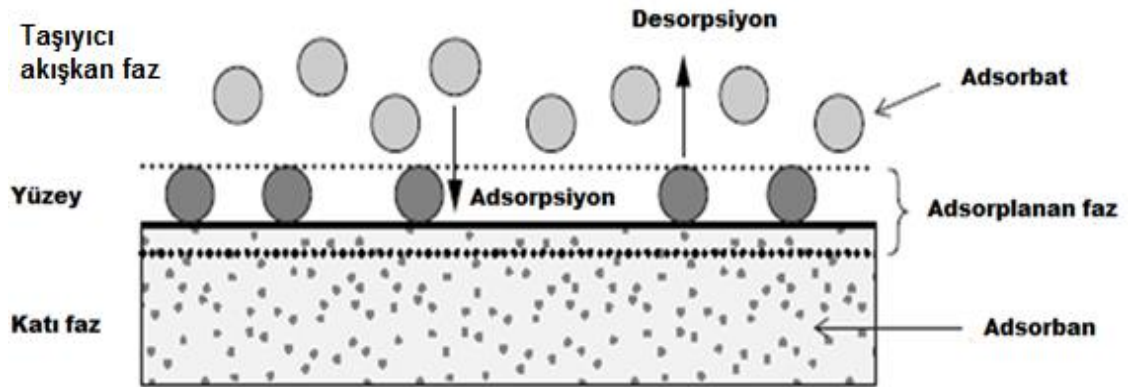


Şekil 1.1. Atıksu içeren boyalar için ana arıtma yöntemleri [Mohammed, 2011]

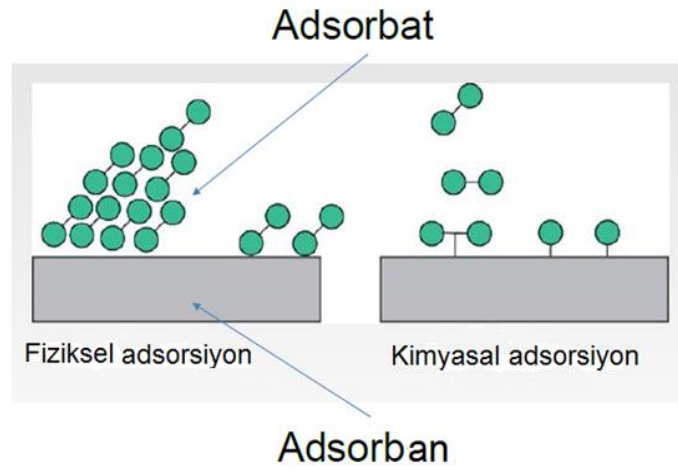
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon akışkan fazlardaki (gazlar veya sıvılar) maddeleri uzaklaştırmak için uygulanan bir ayırma işlemidir (Şekil 2.1). Adsorbat, sıvı veya gaz fazından ayrılıp katı yüzeyde tutulması veya birikmesi istenen maddeye verilen isimdir. Adsorban ise adsorbati bulunduğu sıvı veya gaz fazından ayırıp kendi yüzeyinde biriktirebilen katı maddeye verilen isimdir [Worch, 2012]. Atomların, iyonların veya moleküllerin katı bir yüzey üzerine bağlanmasına adsorpsiyon denirken tutunan bu parçacıkların yüzeyden ayrılmasına da desorpsiyon ismi verilir. Gözenekli adsorbanlarda çözünmüş türler gözenekli katı adsorban granül içine difüzyonla taşınır ve daha sonra adsorbanın geniş iç yüzeyine adsorplanır. Adsorbat ve adsorban kovalent olmayan etkileşimler yoluyla bağlanırsa işleme fiziksel adsorpsiyon ismi verilir. Fiziksel adsorpsiyon, düşük sıcaklıklarda ve kimyasal reaksiyonlar olmadan Van der Waals kuvvetleri nedeniyle gerçekleşir (Şekil 2.2). Eğer adsorbat ve adsorban arasında kovalent bağlar veya reaksiyon oluşursa sürece kimyasal adsorpsiyon adı verilir [Huang, 2014]. Kimyasal etkileşim sebebiyle açığa çıkan veya ihtiyaç duyulan enerji daha yüksektir ve adsorbat tek bir tabaka halinde adsorban üzerinde tutunur [Crittenden, 2012].



Şekil 2.1. Adsorpsiyona ait temel tanımlar [Worch, 2012]



Şekil 2.2. Adsorpsiyon çeşitleri [Carl Lundstedt, 2019]

Pek çok çalışmada adsorpsiyon işleminin 4 ana adımda gerçekleştiği belirtilmiştir.

- Gaz veya sıvıda bulunan adsorbat, adsorbanı kaplayan bir film tabakasının sınırına doğru yayılır ki bu adsorpsiyon işlemi sırasında ortam karıştırılarak genellikle ihmal edilebilir.
- Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder.
- Adsorbanın gözeneklerinde hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeye doğru hareket eder.
- Son adımda, adsorbat adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur [Taşçı 2008].

Adsorpsiyon ile ayırma üç farklı mekanizmaya dayanır: sterik, denge ve kinetik mekanizma. Sterik ayırma mekanizmasında, gözenekli katı, büyük molekülleri girişten hariç tutarken küçük moleküllerin girmesine izin verecek boyuta sahip gözeneklere sahiptir. Denge mekanizması, farklı türleri barındırmak için farklı yeteneklere sahip katıya dayanır, yani daha güçlü adsorplayıcı türler tercihen katı tarafından çıkarılır. Kinetik mekanizma, farklı türlerin gözeneklere farklı difüzyon hızlarına dayanmaktadır; dolayısıyla maruz kalma süresinin kontrol edilmesiyle, daha hızlı yayılan türler tercihen katı tarafından uzaklaştırılır [Duong, 1998].

Adsorpsiyon işleminin en önemli elemanı adsorbandır. Adsorban seçimi işlemin en kritik adımlarından biridir. Adsorban seçiminde yüksek adsorpsiyon kapasitesi, düşük maliyet, yüksek adsorpsiyon hızı ve tekrar kullanılabilirlik gibi özelliklere dikkat edilmelidir. Literatürde genellikle önemli özelliklere sahip, kontrol edilebilir ve sentez veya mühendislik ürünü adsorbanlar tercih edilmektedirler. Genellikle yüksek karbon içerikli, polimerik, oksidik adsorbanlar, zeolit moleküler önerilmektedir [Worch, 2012]. Her ne kadar son yıllarda bazı

doğal adsorbanlar yüksek verim ve düşük maliyetleri ile dikkat çekse de kontrol edilemeyişleri, tekrar kullanılamamaları ve adsorbat-özgü tasarımları olmayışı nedeniyle pek çok kritik öneme sahip işlemlerde kullanılmamaktadır. Adsorban aynı zamanda mukavemet ve aşınmaya direnç gibi iyi mekanik özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca iyi kinetik özelliklere sahip olmalıdır, yani adsorbe edici molekülleri hızlı bir şekilde adsorpsiyon bölgelerine transfer edebilmelidir. Çoğu uygulamada adsorban, kullanımdan sonra yeniden kazanılmalıdır ve bu nedenle, rejenerasyonun verimli bir şekilde ve mekanik ve adsorptif özelliklere zarar vermeden gerçekleştirilebilmesi arzu edilir. Adsorban üretimine yönelik hammaddeler ve yöntemler, alternatif ayırma işlemleri ile ekonomik gerekçelerle başarılı bir şekilde rekabet edebilmek için adsorpsiyon için nihayetinde ucuz olmalıdır [Thomas vd. 1998].

Adsorpsiyon işlemine etki eden pek çok faktör vardır:

a) Yüzey Alanı, özellikleri ve adsorban dozajı

Adsorpsiyon işlemi, yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan işlemin başarısı ve performansı adsorbanın yüzey alanı ile doğrudan ilişkilidir. Bu aynı zamanda yüzey özelliklerinin ve yüzey alanının adsorpsiyon sürecini kısıtlayabileceği veya artırabileceği anlamına gelir. Bu nedenle belirli fonksiyonel gruplara sahip oldukça gözenekli ve ince öğütülmüş katı adsorbanlar genellikle yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve etkinlikleri nedeniyle tercih edilmektedir [Kılıç, 2014; Can, 2018]. Ayrıca adsorpsiyon etkinliği adsorban yüzeyindeki uygun bölgelerin sayısındaki artış nedeniyle genellikle adsorban dozajındaki artışla artar [Al-Anber, 2011].

b) Temas Süresi

Adsorpsiyon sürecinin ilk aşamaları hızlı ilerler. Bu genellikle yüksek miktarda boş sitenin varlığından kaynaklanmaktadır. Adsorbanın gözenekli yapıya sahip olması adsorpsiyon hızını yavaşlatabilir ama performansını da artırabilir. Gözenek boyutları bunda büyük öneme sahiptir. Daha sonra adsorpsiyon hızı, dengeye ulaşana kadar zamanla kademeli olarak azalır ve dengeye ulaşan sistemde transfer durur. Dengeye gelme süresinin ve optimum sürenin belirlenmesi birçok nedenden dolayı çok önemlidir. Kısa temas süresi düşük verimliliğine ama uzun temas süresi de yüksek enerji tüketimine neden olabilir [Eynur, 2016].

c) Ortam pH değeri

Ortam pH değeri çözeltildeki adsorbat moleküllerinin iyonlaşmasına sebep olup adsorban yüzeyinin yükünü değiştirebileceği için adsorpsiyon işlemlerinde büyük önem taşır. Ayrıca ortamdaki iyonlar yüzey ile kuvvetli bir şekilde etkileşme girebilecekleri için hedef maddenin adsorban yüzeyine tutunmasını da etkiler. Ayrıca Yıldız'a (2014) göre katyonların adsorpsiyonu genellikle daha yüksek pH değerlerinde, anyonların adsorpsiyonu daha düşük pH değerlerinde yüksek gerçekleşir [Yıldız, 2014].

d) Sıcaklık

Sıcaklık değişimi moleküllerin dağılımını dolayısıyla adsorpsiyon işleminin dengesini etkilemektedir. Sıcaklığın adsorpsiyon etkinliği üzerindeki etkisi, adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik oluşuna da bağlıdır. Genel olarak endotermik işlemlerde adsorpsiyon verimi sıcaklık arttıkça artar. Ekzotermik proseslerde ise sistem sıcaklığının artması ile verim düşer [Bağcı, 2014].

2.1.1 Adsorpsiyon Dengesi

Adsorpsiyon dengesi genellikle izoterm modelleri kullanılarak ifade edilir. Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile çözeltildeki çözünenin denge derişimini ilişkilendirerek dinamik dengeyi ifade eder. Ayrıca izoterm modelleri, sürecin mekanizması (bağlanma türü ve şekli) hakkında bilgi verir [Fu vd., 2015].

Langmuir izoterm modeli, 1916 yılında Langmuir tarafından geliştirilmiştir ve genellikle adsorban yüzeyi ile adsorbat arasındaki kimyasal adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılır. Bu modele göre homojen adsorban yüzeyinde adsorbat moleküllerinden oluşan tek bir adsorpsiyon tabakası oluşur [Langmuir, 1916]. İlişki yardımıyla adsorbatın adsorpsiyonu için adsorbanın maksimum kapasitesi hesaplanabilir. Langmuir izoterm modelinin ana varsayımları aşağıda verilmiştir. Langmuir izoterm modeline ait denklemler Eşitlik 2.1 ve 2.2'de verilmiştir.

- Moleküller sabit ve tanımlanmış merkezi sitelerde adsorplanır.
- Mevcut her bölge yalnızca bir adsorbat molekülü tarafından işgal edilebilir.
- Adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doygun tek bir tabaka oluşturur.
- Adsorban yüzeyindeki siteler enerji düzeyi olarak eşit kabul edilmektedir.

- Adsorplanan moleküller birbirleriyle hiçbir etkileşim göstermez.

$$q_e = q_{\max} \cdot \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.2)$$

Burada C_e denge konsantrasyonu (mg/L), q_e dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve K_L Langmuir sabitini (L/mg) verir. C_e/q_e 'ye karşı C_e 'nin çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden ve kesişme noktasından q_m ve K_L değerleri hesaplanır. Ayrıca Langmuir izoterm modelinin en önemli sabitlerinden biri boyutsuz bir sayı olan ayırma faktörü (R_L) dır. Adsorpsiyon işleminin tipini ve uygunluğu hakkında bilgi verir ve Eşitlik 2.3 ile hesaplanır. Denklemden R_L ve C_o sırasıyla ayırma faktörü ve çözünen maddenin (mg/L) başlangıç derişimidir. Eğer $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon işlemi uygun, $R_L=1$ ise doğrusal, $R_L = 0$ ise tersinmez ve $R_L > 1$ ise elverişsizdir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_o} \quad (2.3)$$

Freundlich izoterm modeli 1907 yılında Freundlich tarafından önerilmiştir. Bu modele göre adsorban heterojen bir yüzeye sahiptir. Bu nedenle, adsorbatlar adsorban üzerinde tek bir tabaka yerine çok tabakalı bir şekilde tutunabilmektedir [Freundlich, 1907]. Heterojen yüzeylerde adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimler nedeniyle Langmuir modelinden sapmalar göstermektedir. Langmuir modelinde adsorban yüzeyi homojen ve adsorpsiyon işlemi tek tabakalı olarak kabul edilirken, Freundlich izoterminde adsorban yüzeyi heterojendir ve adsorpsiyon çok tabakalı olarak da gerçekleşebilmektedir. Freundlich izoterm modeli ilişkilerine Eşitlik 2.4 ve 2.5'te ifade edilir. Burada K_f ve n , Freundlich izoterm sabitleridir. $0 < n < 10$ ise adsorpsiyon uygun, $n = 1$ ise lineer ve $n > 10$ ise tersinmez olarak kabul edilir. K_f ve $1/n$, $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ 'nin lineer grafiğinden hesaplanabilir.

$$q_e = K_f \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

$$\log q_e = K_f + \frac{1}{n} \cdot C_e \quad (2.5)$$

Temkin modeli adsorplanan moleküllerin ısıları dikkate alınarak geliştirilmiştir. Modelde yüzey adsorbat molekülleri ile kaplandıkça adsorpsiyon ısısının (sıcaklığın bir fonksiyonu) azalacağı öngörülmüştür [Temkin, 1940]. Temkin izoterm modeli Eşitlik 2.6 ve 2.7 ile ifade edilmiştir. Eşitlikte K_T ve B_T sırasıyla bağlanma sabiti (L/mg) ve Temkin sabitidir.

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b} \cdot \ln (K_T \cdot C_e) \quad (2.6)$$

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

Redlich-Peterson izotermi K_{RP} , a_{RP} ve β olmak üzere üç parametre içerir ve eşitlik Langmuir ve Freundlich izotermelerinin özelliklerini içerir. Geniş bir adsorbat derişimi aralığında adsorpsiyon dengesini temsil etmek için kullanılabilir. Üs olarak β , 0 ile 1 arasındadır. $\beta = 1$ olduğunda Redlich-Peterson ile Langmuir eşit olur ve $\beta = 0$ olduğunda ise Henry yasası olur [Redlich ve Peterson, 1959; Mirjana vd. 2012].

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (2.8)$$

Benzer şekilde Toth izotermi de q_t , K_t ve t olmak üzere üç parametreye sahiptir ve işlemin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak öngörülen bir izotermdir [Toth, 1971; Mirjana vd. 2012]. Toth izoterm üssü yüzey heterojenliği ile ilgilidir, genellikle birden küçük veya bire eşittir. t bire eşitse, işlemin homojen bir yüzey üzerinde gerçekleştiği düşünülür.

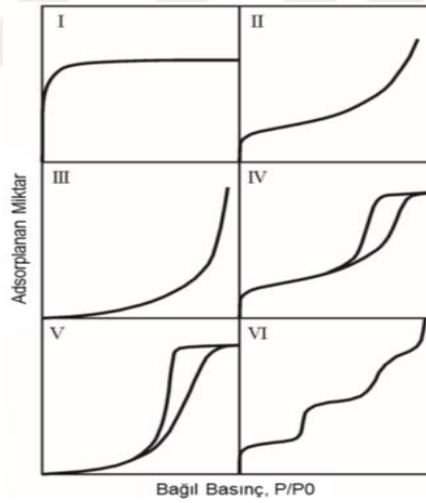
$$q_e = \frac{q_t K_t C_e}{[1 + K_t C_e^t]^{1/t}} \quad (2.9)$$

Sips izotermi adsorbe edilmiş bir molekülün, birden fazla adsorpsiyon bölgesini işgal edebileceği sistemleri temsil eden Langmuir ve Freundlich izotermelerinin bir

kombinasyonudur. Model sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilen üç parametreye q_s , K_s ve n sahiptir. Ayrıca model deneysel izotermelerin diğer sıcaklıklara ve bileşimlere kolayca enterpolasyonuna ve ekstrapolasyonuna izin vermektedir [Sips, 1948; Mirjana vd. 2012].

$$q = \frac{q_s(K_s C)^{1/n}}{1 + (K_s C)^{1/n}} \quad (2.10)$$

Deneysel olarak elde edilen veriler kullanılarak çizilen 6 tip izoterm eğrisi Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Daha çok gaz fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermeler bazı durumlarda sıvı fazdan adsorpsiyon işlemleri için de geçerlidir. Şekil 2.3'te farklı tipte gözenekler için, IUPAC sınıflandırmasına göre belirlenmiş adsorpsiyon izoterm tipleri görülmektedir. Adsorplanmış gaz miktarı hacimsel birimle ifade edilmektedir. Bağıl basınç ise “ p/p^0 ” ile gösterilmektedir. “ p ” denge basıncı ve “ p^0 ” doymuş basıncı adsorplama sıcaklığındaki adsorbatları temsil etmektedir [Chiou, 2003].



Şekil 2.3. Gözenekli katılarda gözlenen adsorpsiyon izoterm tipleri [Cary T Chiou, 2003].

Tip I izoterm, Langmuir izotermine uymaktadır. Örnek olarak, oksijenin veya azotun aktif karbon veya silis jeli üzerindeki adsorpsiyonunu göstermektedir. Bu izoterm oldukça fazla miktarda küçük gözeneklere sahip adsorbanlar için karakteristik bir durumdur.

Tip II izoterm, S biçimindedir. 20 nm'den büyük çaptaki gözenekli katılarla yapılan adsorpsiyonda elde edilir. Bu tipe örnek olarak, azotun makro gözenekli silis jeline adsorpsiyonu gösterilmektedir.

Tip III izoterm, daha az rastlanan bir adsorpsiyon tipidir. Bu tip adsorpsiyona örnek olarak, bromun 790°C sıcaklığında silis jelinde, suyun grafit üzerinde adsorpsiyonu verilebilir.

Tip IV izoterm, II. izoterm eğrisine benzer, fakat ordinat eksenine asimptot yerine bir düzlük görülür. Azotun birçok sentetik silis jelleri üzerine ve benzenin 50°C'de Fe₂O₃ jeli üzerine adsorpsiyonu örnek olarak verilmektedir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Tip V izoterm, III. izoterm eğrisine benzer, yalnız asimptot yerine bir plato vardır. Örnek olarak su buharının kömür üzerine adsorpsiyonu verilebilir.

Tip VI. izoterm, mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi göstermektedir. Bu izoterm, oldukça nadir rastlanan bir izoterm eğrisidir.

2.1.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin kinetik olarak değerlendirilebilmesi için temas süresinin proses üzerindeki etkisinin bilinmesi gerekmektedir. Deneysel veriler kullanılarak işlemin hızı, modeli ve mekanizması (fiziksel veya kimyasal olduğuna) hakkında bilgi sahibi olunur. Adsorpsiyon kinetiği, proses tasarımı için kontrol mekanizması ve kütle transfer parametrelerinin belirlenmesi açısından da önemlidir. Bu tez çalışmasında görünür birinci derece, görünür ikinci derece, Elovich ve Parçacık içi difüzyon olmak üzere dört farklı kinetik model kullanılmıştır [Yuh-Shan, 2004; Worch, 2012].

Görünür birinci derece kinetik model, 1898'de Lagergren tarafından ortaya koymuştur [Lagergren, 1898]. Bu model genellikle katı/sıvı sistemlerin adsorpsiyonunu açıklamak için kullanılır [Qiu ve diğerleri, 2009]. Görünür birinci dereceden kinetik model, Eşitlik 2.11 ve 2.12 ile ifade edilir. Denklemden q_e dengedeki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), t zamanı (dk) ve k_1 görünür birinci derece kinetik model hız sabitidir (1/dk). k_1 ve q_e sabitleri, $\log (q_e - q_t) - t$ grafiği vasıtasıyla belirlenir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2.11)$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (2.12)$$

Görünür ikinci derece model, Ho ve McKay (1999) tarafından geliştirilmiş, adsorban ve adsorbat arasındaki kimyasal reaksiyona dayanmaktadır [Qiu ve diğerleri, 2009]. Görünür ikinci derece kinetik model eşitliği 2.13 ve 2.14 te ifade edilmiştir. Burada k_2 görünür ikinci derece hız sabitini (g/mg.dk) belirtir. t/q_t - t grafiğinin eğimi ve kesişimi sırasıyla k_2 ve q_e 'yi belirlemek için kullanılır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2.13)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.14)$$

Elovich modeli yaygın olarak gazların katılar üzerindeki kimyasal adsorpsiyonunu tanımlamada kullanılır. Fakat sıvı işlemlerde uygulanabilirliği ve sistemin yüzey difüzyonunu ve aktivasyon enerjisini tahmin etmeye yardımcı olabileceği belirtilmiştir. Bu model işlem sırasında desorpsiyonun da meydana geldiğini belirtir [Elovich ve Larinov, 1962]. Eşitlik 2.15 ve 2.16 Elovich modeline ait eşitlikleri verir. Eşitlikte q_t , t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), α , ilk adsorpsiyon hız sabitini (mg/g.dk) ve β , desorpsiyon hız sabitini (g/mg) verir. Elovich sabitleri β ve α , $\ln(t)$ 'ye karşı q_t çizimi ile hesaplanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot q_t) \quad (2.15)$$

$$q_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \cdot \ln t \quad (2.16)$$

Parçacık içi difüzyon modeli, film veya parçacık difüzyonu ile kontrol edilebilen adsorpsiyon mekanizmasını analiz etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [Weber ve Morris, 1962; Okieimen ve Orhororo 1986]. Modele ait eşitlik 2.17'de ifade edilmiş ve burada q_t , t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), K_{id} , parçacık içi difüzyon hızı sabitini (mg/g.dk^{0.5}) ve I , tabakanın kalınlığını temsil eder. q_t - $t^{0.5}$ grafiği K_{id} ve I 'yi tahmin etmek için kullanılır.

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + I \quad (2.17)$$

2.1.3 Adsorpsiyon Termodinamiği

Entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) değişimleri gibi termodinamik parametreler, sıcaklıktaki değişimle birlikte adsorpsiyon işleminin doğası hakkında bilgi verirler. Bu sayede işlemin rastgeleliği, ısı ve kendiliğindenliği hakkında bilgi sahibi olunabilir [Yargıç vd., 2015]. Bu termodinamik parametrelerin değerleri Eşitlik 2.18-2.20 ile hesaplanabilir. Burada R, gaz sabiti (J/mol·K). T, mutlak sıcaklık (K) ve K_{ads} , adsorpsiyon denge sabitini (L/mg) ifade eder.

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

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{ads} \quad (2.19)$$

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^\circ_{ads}}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^\circ_{ads}}{R} \quad (2.20)$$

Günümüzde adsorpsiyon işlemi pek çok amaç için laboratuvar şartlarında ve endüstriyel işlemlerde kullanılmaktadır. Su arıtımı, havanın temizlenmesi, gaz saflaştırması, baca gazlarından çıkan kükürt tutulması, şeker rafinerizasyonu sırasında renk giderilmesi, atık sulardan bulunan kirleticilerin uzaklaştırılması ve içme suyu arıtılması gibi birçok işlemde adsorpsiyon sistemlerine rastlanmaktadır [Taşçı 2008].

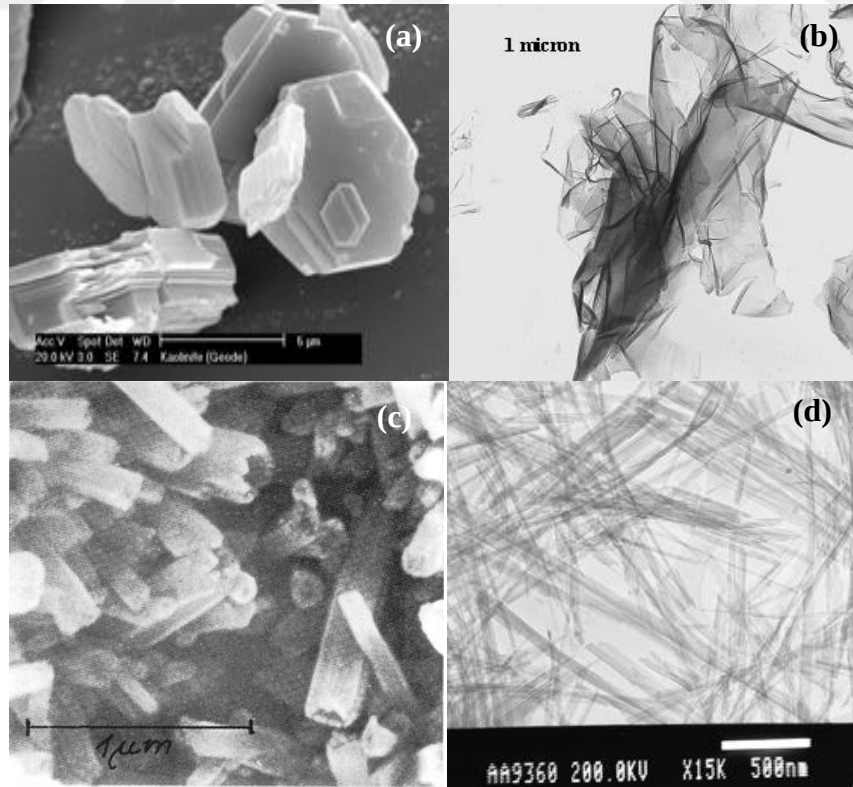
Boyalar doğal veya biyolojik olarak parçalanmadıkları ve bitkiler, hayvanlar ve insanlar için toksik oldukları için atık sulardan uzaklaştırılması gereken kirleticilerdir. Atık sularla birlikte doğaya bırakılan boyar maddeler sudaki canlı hayatını tehdit etmektedir. En büyük çevre sorunlarından biri sudaki canlıların ihtiyacı olan güneş ışığını engellemeleridir. Ayrıca organik ve karmaşık yapıları başka sorunlara da yol açmaktadır. Pek çok bakteri ve alg türü su yüzeyinde bulunan boyalar nedeniyle büyüme ve çoğalma problemi yaşar ve besin zinciri de bundan olumsuz etkilenir [Adrián Bonilla-Petriciolet, 2017].

Son yıllarda endüstriyel atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında adsorpsiyon işleminden de yararlanılmaktadır. Pek çok farklı malzeme önerilebileceği gibi önemli alternatifler arasına kil mineralleri ve polimerleri de ekleyebiliriz. Ayrıca çeşitli malzemelerin bir araya getirilmesi oluşturulan kompozitler de önemli potansiyele sahiptir. Pek çok farklı problem için polimer-kil kompozitlerinin çözüm olacağı gösterilmiştir [Kotal, 2015].

2.2. Killer ve Kil Mineralleri

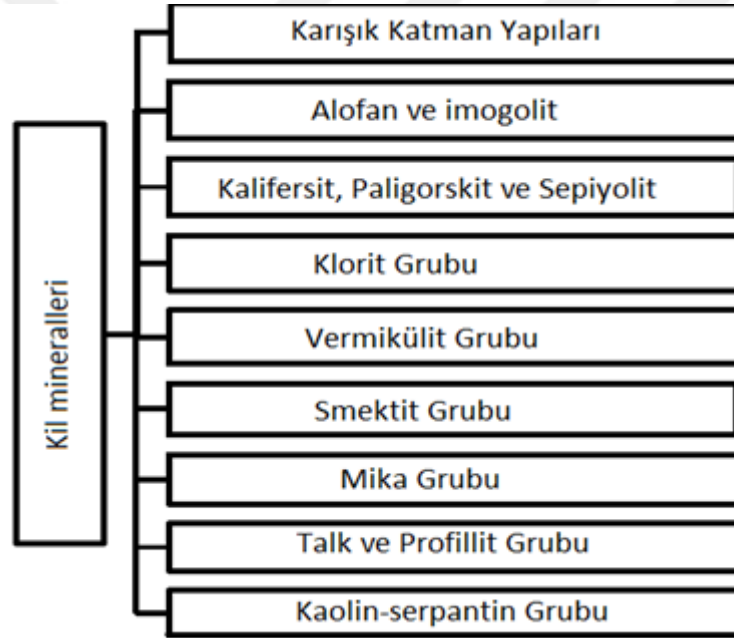
Killer genellikle belirli şartlarda, volkanik kayaçların çözünmesinden veya güçlü hava akımları etkisiyle ayrışmasından meydana gelmişlerdir. Killer, ince taneli tortul kayaçların, deniz sedimentlerinde ve topraklarında çamurtaşları ve şeylleri olarak ana unsurlarıdır ve birincil magmatik veya metamorfik ortamlarda oluşan birkaç kil örneği ile ayrışma ve ikincil tortul süreçlerin sonuçlarıdır [Bilotti, 2009].

Killer, genel olarak, metal oksitleri, organik madde izleriyle tabakalı silikatlar ya da kil minerallerinden oluşan bir malzeme sınıfını belirtmektedir. Kil mineralleri, normal kristalimsi, demir, magnezyum, alkali metaller, alkalın toprak metalleri ve diğer katyonların değişen miktarlarda bazen, sulu alüminyum silikatları bulunmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Farklı killerin elektron mikroskobu mikrografları: a) Kaolinit, b) Montmorillonit, c) Halloysit ve d) Sepiyolit [Bilotti, 2009]

Jeolojide kil terimi, $<2 \mu\text{m}$ boyutunda parçacıklar içerir; kil-mineral bileşenlerinin morfolojisi, belirli bir kilin ayırt edici bir özelliğidir. Örneğın, kaolinit genellikle 2-25: 1 alansal çap / kalınlık oranına (en / boy oranı) sahip altıgen pul şeklinde birimler gösterirken, smektit mineral parçacıklarının oğú düzensiz bir pul şekline sahipken, çok daha yüksek bir en boy oranına sahiptir, 100 -300: 1 arasındadır (Şekil 2.3). Halloysit mineralleri uzun bir túbüler şekil gösterirken, Attapulgit / Sepiyolit / Paliggorskite familyası uzatılmış çıta veya lif şeklindedir [Bilotti, 2009]. Genel olarak kil minerallerinin sınıflandırması Şekil 2.4 'te görüldüğü gibi verilmektedir.

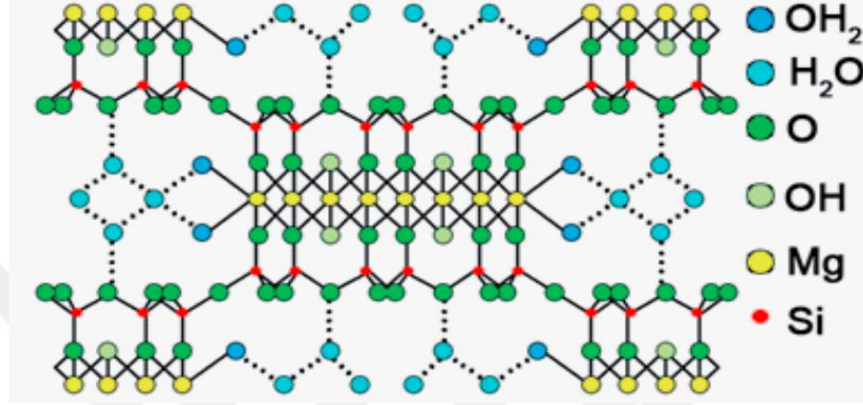


Şekil 2.4. Kil minerallerinin sınıflandırılması [Dawood, 2013]

2.2.1 Sepiyolit

Sepiyolit, kimyasal yapısı $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8 (\text{OH})_4 (\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ olan lifli sulu magnezyum silikattır. Sepiyolitin emici özelliğinden dolayı, özellikle ağartma ve temizleme işlemlerinde, kozmetikten boya ve hatta gübrelere kadar endüstriyel adsorban olarak değışen bir kullanım değeri bulunmaktadır [Coruh, 2014]. Şekil 2.5'de Sepiyolitin yapısı gösterilmektedir. Sürekli bir iki boyutlu tetrahedral Si kompozisyon levhasını içerdiği için sepiyolit, fillosilikat grubuna

dâhil edilmiştir [Bilotti, 2009]. Reolojik ve katalitik özellikleriyle de dikkat çeken sepiyolite endüstride kullanımı artmaktadır. Sepiyolit, yüksek spesifik yüzey alanı (yaklaşık 340 m²/g) ve büyük bir mikro gözenek hacmi (yaklaşık 0,44 cm³/g) olan bir mikrofibröz morfolojiye sahip açık bir yapıya sahiptir [Coruh, 2014]. Sepiyolitin yaygın endüstriyel uygulamaları Çizelge 2.1'de listelenmiştir. Ayrıca sepiyolit, gözenekli yapısı ve geniş spesifik yüzey alanı nedeniyle nano boyutlarda parçacıkları dağıtmak ve stabilize etmek için yeterli mekanik özelliğe sahiptir.



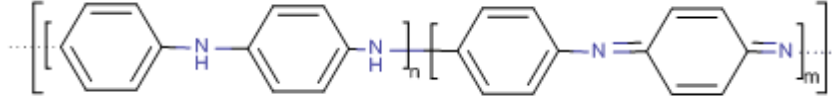
Şekil 2.5. Sepiyolitin kimyasal yapısı [Yalçın ve Onbaşlar 2020]

Çizelge 2.1. Yaygın endüstriyel uygulamalar temelinde sepiyolit fizik-kimyasal özellikleri [Bilotti, 2009]

Uygulama	Karakteristik
Evcil hayvan litreleri	Hafif, yüksek sıvı emme, koku kontrolü.
Endüstriyel emiciler	Yüksek sıvı emme, ıslak koşullarda mekanik mukavemet, yanmazlık, kimyasal atıllık.
Kimyasallar için taşıyıcı	Aktif kimyasalların absorpsiyonu ve dağıtımında kolaylık ve etkinlik.
Bitümler	Isı uygulama sistemlerinde reolojik özelliklerin kontrolü, yangına dayanımın artırılması.
Reolojik katkı maddeleri	Boyalar, yapıştırıcılar, macunlar ve dolgu macunlarında stabilite, görünür plastiklik ve tiksotropi.

2.3. Polianilin (PANI)

Genel yapısı Şekil 2.6'da gösterilen polianilin (PANI) iletken bir polimer olup üretiminin kolay ve ucuz olması, iletkenliğinin yüksek olması en çok tercih edilmesinin nedenleri arasındadır [Soydal, 2014].



Şekil 2.6. PANI'nin genel yapısı [Boeva ve Sergeyev, 2014]

Asidik ortamda oksidatif polimerizasyonu yoluyla anilin monomeri polimerleştirilip PANI elde edilebilir. PANI sentezi için çözelti, süspansiyon, çökeltme, emülsiyon, dispersiyon, mikrosüspansiyon, mikroemülsiyon, miniemülsiyon, ters misel ve ters polimerizasyon gibi çeşitli polimerizasyon teknikleri kullanılmıştır. Bununla birlikte, çözelti polimerizasyonunda çeşitli oksitleyici ajanların kullanıldığı oksidatif polimerizasyon, PANI sentezi için en yaygın, kolay, hızlı ve ekonomik tekniktir. Bunun için amonyum peroksidisülfat, hidrojen peroksit, ferrik klorür, cerik nitrat ve sülfat gibi çeşitli farklı oksitleyici maddeler araştırmacılar tarafından kullanılmıştır [Shahabuddin, 2016]. Pek çok çalışmada amonyum peroksidisülfat diğer alternatiflere kıyasla daha başarılı bulunmuştur.

Katyonik özelliği PANI'nin anyonik boyaların adsorpsiyonu için potansiyelini ortaya çıkarmış ve etkili bir adsorban olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. Bu maddenin uygulanmasındaki ana sınırlama, sert yapısı nedeniyle sınırlı işlenebilirliği ve bazı organik çözücülerde çözünememesinden kaynaklanır. Bu nedenle, yalnız başına kullanılmak yerine diğer organik veya inorganik malzemelerle birlikte oluşturduğu kompozit malzemeler daha çok tercih edilmektedir [Roy vd. 2016]. Bunlara bir örnek de 1990'ların başında Toyota tarafından geliştirilen polimer-kil nanokompozitlerdir [Kotal vd. 2015].

2.4. Boya kaynakları ve sınıflandırmaları

Boyalar, çeşitli endüstrilerde kullanılan doğal veya sentetik organik bileşiklerdir. Boyalar, lifler, deriler, kâğıtlar, plastikler, yiyecekler gibi çeşitli malzemeleri renklendirmek için kullanılmıştır. Uzun yıllar önce doğal boyalar bitkilerden, hayvanlardan, böceklerden ve mineral kaynaklarından elde edilmiştir. Zerdeçal, Dyer's otu, Soğan, Jackfruit gibi doğal boyalar tekstil endüstrisinde kullanılmıştır. Nüfus artışı ve endüstriyel faaliyetler nedeniyle doğal boyalar endüstriyel talebi karşılamamıştır. İlk sentetik boyalar, 1856'da William Henry Perkin tarafından keşfedilmiştir [Salleh vd. 2011]. Boyaları kimyasal yapılarına göre (özellikle boya molekülünde mevcut olan kromoforik yapı dikkate alınarak) veya yüzeye uygulanışına göre sınıflandırılabilirler [Mohammed, 2011]. Boya molekülleri, Çizelge 2.2'de gösterildiği

gibi içerdği yapısal gruplara (kromoforik yapı) göre gruplanabilir. Örneğin, azo boyalar en önemli sınıflardan biridir ve en az bir, belki de her ikisi de aromatik olan iki radikale bağlı en az bir azo grubu (-N = N-) içerir. Bir sonraki en önemli boya sınıfı karbonil fonksiyonlarını içerir (-C = O).

Çizelge 2.2. Kullanım sınıflandırma boya yöntemi [Mohammed, 2011]

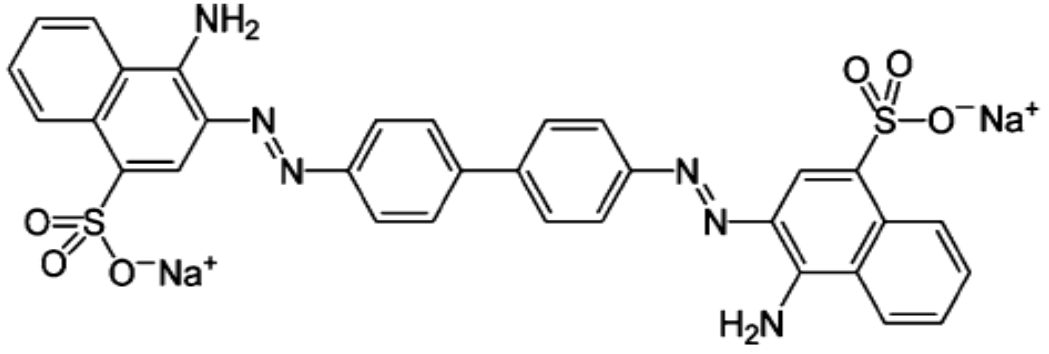
Boya sınıfı	Ana uygulama	Genel açıklama	Kimyasal tipi
Reaktif	Tüm selülozik ürünler (örme kumaş), yün, ipek ve naylon için kullanılır	Kolay uygulama; Orta fiyat, iyi haslık, anyonik bileşikler ve suda çözünür	Azo, antrakinon, ftalosiyanın, formazan, oksazin ve bazik
Direkt	Selülozik elyaf, suni ipek, ipek ve yün	Basit uygulama, ucuz, orta renk haslığı, anyonik bileşikler ve suda çözünür	Azo, ftalosiyanın, stilben, nitro ve benzodifuranon
Dispers	Polyester, asetat, naylon ve akrilik	Uygulamada beceri (taşıyıcı veya yüksek sıcaklık), iyi haslık ve suda sınırlı çözünürlük	Azo, antrakinon, stilben, nitro ve benzodifuranon
Asit	Yün, ipek, kağıt mürekkebi, naylon ve deri	Kolay uygulama, zayıf haslık, anyonik bileşikler ve suda çözünür	Azo (önceden metaleze edilmiş), antrakinon, azin, trifenilmetan, ksanten, nitro ve nitroso
Bazik	Akrilik, polyester, yün ve deri	Düz olmayan boyama ve el hissi, katyonik ve suda çözünür	Siyanin, azo, azin, hemicyanin, Diazahemicyanin, triarilmetan, ksanten, akridin, oksazin ve antrakinon
Vat	Pamuk (havlu), yün ve ipek	Uygulanması zor, pahalı, çivit ve sülfürlü kazan türleri hariç, iyi haslık ve suda çözünmez	Antrakinon (polihalkalı kinonlar dâhil) ve indigoidler
Dokunaklı	Yünlü ürünler (halı), deri ve anodize alüminyum	Karmaşık uygulama, pahalı, iyi haslık, anyonik bileşikler ve suda çözünürlüğü yüksek	Azo ve antrakinon
Kükürt	Koyu renk tonlarda ağır selülozik ürünler için	Uygulanması zor, ucuz, zayıf haslığı ve suda çözünmez	Belirsiz yapılar
Çözücüler	Petrol, plastik, balmumu ve mürekkepler	Suda çözünmez, haslığı kullanılan malzemeye bağlıdır.	Ftalosiyanın, azo, antrakinon ve trifenilmetan

2.4.1 Anyonik boyalar

Anyonik boyalar, sulu çözelti içindeki hidroksil (OH⁻) iyonlarının fazla bulunması nedeniyle negatif iyonlara sahiptir. Anyonik boyalar suda çözünür ve asit boyaları, azo boyaları, direkt boyaları ve reaktif boyaları içerir. Reaktif boyalar, boya molekülü ile elyaf molekülü arasında kovalent bir bağ oluşturan kimyasal bir reaksiyonla (sudaki reaktif grupların hidrolizi) substratlarına bağlanır [Demirbaş, 2009]. Suda çok parlak renkler üretirler ve asidik özellikler gösterirler. Reaktif boyalar, boyama işlemi sırasında fibere kovalent olarak bağlanan vinil sülfon, klorotriazin, trikloropirimidin ve diflorokloropirimidin gibi reaktif grupları içerir [Labanda vd. 2009]. Ayrıca, azo boyalar, tekstil endüstrisinde kullanılan en büyük reaktif boya sınıfını temsil eder, ardından antrakinin ve ftalosiyanın sınıfları gelir [Wu vd. 2008]. Azo boyalar en geniş boyalara sahiptir ve anaerobik koşullar altında boyanın bağlantısı, renksiz ancak toksik ve kanserojen olabilen aromatik aminler oluşturmak için indirgenebilir. Kullanılmakta olan 3.200 azo boyadan 130'unun bozunma işlemi sırasında kanserojen aromatik aminler oluşturabileceği tahmin edilmektedir [Yaneva ve Georgieva, 2012]. Anyonik boyaların su içindeki çözünürlüğü çok yüksektir. Ayrıca biyolojik olarak parçalanmaları ve fotodegradasyonu yavaştır [Vimonses vd. 2009].

2.4.2 Kongo Kırmızısı

Kongo Kırmızısı veya 3,3'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(4-aminonaphthalene-1-sulfonic acid) disodyum tuzu bir moleküldür. Bu anyonik diazo boya, bilinen bir insan kanserojen olan benzydine metabolize edilebilir. Tekstil, baskı, boyama, kâğıt ve plastik endüstrilerinin atık suları önemli miktarda Kongo Kırmızısı içerebilmektedir. Genellikle çözünürlüğü yüksek sodyum tuzu formunda bulunur ve kararlı ve güçlü yapısı nedeniyle Kongo Kırmızısı arıtımı ve uzaklaştırması zordur [Meroufel, 2013]. Bunun sonucu olarak kanserojen etkiye sebep olabilmektedir [Cheng vd. 2012]. Kongo Kırmızısı molekül yapısı ve kimyasal özellikleri Şekil 2.7 ve Çizelge 2.3'te görülmektedir.



Şekil 2.7. Kongo Kırmızı boyasının moleküler yapısı [Abdelkader vd. 2016]

Çizelge 2.3. Kongo Kırmızısı kimyasal özellikleri [Abdelkader vd. 2016]

Kimyasal formül	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
λ maks (nm)	497
Kimyasal sınıf	Diazo boyası
Mw (g / mol)	696.665
Renk indeksi No.	22120
pKa	4

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Doğal killer genellikle doğal negatif yüklü olmalarından ötürü metilen mavisi (MM) gibi katyonik boyaların adsorpsiyonunda kullanılmaya uygundurlar. Bununla birlikte çeşitli aktifleştiriciler kullanılarak kil yüzeyinde yapılan değişiklikler killerin başka boyaların gideriminde de kullanılmasını sağlayabilir [Errais vd. 2012].

Vimonses ve diğerleri (2009) sodyum bentonit, kaolin ve zeolit ile Kongo Kırmızısı (KK) boyasının sulu çözeltilerden ayrımını çalışmışlardır. Elektrostatik çekim nedeniyle boyanın asidik pH koşullarında boya uzaklaştırma verimi artmıştır. Ancak nötr pH'ta % 90'dan daha fazla verime erişilmiştir. Araştırmacılar en uygun modelin kaolin için Langmuir, bentonit ve zeolit için ise Freundlich olduğunu açıklamışlardır. Ayrıca termodinamik çalışmalar, tüm malzemeler için adsorpsiyon işleminin geniş bir sıcaklık aralığında kararlı olduğunu ve sürecin ekzotermik ve kendiliğinden doğal olarak oluştuğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği, üç adsorban için de işlemin görünür ikinci dereceden eşitliği izlediğini göstermiştir. Kongo Kırmızısı giderimi için en yüksek verim (19,9 mg/g) sodyum bentonit ile elde edilmiş, ardından kaolin (5,6 mg/g) ve zeolit (4,3 mg/g) gelmiştir [Vimonses vd. 2009].

Elass vd. (2011) katyonik bir boya olan Metil menekşenin sulu çözeltide sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için Ghassoul adlı ucuz ve kolayca bulunabilen bir Fas doğal kili kullanılmışlardır. Çalışmada pH, ilk boya derişimi, temas süresi, sıcaklık gibi çeşitli deneysel parametreleri optimize etmişlerdir. Deneysel verilere Langmuir ve Freundlich modellerini uygulamışlardır. Langmuir tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesini 298 K'de 625 mg/g olarak bulmuşlardır. Kinetik analizler, adsorpsiyon işleminin görünür ikinci dereceden modelle temsil edildiğini göstermiştir. Parçacık içi difüzyon işlemi, boya sorpsiyon hızını kontrol eden ana mekanizma olarak tanımlanmıştır. Ayrıca Gibbs serbest enerjisi, entalpi, entropi ve aktivasyon enerjisi gibi çeşitli termodinamik aktivasyon parametreleri hesaplamışlardır. Adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve endotermik bir süreç olduğu belirtilmiştir [Elass vd. 2011].

Bhaumik ve diğerleri (2013) Kongo Kırmızısının (KK) sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için polipirol-polianilin nanolifleri (PPy-PANI NF'ler) kullanmışlardır. NF'ler, ortak bir oksidan olan $FeCl_3$ varlığında monomerlerin eş zamanlı polimerizasyonuyla sentezlenmiştir. Hazırlanan NF'ler her iki polimerik malzemenin varlığının doğrulanması için ATR-FTIR ile karakterize edilmiştir. KK uzaklaştırma performansı üzerine çözelti pH, temas süresi, başlangıç derişimi ve sıcaklık etkisi incelenmiştir. Sonuçlar KK giderim etkinliğinin çözelti pH'daki düşüşle arttığını göstermiştir. Kinetik veriler, görünür ikinci derece modeli

takip ederken, denge verileri Langmuir modeline uyum göstermiştir. Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitelerini (q_e) 25°C ve 35°C'de sırasıyla 222,22 mg/g ve 270,27 mg/g olarak bulmuşlardır. KK içeren gerçek tekstil atık suyuyla yapılan deneyde 0,1 g NF kullanılarak %99,5 renk giderimi elde edilmiştir. Son olarak, yazarlar adsorbanın yeniden kullanılabilirliğini test etmek için art arda dört adsorpsiyon-desorpsiyon deneyi yapmışlardır [Bhaumik vd. 2013].

Olad ve Azhar (2014) nişasta-montmorillonit / polianilin (Nş-MMT/PANI) nano kompozitleri kimyasal oksidatif polimerizasyon ile sentezlemişlerdir. Hazırlanan üçlü nanokompozit, FT-IR, XRD, SEM, TGA ve TEM teknikleri kullanılarak tanımlanmış ve TEM ile bir araya gelen XRD modelleri nişasta matrisinde MMT birleşmesini doğrulamıştır. Nş-MMT/PANI nanokompozit, Reaktif Lacivert boyanın adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deney sonuçlarında boyanın çok kısa bir temas süresi içinde tamamen uzaklaştırıldığı gösterilmiştir. Araştırmacılar adsorpsiyon işleminin nanokompozit ve boya molekülleri arasındaki elektrostatik çekime dayandığını belirtmişlerdir. Deney verileri Langmuir izotermi ve görünür ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olmuş ve Nş-MMT/PANI nanokompozit üzerindeki reaktif boyanın adsorpsiyon kapasitesi 91,74 mg/g olarak hesaplanmıştır [Olad ve Azhar 2014].

Karthikaikumar vd. (2014) endüstriyel atık sularda bulunan KK boyar maddesinin gideriminde adsorban olarak PANI-MMT kompoziti kullanmışlardır. Artan başlangıç boya madde derişimi ve çözelti sıcaklığı ile adsorban kapasitesinin arttığı belirtilmiştir. 50 mg/50 mL PANI-MMT kompozitle 1 saat ve 30°C'de sulu çözeltiden (40 mg/L KK) 25,1 mg/g kapasite ile KK boyası giderebilmiştir. Deneysel veriler, Langmuir izoterm eşitlikleri ile daha iyi uyum sağlamıştır. Kongo Kırmızısı boyasının PANI/MMT kompozit üzerine adsorpsiyonu, daha yüksek sıcaklıkta ve düşük derişimlerde kendiliğinden olmuş ve entalpideki değişiklik, işlemin endotermik doğasını göstermiştir. Araştırmacılar adsorpsiyon işleminin fiziko-kimyasal bir mekanizmaya dayanarak gerçekleştiğini ortaya koymuştur [Karthikaikumar vd. 2014].

Benhebal vd. (2014) 298 K sıcaklıkta sentezlenen PANI/kaolinit-illit ile MM boyasının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon dengesine erişmek için 30 dakikanın yeterli olduğuna karar verilmiştir. Başlangıç çözelti pH=6 değerinde, 298 K sıcaklıkta ve 0,1 g adsorban/100 mL yapılan çalışmalarda tespit edilen adsorpsiyon verimi 5-20 mg/L başlangıç derişimleri için %98,5 ile %97,2 arasında değişmiştir. Aynı koşullarda 10 mg/L başlangıç boya derişimi ve 0,05-0,20 g adsorban/100 mL aralığında elde edilen verimler ise %97,7 ile %99,6 arasında değişmiştir [Benhebal vd. 2014].

Tie ve diğerleri (2016) PANI / bentonit üzerine Reaktif Yeşili 19 (RY 19) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. İşleme temas süresi, pH, sıcaklık ve inorganik tuzların varlığının etkileri incelenmiştir. Verileri tanımlamak için görünür ikinci derece kinetik model ve Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu gözlenmiştir. Termodinamik çalışmalar, RY 19 adsorpsiyonunun endotermik ve spontan bir işlem olduğunu göstermiştir. Her iki organik tuzun (NaCl ve Na₂SO₄) varlığında pH değerinin 5'den 9'a çıkarılması RY 19 adsorpsiyonunda hafif bir azalmaya neden olmuştur. Hesaplanan q_e değeri (250 mg/L için 41,32 mg/g, 500 mg/L için 52,91 mg/g) ile deneysel q_e değerinin (250 mg/L için 42,24 mg/g, 500 mg/L için 55,23 mg/g) çok uyumlu olduğu görülmüştür. [Tie vd. 2016].

Bin ve diğerleri (2016) kil olarak montmorillonit ve vermikülit kullanılan iki boyutlu süperparamanyetik kil / PANI / Fe₃O₄ nanokompozitler hazırlamışlardır. Adsorban karakterizasyonu XRD, SEM, TEM, FT-IR, XPS ve TGA analizleri ile yapılmıştır. Adsorpsiyon verimleri 100 mg/L Parlak Yeşil, MM ve KK için sırasıyla % 96,2, % 99,6 ve % 98,1 olmuştur. Ek olarak, adsorpsiyon kinetiği ve izotermi, sırasıyla görünür ikinci dereceli kinetik model ve Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olmuştur [Bin vd. 2016].

Zheng vd. (2016) doğal sepiyoliti önce nitrik asit ile, ardından ısıtılarak işlenilerek modifiye etmişler ve daha sonra sulu çözeltiden MM boyasının çıkarılması için adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorbanları Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize etmişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban dozu, temas süresi, pH değeri ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin MM boyasının adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. İzoterm analizi, adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeli ile temsil edilebileceğini göstermiş; maksimum adsorpsiyon kapasitesi 90,2 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalar adsorpsiyon verilerinin görünür ikinci dereceden modeli izlediğini göstermiştir. Termodinamik çalışmalara göre MM boyasının modifiye sepiyolit üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve ekzotermik bir süreç olduğu öne sürülmüştür [Zheng vd. 2016].

Laabd ve diğerleri (2016) PANI/Bizmut tungstat (PANI/Bi₂WO₆) nanokompozitleri sentezlemiş ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını kırınımı (XRD), X-Ray Enerji dağılım Spektroskopisi (EDS) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize etmişlerdir. Kompozitler, sulu çözeltiden bir anyonik diazo boya olan KK gideriminde adsorban olarak kullanılmışlardır. Deneysel sonuçlar, KK boya giderim verimliliğinin başlangıç pH, temas süresi, PANi/Bi₂WO₆ nanokompozitindeki PANI oranı,

adsorban dozu, KK başlangıç derişimi gibi koşullara bağlı olduğunu göstermiştir. Bi_2WO_6 nanoparçacıkları üzerine kaplanan PANI içeriği ağırlıkça %0'dan %10'a çıkarıldığında KK adsorpsiyon verimi %13,74'ten %92,03'e yükselmiştir. Bunun gözenekli nanoyapıların oluşması, spesifik yüzey alanındaki artışlar ve ortalama parcık boyutlarındaki azalmadan kaynaklandığını açıklamışlardır. Kinetik sonuçlar, görünür ikinci derece model; denge verileri Redlich-Peterson ve Langmuir izoterm modelleri ile tanımlanmıştır. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir [Laabd vd. 2016].

Dhanavel ve diğerleri (2016) kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle PANI modifiyeli MoO_3 kompozitler sentezlemiştir. Sulu zltilerden Rhodamine B (RhB) ve KK gideriminde kullanılan adsorbanlar ayrıca bir tekstil boyası atığı için de test edilmiştir. Bu preparasyonda, PANI retimi için katkı maddesi olarak kafur-10-sülfonik asit ve oksitleyici olarak amonyum peroksidisülfat kullanılmıştır. FTIR, Raman spektroskopisi, XPS, TEM, SEM ve EDS ile karakterize edilen MoO_3 /PANI kompozitleri daha sonra adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmıştır. Denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu gösteren sonuçlar, MoO_3 /PANI (anilin, %30 w/w) kompoziti ile RhB ve KK boyaları için ulaşılan maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin 36,36 mg/g ve 76,22 mg/g olduğunu göstermiştir [Dhanavel vd., 2016].

Wenyn vd. (2017) endüstriyel atık sularda bulunan Turuncu II boyar maddesinin gideriminde sentezledikleri PANI/bentonit kompozitini adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorbanın yapısı X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu, Fourier dönüşümü kızılıtesı spektrumları ve Brunauer-Emmett-Teller'a özgü yüzey alanı ölçümleri ile doğrulanmıştır. Adsorpsiyon işlemi 30 dk sürede tamamlanmış ve maksimum kapasite 105,9 mg/g'a ulaşmıştır. Artan başlangıç çözülti pH, sıcaklık ve adsorban dozu ile adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. İzoterm incelemelerine göre verilerin Langmuir ve Temkin izoterm modellerine uyum sağladığı grlmştir. Ayrıca kinetik incelemeler adsorpsiyon sürecinin görünür ikinci derece ve Boyd kinetik modelleri ile uyumlu olduğunu göstermiştir [Wenyn vd. 2017].

Gengec ve diğerleri (2018) PANI/beidellite (PANI / BEI) kompozitlerini sentezlerken üretim değişkenlerinin etkisini yanıt yüzey metodolojisinden (RSM) yararlanmışlardır. RSM'ye göre 46 farklı PANI / BEI kompoziti sentezlenmiş ve optimum PANI / BEI retim koşulları (2 M HCl, 2 g $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$, 1 g BEI, 1 mL anilin ve 240 dk karıştırma süresi) tanımlanmıştır. Hazırlanan PANI / BEI kompozitleri Asit Sarı 194'n uzaklaştırılmasında adsorban olarak

kullanılmışlardır. Ortam pH, karışım süresi ve boya derişimi gibi adsorpsiyon koşullarının etkileri kesikli deneyler ile çalışılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 123 (mg/g) olarak $T = 25^{\circ}\text{C}$ 'de, $t = 24$ saat, $\text{pH}=3$, $m_s = 0,15$ g adsorban, $V_s = 50$ ml boya çözeltisi ve $\omega = 200$ rpm'de elde edilmiştir. Anilin polimerizasyonu ve boyanın uzaklaştırılması çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile doğrulanmıştır [Gengec vd. 2018].

Xu ve diğerleri (2019) PANI / attapulğite (PANI / APT) destekli nano ölçekli sıfır valent demir (nZVI) kompozitleri, sıvı faz kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlemiş ve adsorpsiyon tekniğiyle iki tür boyayı sudan uzaklaştırmak için kullanılmışlardır. Hazırlanan nZVI / PANI / APT'nin yapısı SEM, TEM, XRD, FT-IR ve XPS yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sulu çözelti içerisinde azo (Alizarin Sarısı R, Metil Kırmızısı, Krom Siyahı T, Metil Turuncusu) ve azo olmayan (Metilen Mavisi, Rodamin B) boyalar için ayrılma özelliği ve bozunma mekanizması incelenmiştir. Deney sonuçları, kompozit malzemelerin ayırma performansının azo boyalar için daha iyi olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon verimleri azo olmayan boyalar için yaklaşık % 20 - 30 iken azo boyalar için % 90'ın üzerinde olmuştur [Xu vd. 2019].

Tarmizi vd. (2019) Kongo Kırmızısı boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında bentoniti düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorban olarak kullanmışlardır. Aktive edilmiş bentonit numuneleri çeşitli yöntemlerle karakterize edildikten sonra sulu çözeltilerden KK adsorpsiyonunda kullanılmışlardır. Adsorban dozajı, başlangıç pH, temas süresi, başlangıç derişimi ve sıcaklık gibi operasyonel parametrelerin aktif bentonit ile giderim işlemi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon termodinamiğinin özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar asitle aktifleştirilmiş bentonitin doğal bentonitten daha iyi yüzey özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Örneğin, asitle aktive olan bentonitin yüzey alanı doğal bentonite kıyasla yaklaşık beş kat artmıştır. Adsorpsiyon kinetiği işlemin en iyi görünür ikinci derece kinetik model ile tanımlandığını ortaya koymuştur. Adsorpsiyon denge çalışmaları, adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modelini takip ettiğini göstermiş ve termodinamik incelemeler, adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklık koşullarında kendiliğinden ve olumlu bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir [Tarmizi vd. 2019].

Kalotra ve Mehta (2021) katalizör olarak HCl ve oksitleyici ajan olarak amonyum persülfat kullanarak oksidatif polimerizasyon yöntemiyle PANI/MMT nanokompozit sentezlemişler ve bu kompozit ile Asit Yeşili boyasının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorban BET, SEM, TEM, FT-IR ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir. Düşük polimerizasyon sıcaklığında yani 0°C 'de daha kısa sürede daha yüksek verimlerin elde edildiği

gözlemlenmiştir. Çalışmada elde edilen en yüksek adsorpsiyon verimi (%100) başlangıç boya derişimi=50 mg/L, adsorban dozu=0,4 g, pH=6, T=293 K ve temas süresi=30 dk çalışma koşullarında elde edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise (318 K ve 323 K) 10 dakikalık temas süresi içinde %100 verime erişilmiştir. İncelenen modeller arasında en uygun izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalar sürecin görünür ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermiştir [Kalotra ve Mehta 2021].



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

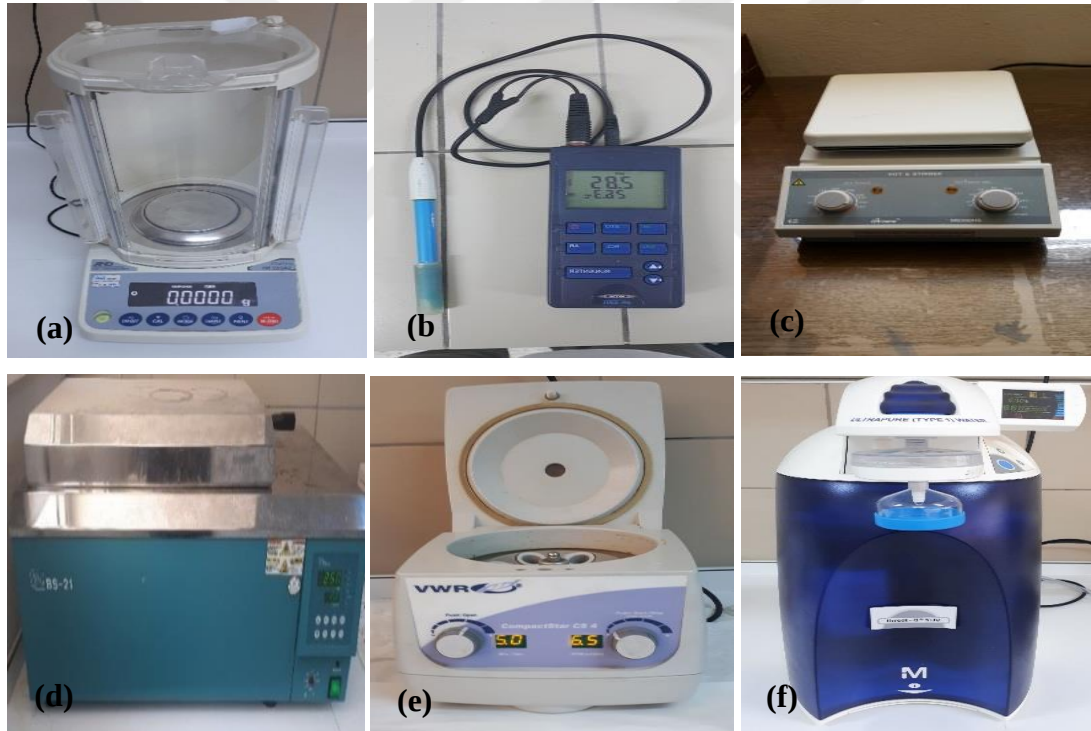
Sepiyolit, kimyasal yapısı $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ olan magnezyum silikattır. Emici özelliğinden ötürü, özellikle ağartma ve temizleme işlemlerinde kullanıldığı gibi kozmetikten boyaya ve hatta gübrelere kadar pek çok kullanım alanı bulunmaktadır [Coruh ve Elevli 2014]. Şekil 4.1’de sepiyolit yapısı gösterilmektedir [Nagy ve Bradley 1955]. Bu tezde kullanılan sepiyolit, Prof. Dr. Muazzez Ç. Karakaya ve Prof. Dr. Necati Karakaya tarafından Ankara’nın Polatlı yöresinden temin edilmiştir. Adsorbanların sentezinde kullanılan anilin, amonyum persülfat ve aseton Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan Kongo Kırmızısı, yerli tedarikçiler aracılığı ile Merck firmasından temin edilmiştir. Sulu faz pH değerinin ayarlanmasında kullanılan hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) Merck firmasından alınmıştır. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Deneylerde kullanılan sulu çözeltiler günlük olarak Millipore Direct-Q sisteminden elde edilen ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Çizelge 4.1 çalışmada kullanılan kimyasalların özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan kimyasalların özellikleri

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	CAS No.	Suda Çözünürlük (20°C) (g/L)	Yoğunluk (20°C) (g/cm ³)	Saflık (%)
Sepiyolit	$\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	613,82	/	Çözünmez	2,0-2,3	/
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93,13	62-53-3	Çözünmez	1,021	≥99,5
Amonyum persülfat	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	228,20	7727-54-0	620	1,980	≥98
Kongo Kırmızısı	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	696,68	573-58-0	25	/	/
Aseton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	58,08	67-64-1	Tamamen çözünür	0,790	≥99,5
Hidroklorik asit	HCl	36,46	7647-01-0	720	1,190	37
Sodyum hidroksit	NaOH	40,00	1310-73-2	1090	2,130	≥97

4.2. Cihazlar

Deneylerde kullanılan cihazlar Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Fazların hazırlanması sırasında hassas terazi (HR-250 AZ), pH ölçer (WTW PH330i), manyetik karıştırıcı (MS300HS); fazların teması için çalkalamalı su banyosu (Jeio Tech BS-21), fazların ayrımı için santrifüj (VMR-CompactStar CS 4) kullanılmıştır. Sulu çözeltilerin hazırlanmasında Millipore Direct-Q sisteminden temin edilen ultra saf su kullanılmıştır. Ayrıca, toz numunelerin yüzeylerinin morfolojisi ve elementel içerikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM & EDX, QUANTA 400F Field Emission) ile incelenmiştir. Yüzey Karakterizasyon Cihazı II (AUTOSORB-6B) (BET) marka cihaz ile azot adsorpsiyon-desorpsiyon tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Sulu fazlardaki boyanın derişimleri ise Shimadzu UVmini-1240 marka spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Karakterizasyon ve analiz cihazları Şekil 4.2’te gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Deneylerde kullanılmış cihazlar: (a) Hassas terazi, (b) pH ölçer, (c) Manyetik karıştırıcı, (d) Çalkalamalı su banyosu, (e) Santrifüj, (f) Ultra saf su cihazı



Şekil 4.2. Karakterizasyon ve analiz cihazları: (a) SEM, (b) UV–Görünür Spectrofotometre

4.3. Yöntem

4.3.1. Polianilin Sentezi

1 M HCl içerisinde kütlece belirli miktarlarda (Eşitlik 4.1'e göre) anilin monomeri içeren çözeltiye amonyum persülfat (APS) çözeltisi ilave edilerek oksidatif polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmiştir. APS'nin tamamı 2 saat içerisinde sıcaklığı 0°C olarak ayarlanmış buz banyosunda manyetik karıştırıcı ile damlatarak ilave edilmiştir (Şekil 4.3). Karışım filtre kâğıdında süzölmüş, süzöntü renksiz olana kadar ultra saf su ile yıkanmıştır. Çökelti, safsızlıkların ve polimerleşmeyen anilinın uzaklaştırılması amacıyla aseton ile yıkanmıştır [Narayanan vd. 2010]. Çökelti 48 saat boyunca oda sıcaklığında kurutmaya bırakılmıştır.

$$\frac{\text{Anilin (M)}}{\text{APS (M)}} = 1,15 \quad (4.1)$$

4.3.2. Sepiyolit-PANI Kompozitlerinin Hazırlanması

Sepiyolit-PANI kompozitleri belirli miktarlarda sepiyolitın (anilin bazında ağırlıkça %25 ve %50), manyetik karıştırıcı (çözelti A₁) kullanılarak oda sıcaklığında 20 mL 30 dakika boyunca sürekli karıştırılarak hazırlanmıştır. Ayrıca belirli miktarda anilin 15 mL 1 M HCl (çözelti A₂) içinde çözülerek başka bir çözelti daha hazırlanmıştır.

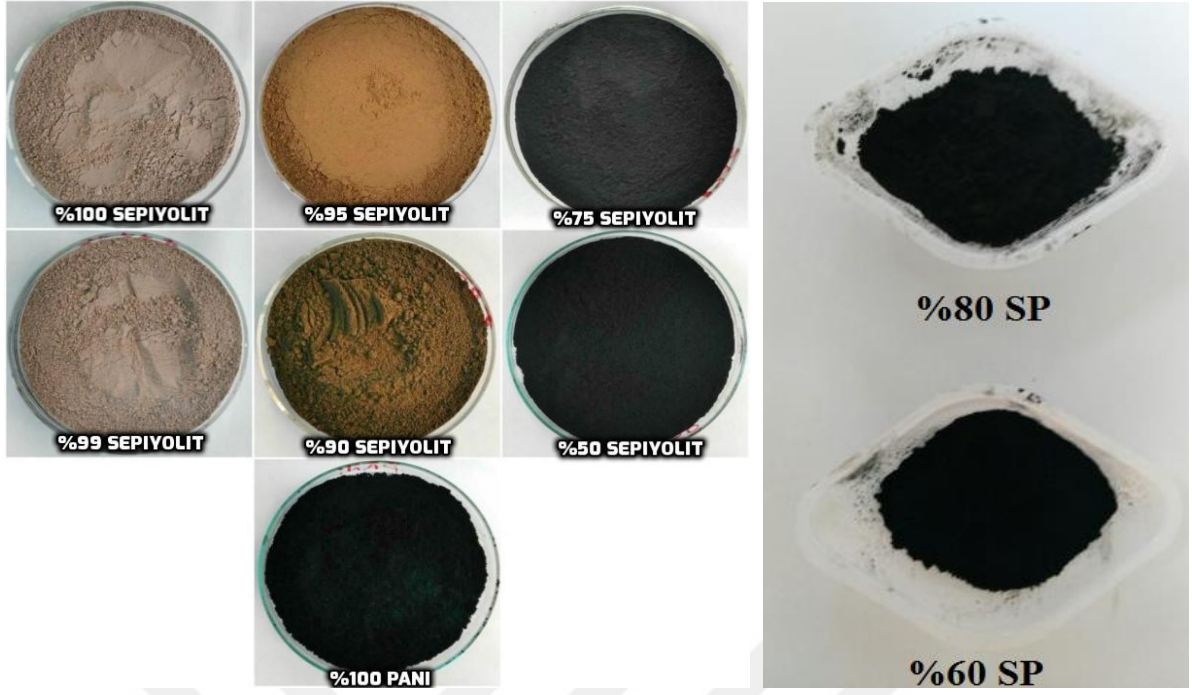


Şekil 4.3. Adsorbanların sentez aşamaları

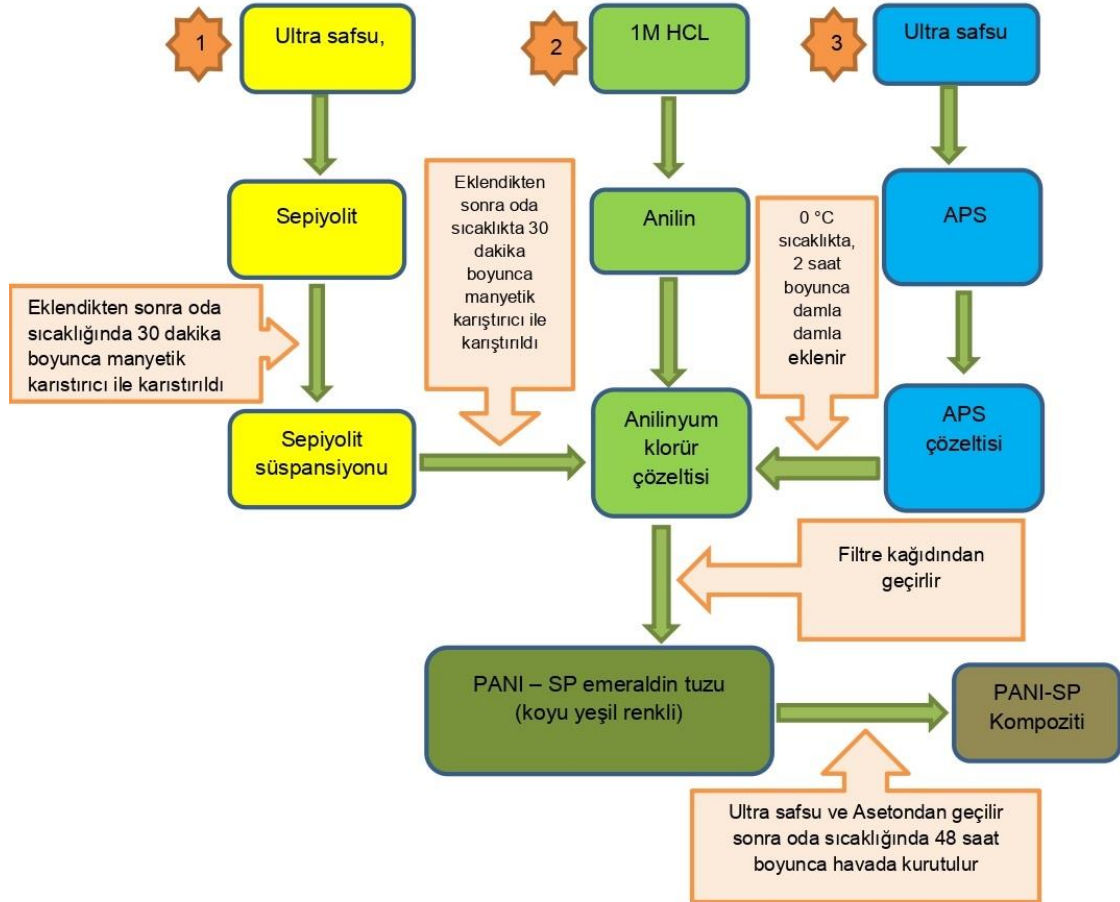
Daha sonra A_1 solüsyonu A_2 solüsyonuna ilave edilmiş ve karışım 30 dakika karıştırılmıştır. Anilinin HCl sulu solüsyonunda (kil varlığında) yerinde oksidatif polimerizasyonu, 2 saat boyunca eşit zaman aralıklarında oksidan olarak APS eklenerek başlatılmıştır. APS'nin anilin molar oranı 1.15 (Eşitlik 4.1) [Cortés ve Sierra, 2006; Navarchian vd., 2014] olup polimerizasyon, 0 °C'deki bir buz banyosunda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ürünü süzülerek geri kazanılmış, ultra saf su ve aseton ile iyice yıkanmış ve ardından koyu yeşilimsi ince bir toz verecek şekilde 48 saat oda sıcaklığında kurutulmuştur. Sentezlenen tüm adsorbanlar ve saf sepiyolit kurutulduktan sonra 180 mesh ve daha sonra da 270 mesh gözenekli eleklerden (Şekil 4.4) geçirilmiştir. Saf sepiyolit ve sentezlenmiş saf PANI, %50 SP ve %75 SP kompozit adsorbanları Şekil 4.5'te görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.6'da Sepiyolit-PANI kompozit sentezleme aşamaların şematik diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 4.4. 180 ve 270 mesh gözenekli elekler



Şekil 4.5. Sentezlenen Sepiyolit / PANI kompozitler



Şekil 4.6. Sepiyolit-PANI kompozitlerinin sentezlenme aşamalarının şematik diyagramı

4.3.3. Sentezlenen Kompozitlerin Karakterizasyonu

4.3.4. Adsorpsiyon Deneyleri ve Hesaplamaları

32

Adsorpsiyon deneylerinden önce ve sonra sulu fazdaki KK miktarı UV–Vis Spektrofotometre ile belirlenmiştir. Boya için en yüksek UV absorbansı 497 nm dalga boyunda tespit edilmiş ve boya derişimleri bu dalga boylarında hesaplanmıştır. Sulu faz başlangıç pH değerinin etkisi 100 mg/L derişime sahip sulu boya çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Adsorban olarak saf PANI, %50 SP, %75 SP ve Sepiyolit kullanmışken adsorban dozu ise hem pH çözelti değeri hem de kinetik deneylerinde 1,0 g/L olarak seçilmiştir. Anyonik diazo boya çözeltisi 100 mg/L derişimde pH değerleri pH=4-12 arasında çalışılmıştır. Temas süresinin etkisi 100 mg/L derişime sahip sulu KK çözeltileri kullanılarak 48 saat süre ile incelenmiştir. Doz etkisi dört adsorban için 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 ve 2,5 g/L dozajlarında gözlenmiştir. Sıcaklık etkisi ve termodinamik çalışmalar 298, 318, 338 K sıcaklıkta 50, 100, 200, 350, 500, 750 ve 1000 mg/L derişime sahip sulu KK çözeltileri ile sabit dozajda (1.0 g/L) çalışılmıştır.

Adsorpsiyon verim yüzdesi (%AV) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) Eşitlik 4.2 ve 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%AV = \left[\frac{C_o - C_e}{C_o} \right] * 100 \quad (4.2)$$

$$q_e = \left[\frac{C_o - C_e}{m} \right] * V \quad (4.3)$$

Boya çözeltisinin başlangıç derişimi C_o (mg/L) ; boya çözeltisinin denge derişimin C_e (mg/L) ile gösterilmektedir. V (L) çözeltinin hacmini ve m (g) adsorbanın kütle miktarını ifade etmektedir.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1. Ön Değerlendirme

Bu tez çalışmasında ülkemizde bol miktarda bulunan sepiyolit tabanlı adsorbanlar hazırlanmıştır. Yüzeyinin negatif yüklü olması nedeniyle sepiyolit Kongo Kırmızısı gibi anyonik boya­ların sulu çözeltilerden giderim performansı zayıftır. Bu yüzden sepiyolit adsorpsiyon gücünü artırmak için PANI gibi pozitif yüklü bir polimerle birlikte kompozitlenmesine karar verilmiştir. Bu kapsamda oksidatif polimerizasyon yöntemi ile farklı oranlarda Sepiyolit ve PANI içeren kompozitler sentezlenmiştir. Hazırlanan malzemelerle ilgili detaylı incelemeler ve karşılaştırmalar öncesinde ön değerlendirme yapılmıştır. Buna istinaden ilk olarak %99, %95, %90, %75, %50 SP (sepiyolit) içeren kompozitler hazırlanmıştır. Bu kompozitler, sentezlenen PANI ve saf sepiyolit ile elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Çizelge 5.1’de saf sepiyolit ve %99 SP, %95 SP, %90 SP kompozitleri ile elde edilen KK adsorpsiyon verimlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Sonuçlar ışığında çalışmalara sentezlenen PANI ve saf sepiyolit yanısıra %50 SP ve %75 SP kompozitleri ile devam edilmesi uygun görülmüştür.

Çizelge 5.1. PANI-SP Adsorban Sulu Çözeltiden Kongo Kırmızısı Giderimde Uygulama Verileri (0,1 g/10 mL, t= 3 saat, T= 298K, 150 rpm ve KK (1000 mg/L) dalga boyu= 486 nm)

Adsorban	(%) AV	q _e (mg/g)
PANI	97,00	93,15
%3 SP	98,98	93,08
%50 SP	97,50	47,47
%75 SP	97,10	47,27
%90 SP	62,47	64,06
%95 SP	70,00	68,69
%99 SP	74,8	72,9
SP	71,16	72,97

Bir sonraki adımda %50 SP ve %75 SP ile birlikte %60 SP ve %80 SP sentezlenmiş ve KK adsorpsiyonu için test edilmiştir. Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi %50 SP ve %60 SP ile sonuçlar yakın olsa da %50 SP ile biraz daha yüksek verim elde edilmiştir. %75 SP ile verimler

açık bir şekilde %80 SP ile elde edilenlerden daha yüksek iken % 60 SP ile elde edilenlerle hemen hemen aynıdır. Bulgular ışığında karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmalarına saf sepiyolit, sentezlenen PANI, %50 SP ve %75 SP ile devam edilmiştir.

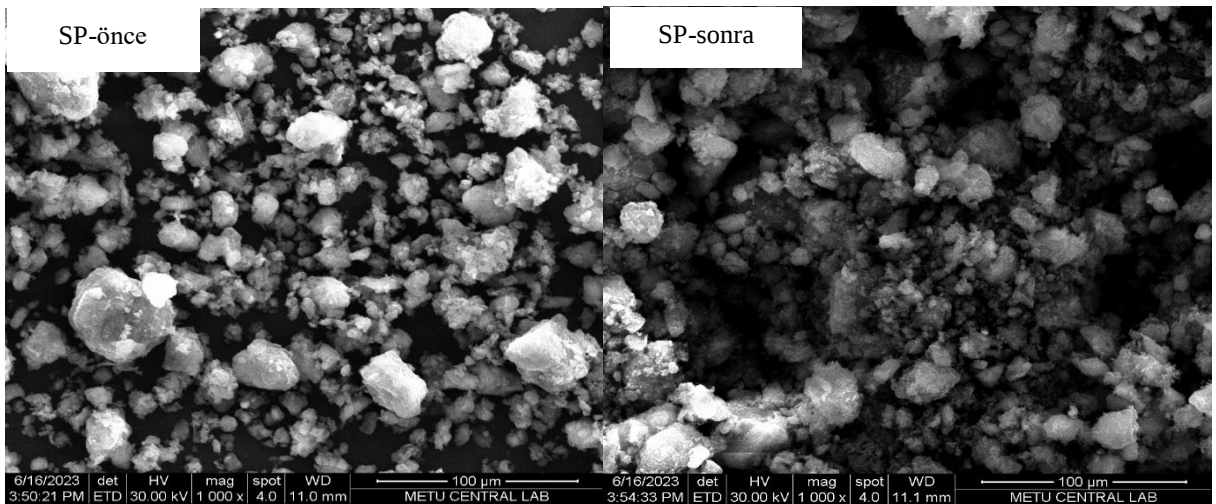
Çizelge 5.2. 0,01 0,02 0,03 g/10 mL her bir adsorban için (SP, %80 SP, %75 SP, %60 SP, %50 SP ve PANI) adsorpsiyon verimi (t= 20 saat, T= 298 K, 150 rpm, KK (1000 mg/L) dalga boyu = 497 nm)

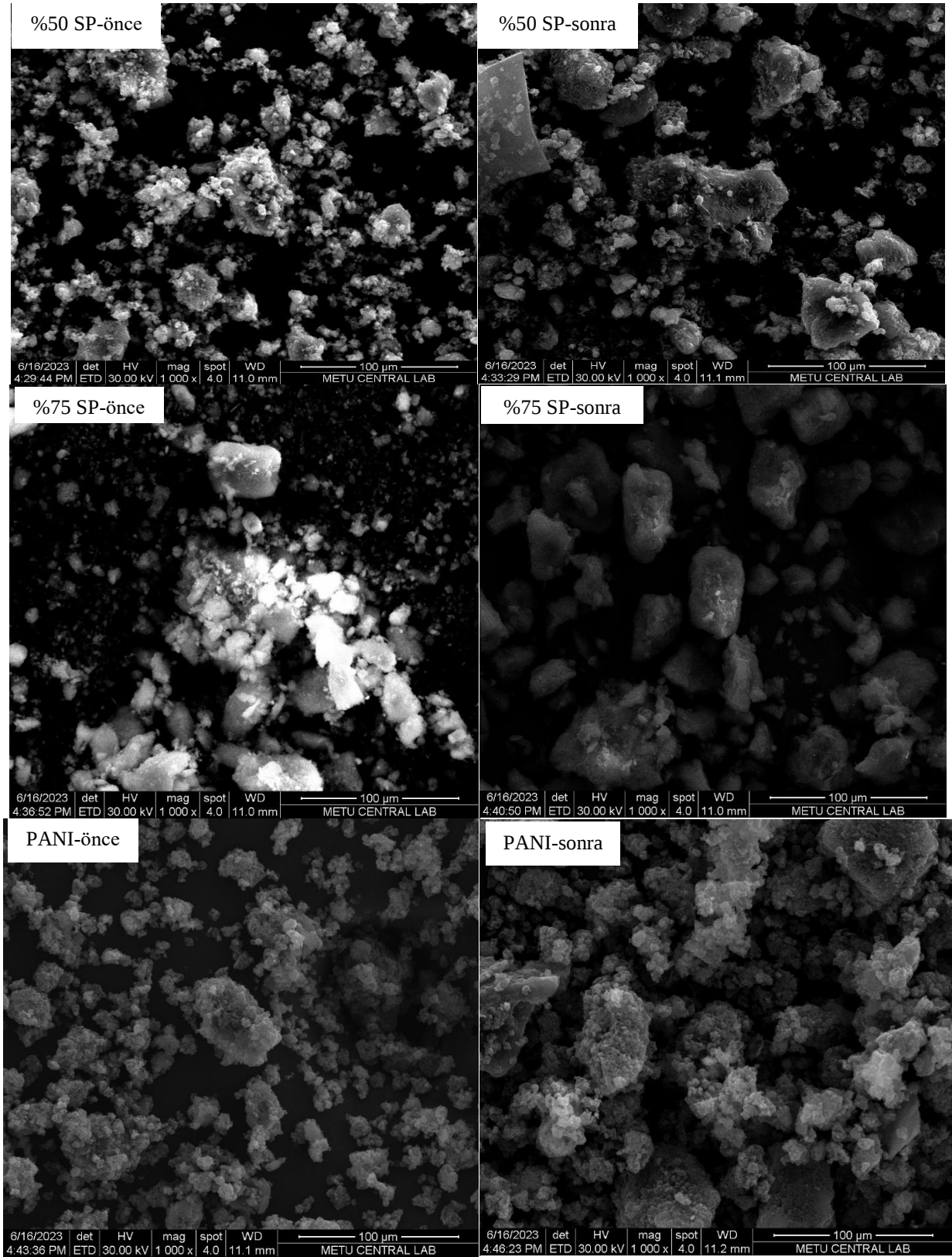
Adsorban (g/10 mL)	SP	%80 SP	%75 SP	%60 SP	%50 SP	PANI
0,01	9,31	36,57	62,96	63,31	58,49	98,43
0,02	19,50	70,52	88,30	91,62	98,37	98,47
0,03	27,58	93,45	98,26	98,55	98,81	98,66

5.2. Karakterizasyon

5.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Çalışmada hazırlanan sepiyolit ve sentezlenen malzemelerin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla SEM görüntüleri çekilmiştir. Şekil 5.1’de adsorpsiyon işlemlerinden önce ve sonrasına ait SEM görüntüleri verilmiş, tüm malzemelerin yüzeylerinin gözenekli ve dış yüzeylerinde yer yer oyuklara sahip oldukları görülmektedir. Bu yapısal özellikleri adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilirliği açısından önemlidir. Yüzey alanının artması ile birlikte adsorbat ile temas halinde olan adsorbanın aktif alanı artabilir ve bu da adsorpsiyon veriminin artırabilir.





Şekil 5.1. Adsorpsiyon işleminde kullanılan malzemelerin SEM görüntüleri

Şekil 5.1’de de görüldüğü gibi adsorbanların yüzeyinde gözlemlenen gözenekler ve boşluklar KK adsorpsiyonu sonrasında nispeten kaybolmuş yani adsorbatın tutunması ile oyuklar dolmuştur. Ayrıca adsorpsiyon öncesinde tanecik yapıları dağınıklık gösterirken adsorpsiyon sonrasında KK ile kısmen etkileşiminden kaynaklı adsorbanların partikül içlerine tutunduğunu ve gözenekli yüzeylerinin oluşunun yanı sıra yüzeylerinin ise görünümlerinin nispeten homojen bir yapı kazandığı gözlenmiştir.

5.2.2. Enerji Dağıtıcı X-ışını (EDX) Mikro Analizi

Şekil Ek 2 ve Çizelge 5.3’te verilen EDX grafikleri ve elementler yüzdelere göre, tüm adsorbanlar için adsorpsiyon işleminden önce ve sonra elementlerin oranında değişiklik görülmüştür. PANI ve %50 SP kompozit adsorbanlarda C, O, N, S elementlerinin oranlarının adsorpsiyon sonrasında düştüğü görülmektedir. Yanı sıra %50 SP kompozit ve %75 SP kompozit adsorbanlarda Si, Mg ve Al elementlerde adsorpsiyon sonrası oranların yükseldiği görülmüştür. %75 SP kompozit adsorbanın C oranı yükseklik gösterince O oranında düşüş görülmüş iken azotun ise analizde görülmemesi dikkat çekmiştir. SP adsorbanında C oranı yükseliş gösterip O oranı düşüş göstermiştir. SP içinde Si, Mg ve Al analizinde düşüş görülmüştür, bu da boyanın adsorpsiyon işleminde adsorbanların yüzeyine tutunduğunu doğrulamıştır. EDX analizinin genellikle analiz için alınan numuneye bağlı olması nedeniyle nicel sonuçlar için çok güvenilir olmamaktadır. Bunun yerine ICP ve XRD analizleri tercih edilmektedir.

Çizelge 5.3. Çalışmada kullanılan adsorbanların element bileşimi

Element (%)	PANI-önce	PANI-sonra	%50 SP-önce	%50 SP-sonra	%75 SP-önce	%75 SP-sonra	SP-önce	SP-sonra
C	52,37	73,87	56,21	48,33	59,66	15,14	26,82	62,68
O	24,99	13,06	21,42	24,67	32,81	43,26	38,12	25,80
N	11,63	8,26	7,10	6,93	-	-	-	-
Si	-	-	8,31	14,36	3,85	25,24	22,94	6,55
Mg	-	-	3,25	3,95	2,79	13,73	8,91	3,65
Al	-	-	0,41	0,74	0,67	1,50	2,17	0,74
Ca	-	-	-	-	0,22	1,12	-	-
S	10,67	3,21	2,58	0,68	-	-	1,03	0,41
Cl	0,35	1,59	0,72	0,34	-	-	-	0,17
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	-	-	-	-	-	-	-	-

5.2.3. Yüzey Alanı Ölçümü (BET) Analizi

Tüm adsorbanların adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası yüzey alanları azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verilerinden çok nokta yöntemi ile hesaplanmıştır (Şekil Ek 3.1- Ek 3.2 ve Çizelge 5.4). KK adsorpsiyonundan sonra adsorbanların BET yüzey alanındaki azalma, hem bazı yüzey pürüzlülüğünün kapsanması (yüzey tarama etkisi) hem de azot molekülünün bazı gözeneklere hareketinin engellenmesi (gözenek bloke etkisi) açısından yorumlanmıştır, Gözenek çapı 9,808 ila 22,45 Å arasında değişmiştir, Bu bulguya göre da adsorbanların IUPAC sınıflandırmasına göre (≥ 20 Å) mikro gözeneklere sahip olduğu anlamına gelmektedir. Adsorbanlar, histerezis döngüsüne sahip tip V adsorpsiyon izotermi göstermişlerdir (Şekil Ek 3.1).

Çizelge 5.4. Azot Adsorpsiyon izoterminden hesaplanmış adsorbanların bazı yüzey özellikleri

Adsorbanlar		Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (Å)
SP	Önce	0,4198	126,20	13,23
	Sonra	0,4117	125,60	10,081
%50 SP	Önce	0,2537	61,31	19,93
	Sonra	0,1986	42,71	17,45
%75 SP	Önce	0,6493	152,0	13,23
	Sonra	0,6234	137,6	9,808
PANI	Önce	0,1101	48,60	22,45
	Sonra	0,07583	38,04	17,45

Çizelge 5.4'ten adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası SP, %50 SP, %75 SP ve PANI adsorbanlar için BET yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek çapı ölçülmüştür. En büyük yüzey alanı ve gözenek hacmine sırasıyla 0,6493-0,6234 m²/g ve 152,0-137,6 cm³/g sahip olan %75 SP kompozit adsorban gösterilmiştir.

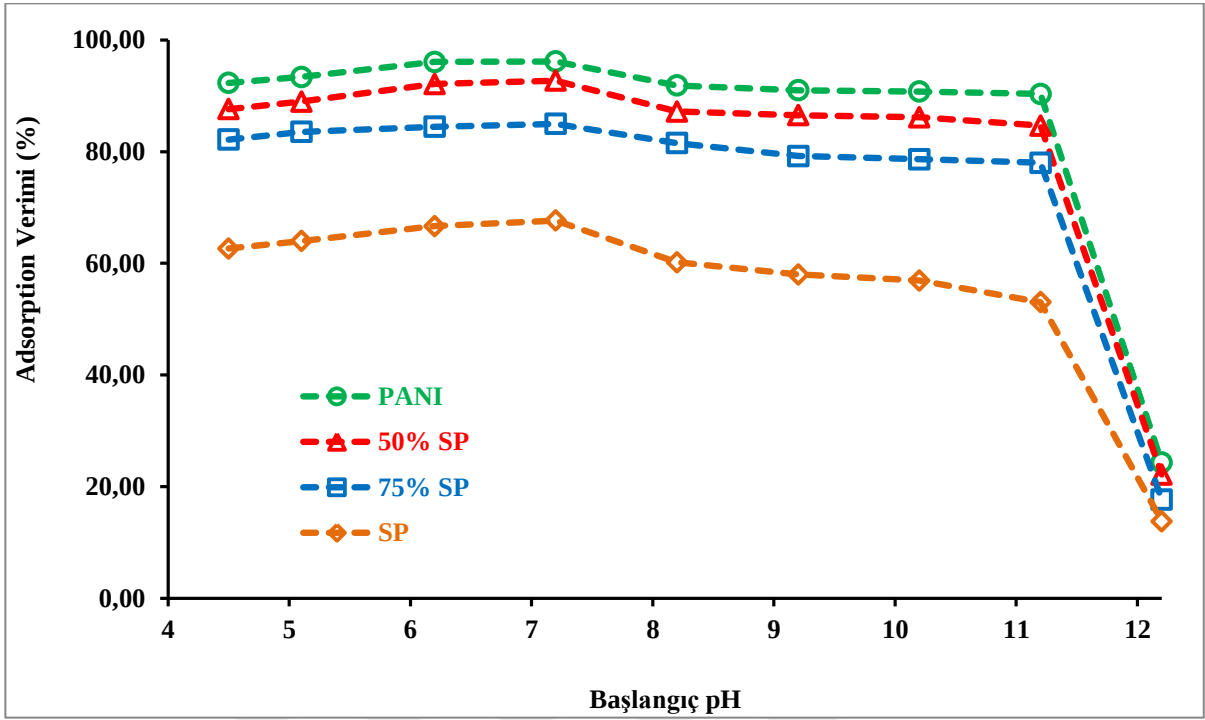
5.3. Adsorpsiyon Sonuçları

5.3.1. Sulu Çözelti pH Değeri Etkisi

Adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşim, adsorbat çözeltisinin kimyası, adsorbat moleküllerinin iyonlaşma derecesi ve adsorbanın yüzey yükünden, onlar da boya çözeltisinin

pH'ından güçlü bir şekilde etkilenir [Bhaumik vd., 2013; Janaki vd., 2012; Olad ve Azhar, 2014; Kalotra ve Mehta, 2020]. Çalışmada kullanılan adsorbanlar için başlangıç çözeltisi pH değerinin etkisi Şekil 5.2'de 1,0 g/L dozda 100 mg/L KK çözeltisi kullanılarak gösterilmiştir. Başlangıç pH değerinin etkisi pH=4,5 ile 12,2 arasında incelenmiştir. PANI, %50 SP, %75 SP ve SP adsorbanların KK adsorpsiyon veriminin asidik ortamda ($4 < \text{pH} < 7$) nispeten daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, KK anyonik boya ile adsorban arasındaki elektrostatik çekim ve PANI'nin pozitif yüklü alanların sayısındaki artışlardan olabilir. KK, sulu çözelti içinde negatif yüklü iyonlar şeklinde bulunan anyonik bir boyadır. Tüm adsorbanlar için, çözeltinin pH değeri $7 < \text{pH} < 10$ aralığında adsorpsiyon verimi çok az düşerken, $10 < \text{pH} < 12$ aralığında ise ani azalma gözlenmiş ve pH 12'de %25'den de düşük verimlere ulaşılmıştır. Yani alkali ortamda adsorpsiyon verimi azalmıştır. Bu sonuç adsorban yüzeyinin negatif yüklü hale gelmesi ve KK moleküllerinin adsorpsiyon bölgeleri için hidroksil iyonlarıyla rekabet etmesinden kaynaklanabilir. Bu pH aralığı içindeki azalma iki olası mekanizma ile ilgili olabilir ki bunlar elektrostatik etkileşim ve adsorban ile boya arasındaki kimyasal reaksiyondur. Adsorpsiyon kapasitesi, pH değeri arttıkça azalmıştır. Bu eğilim adsorbanlardaki azalan pozitif yükten kaynaklanan zayıflamış elektrostatik çekicilikten olabilir. Yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon esas olarak azalmıştır çünkü çözeltinin içindeki artan hidroksil iyonları adsorpsiyon bölgesi için anyonik boya molekülleri ile rekabet etmiştir [Zhou vd., 2018; Senguttuvan vd., 2021].

Şekil 5.2'de de görüldüğü gibi, adsorbe edilen boya miktarının pH 4,5'ten pH 7,2'ye hafifçe yükseldiği gözlenmiştir. Bu sonuç, adsorbanın yüzey yükü ve adsorbatın iyonlaşma derecesi ile ilgili olabilir. Düşük pH'larda ($\text{pH} \leq 7,2$), sepiyolitın yüzeyi pozitif yüklü hale gelirken, çözelti/sepiyolit (çözelti/sepiyolit kompoziti) arayüzü ve kademeli olarak daha yüksek pH'te yüzeyi, yüzeyin protonsızlaşması nedeniyle nötr veya negatif yüklü görünür. pH 7,2'den düşük pH değerleri için pozitif yüklü adsorpsiyon bölgeleri ile negatif yüklü boya anyonları arasındaki elektrostatik çekim, adsorbe edilen boya miktarında bir artışa neden olur, ancak daha yüksek pH için farklı yüklere sahip iki grup arasındaki elektrostatik itme baskındır. Sonuç olarak, doğal pH değerlerinde sepiyolit veya kompozitleri üzerinde anyonik boyanın yüksek adsorpsiyonu, bu adsorbanların yüzeyinde Lewis asit bölgelerinin boyanın aromatik tabakaların π elektronlarını çekmesi ve dolayısıyla lokalize etmesi gerçeğine bağlanabilir [Tabak vd., 2009]. Bulgular literatürdeki sonuçlar ile önemli ölçüde tutarlılık göstermektedir [Zhou vd., 2018; Senguttuvan vd., 2021]. Bu sonuçlara göre KK adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin çözelti doğal pH değeri yani pH= 7,2 olduğu gözlenmiştir. Devam eden çalışmalarda başlangıç pH değeri değiştirilmemiştir.

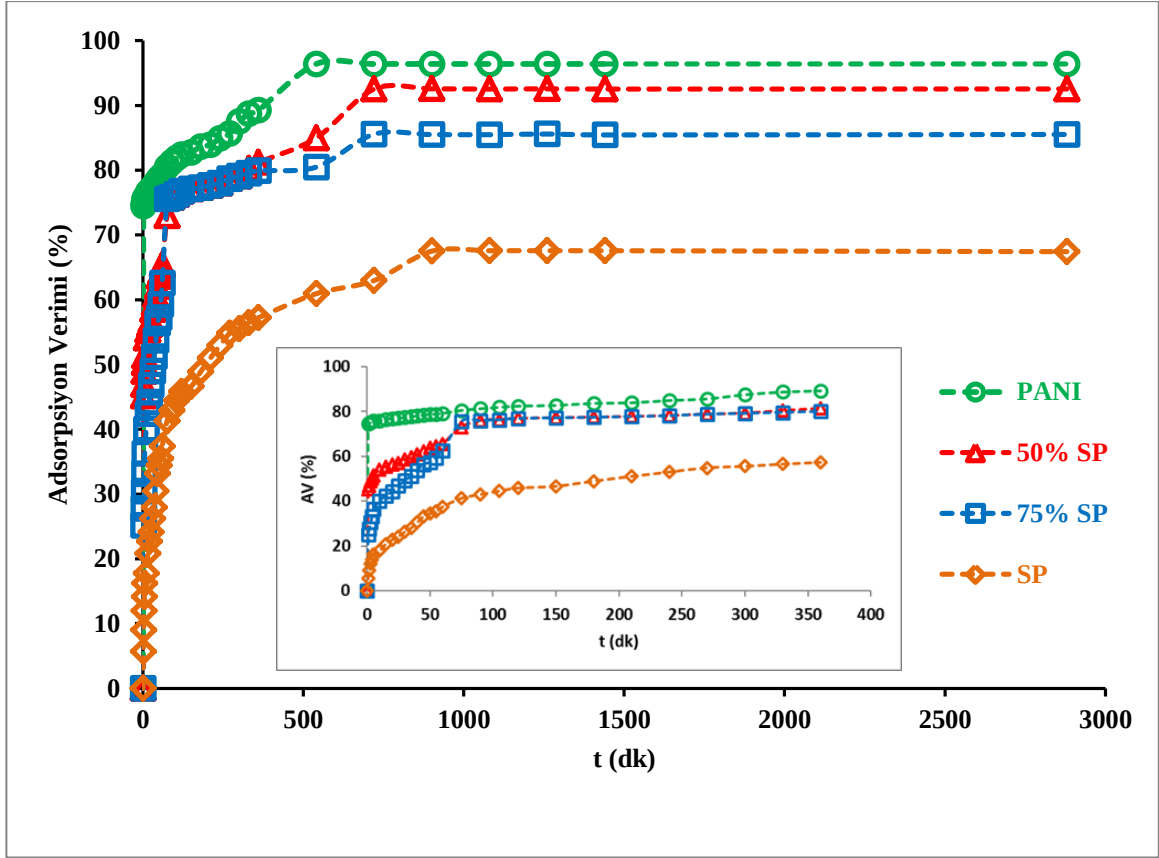


Şekil 5.2. Çalışmada test edilen adsorbanlar için KK adsorpsiyon verimine başlangıç pH değerinin etkisi (adsorban dozu = 0,01 g/10 mL, C_0 = 100 mg/L, t = 18 saat, T = 298K, 150 rpm)

5.3.2. Denge Süresi ve Kinetik Veriler

Sentezlenmiş PANI, %50 SP, %75 SP ve saf sepiyolit SP ile KK adsorpsiyonu için dengeye geliş süresinin belirlenmesi ve temas süresinin etkisinin izlenmesi için kinetik deneyler yapılmıştır. Deneyler 2880 dakika boyunca devam etmiştir. Kinetik çalışmalar her adsorban için sistemin farklı sürelerde dengeye ulaştığını göstermiştir. Şekil 5.3'e göre süreç PANI ile 540 dk, %50 SP ve %75 SP ile 720 dk, ve sepiyolit ile 900 dk içinde dengeye ulaşmıştır.

Kinetik verilerde görüleceği üzere tüm adsorbanlar için işlem ilk dakikadan itibaren çok hızlıdır. Karşılaştırıldıklarında sepiyolit ile adsorpsiyon işlemi kompozitlere ve PANI'ye göre daha yavaş olmuştur. Bu aşamada adsorbanların yüzeylerinde adsorpsiyon için serbest alan sayısı fazla olduğu için boyar madde molekülleri çok hızlı bir şekilde bu bölgelere tutunmuşlardır. Adsorbanların yüzeyleri doldukça moleküller adsorbanın dış yüzeylerinden iç yüzeylerine doğru taşınmakta, boyar madde tutma oranı azalmaya başlamakta ve adsorpsiyon yavaş yavaş dengeye gelmeye yaklaşmıştır. Bu aşama sistemler dengeye ulaşmaya kadar devam etmiştir.



Şekil 5.3. Temas süresinin tüm adsorbanlar için KK adsorpsiyonuna etkisi (adsorban dozu =0,01 g/10 mL, C_0 = 100 mg/L, pH= 7,2, T= 298 K, 150 rpm)

5.3.3. Kinetik Modeller

Kinetik modeller adsorbanlar ile tutulacak boyar madde arasındaki etkileşimi zamanın bir fonksiyonu olarak tanımlayan modellerdir. Kinetik analizler adsorpsiyon sürecinin hızı hakkında bilgi verirken işlemin kimyasal tepkime, kütle transferi veya difüzyon kontrollü olup olmadığının anlaşılması hakkında da bilgi verir [Zeidan vd., 2020]. Bu çalışmada sürecin kinetik analizi için Elovich, görünür birinci derece, görünür ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik hız modelleri kullanılmıştır. Şekil Ek 4.1-4.4'te tüm adsorbanlar için KK adsorpsiyonuna dair kinetik model grafikleri ayrı ayrı verilmiştir. Çizelge 5.5'te kinetik veriler kullanılarak hesaplanan modellere ait değişken sabitleri ve R^2 yani belirlilik katsayıları verilmiştir.

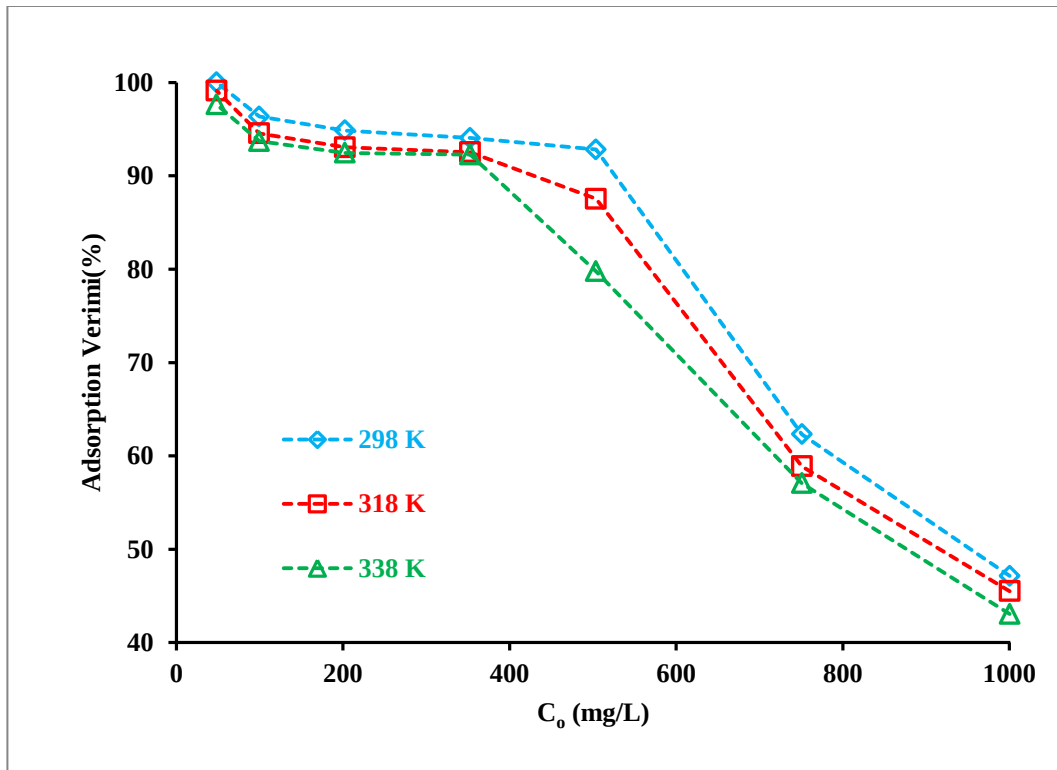
Çizelge 5.5. Her bir adsorban için KK adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik model değişkenleri ve belirlilik katsayıları

Adsorban Türü	Elovich Modeli			Görünür 1, derece Modeli			Görünür 2, derece Modeli			Parçacık içi difüzyon Modeli		
	α (1/dk)	β (mg/g)	R^2	q_e (mg/g)	k_1 (1/dk)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·dk)	R^2	k_{id} (g/mg·dk ^{0,5})	I (mg/g)	R^2
PANI	$2,8 \cdot 10^{12}$	2,42	0,8248	20,93	0,0028	0,9795	88,5	0,0026	0,9988	0,8	73,9	0,988
%50 SP	38,87	7,04	0,9305	35,41	0,0035	0,8311	84	0,00114	0,9978	1,9	49,3	0,888
%75 SP	0,484	10,92	0,9348	35,76	0,0055	0,7301	83,3	0,00092	0,9981	2,8	34,6	0,809
SP	0,092	9,62	0,968	43,57	0,0037	0,9147	64,1	0,00043	0,9934	2,4	13,9	0,899

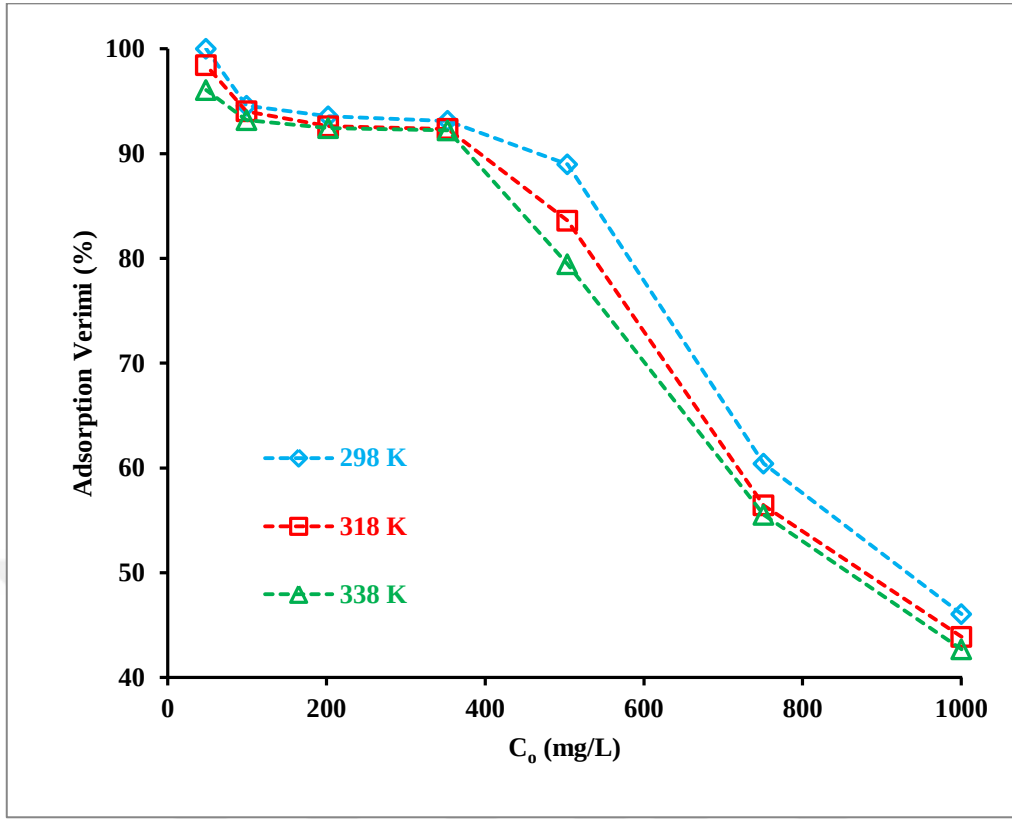
Bir kinetik modelin deneysel veri ile uyumlu olması kinetik model grafiklerinin R^2 değerlerinden diğer bir deyişle uyumluluk derecesinden anlaşılabilir. Kinetik veriler kullanılarak hazırlanan şekiller ve çizelgeler incelendiğinde tüm adsorbanlar için KK adsorpsiyonunun görünür ikinci derece kinetik model ile diğer modellere kıyasla daha iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir (Çizelge 5.5). Tüm adsorbanlar için görünür ikinci derece kinetik model belirlilik katsayılarının 0,99'un üzerinde olduğunu göstermektedir. Görünür ikinci derece kinetik hız modelinin kinetik veri ile uyum içinde olması, süreç sırasında KK ile adsorbanlar arasında kimyasal veya fizikokimyasal etkileşimler olabileceğine işaret ettiği gibi sistem üzerinde başka etmenlerin de etkisinin olduğunu, k_2 katsayısının başka faktörlerden de etkilendiğini ortaya koymuştur [Ho ve McKay, 1999; Qiu vd., 2009]. Bu bulgu sürecin izoterm analizi sırasında denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olabileceği hakkında da ön bilgi vermektedir. Parçacık içi difüzyon modeli ile veriler doğrusal bir ilişki verdiği için KK adsorpsiyonunun çoğunlukla PANI'nin dış yüzeyinde meydana geldiği söylenebilir. Ancak sepiyolit içeren adsorbanlar için KK adsorpsiyonu birden fazla aşama göstermiştir. I değerleri sıfıra eşit olmadığı için partikül içi difüzyonun tek kontrol mekanizması olmadığı tahmin edilmiştir [Walker vd., 2003; Singh vd., 2012].

5.3.4. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Çalışmalar

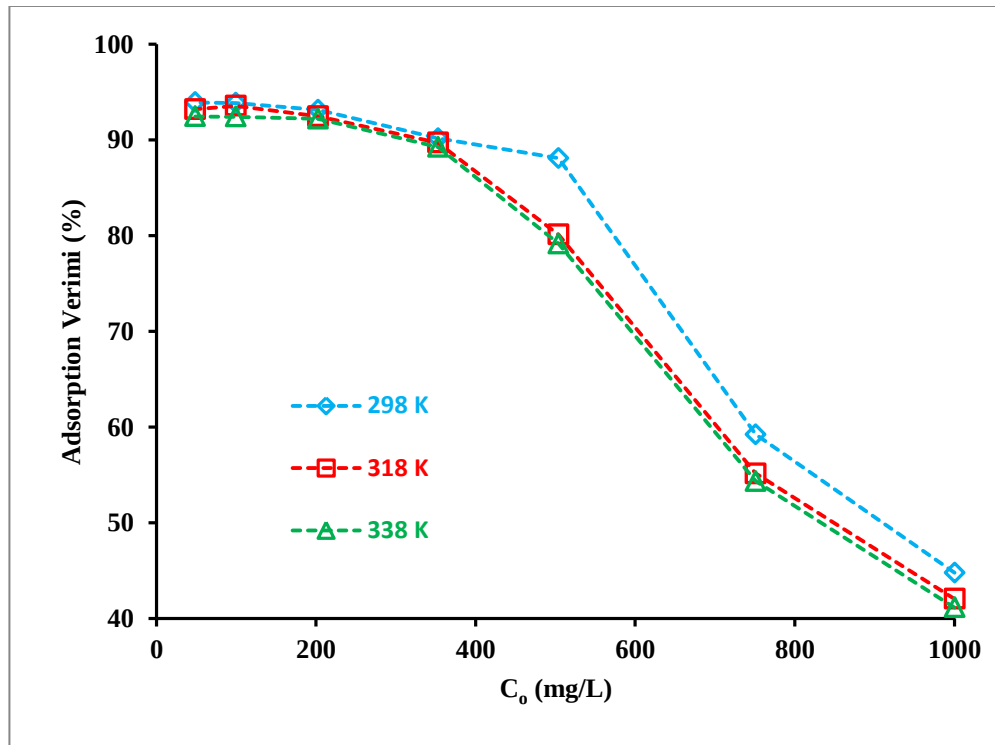
Sıcaklığın belirtilen adsorbanlar ile KK'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırmasına etkisi üç farklı sıcaklık seviyesinde (298-, 318- ve 338 K'de) incelenmiştir. Deneylerde başlangıç boya derişimi 50 mg/L ile 1000 mg/L arasında değişmiş ve 0,01 g adsorban kullanılmıştır. Literatürde boyaların adsorpsiyon işlemi ile ayrımı sırasında genellikle sıcaklıktaki artış ile birlikte denge kapasitesi ve adsorpsiyon verimliliğinin azaldığı rapor edilmiştir [Elhadj vd., 2019]. Şekil 5.4-5.7 farklı sıcaklıklarda her bir adsorban için elde edilen KK adsorpsiyon verimlerini göstermektedir. Grafiklerde de görüldüğü gibi ve önceki çalışmalarla tutarlı bir şekilde, çalışılan tüm adsorbanlar ve başlangıç KK derişimleri için artan sıcaklık ile adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmektedir. Azalmanın şiddeti ortam şartları ve adsorban türüne bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Sıcaklıkla birlikte verimin azalması adsorpsiyon işlemi ile gerçekleştirilen uzaklaştırma sürecinin ekzotermik doğası ile açıklanabilir. Adsorpsiyon verimindeki azalmanın diğer bir sebebi de sıcaklıkla birlikte KK'nin sudaki çözünürlüğünün artması ve suyu terk edip adsorbana tutunma eğiliminin azalması ile açıklanabilir [Vassilis vd. 2006; Iqbal ve Ashiq, 2007]. Bu sonuçlara göre adsorpsiyon işleminin oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda daha verimli olduğu sonucuna varılabilir.



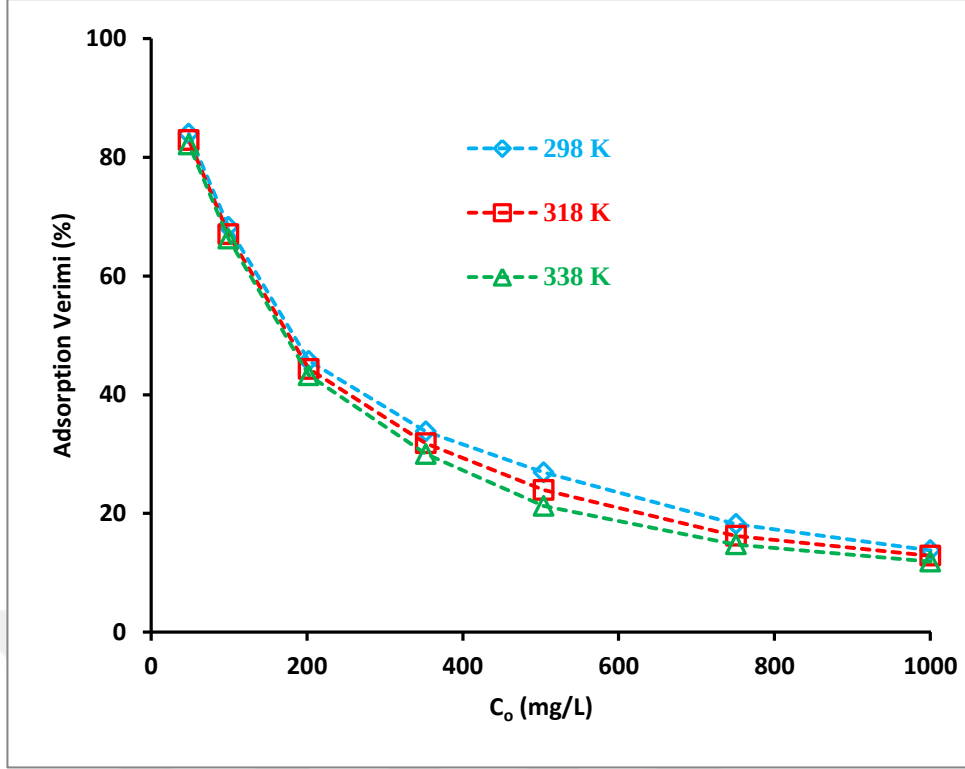
Şekil 5.4. PANI ile KK adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



Şekil 5.5. %50 SP kompozit ile KK adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



Şekil 5.6. %75 SP kompozit ile KK adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



Şekil 5.7. Sepiyolit ile KK adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Sıcaklık etkisi incelenirken elde edilen veriler her bir adsorban için termodinamik değişkenlerin hesaplanmasında da kullanılmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi değerleri Eşitlik 2.18 kullanılarak hesaplanmıştır. Entalpi ve entropi değişimi değerleri ise Eşitlik 2.19 yardımıyla " $\ln K_{ads}$ " ve " $1/T$ " grafiğinin eğiminden ve y-eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır. Şekil Ek 6'da her bir adsorban için " $\ln K_{ads}$ " ve " $1/T$ " grafiklerini göstermektedir. Çizelge 5.6'da hesaplanan termodinamik değişkenlerin değerleri verilmiştir. Tüm adsorbanlar ile KK adsorpsiyonu için Gibbs serbest enerji değişim değerlerinin pozitif değerlere sahip olduğu ve sürecin kendiliğinden gerçekleşmediği anlaşılmıştır [Rajoriya vd., 2007]. Literatürde Gibbs serbest enerji değişiminin genellikle fiziksel adsorpsiyon için 0 ile 20 kJ/mol; kimyasal adsorpsiyon için ise 80 ile 400 kJ/mol aralığında olduğu belirtilmiştir [Weil, 1981; Zeidan ve Marti, 2019]. Bazı araştırmacılar 20 kJ/mol ile 80 kJ/mol arasındaki işlemlerin ise yine fiziksel kuvvetlerden veya fizikokimyasal kuvvetlerden etkilenebileceğini belirtmişlerdir. Buna göre tezde kullanılan dört adsorban için de KK adsorpsiyon sürecinin fizikokimyasal işlem aralığında olduğunu söylenebilir. Entalpi değişiminin adsorbanlar için negatif olması sürecin ekzotermik olduğunu ve entropi değişim değerinin negatif olması ise süreç esnasında adsorban-çözelti ara yüzeyinin süreç ilerledikçe daha düzenli bir hal aldığını göstermektedir.

Çizelge 5.6. Çalışmada kullanılan adsorbanlarla KK adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

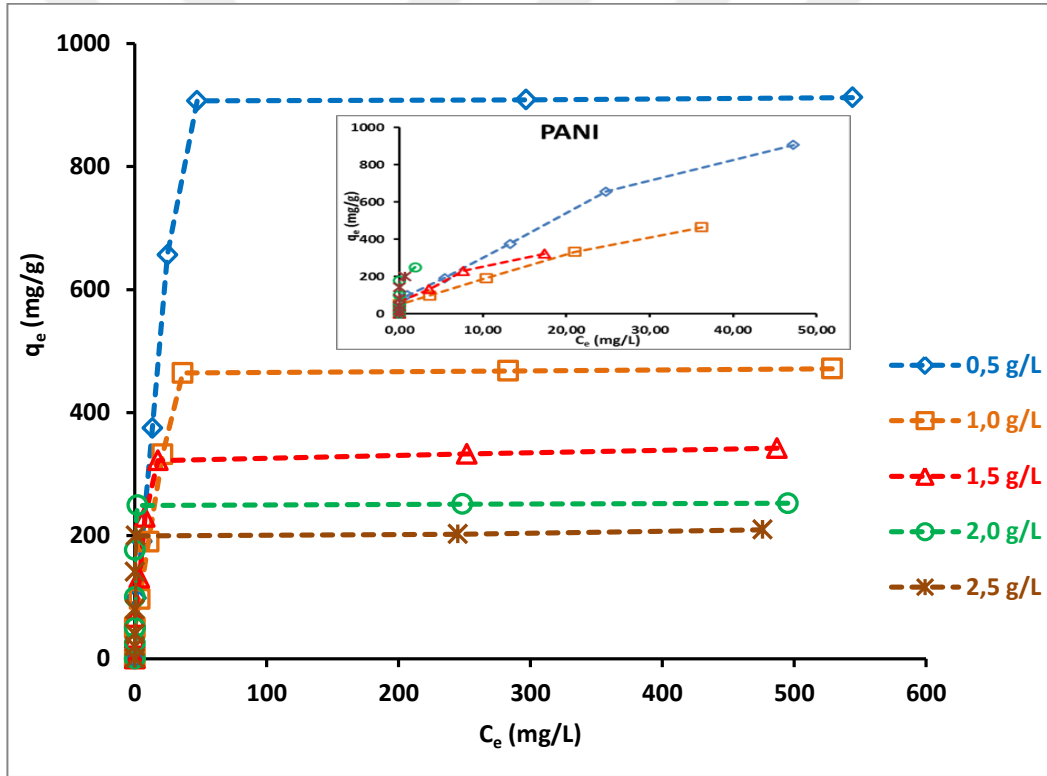
Adsorban	T (K)	1/T (1/K)	K _{ads} (L/mg)	ln K _{ads}	ΔG°_{ads} (KJ/mol)	ΔH°_{ads} (KJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol·K)	R ²
PANI	298	0,0034	0,0264	-3,63438	9,00	-12,10	-71,121	0,9487
	318	0,0031	0,017328	-4,05543	10,72			
	338	0,0030	0,014884	-4,20745	11,83			
%50 SP	298	0,0034	0,017389	-4,05189	10,04	-4,97	-50,32	0,9812
	318	0,0031	0,015759	-4,15037	10,97			
	338	0,0030	0,013692	-4,29096	12,06			
%75 SP	298	0,0034	0,01531	-4,17927	10,35	-4,68	-50,29	0,8913
	318	0,0031	0,014524	-4,23194	11,19			
	338	0,0030	0,012205	-4,40591	12,38			
SP	298	0,0034	0,00215	-6,14254	15,22	-1,88	-57,41	0,9865
	318	0,0031	0,00203	-6,19922	16,39			
	338	0,0030	0,00197	-6,23206	17,51			

5.3.5. Adsorban Dozu ve KK Derişimi Etkisi

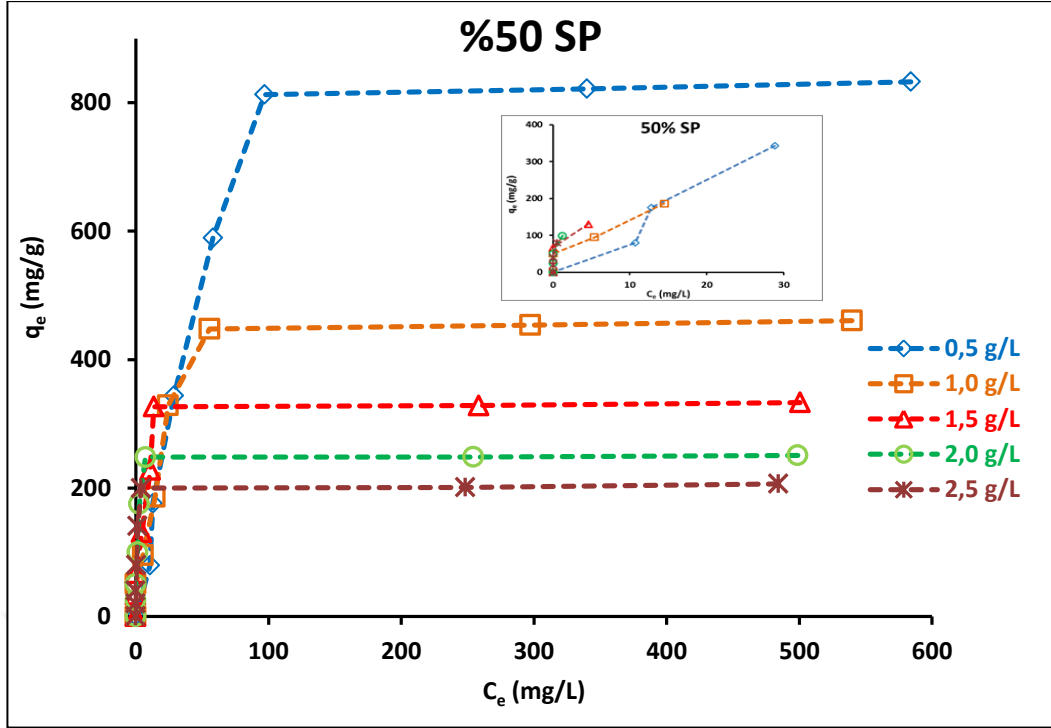
Adsorpsiyon işlemine KK derişimi ve adsorban dozunun etkisi başlangıç KK derişimi 50 ile 1000 mg/L arasında olan sulu çözeltilerle 0,005 ile 0,025 g/10 mL arasında değişen adsorbanlar dozlarında incelenmiştir. Ortam sıcaklığı 298 K’de sabit tutulmuştur. Daha önce de belirtildiği gibi deneyler bütün adsorbanlar ile başlangıç doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir adsorban için denge verileri kullanılarak çizilen (denge) izoterm eğrileri Şekil 5.8- 5.11’de yer almaktadır. Tüm adsorbanlar için izoterm eğrilerinin Tip 1 (Langmuir) izotermi ile uyum sağladığı söylenebilir. Buna göre tezde kullanılan tüm adsorbanlar ile KK adsorpsiyonunun tek tabakalı olarak gerçekleştiği tahmin edilmektedir.

Çalışmada kullanılan tüm adsorbanlar için adsorban dozu sabit tutulduğunda boya derişiminin artmasıyla birlikte genellikle adsorpsiyon verimi azalmıştır. Bu eğilim yalnızca PANI ve kompozitler ile adsorban dozu ($\geq 0,01$ g/10 mL) ve başlangıç boya derişimi (≤ 500 mg/L) şartlarında adsorpsiyon verimlerinin çok yüksek olmasından ötürü tam olarak gözlenememiştir. Başlangıç boya derişimi sabit tutulduğunda ise adsorban dozu ile birlikte adsorpsiyon verimi artmıştır. Bunun nedeni olarak ortamda artan adsorban miktarı ile birlikte artan adsorban yüzey alanı ve doğal olarak da sorpsiyon için elverişli bölge sayısı artması

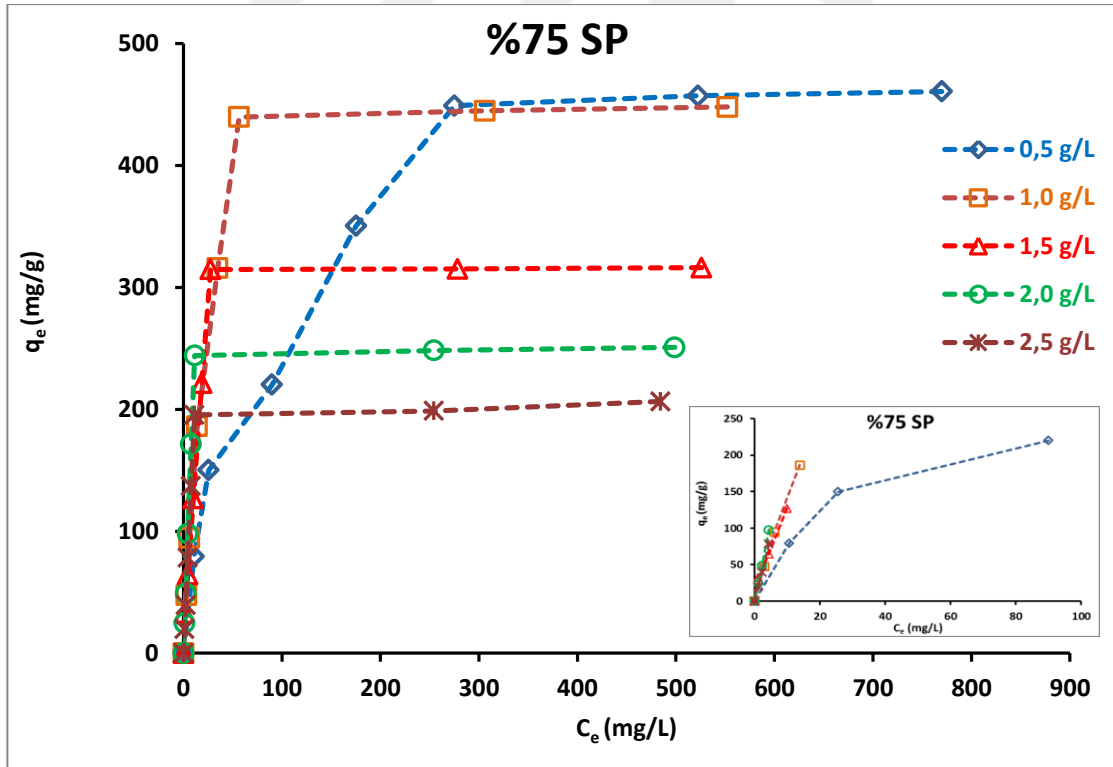
gösterilebilir [Mall vd., 2006; Pradhan vd., 2017]. KK yükleme kapasitesinin ise bazı sapmalar haricinde genellikle adsorban dozu ile birlikte azaldığı görülmektedir. Sabit boya derişimi seviyesinde yükleme kapasitesinin adsorban dozu ile azalması ortamda adsorplanabilecek veya adsorplanan boya molekülü miktarının bir noktadan sonra aynı veya yakın olmasına rağmen ortamdaki elverişli site sayısının adsorban miktarıyla birlikte artmasından ötürü olabilir. Bir başka neden de artan adsorban dozu ile birlikte adsorplanmış molekül sayısındaki artışın adsorban miktarındaki artışa göre daha düşük olması olabilir. Ayrıca sabit adsorban miktarında artan boya derişimi ile birlikte yükleme kapasitesinin de genellikle artma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Bu eğilim genellikle yüksek adsorban dozlarında daha net bir şekilde görülmüştür. Bu da işlem için elverişli fakat boş olan bölgelerin ortama eklenen boya molekülleri ile birlikte doldurulmuş olabileceğine işaret etmektedir.



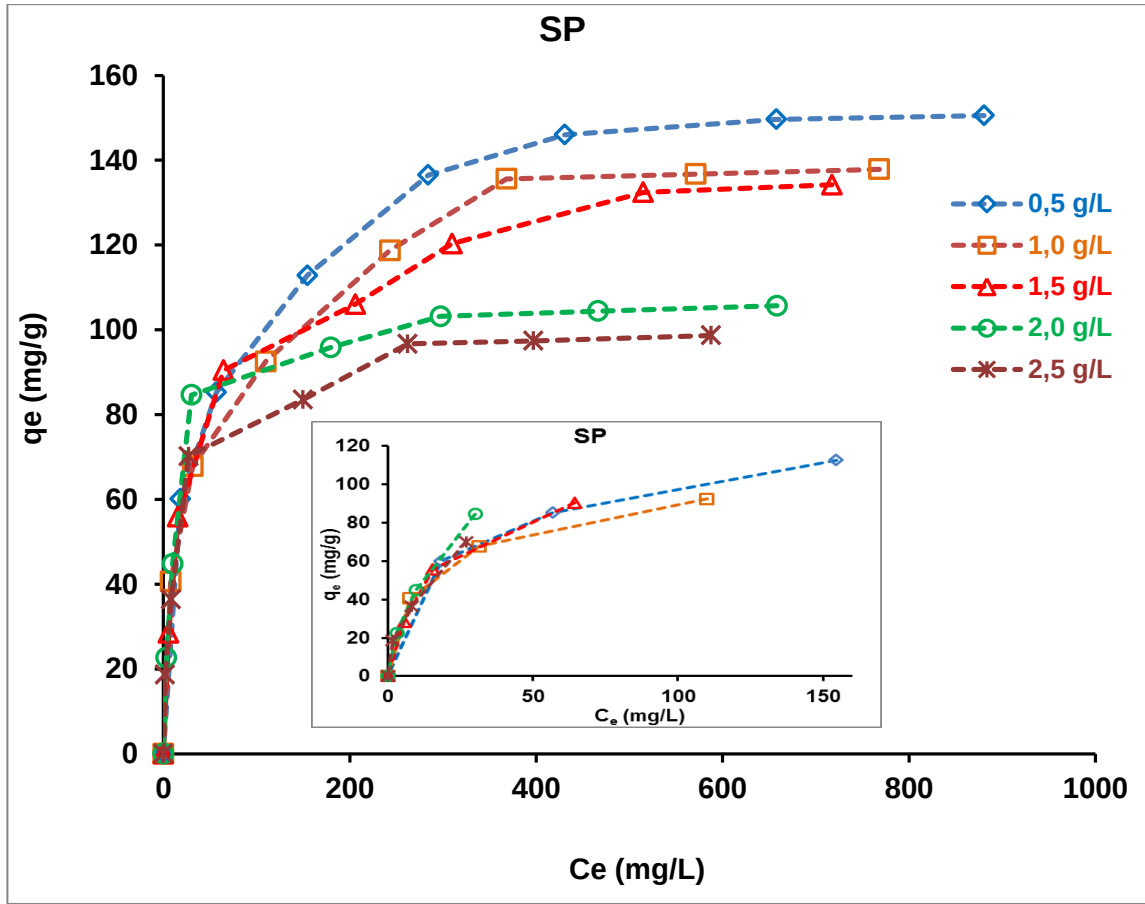
Şekil 5.8. PANI ile KK adsorpsiyonuna ait denge izoterm eğrisi (q_e - C_e grafiği)



Şekil 5.9. %50 SP kompozit ile KK adsorpsiyonuna ait denge izoterm eğrisi (q_e - C_e grafiği)

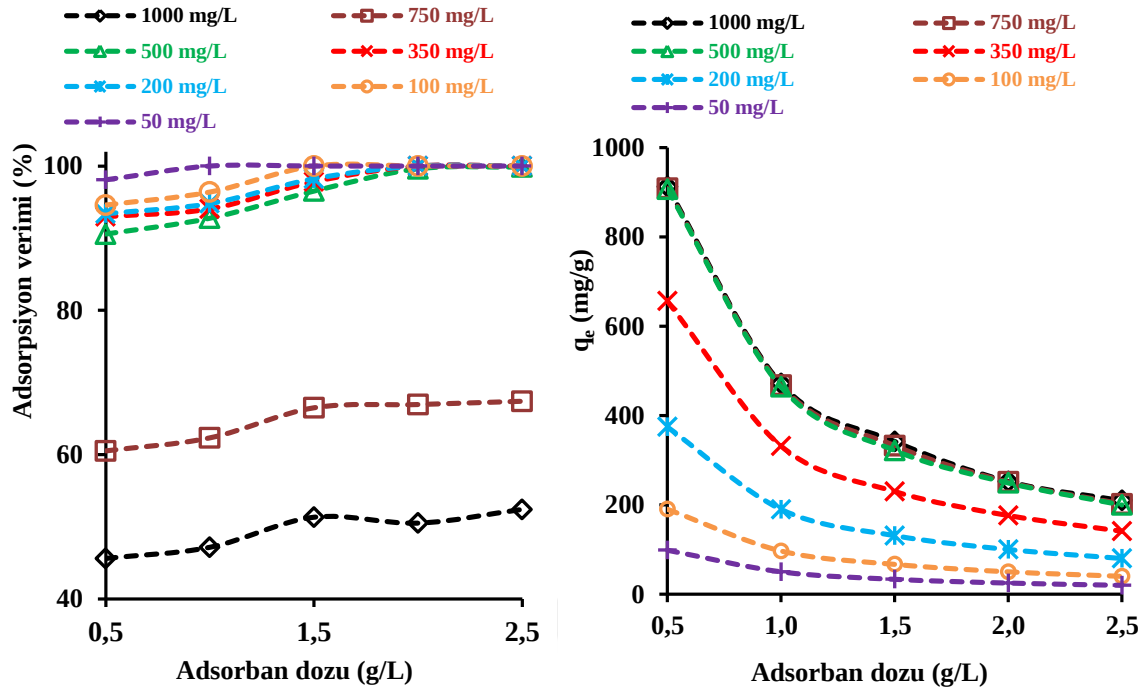


Şekil 5.10. %75 SP kompozit ile KK adsorpsiyonuna ait denge izoterm eğrisi (q_e - C_e grafiği)



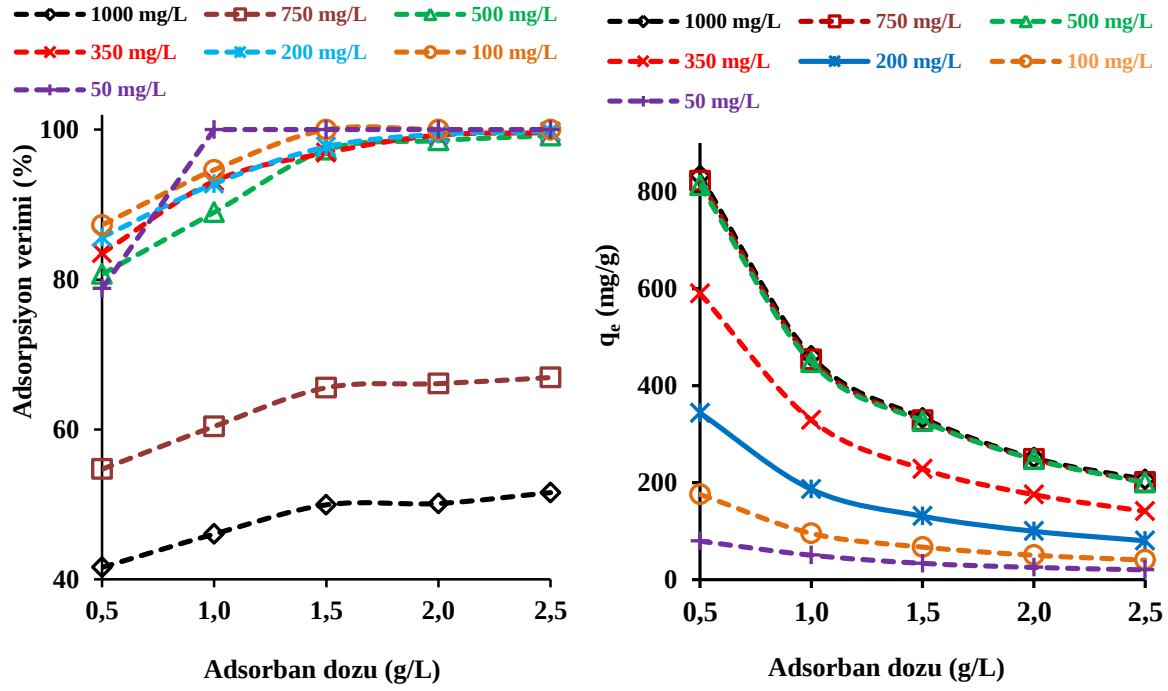
Şekil 5.11. Sepiyolit ile KK adsorpsiyonuna ait denge izoterm eğrisi (q_e - C_e grafiği)

Denge çalışmaları kapsamında deneysel veriler kullanılarak her bir başlangıç boya derişimi için adsorpsiyon veriminin ve kapasitesinin her adsorban dozu ile değişimini veren grafikler Şekil 5.12-5.15'te yer almaktadır. Şekil 5.12'de görüldüğü üzere PANI ile en yüksek KK adsorpsiyon yüzdesi genel eğilimlerle tutarlı olacak şekilde $\geq 0,015$ g/10 mL PANI dozunda ve ≤ 100 mg/L başlangıç boya derişiminde %100 olarak elde edilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi adsorpsiyon verimi artan PANI dozuyla birlikte artar iken artan başlangıç boya derişimi ile birlikte azalmıştır. En düşük adsorpsiyon verimine PANI miktarı 0,005 g/10mL ve başlangıç boya derişimi 1000 mg/L olduğunda %45,6 olarak ulaşılmıştır. Başlangıç KK derişimi 50'den 1000 mg/L'ye çıkarıldığında adsorpsiyon verimleri 0,005 g PANI ile %98,1'den %45,6'ya; 0,01 g PANI ile %100'den %47,1'e; 0,015 g PANI ile %100'den % 51,3' e; 0,02 g PANI ile %100'ten %50,5'e ve 0,025 g PANI ile %100'den % 52,4'e düşmüştür. PANI ile en yüksek KK yükleme kapasitesine (912,37 mg KK/g PANI) 1000 mg/L başlangıç KK derişiminde ve 0,005 g PANI kullanıldığında ulaşılmıştır. Bu değer aynı zamanda bu tez çalışmasında ulaşılan en yüksek yükleme kapasitesidir (Şekil 5.12).

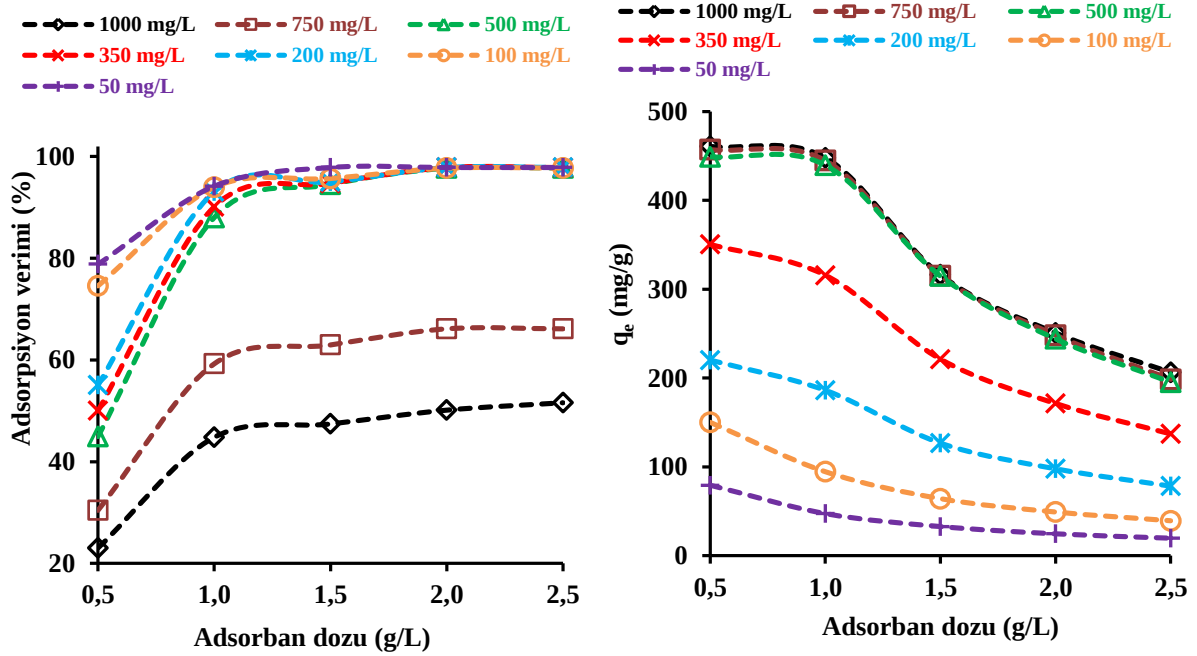


Şekil 5.12. Başlangıç KK derişimi ve PANI dozunun KK adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 5.13'te da görüldüğü gibi çalışılan değişken aralıklarında %50 SP kompozit ile en yüksek KK yükleme kapasitesine (832,56 mg KK/g kompozit) 1000 mg/L başlangıç KK derişiminde ve çalışılan en düşük adsorban dozunda (0,005 g/10 mL) ulaşılmıştır. Bu şartlarda adsorpsiyon verimi %41,6 olmuştur. Buna karşın aynı kompozit ile en düşük KK yükleme kapasitesine 50 mg/L başlangıç KK derişiminde 0,025 g kompozit kullanıldığında (20,13 mg KK/g kompozit) erişilmiştir. Çalışılan başlangıç boya derişimi aralığında adsorpsiyon kapasiteleri 0,005 g kompozit ile 92,32-832,56 mg KK/g kompozit; 0,01 g kompozit ile 50,33-460,72 mg KK/g kompozit; 0,015 g kompozit ile 33,56-333,14 mg KK/g kompozit; 0,02 g kompozit ile 25,17-250,76 mg KK/g kompozit ve 0,025 g kompozit ile 20,13-206,42 mg KK/g kompozit arasında değişmiştir (Şekil 5.13). Tüm kompozit dozu seviyelerinde en düşük yükleme kapasitesi 50 mg/L seviyesinde elde edilmiştir. Yani erişilen en yüksek yükleme kapasitesi değeri kompozit dozundan önemli ölçüde etkilenmiştir. Başlangıç kompozit miktarı artarken q_e değerleri azalmıştır. Bunlardan da farklı olarak diğer iki adsorban dozunda ise 1000 mg/L derişim seviyesinde en yüksek q_e değerlerine ulaşılmıştır. Bunun sebebinin ortamdaki adsorban-adsorbat ilişkileri olabileceği gibi uç durumların yani ortamdaki kompozit dozunun az veya fazla olmasından kaynaklanan etkileşimlerden ötürü olabileceği de tahmin edilmektedir.

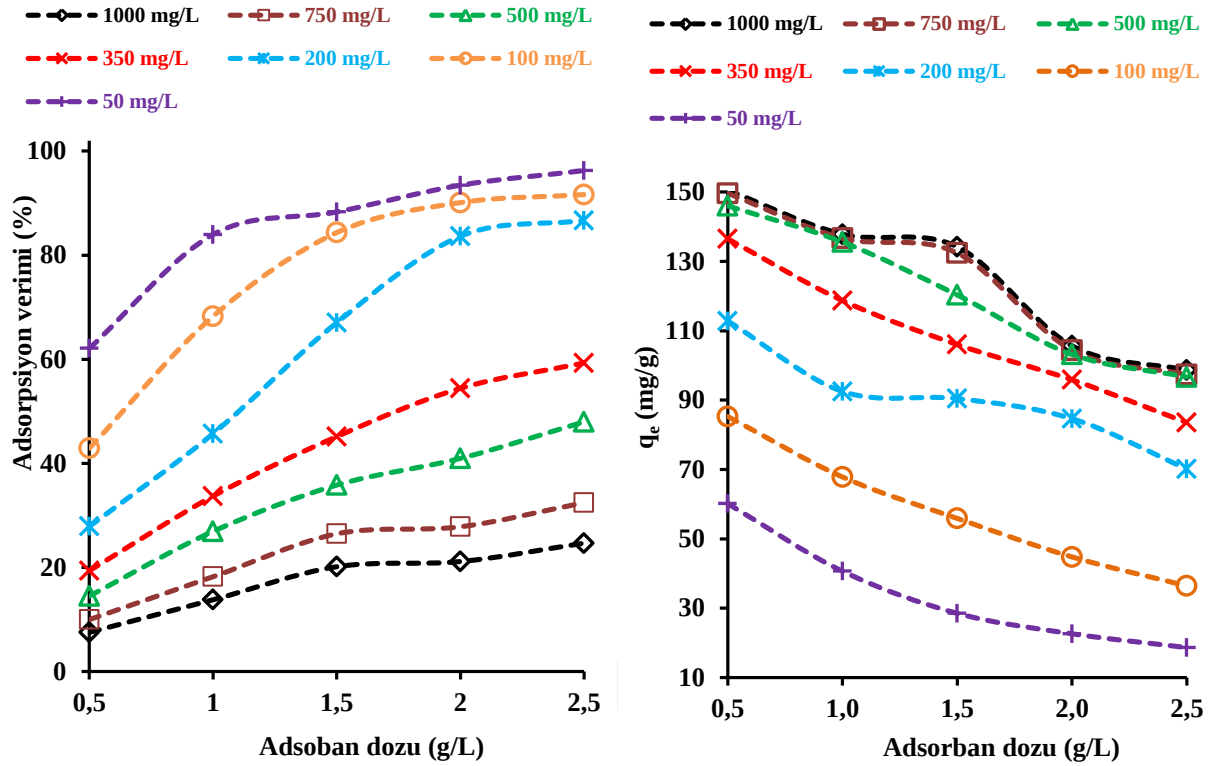


Şekil 5.13. Başlangıç KK derişimi ve %50 SP kompozit dozunun KK adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 5.14. Başlangıç KK derişimi ve %75 SP kompozit dozunun KK adsorpsiyonuna etkisi

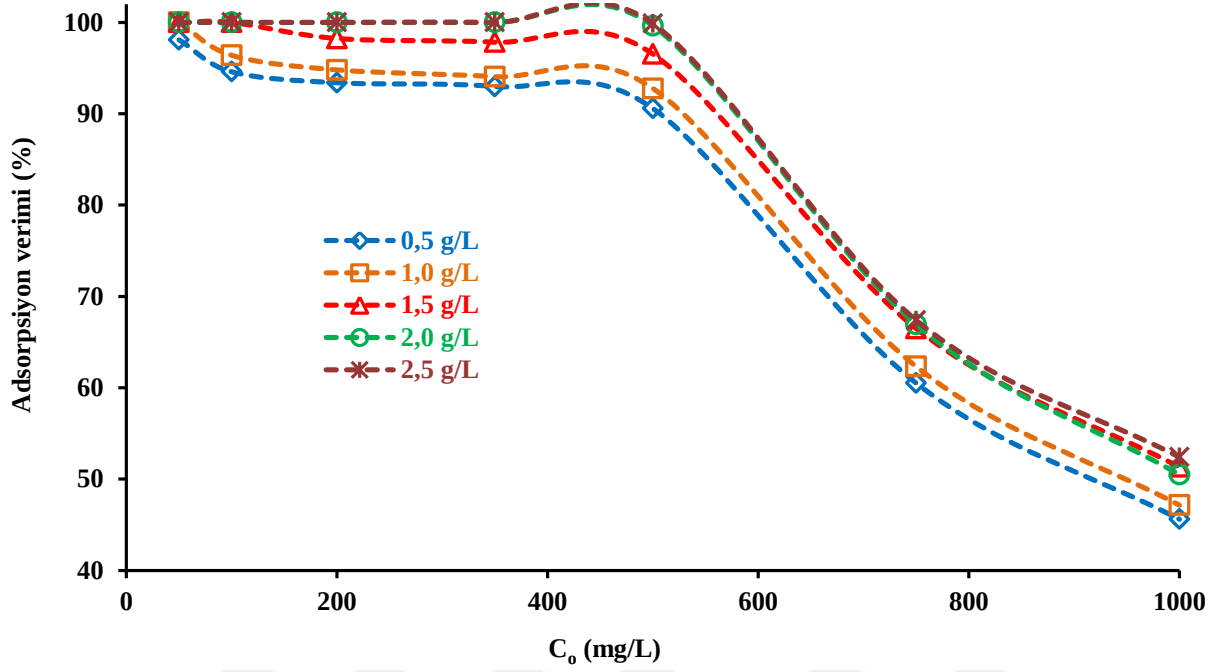
Şekil 5.14'te görüldüğü üzere diğer kompozit ile gözlendiği gibi %75 SP kompozit ile de en yüksek KK adsorpsiyon verimine en düşük başlangıç KK derişiminde ve $\geq 0,015$ g adsorban dozunda fakat % 97,8 olarak ulaşılmıştır. Bu kompozit ile en düşük verim (%23,0) 0,005 g kompozit ile 1000 mg/L başlangıç KK derişimi seviyesinde elde edilmiştir. Yine %50 SP kompozit'te olduğu gibi %75 SP kompozit ile de artan KK derişimi ile birlikte adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır. KK derişimi 50'den 1000 mg/L'ye çıkarıldığında adsorpsiyon yüzdelерinin 0,005 g kompozit ile %78,8'den %23,0'e; 0,01 g kompozit ile %94,2'den %44,8'e; 0,015 g kompozit ile %97,8'den %47,4'e; 0,02 g kompozit ile %97,8'den %50,1'e ve 0,025 g kompozit ile %97,8'den % 51,6'ya düştüğü gözlenmiştir (Şekil 5.14). Yine benzer şekilde kompozit dozu etkisi artan boya derişimi ile birlikte artmıştır. Farklı olarak kompozit dozu $\geq 0,015$ g/10 mL iken ≤ 500 mg/L derişim seviyelerinde ulaşılan adsorpsiyon verimlerinin hemen hemen aynı olduğu (%94,5-%97,8) görülmüştür. Bu sonuç ortamdaki işlem için uygun aktif site sayısının ortamdaki boya miktarından fazlasını da karşılayabileceğini göstermektedir. Nitekim boya miktarının 750 mg/L'ye çıkmasıyla adsorpsiyon veriminde (%63,0-%66,1) ciddi bir düşüş olmuştur. Daha sonra başlangıç KK miktarının 1000 mg/L'ye yükseltilmesiyle adsorpsiyon verimi (%47,4-%51,6) mertebelerine kadar düşmüştür (Şekil 5.14). Diğer kompozit malzemede olduğu gibi %75 SP kompozit kullanılarak gerçekleştirilen KK adsorpsiyonunda da tüm kompozit dozlarında başlangıç KK derişiminin artmasıyla birlikte KK yükleme kapasitesi artmıştır (Şekil 5.17). %75 SP Kompozit ile en yüksek KK yükleme kapasitesine (460,72 mg KK/g kompozit) 1000 mg/L başlangıç KK derişiminde ve 0,005 g kompozit kullanıldığında ulaşılmıştır. %75 SP Kompozit ile en yüksek yükleme kapasitesi ve adsorpsiyon yüzdesine ulaşılması çalışılan ortam şartlarında onun diğer adsorbanlara benzemektedir. En düşük KK yükleme kapasitesine de yine 50 mg/L başlangıç KK derişiminde ve 0,025 g kompozit kullanıldığında (19,70 mg KK/g kompozit) ulaşılmıştır. 50 mg/L ile 1000 mg/L derişim aralığında KK yükleme kapasitesi 0,005 g kompozit ile 79,34-460,72 mg KK/g kompozit; 0,01 g kompozit ile 47,40-448,02 mg KK/g kompozit; 0,015 g kompozit ile 32,83-316,21 mg KK/g kompozit; 0,02 g kompozit ile 24,62-250,76 mg KK/g kompozit ve 0,025 g kompozit ile 19,70-206,42 mg KK/g kompozit arasında olmuştur (Şekil 5.14).



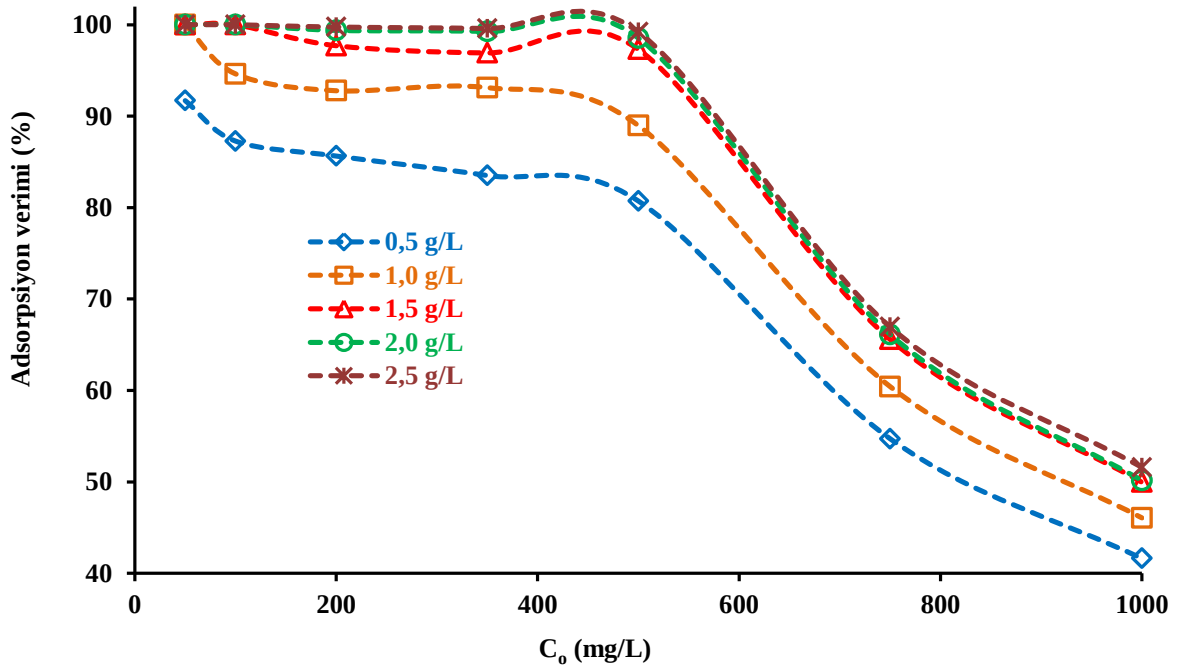
Şekil 5.15. Başlangıç KK derişimi ve SP dozunun KK adsorpsiyonuna etkisi

Sepiyolit ile en yüksek adsorpsiyon yüzdesine (%96,3) 0,025 g SP ile 50 mg/L başlangıç KK derişimine sahip sulu çözeltiyle ulaşılırken en düşük verim (%7,5) ise diğer adsorbanlarda olduğu gibi en yüksek 1000 mg/L boya derişim seviyesinde 0,025 g SP kullanılarak elde edilmiştir. Başlangıç boya derişimi 50'den 1000 mg/L'ye çıktığında KK adsorpsiyon veriminin 0,005 g SP ile %62,1'den %7,5'a; 0,01 g SP ile %84,0'dan %13,8'e; 0,015 g SP ile % 88,3'ten %20,1'e; 0,02 g SP ile %93,4'ten %21,1'e ve 0,025 g SP ile %96,3'ten ile %24,7'ye düşmüştür (Şekil 5.15). Adsorpsiyon yüzdelerinde artan başlangıç KK derişimi ile birlikte azalma gözlenmiştir ve artan adsorban dozu ile süreç verimindeki artış en düşük 1000 mg/L derişim seviyesinde olmuştur. 50 ile 1000 mg/L arasında değişen başlangıç KK derişimleri için adsorpsiyon kapasitesi değerleri 0,005 g SP ile 60,14-150,55 mg KK/g SP; 0,01 g SP ile 40,67-137,85 mg KK/g SP; 0,015 g SP ile 28,51-134,22 mg KK/g SP; 0,02 g SP ile 22,63-105,66 mg KK/g SP ve 0,025 g SP ile 18,65-98,67 mg KK/g SP arasında değişmiştir (Şekil 5.15). Sepiyolit ile en yüksek yükleme kapasitesine 1000 mg/L başlangıç KK derişiminde 0,005 g SP kullanıldığında (150,55 mg KK/g SP) ulaşılmıştır. En düşük yükleme kapasitesi (18,65 mg KK/g SP) ise diğer adsorbanlarda olduğu gibi 50 mg/L başlangıç boya derişimi seviyesinde 0,025 g SP kullanıldığında elde edilmiştir ki bu değer diğer adsorbanlarla elde edilenlerle göre çok daha düşüktür.

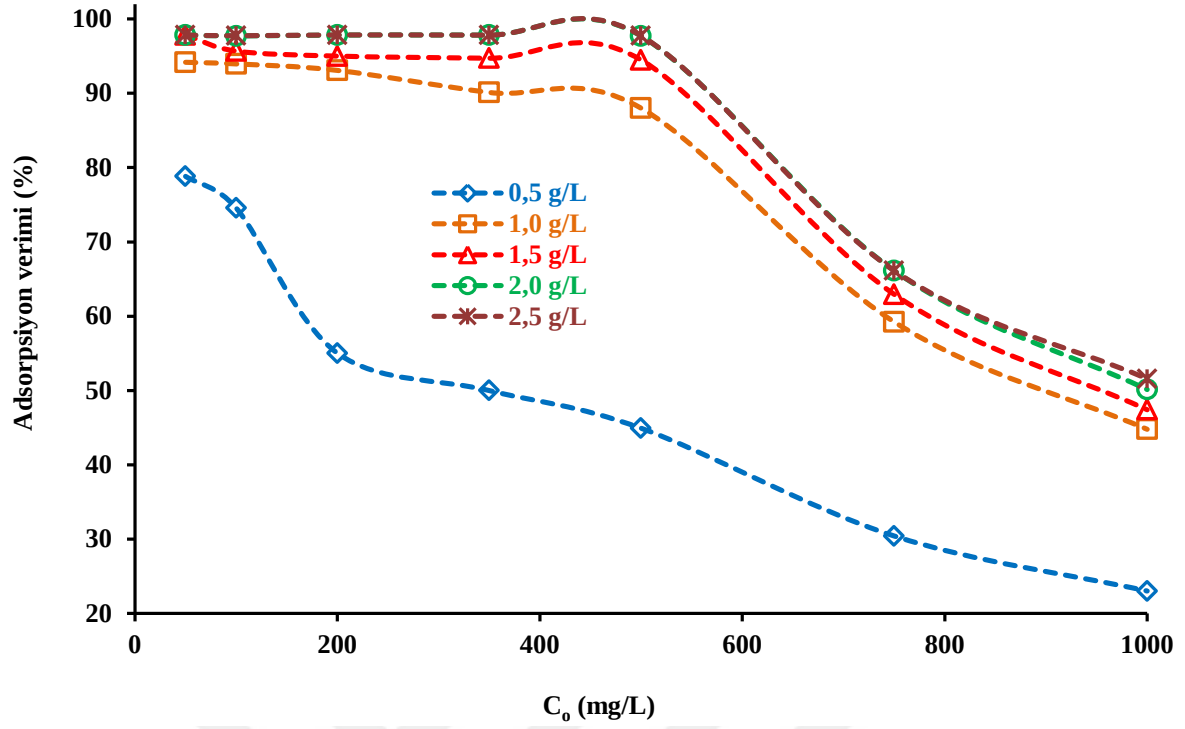
Ayrıca çalışılan başlangıç boya derişimleri ve her adsorban dozları için elde edilen adsorpsiyon verimleri ise Şekil 5.16-5.19’da gösterilmiştir.



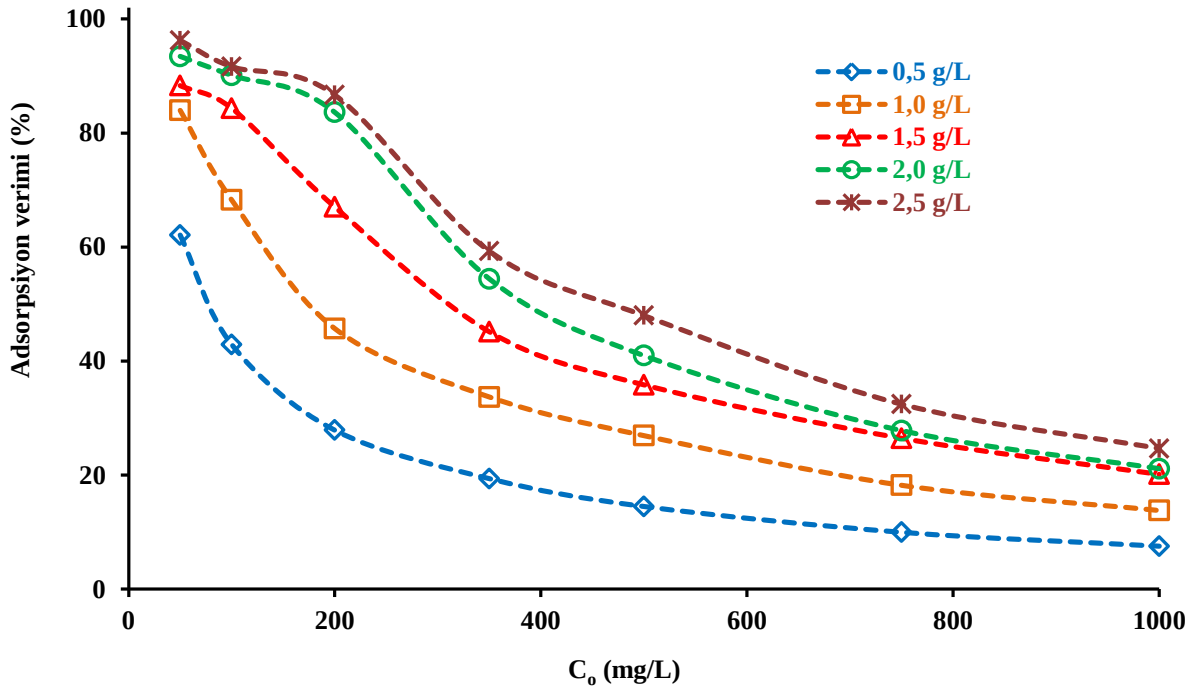
Şekil 5.16. Başlangıç KK derişiminin PANI ile KK adsorpsiyon verimine etkisi



Şekil 5.17. Başlangıç KK derişiminin %50 SP kompozit ile KK adsorpsiyon verimine etkisi



Şekil 5.18. Başlangıç KK derişiminin %75 SP kompozit ile KK adsorpsiyon verimine etkisi



Şekil 5.19. Başlangıç KK derişiminin sepiyolit ile KK adsorpsiyon verimine etkisi

Çizelge 5.7. KK'nın SP ile adsorpsiyonuna başlangıç boya derişimi ve adsorban dozu etkileri

Başlangıç boya derişimi (mg/L)	Adsorban dozu (g/10mL)									
	0,005		0,010		0,015		0,020		0,025	
	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)
50	62,1	150,55	84,0	137,85	88,3	134,22	93,4	105,66	96,3	98,67
100	42,9	149,64	68,2	136,72	84,3	132,41	90,1	104,41	91,6	97,40
200	27,9	146,01	45,7	135,59	67,0	120,32	83,6	103,16	86,7	96,68
350	19,4	136,49	33,7	118,72	45,1	106,02	54,4	95,86	59,3	83,55
500	14,5	112,82	26,9	92,51	35,8	90,45	41,0	84,65	48,0	70,17
750	10,0	85,29	18,2	67,84	26,4	55,89	27,8	44,78	32,4	36,44
1000	7,5	60,15	13,8	40,67	20,1	28,51	21,1	22,63	24,7	18,65

Çizelge 5.8. KK'nın %75 SP ile adsorpsiyonuna başlangıç boya derişimi ve adsorban dozu etkileri

Başlangıç boya derişimi (mg/L)	Adsorban dozu (g/10mL)									
	0,005		0,010		0,015		0,020		0,025	
	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)
50	78,8	460,72	94,2	448,02	97,8	316,21	97,8	250,76	97,8	206,42
100	74,6	457,09	93,9	444,85	95,7	315,16	97,7	248,27	97,7	198,62
200	55,0	449,07	93,1	439,71	95,0	314,76	97,8	244,11	97,8	195,37
350	50,0	350,44	90,1	315,76	94,7	221,27	97,8	171,40	97,8	137,11
500	44,9	220,20	88,0	186,21	94,5	126,70	97,7	97,86	97,7	78,30
750	30,4	150,11	59,2	94,57	63,0	64,21	66,1	49,18	66,1	39,35
1000	23,0	79,34	44,8	47,40	47,4	32,83	50,1	24,62	51,6	19,70

Çizelge 5.9. KK'nın %50 SP ile adsorpsiyonuna başlangıç boya derişimi ve adsorban dozu etkileri

Başlangıç boya derişimi (mg/L)	Adsorban dozu (g/10mL)									
	0,005		0,010		0,015		0,020		0,025	
	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)
50	91,7	832,56	100,0	460,72	100,0	333,14	100,0	250,76	100,0	206,42
100	87,3	821,67	94,6	453,69	100,0	328,31	100,0	248,27	100,0	201,07
200	85,6	812,60	92,8	447,84	97,7	326,52	99,4	248,02	99,8	199,73
350	83,5	589,57	93,1	328,71	96,9	228,07	99,3	175,20	99,6	140,62
500	80,7	343,62	89,0	186,14	97,3	130,68	98,5	99,70	99,2	80,05
750	54,7	175,73	60,4	95,26	65,6	67,11	66,1	50,33	66,9	40,27
1000	41,6	92,32	46,1	50,33	50,0	33,56	50,1	25,17	51,6	20,13

Çizelge 5.10. KK'nın PANI ile adsorpsiyonuna başlangıç boya derişimi ve adsorban dozu etkileri

Başlangıç boya derişimi (mg/L)	Adsorban dozu (g/10mL)									
	0,005		0,010		0,015		0,020		0,025	
	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)	AV (%)	q _e (mg/g)
50	98,1	912,37	100,0	471,60	100,0	342,21	100,0	252,58	100,0	209,68
100	94,6	908,74	96,4	467,97	100,0	332,84	100,0	251,33	100,0	202,43
200	93,4	906,85	94,8	464,42	98,2	322,16	100,0	249,37	100,0	199,97
350	93,0	656,40	94,1	332,01	97,8	230,21	100,0	176,49	100,0	141,19
500	90,6	374,71	92,8	190,18	96,5	131,38	99,6	100,31	99,9	80,24
750	60,5	190,45	62,3	97,04	66,5	67,11	66,9	50,33	67,4	40,27
1000	45,6	98,75	47,1	50,33	51,3	33,56	50,5	25,17	52,4	20,13

5.3.6. İzoterm Modelleri

Tez bünyesinde çalışılan adsorbanlar ile sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile KK giderimi sırasında elde edilen denge verileri ve süreç mekanizması Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri yardımıyla incelenmiştir. Elde edilen izoterm sabitleri ve belirlilik katsayıları Çizelge 5.11’de verilmiştir. Görüldüğü gibi çalışılan tüm adsorbanlar için en yüksek R^2 değerlerine Langmuir izoterm modeli ile ulaşılmıştır (Şekil Ek 5.1- Ek 5.6). Onu Temkin ve Freundlich modelleri takip etmiştir. Özellikle PANI, %50 SP ve %75 SP için Langmuir modeli ile elde edilen değerler diğer izoterm modelleri ile elde edilenlere kıyasla çok daha yüksek olmuştur. Sepiyolit için ise hesaplanan R^2 değerleri her üç izoterm modeli için nispeten birbirlerine yakın olmuştur. Bu sonuçlar ışığında bu adsorbanlar ile hatta PANI içeren malzemeler ile KK adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu söylenebilir, Buna göre bu malzemelerin yüzeyinin hemen hemen homojen olduğu veya homojen kabul edilebileceği ve yüzeyin tek bir KK tabakası ile kaplandığı tahmin edilmektedir [Allen vd., 2004; Ai ve Jiang, 2010]. Bu sonuçlar literatürde daha önce PANI veya PANI içeren kompozitler kullanılarak gerçekleştirilen boya adsorpsiyon çalışmaları ile uyumluluk göstermektedir [Qomi vd., 2014; Kalotra ve Mehta, 2021].

Çizelge 5.11. Tüm adsorbanlar ile KK adsorpsiyonu sürecinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm parametreleri

Adsorban Türü	Langmuir izoterm modeli				Freundlich izoterm modeli			Temkin izoterm modeli		
	$C_e/q_e = [1/(K_L \cdot q_{max})] + (1/q_{max}) \cdot C_e$				$\log q_e = \log K_f + (1/n) \cdot \log C_e$			$q_e = B_1 \cdot \ln(K_T) + B_1 \cdot \ln C_e$		
	$q_{denysel}$ (mg/g)	q_e hesaplanan (mg/g)	K_L (L/ mg)	R^2	n	K_f (L/ mg)	R^2	B_1 (J/mol)	K_T (L/ mg)	R^2
PANI	467,97	483,09	0,0975	0,999	3,52	102,4	0,7167	73,97	2,37	0,774
%50 SP	453,69	471,70	0,0871	0,998	3,25	85,37	0,7317	78,55	1,30	0,801
%75 SP	444,85	465,12	0,0555	0,998	2,44	49,99	0,8050	83,40	0,82	0,876
SP	136,72	145,14	0,0255	0,997	3,66	25,01	0,9758	22,80	0,69	0,981

Tüm adsorbanlar için Eşitlik 2.3 kullanılarak Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli için boyutsuz dağılıma sabiti (R_L) hesaplanmıştır. Çizelge 5.12’e göre tüm adsorbanlar için R_L değerinin çalışılan tüm boya derişimlerinde 0 ile 1 arasında olduğu ve KK adsorpsiyon işleminin elverişli olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.12. Tüm adsorbanlar için hesaplanan Langmuir boyutsuz dağılma sabiti değerleri (R_L)

Başlangıç boya derişimi (mg/L)	PANI	%50 SP	%75 SP	SP
	R_L			
50	0,170	0,187	0,265	0,440
100	0,093	0,103	0,153	0,282
200	0,049	0,054	0,083	0,164
350	0,028	0,032	0,049	0,101
500	0,020	0,022	0,035	0,073
750	0,013	0,015	0,023	0,050
1000	0,010	0,011	0,018	0,038

Ayrıca sürecin mekanizmasının daha iyi anlaşılması için denge verileri iki parametrelili izoterm modellerine ek olarak üç parametrelili izoterm modelleri ile de incelenmiştir. Bu amaçla Redlich-Peterson, Sips ve Toth izoterm modellerinden yararlanılmıştır. Çizelge 5.13'e göre genel olarak tüm adsorbanlar için en yüksek R^2 değerleri Toth izoterm modeli ile elde edilmiştir. Sepiyolit hariç diğer üç adsorban için R^2 değerleri her üç izoterm modeli için birbirlerine yakın olmuştur. Buradan sıcaklığın adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesinde etkili olabileceği tahmin edilmiş ve oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminin denenmesinin faydalı olacağı tahmin edilmiştir (Çizelge 5.13).

Çizelge 5.13. Tüm adsorbanlar ile KK adsorpsiyonu sürecinin Redlich-Peterson, Sips ve Toth izoterm parametreleri

Adsorban Türü	Redlich-Peterson Modeli				Sips Modeli				Toth Modeli			
	$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^\beta}$				$q = \frac{q_s(K_sC)^{1/n}}{1 + (K_sC)^{1/n}}$				$q_e = \frac{q_tK_tC_e}{[1 + K_tC_e^t]^{1/t}}$			
	K_R (L/ mg)	a	β	R^2	q_m (mg/g)	K_s (L/mg)	n	R^2	q_m (mg/g)	K_t (L/ mg)	t	R^2
PANI	1478,5	40,49	0,289	0,979	6076,3	0,001	0,750	0,979	10,60	0,00	0,29	0,978
%50 SP	54,1	0,06	1,104	0,776	543,8	0,116	1,019	0,785	919,11	15,39	1,103	0,815
%75 SP	30,2	0,38	0,500	0,985	2709,0	0,002	0,752	0,987	8,94	0,01	0,317	0,991
SP	1282,9	46,05	0,745	0,759	454,5	0,000	0,34	0,89	18,21	0,01	0,73	0,91

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu doktora tezi çalışmasında farklı oranlarda polianilin (PANI) ve sepiyolit (SP) içeren kompozit malzemeler ve adsorbanlar oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve sulu çözeltilerden Kongo Kırmızısı (KK) sentetik boyasının adsorpsiyon işlemi ile giderimi için değerlendirilmiştir. Bu çalışmada ulaşılan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- 1- SEM görüntülerinde sentezlenen tüm adsorbanların ve saf sepiyolit yüzeylerinin gözenekli olduğu ve dış yüzeylerinde yer yer oyuklara sahip oldukları görülmektedir. Bundan ötürü adsorpsiyon işlemi için uygun oldukları düşünülmüştür. Kongo Kırmızısı adsorpsiyonu sonrasında bu gözeneklerin ve oyukların nispeten kaybolduğu gözlenmiştir. Bunun adsorpsiyon sırasında yüzeydeki uygun bölgelere adsorbatın tutunması ve oyukların dolmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.
- 2- Adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasında adsorban malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen EDX analizlerinin nispeten tutarlı olduğu gözlenmiştir.
- 3- BET yöntemi kullanılarak 77 K'de N₂ adsorpsiyonu ile belirlenmiş olan özgül yüzey alanı değerleri PANI, %50 SP, %75 SP ve SP için adsorpsiyon işlemlerinden önce sırasıyla 126,20, 61,31, 152,0 ve 48,6 m²/g'dır. İşlemden sonra bu değerlerde bir düşüş gözlenmiş ki bu da aktif yüzey bölgelerinde boya adsorpsiyonunun meydana geldiğini doğrulamıştır. Adsorbanlardaki gözenek çapı 9,808 ila 22,45 Å arasında değişmiş ve bu da malzemelerin mezogözeneklere sahip olduğu anlamına gelmektedir.
- 4- Tüm adsorbanlar ile çözeltinin pH değeri 4,5 < pH < 10 aralığında iken KK adsorpsiyonunun önemli ölçüde etkilenmediği gözlenmiştir. Başlangıç pH > 10 durumunda ise ani düşüş gözlenmiş ve pH 12'de en düşük verimlere ulaşılmıştır. En yüksek KK giderim verimine çözeltinin doğal pH değerinde (pH=7,2) ulaşılmıştır. Takip eden deneyler çözeltilerin doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.
- 5- Adsorpsiyon işlemi için denge süresinin belirlenmesi amacıyla fazlar 2880 dakika boyunca temas ettirilmiştir. Deneylerde başlangıç boya derişimi 100 mg/L iken adsorban dozu 0,01 g/10 mL olmuştur. Kinetik çalışmalar tüm adsorban sistemleri için süreç PANI ile 540 dk (9 saat), %50 SP ve %75 SP ile 720 dk (12 saat) ve SP ile 900 dk (15 saat) dengeye ulaşmıştır.

- 6- Kinetik analizler dört adsorban için de en uygun kinetik modelin görünür ikinci derece kinetik model olduğunu göstermiştir.
- 7- Sıcaklık ile birlikte tüm adsorbanlar için KK adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. Bundan ötürü sürecin ekzotermik doğaya sahip olduğu tahmin edilmiştir.
- 8- Termodinamik değişkenlerin hesaplanmaları sonucunda tüm adsorbanlar için Gibbs serbest enerji değişimi değerlerinin pozitif olduğu bulunmuştur. Bu sonuç sürecin kendiliğinden gerçekleşmediği göstermiş; fiziksel veya fizikokimyasal etkileşimler sonucu gerçekleşme ihtimali hakkında bilgi vermiştir. Benzer olarak entalpi değişim değerinin de PANI içeren adsorbanlar için negatif olduğu görülmüş ve sürecin ekzotermik olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca bu sonuç artan sıcaklık ile birlikte azalan verim eğilimi ile de tutarlılık göstermektedir. Entropi değişimi PANI içeren adsorbanlar için pozitif değerler almıştır. Bu da adsorpsiyon işlemi ile birlikte ara yüzeyde düzensizliğin arttığına işaret eder. Buna karşın SP için ise entropi değişimi negatif değerlere elde edilmiştir. Bu da ara yüzey de süreç sırasında düzensizliğin azaldığına işaret etmektedir.
- 9- Denge verileri kullanılarak çizilen izoterm eğrileri (q_e - C_e grafiği) tüm adsorbanlar ile KK adsorpsiyonunun Tip 1 izotermi ile uyumlu olduğunu ve adsorpsiyon işleminin tek tabakalı olarak gerçekleştiğini göstermiştir.
- 10- Tüm adsorbanlar için artan başlangıç boya derişimi ile birlikte adsorpsiyon yüzdesi azalmış ve kullanılan adsorban miktarının artmasıyla da süreç verimi artmıştır. Öte yandan başlangıç KK derişiminin artmasıyla birlikte KK yükleme kapasitesi artarken; artan adsorban dozuyla birlikte yükleme kapasitesi azalmıştır.
- 11- Çalışılan elde edilen en yüksek adsorpsiyon verimleri PANI, %50 SP, %75 SP kompozit ve SP adsorbanları için sırasıyla %100, %100, %97,8 ve %96,3 olmuştur, en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 912,37, 832,56, 460,72 ve 150,55 mg KK/g adsorban olmuştur.
- 12- Denge verileri kullanılarak sürecin mekanizması hakkında bilgi sahibi olunması amacıyla Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden yararlanılmıştır. Tüm adsorbanlar için Langmuir izoterm modeli ile uyum içinde olduğu ve belirlilik katsayılarının 0,99'den yüksek olduğu görülmüştür. Langmuir ayırma faktörü değerlerinin çalışılan tüm adsorbanlar için 0-1 aralığında değiştiği görülmüştür. Bu da adsorpsiyon sürecinin elverişli olması anlamına gelmektedir.

13- Test edilen dört adsorban için KK adsorpsiyonu için üç parametrelili Redlich-Peterson, Sips ve Toth izoterm modelleri kullanılarak adsorpsiyon izoterm hesaplamaları uygulanmıştır ve iki parametre izotermle karşılaştırılmıştır. Genel olarak tüm adsorbanlar için en yüksek R^2 değerleri Toth izoterm modeli ile elde edilmiştir. Buradan sıcaklığın adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesinde etkili olabileceği tahmin edilmiş ve oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminin denenmesinin faydalı olacağı tahmin edilmiştir

6.2. Öneriler

Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar hazırlanan malzemelerin işlemde kullanılabileceğini göstermiştir. Tez çalışması, laboratuvar şartlarında sentetik boya ile gerçekleştirildiği için elde edilen bulguların gelecekte KK boyar maddesini içeren gerçek atıksular ile gideriminin incelenmesine yönelik çalışmalara ışık tutacağı düşünülmekte ve bir sonraki adımda bu durumun araştırılması hedeflenmektedir. Takip eden adımlarda Kongo Kırmızısının desorpsiyon ile katıdan uzaklaştırılıp kompozitlerin tekrar kullanılması amaçlanabilir. Ayrıca bir sonraki adım olarak bir kolon yardımıyla sürekli olarak yürütülecek bir süreçte adsorbanların kullanımının uygunluğu araştırılabilir. Laboratuvar şartlarında sentetik olarak hazırlanan sulu boya çözeltileri ile tamamlanan çalışmalar ışığında bir sonraki adımda işlemin boya içeren ve endüstriden temin edilen atık sular ile gerçekleştirilmesi önerilebilir.

7. KAYNAKLAR

- Abdelkader, E, ve Nadjia, L., 2016, Adsorption of Congo red azo dye on nanosized SnO₂ derived from sol-gel method, *Int J Ind Chem*, 7:53–70.
- Adrián Bonilla Petriciolet, Didilia Ileana Mendoza Castillo, 2017, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, DOI 10.1007/978-3-319-58136-1.
- Al-Anber, M, A, (2011), Thermodynamics approach in the adsorption of heavy metals, *Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases*, InTech.
- Allen, S, J., Mckay, G., & Porter, J, F., 2004, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *Journal of colloid and interface science*, 280(2), 322-333.
- Allen, J, S., Koumanova, B., 2005, Decolourisation of water/waste water using adsorption, *Journal of the university technology and metallurgy* 40 (3): 175-192.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S, & Doğan, M., 2005, Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Dyes and Pigments*, 65, 251-259.
- Ansari R, Alaei S, Mohammad-khah A., 2011, Application of polyaniline for removal of acid green 25 from aqueous solution, *J Sci Ind Res* 70(9):804–809.
- Ansari, R., Banimahd Keivani, M., & Fallah Delavar, A., 2011, Application of polyaniline nanolayer composite for removal of tartrazine dye from aqueous solutions, *Journal of Polymer Research*, 18(6), 1931-1939.
- Ansari, R., & Mosayebzadeh, Z., 2010, Removal of Eosin Y, an anionic dye, from aqueous solutions using conducting electroactive polymers, *Iranian Polymer Journal*, 19 (7), 2010, 541-551.
- Bağcı, S., 2014. The investigation of adsorption properties in aqueous solutions of activated carbon obtained from *Lupinus Albus*. Master Thesis. Selçuk University.
- Bhatia, S, C., 2017, Pollution Control in Textile Industry, India Woodhead Publishing India, PVT LTD.
- Benhebal, H., Chaib, M., Leonard, A., Crine, M., & Lambert, S, D., 2014, Preparation of polyaniline-modified local clay and study of its sorption capacity, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 4(2).
- Bentahar, S, ve Dbik, A., 2016, Study of removal of congo red by local natural clay, *Scientific Study & Research*, 17 (3), pp, 295 – 307.
- Bhaumik, M, ve McCrindle, R., 2013, Efficient removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole–polyaniline nanofibres, *Chemical Engineering Journal*, 228, 506–515.
- Bilotti, E., 2009, Polymer / Sepiolite Clay Nanocomposites, Queen Mary, University of London.
- Bin, Mu ve Jie Tang, 2016, Preparation, characterization and application on dye adsorption of a well-defined two-demensional superparamagnetic clay/polyaniline/Fe₃O₄ nanocomposite, *Applied Clay Science*.
- Boeva, Zh, A, ve Sergeyev, V, G., 2014, Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application, *Polymer Science, Ser, C, Vol, 56, No, 1*, pp, 144–153.
- Can, C, E, (2018), Separation of itaconic acid from aqueous phases using anionic resins, Master Thesis, Selçuk University.
- Carl Lundstedt, 2019, BET Theory and how its used to calculate surface area, HORIBA Scientific.
- Cary T Chiou, 2003, Fundamentals of the Adsorption Theory, Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems, 0-471-23325-0.
- Cheng, S., Oatley, D,L., Williams, P,M., Wright, C,J., 2012, Characterisation and application of a novel positively charged nanofiltration membrane for the treatment of textile industry wastewaters, *Water Research* 46, 33-42.
- Coruh, S., Elevli, S., 2014, Optimization of malachite green dye removal by sepiolite clay using a central composite design, *Global Nest Journal* 16(2):340-348.
- Cortés, M, T., & Sierra, E, V, 2006, Effect of synthesis parameters in polyaniline: influence on yield and thermal behavior, *Polymer Bulletin*, 56 (1), 37-45.

- Cottet L, Almeida CAP, Naidek N, Viante MF, Lopes MC, Debacher NA (2014) Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media, *Appl Clay Sci* 95:25–31.
- Crittenden, J, Rhodes Trussell, R., 2012, *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, Third Edition, Dawood, S, ve Kanti Sen T., 2012, Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, *water research* 46, 1933-1946.
- Demir, E, ve Yalçın, H., 2014, Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2), 70-79.
- Demirbaş, A., 2009, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167: 1-9.
- Elass, K., A, Laachach, A, Alaoui and M, Azzi, 2011, Removal of methyl violet from aqueous solution using a stevensite-rich clay from Morocco, *Applied Clay Science*, 54 (1), 90-96.
- Elhadj, M., Samira, A., Mohamed, T., Djawad, F., Asma, A., & Djamel, N., 2020, Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption and photocatalysis: equilibrium, isotherms, kinetics, and thermodynamic studies, *Separation Science and Technology*, 55(5), 867-885.
- Errais, E, ve Duplay, 2012, Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 403, 69-78.
- Eynur, S, Y, (2016), Study of adsorption isotherms of Congo red adsorption on XAD-7 resin, Master Thesis, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Fu, J., Z, Chen, M, Wang, S, Liu, J, Zhang, J, Zhang, R, Han and Q, Xu, (2015), Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal*, 259, 53-61.
- Gengec, N, A., Isgoren, M., Kobya, M., Veli, S., & Gengec, E., 2018, Optimization of beidellite/polyaniline production conditions by central composite design for removal of acid yellow 194, *Journal of Polymers and the Environment*, 26(6), 2619-2631.
- Gupta, V, K, ve Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review, *J Environ Manage*, 90 (8), 2313-2342.
- Gupta, V, ve Fwif, I, 2013, *Environmental Water Advances in Treatment, Remediation and Recycling*, Pages 29-91.
- Ho, Y, S, ve McKay, G., 1999, Pseudo second order model for sorption process, *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Huang, Y, 2014, Applications of conjugated polymer based composites in wastewater purification, *RSC Adv.*, 4, 62160.
- Iqbal, M, J, ve Ashiq, M, N., 2007, Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal, *Journal of Hazardous Materials*, 139 (1), 57-66.
- Janaki V, Vijayaraghavan K, Oh BT, Lee KJ, Muthuchelian K, Ramasamy AK, Kannan SK, 2012, Starch/polyaniline nanocomposite for enhanced removal of reactive dyes from synthetic effluent, *Carbohydr Polym* 90:1437–1444.
- Kalotra, S., & Mehta, R., 2021, Synthesis of polyaniline/clay nanocomposites by in situ polymerization and its application for the removal of Acid Green 25 dye from wastewater, *Polymer Bulletin*,
- Karthikaikumar, S., Karthikeyan M., Kumar, K,K,S., 2014, Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution by Polyaniline- Montmorillonite Composite, *Engineering, Chemistry*.
- Kılıç, E, (2014), Preparation of Chitosan-Zeolite composites for adsorption of textile dyes and analyses of adsorption kinetics, Master Thesis, Istanbul Technical University.
- Kotal, M., 2015, Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges, *Progress in Polymer Science*, 51, 127–187.
- Kumar, R, ve Ansari, M., 2014, Adsorption of brilliant green by surfactant doped polyaniline/mwcnts composite: evaluation of the kinetic, thermodynamic, and isotherm, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 53, 7167–7175.
- M, Laabd, H, Ait Ahsaine, A, El Jaouhari, B, Bakiz, M, Bazzaoui, M, Ezahri, A, Albourine, A, Benlhachemi, 2016, Congo red removal by PANi/Bi₂WO₆ nanocomposites: Kinetic,

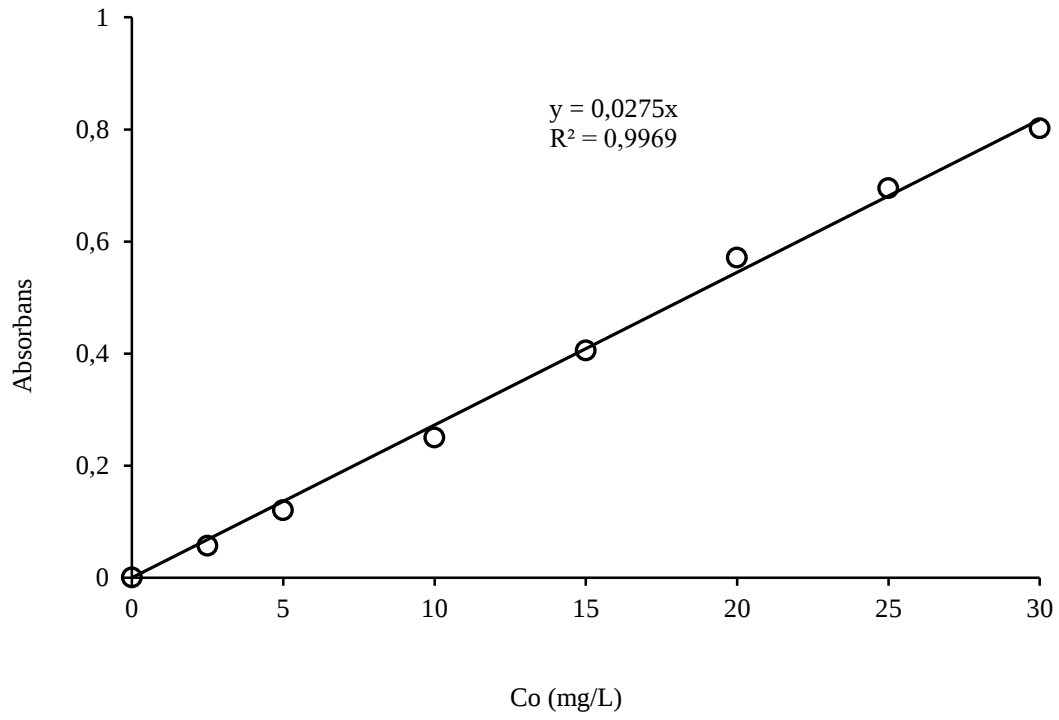
- equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 3096–3105.
- Labanda, J., Sabaté, J., Llorens, J., 2009, Modeling of the dynamic adsorption of an anionic dye through ion-exchange membrane adsorber, *Journal of Membrane Science* 340, 234-240.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221–2295.
- Lim, L., N, Priyantha, C, Chan, D, Matassan, C, Hei Ing and M, R, R, Kooh, 2014, Adsorption behavior of methyl violet 2B using duckweed: equilibrium and kinetics studies, *Arabian Journal For Science And Engineering*, 39, 6757-6765.
- Mall, I, D., Srivastava, V, C, ve Agarwal, N, K., 2006, Removal of orange-g and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments*, 69 (3), 210-223.
- Marins, J, ve Giulieri, F., 2013, Hybrid polyaniline-coated sepiolite nanobers for electrorheological fluid applications, *Synthetic Metals*, Elsevier, 185, pp,9-16.
- Meroufel, B, ve Benali, Q., 2013, Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *J. Mater. Environ. Sci.*, 4 (3) 482-491.
- Mihali, M, ve Plesu, N., 2015, Adsorption of an Azo Dye on Polyaniline/Niobium Substrate, *International journal of electrochemical science*, 10, 7643 – 7659.
- Mirjana Brdar, Marina Šćiban, Aleksandar Takači, Tatjana Došenović, 2012, Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin, *Chemical Engineering Journal* 183 (2012) 108– 111.
- M,H, Qomi, H, Eisazadeh, M, Hosseini, H,A, Namaghi, 2014, Manganese removal from aqueous media using polyaniline nanocomposite coated on wood sawdust, *Synthetic metals*, 194 153–159.
- Mohammed, F., 2011, Modelling and Design of Water Treatment Processes Using Adsorption and Electrochemical Regeneration, A thesis submitted to the University of Manchester for the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering and Physical Sciences.
- Motoyuki Suzuki, 1989, Adsorption Engineering, Institute of Industrial Science, University of Tokyo.
- Narayanan, B, N., Koodathil, R., Gangadharan, T., Yaakob, Z., Saidu, F, K., & Chandralayam, S., 2010, Preparation and characterization of exfoliated polyaniline/montmorillonite nanocomposites, *Materials Science and Engineering: B*, 168(1-3), 242-244.
- Navarchian, Amir H., Mehrnaz Joulazadeh, and Fariba Karimi, 2014, Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces, *Progress in Organic Coatings* 77,2: 347-353.
- Olad A, Azhar FF., 2014, Eco-friendly biopolymer/clay/conducting polymer nanocomposite: characterization and its application in reactive dye removal, *Fiber Polym* 15:1321–1329.
- Olad A, Rashidzadeh A., 2012, Poly (N-vinylpyrrolidone) modified polyaniline/Na⁺-cloisite nanocomposite: synthesis and characterization, *Fiber Polym* 13:16–20.
- Okieimen FE, Orhororo FI, 1986, Binding cadmium and copper ions with chemically modified cellulosic materials, *Int J Environ Anal Chem* 24:319–325.
- Pradhan, N., Rene, E., Lens, P., Dipasquale, L., D'Ippolito, G., Fontana, A., Panico, A, ve Esposito, G., 2017, Adsorption behaviour of lactic acid on granular activated carbon and anionic resins: Thermodynamics, isotherms and kinetic studies, *Energies*, 10 (5), 665.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W, ve Zhang, Q., 2009, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University - Science A: Applied Physics and Engineering*, 10 (5), 716-724.
- Redlich, O, and Peterson, D,L., *J, Phys, Chem*, 63 (1959) 1024.
- Raj, R, Aravind ve Manimozhi, V., 2019, Adsorption studies on removal of Congo red dye from aqueous solution using petroleum coke, *Petroleum Science and Technology*, 2019, VOL, 37, NO, 8, 913–924.
- Rajoriya, R, K., Prasad, B., Mishra, I, ve Wasewar, K., 2007, Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: Kinetics, equilibrium, and thermodynamic, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 21 (3), 219-226.

- Roy, S., ve Lohar, G., 2016, Adsorption Isotherm, Kinetic And Equilibrium Studies On The Removal Of Basic Dye Eosin Yellow From Aqueous Solution By The Use Of Polyaniline And Its Composites, *International Journal of Chemical Engineering Research*, pp, 13-27.
- Salleh, M,A,M., Mahmoud, D,K., Karim, W,A., Idris, A., 2011, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination* 280, 1-13.
- Sips, R,J., On the structure of a catalyst surface, *J, Chem, Phys*, 16 (1948) 490–495.
- S,Y, Elovich, O,G, Larinov, 1962, Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, *Izvestiya Akademii Nauk, SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, 209–216.
- S,Y, Lagergren, 1898, Zur theorie Der Sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungl, Svens, Vetenskapsakad.*, 24, 1–39.
- Senguttuvan, S., Senthilkumar, P., Janaki, V., & Kamala-Kannan, S., 2021, Significance of conducting polyaniline based composites for the removal of dyes and heavy metals from aqueous solution and wastewaters-A review, *Chemosphere*, 267, 129201.
- Shahabuddin S., 2016, Polyaniline Based Nanocomposites as Adsorbents and Photocatalysts In The Removal of Organic Dyes, PhD thesis, Faculty of Science University Of Malaya Kuala Lumpur.
- Singh, S, K., T, G, Townsend, D, Mazyck and T, H, Boyer, 2012, Equilibrium and intra-particle diffusion of stabilized landfill leachate onto micro-and meso-porous activated carbon, *Water research*, 46 (2), 491-499.
- Soydal, Ü., 2014, İletken Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- Tabak, A., Eren, E., Afsin, B., & Caglar, B., 2009, Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1087–1094.
- Tarmizi Taher, Dedi Rohendi, Risfidian Mohadi and Aldes Lesbani, 2019, Congo red dye removal from aqueous solution by acid-activated bentonite from sarolangun: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Arab Journal of Basic And Applied Sciences*.
- Temkin, M., 1940, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta physiochim, URSS*, 12, 327-356.
- Thomas, W, J, ve Crittenden Barry, 1998, *Adsorption Technology and Design*.
- Tie, j, ve Chen, D., 2016, Adsorption of reactive green 19 from water using polyaniline/bentonite, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 06,4.
- Toth, J., *Acta Chem, Acad, Hung*, 69 (1971) 311.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C., 2009, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3), 354-364.
- Vassilis Inglezakis, Stavros Pouloupoulos, 2006, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*.
- W,J, Weber, J,C, Morris, 1962, *Water Pollution Symposium, Proceedings of 1st International Conference on Water Pollution Research*, Vol, 2, Pergamon, Oxford, pp, 231–266.
- Walker, G., L, Hansen, J,-A, Hanna and S, Allen, 2003, Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents, *Water research*, 37 (9), 2081-2089.
- Wang, N., Li, J., Lv, W., Feng, J, ve Yan, W., 2015, Synthesis of polyaniline/TiO₂ composite with excellent adsorption performance on acid red G, *RSC Adv.*, 5 (27), 21132-21141.
- Wang, S, ve Ariyanto, E., 2007, Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314 (1), 25-31.
- Wanyonyi, W, C., J, M, Onyari and P, M, Shiundu, 2014, Adsorption of congo red dye from aqueous solutions using roots of eichhornia crassipes: kinetic and equilibrium studies, *Energy Procedia*, 50, 862-869.
- Weil, K, G., 1981, M, J, Jaycock, G, D, Parfitt: *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester 279 Seiten, Preis: £ 27,50, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 85 (9), 718-718.

- Wen Yun Li, Qingwen Lin, Mengfan Gao ve Hongzhu Ma, 2017, Adsorption studies of Orange II onto polyaniline/bentonite nanocomposite, *Water Science & Technology*, 76,2, 2017.
- Worch E., 2012, *Adsorption Technology in Water Treatment*, Walter de Gruyter GmbH & Co, KG, Berlin/Boston, ISBN 978-3-11-024022-1.
- Wu, J.-S., Liu, C.-H., Chu, K.H., Suen, S.-Y., 2008, Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes, *Journal of Membrane Science* 309, 239-245.
- Xu, H. ve Zhang, Y., 2019, Polyaniline/attapulgite supported nanoscale zero-valent iron for the rival removal of azo dyes in aqueous solution, *Adsorption Science & Technology*, Vol, 37(3–4) 217–235.
- Y.S, Ho, G, Mckay, 1999, Pseudo-second-order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34 451–465.
- Yalçın ve Onbaşlar 2020, Sepiyolitinin özellikleri ve hayvansal üretimde kullanımı, iksad yayınevi, Ankara.
- Yaneva, Z.L., Georgieva, N.V., 2012, Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials - Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies, A Review, *International Review of Chemical Engineering* 4, 127-146.
- Yargıç, A., R, Y, Şahin, N, Özbay and E, Önal, (2015), Assessment of toxic copper (II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste, *Journal of Cleaner Production*, 88, 152-159.
- Yıldız, A, (2014), Activated adsorption of dyes in a nutshell, Master Thesis, Bozok University.
- Yuh-Shan, H., (2004), Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59 (1), 171-177.
- Zeidan, H., Ozdemir, D., Kose, N., Pehlivan, E., Ahmetli, G., & Marti, M, E., 2020, Separation of formic acid and acetic acid from aqueous solutions using sugar beet processing fly ash: characterization, kinetics, isotherms and thermodynamics, *Desalin Water Treat*, 202, 283-294.
- Zeidan, H., Marti, M, E., 2019, Separation of Formic Acid from Aqueous Solutions onto Anion Exchange Resins: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Data, *Journal of Chemical & Engineering Data*.
- Zheng Cheng, Rendang Yang & Xuehuan Zhu, 2016, Adsorption behaviors of the methylene blue dye onto modified sepiolite from its aqueous solutions, *Desalination and Water Treatment*.
- Zhou, Y, ve Ge, L., 2018, Adsorption of Congo red from aqueous solution onto shrimp shell powder, *Adsorption Science & Technology*, Vol, 36(5–6) 1310–1330.

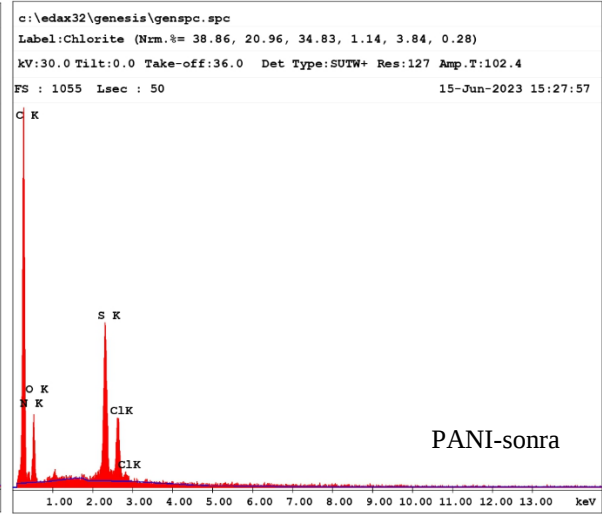
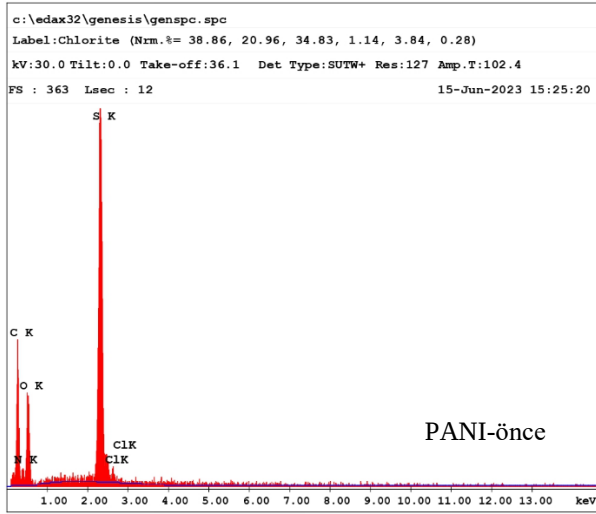
EKLER

EK-1



Şekil Ek 1. Kongo Kırmızısı derişim analizi için kalibrasyon eğrisi

EK-2



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

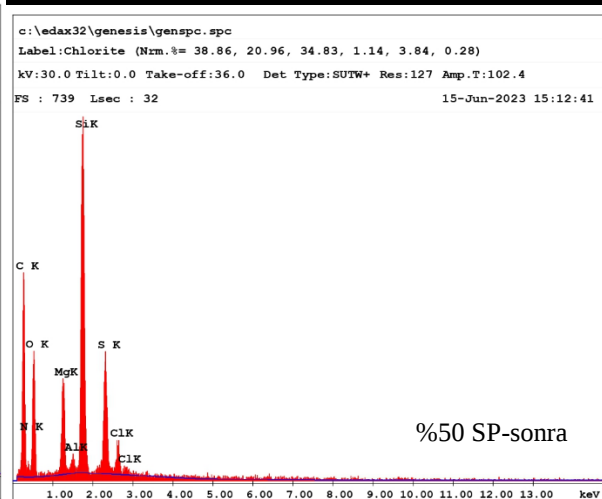
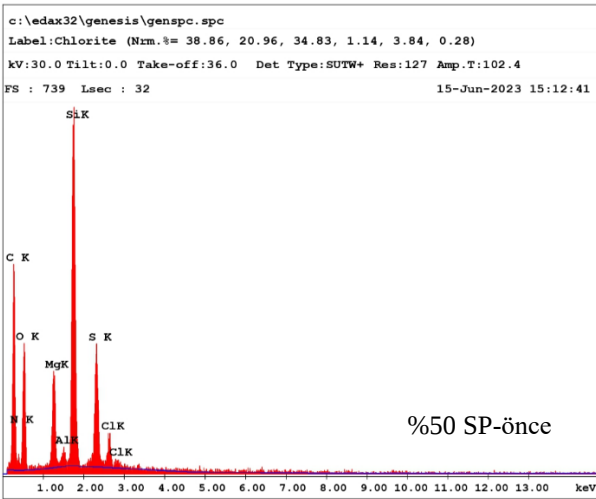
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	52.37	61.45	0.1328	1.0103	0.2510	1.0003
N K	11.63	11.70	0.0118	1.0028	0.1012	1.0005
O K	24.99	22.01	0.0324	0.9962	0.1304	1.0001
S K	10.67	4.69	0.0982	0.9559	0.9630	1.0005
Cl K	0.35	0.14	0.0027	0.9158	0.8431	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkqd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	46.18	0.48	4.19	97.00
N K	5.87	0.48	12.53	12.33
O K	37.45	0.48	4.66	78.67
S K	216.85	2.86	1.94	75.92
Cl K	5.87	3.17	16.77	1.85

EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	73.87	79.86	0.3085	1.0055	0.4153	1.0002
N K	8.26	7.66	0.0069	0.9981	0.0834	1.0002
O K	13.06	10.60	0.0151	0.9914	0.1168	1.0000
S K	3.21	1.30	0.0307	0.9515	1.0025	1.0031
Cl K	1.59	0.58	0.0143	0.9116	0.9878	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkqd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	98.64	1.42	1.44	69.25
N K	3.15	1.54	11.16	2.04
O K	16.06	1.66	3.86	9.67
S K	62.36	3.20	1.87	19.46
Cl K	28.23	3.36	2.95	8.39

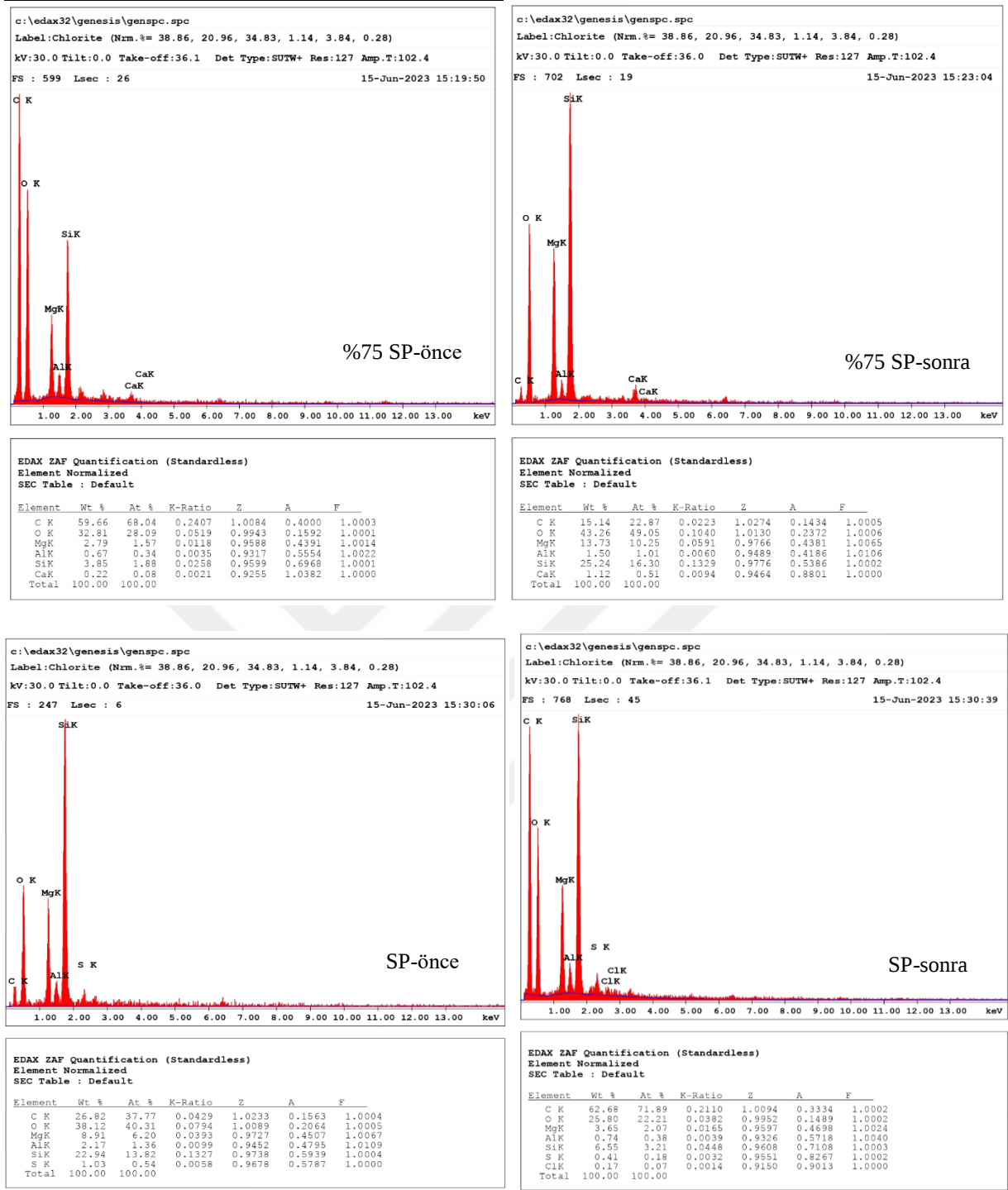


EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	56.21	66.18	0.1504	1.0114	0.2645	1.0002
N K	7.10	7.17	0.0069	1.0039	0.0972	1.0005
O K	21.42	18.94	0.0291	0.9972	0.1361	1.0002
Mg K	3.25	1.89	0.0148	0.9616	0.4734	1.0033
Al K	0.41	0.22	0.0022	0.9344	0.5819	1.0059
Si K	8.31	4.19	0.0583	0.9627	0.7267	1.0019
S K	2.58	1.14	0.0200	0.9569	0.8112	1.0009
Cl K	0.72	0.29	0.0056	0.9168	0.8556	1.0000
Total	100.00	100.00				

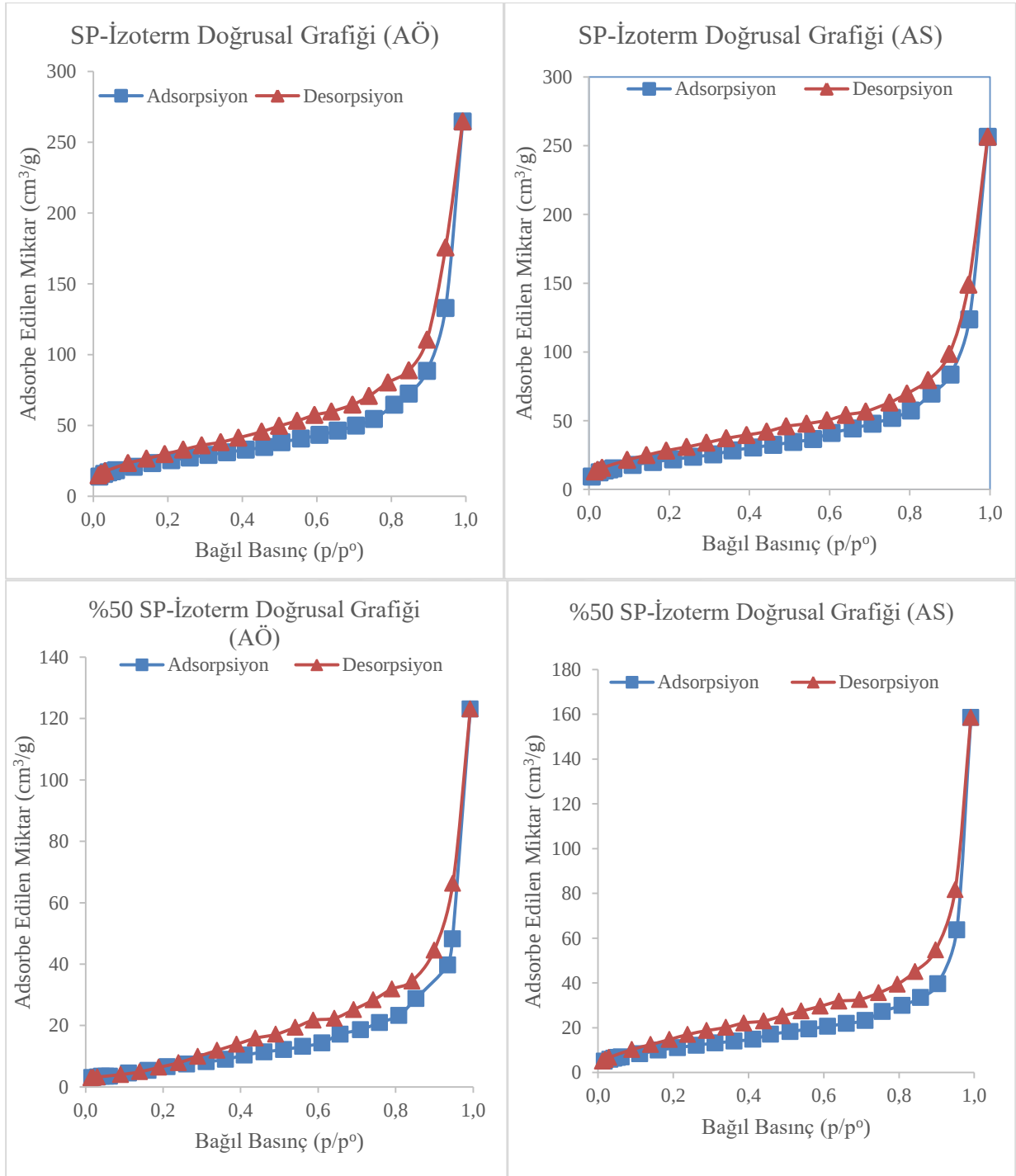
EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

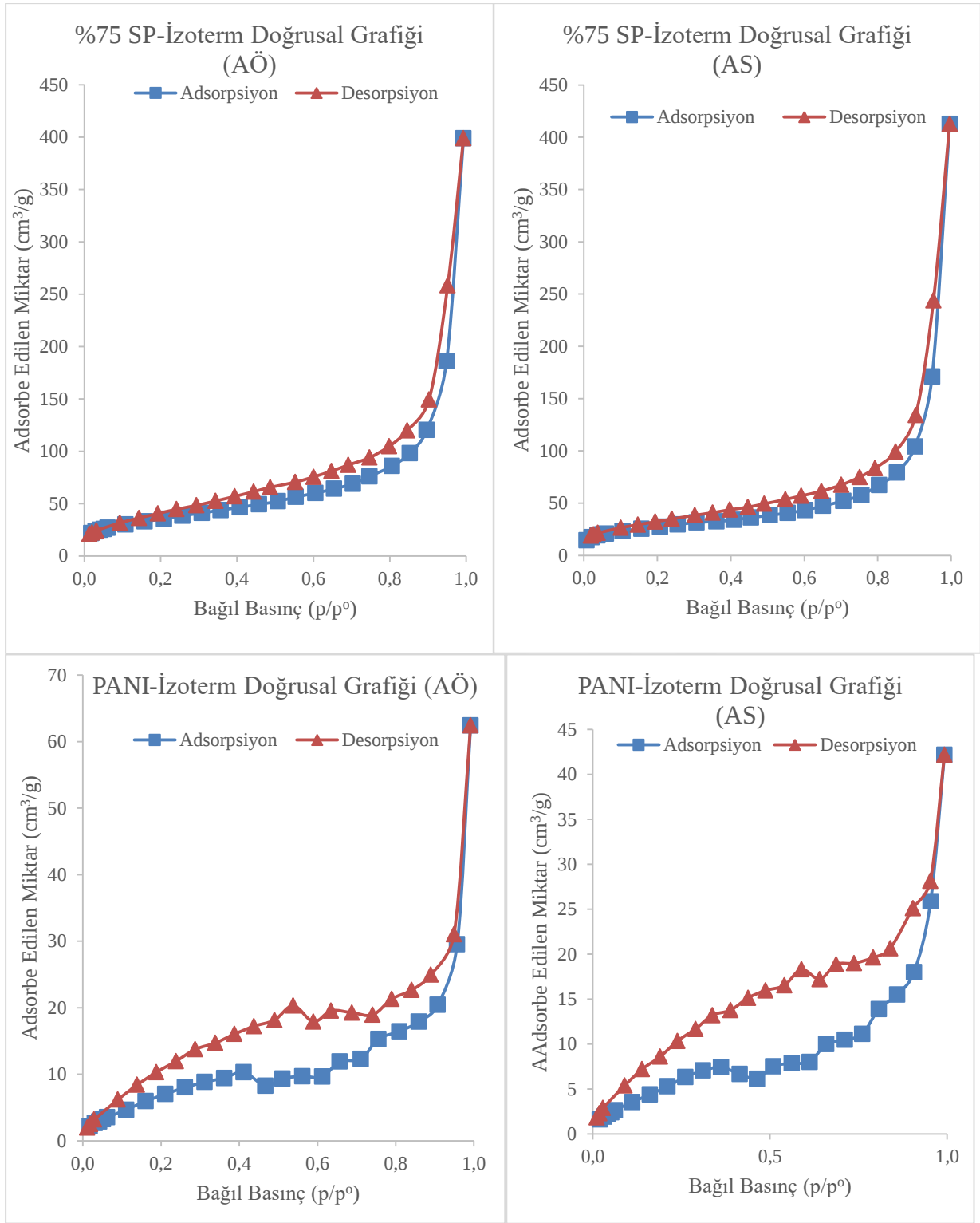
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	56.21	66.18	0.1504	1.0114	0.2645	1.0002
N K	7.10	7.17	0.0069	1.0039	0.0972	1.0005
O K	21.42	18.94	0.0291	0.9972	0.1361	1.0002
Mg K	3.25	1.89	0.0148	0.9616	0.4734	1.0033
Al K	0.41	0.22	0.0022	0.9344	0.5819	1.0059
Si K	8.31	4.19	0.0583	0.9627	0.7267	1.0019
S K	2.58	1.14	0.0200	0.9569	0.8112	1.0009
Cl K	0.72	0.29	0.0056	0.9168	0.8556	1.0000
Total	100.00	100.00				



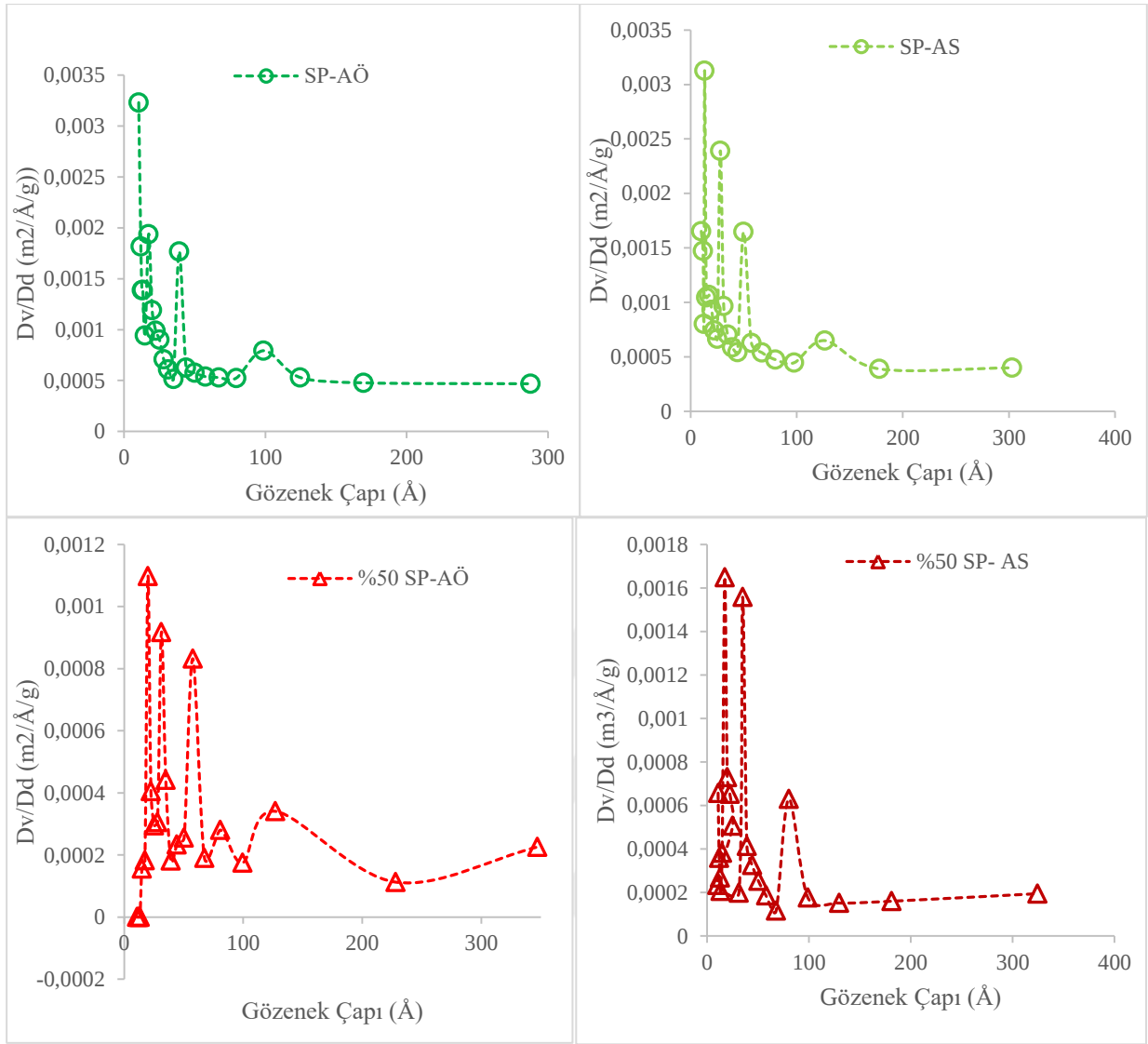
Şekil Ek 2. Adsorbanların EDX analiz sonuçları

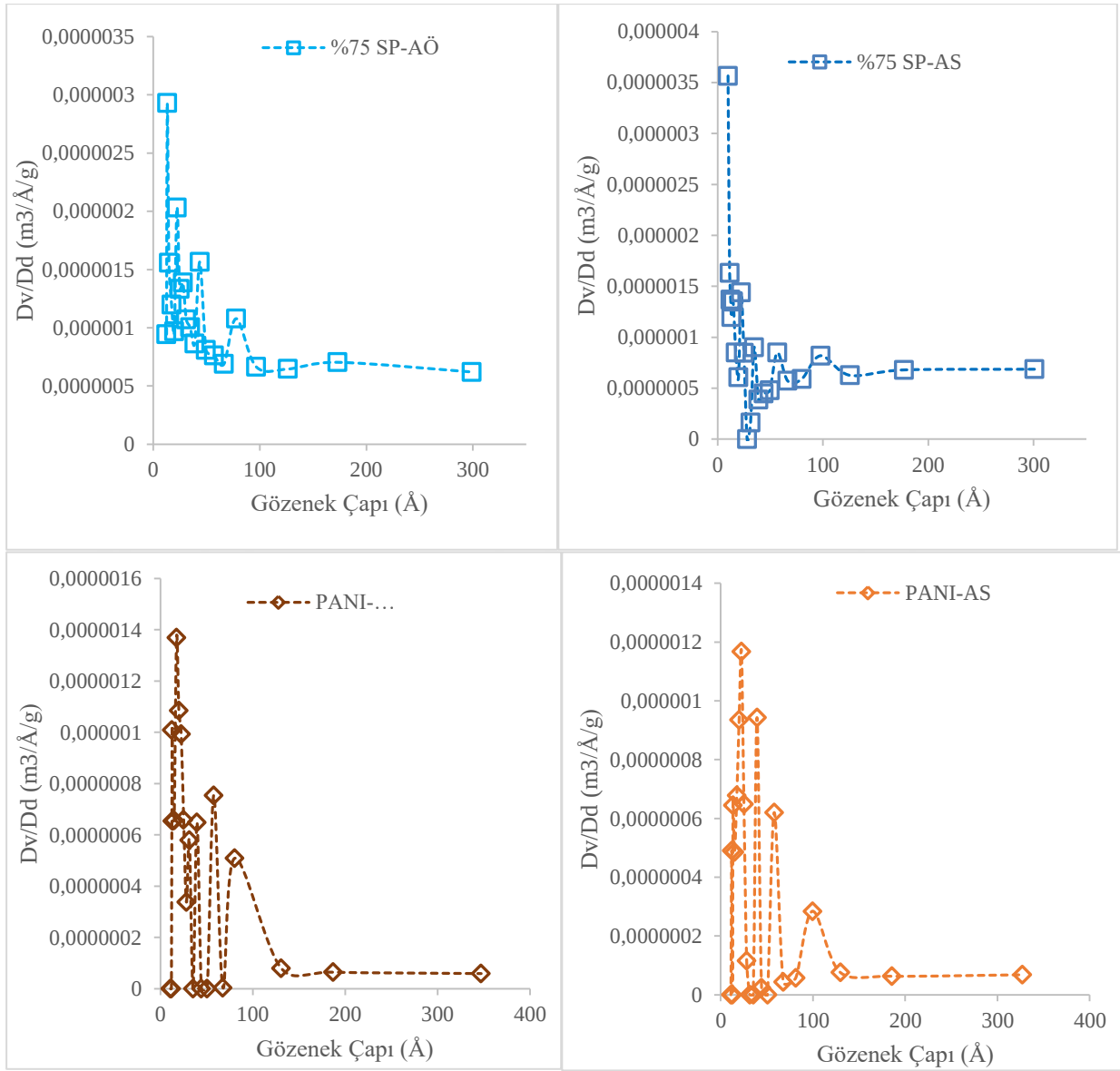
EK-3





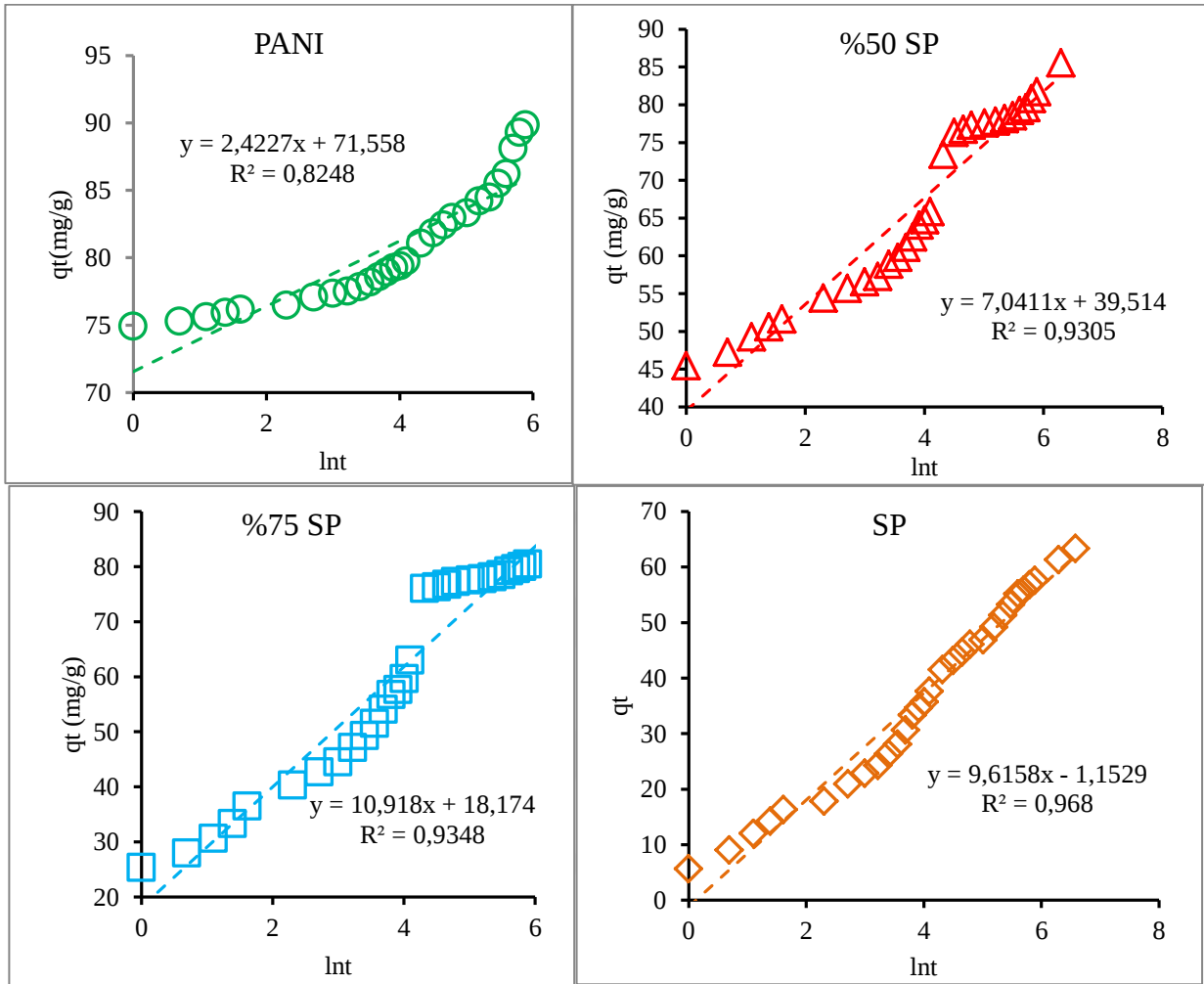
Şekil Ek 3.1. 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



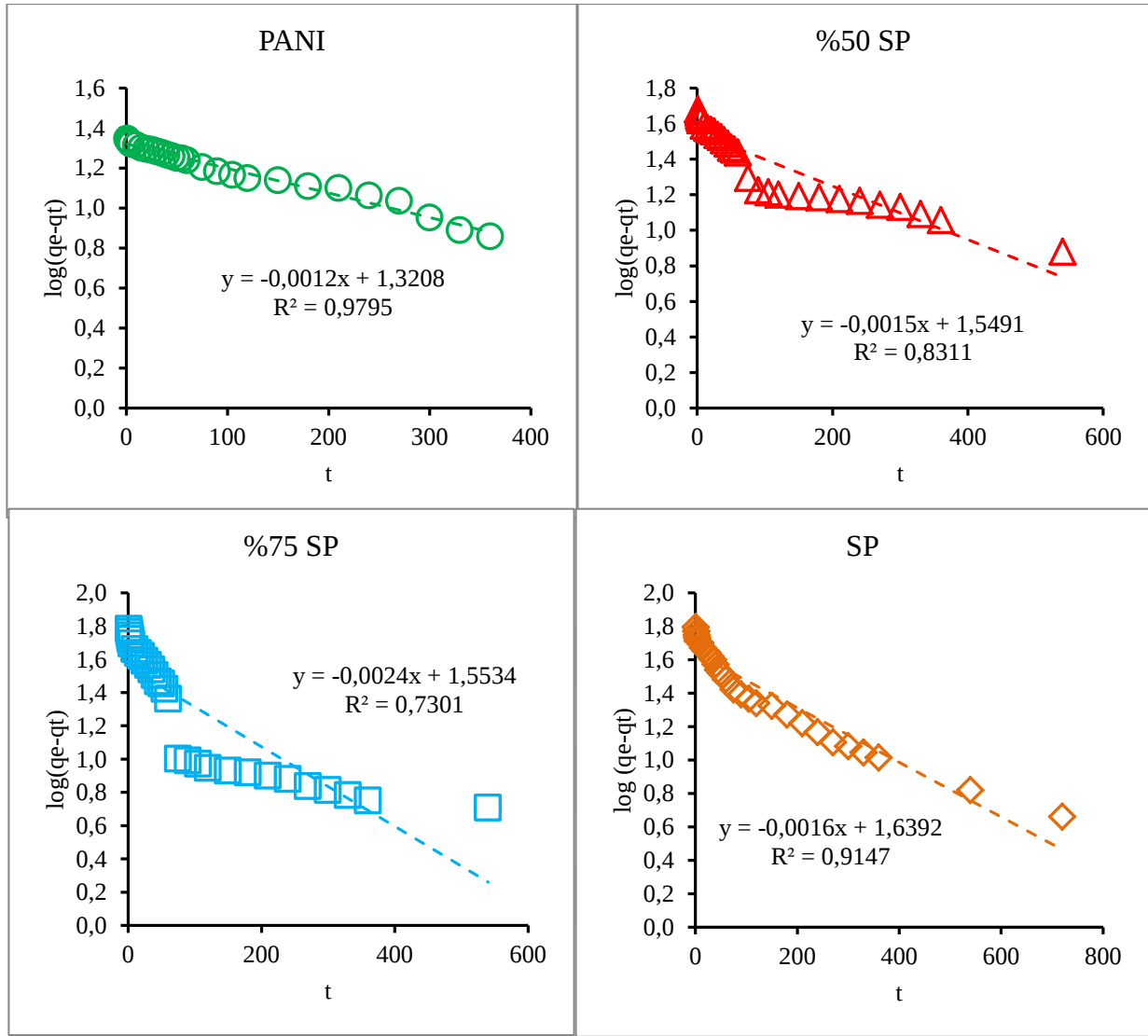


Şekil Ek 3.2. 77 K'de adsorbanların üzerine N₂ adsorpsiyonu için BJH gözenek boyutu dağılım eğrileri

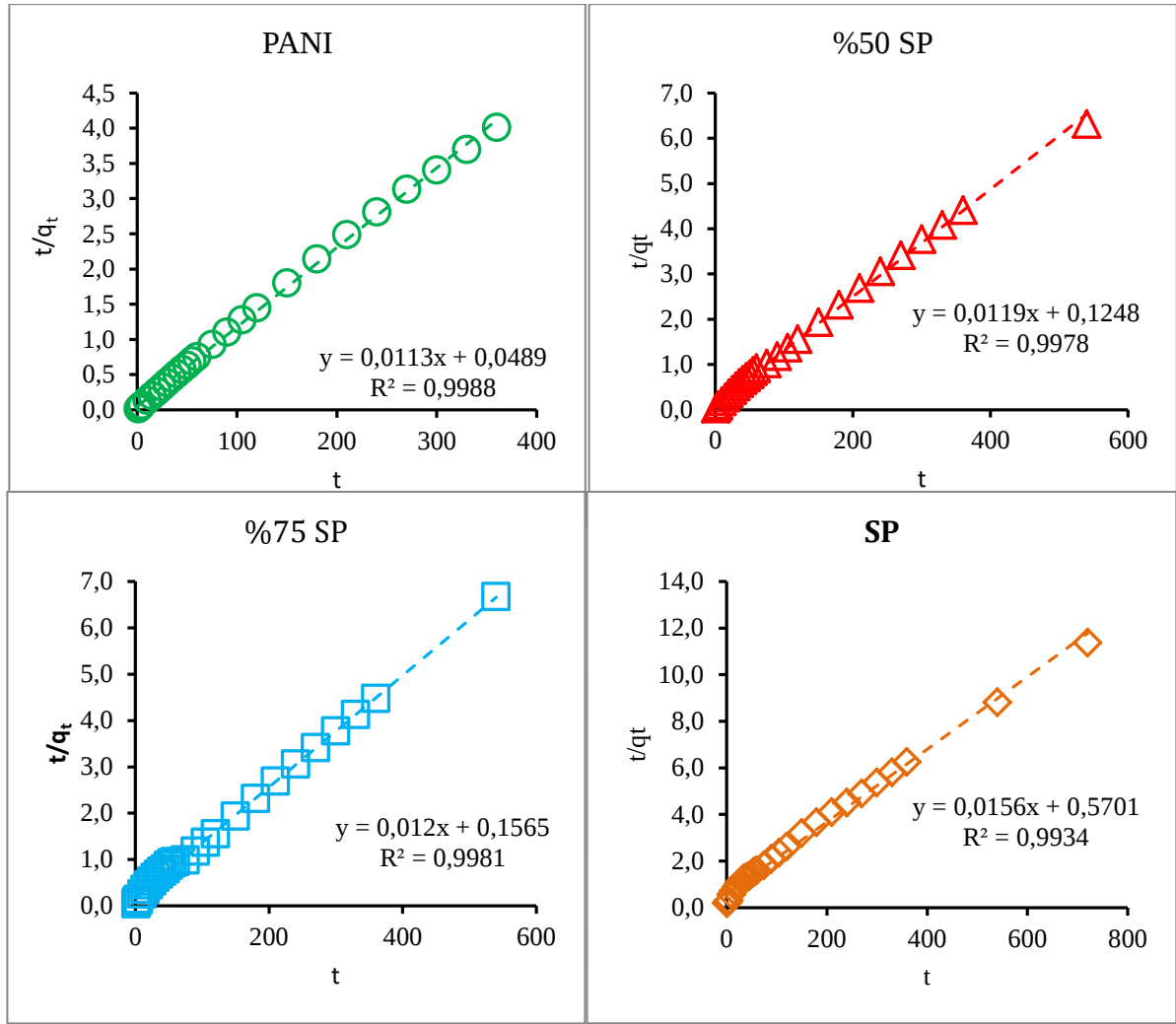
EK-4



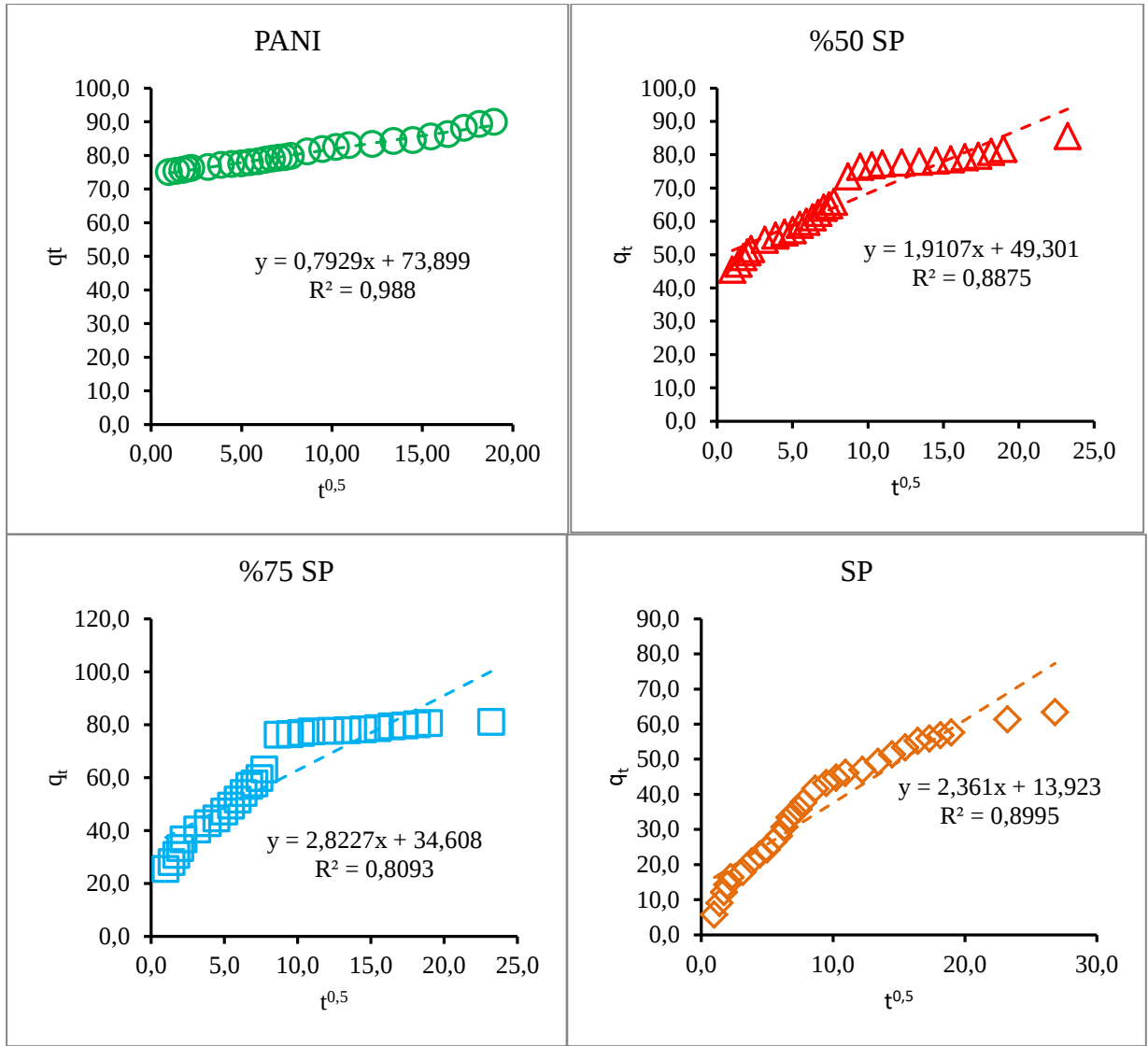
Şekil Ek 4.1. Dört adsorban için Elovich kinetik modeli grafikleri



Şekil Ek 4.2. Dört adsorban için görünür birinci derece kinetik modeli grafikleri

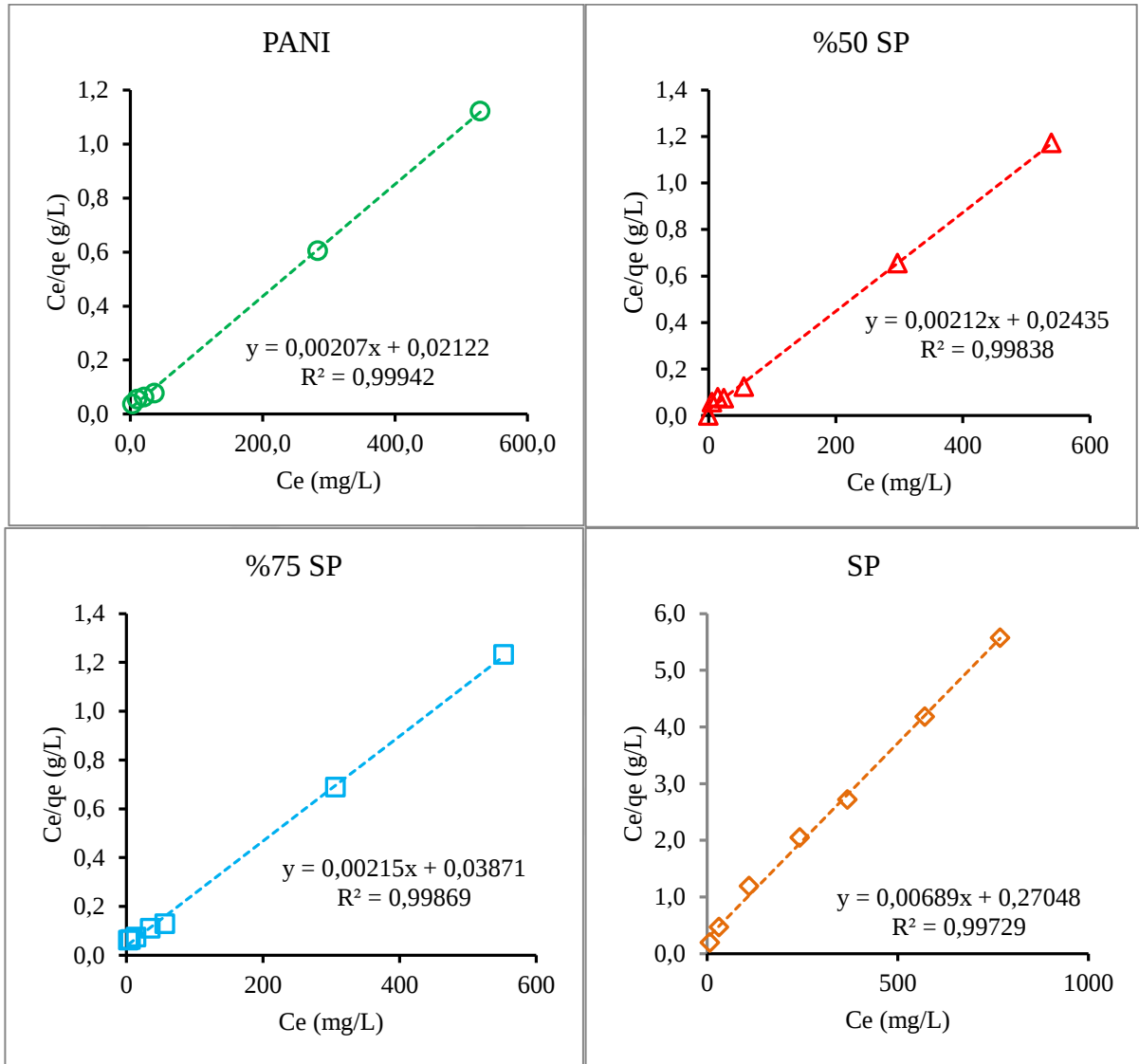


Şekil Ek 4.3. Dört adsorban için görünür ikinci derece kinetik modeli grafikleri

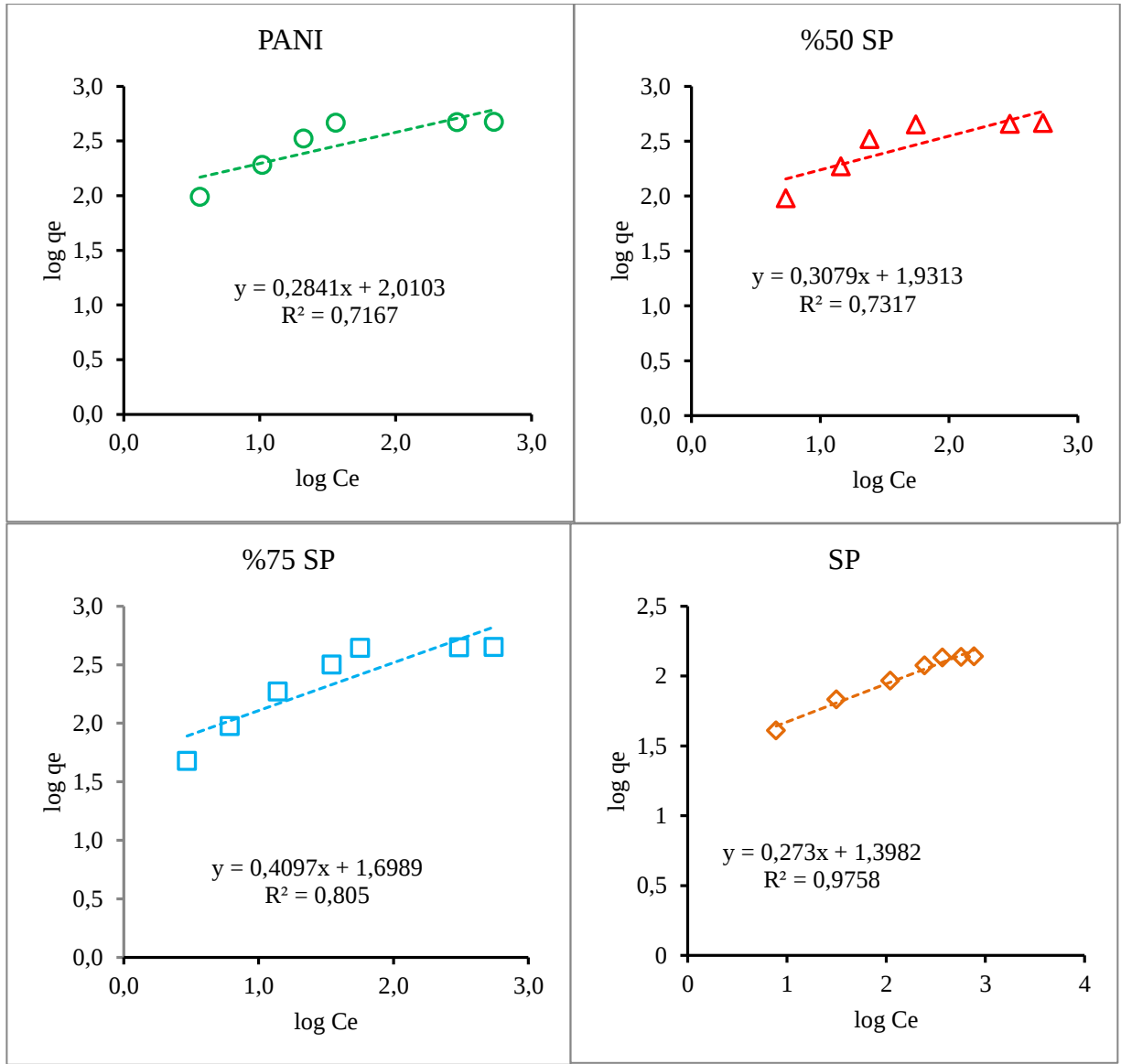


Şekil Ek 4.4. Dört adsorban için parçacık içi difüzyon kinetik modeli grafikleri

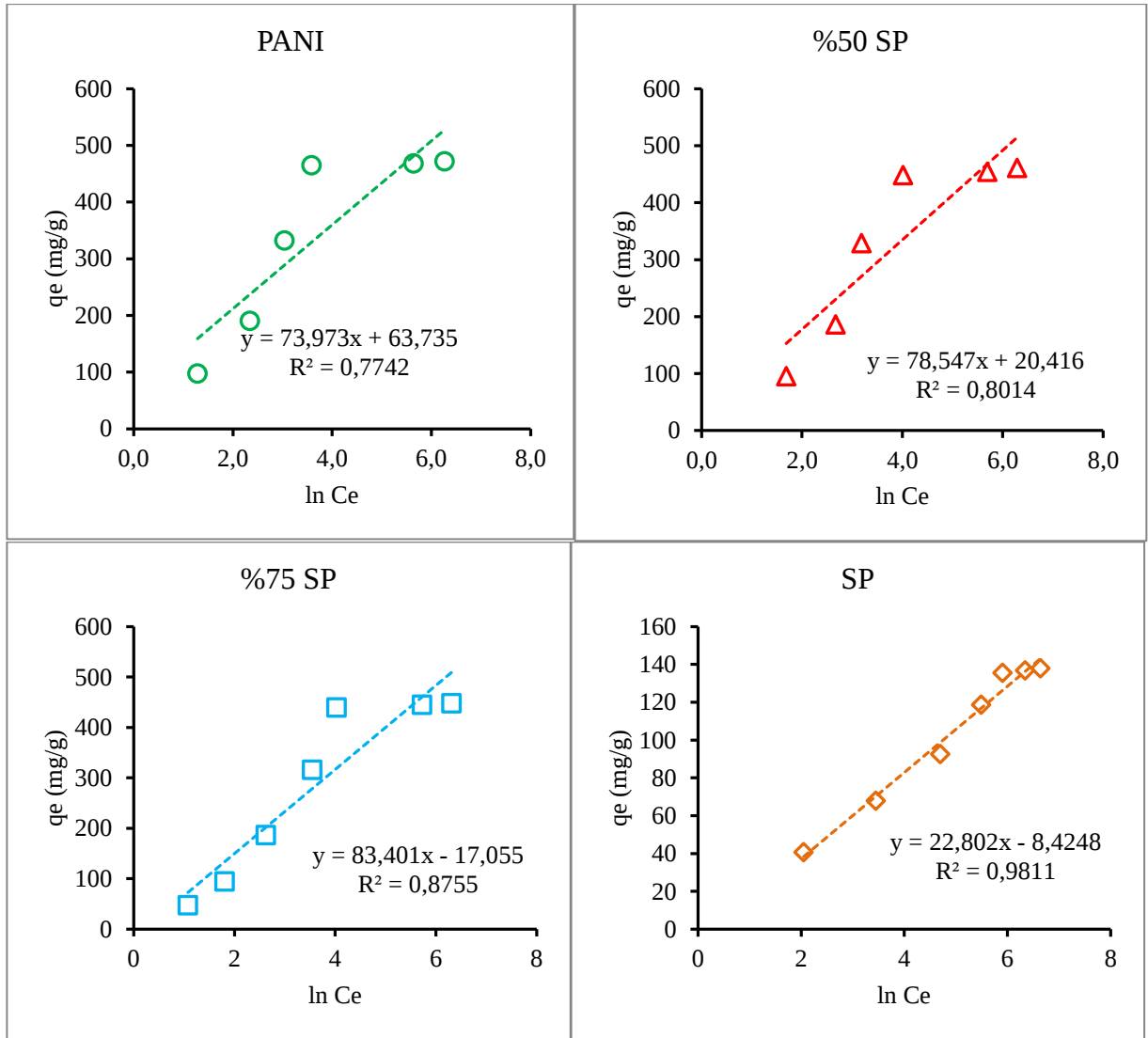
EK-5



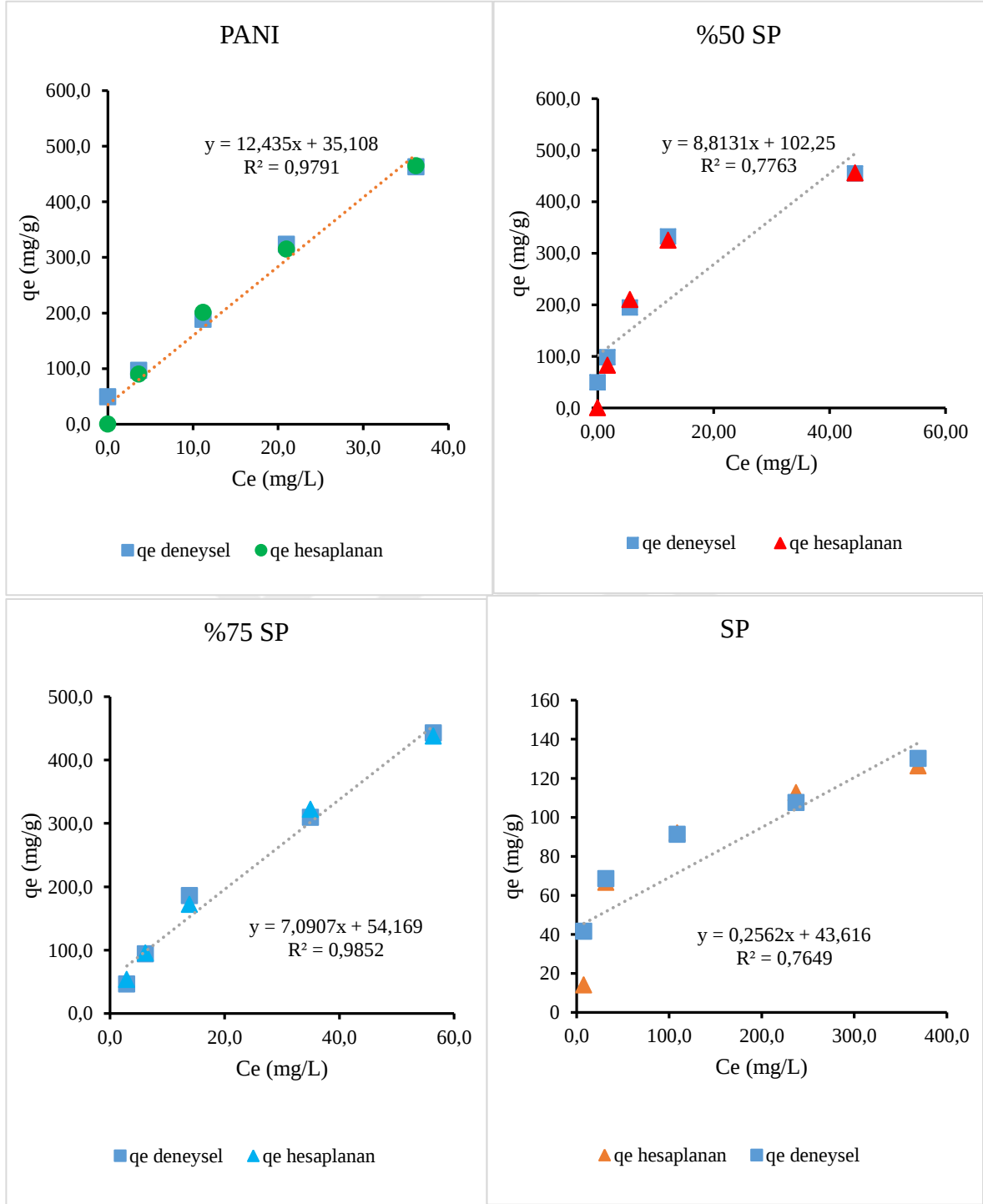
Şekil Ek 5.1. Dört adsorban için Langmuir izoterm modeli grafikleri



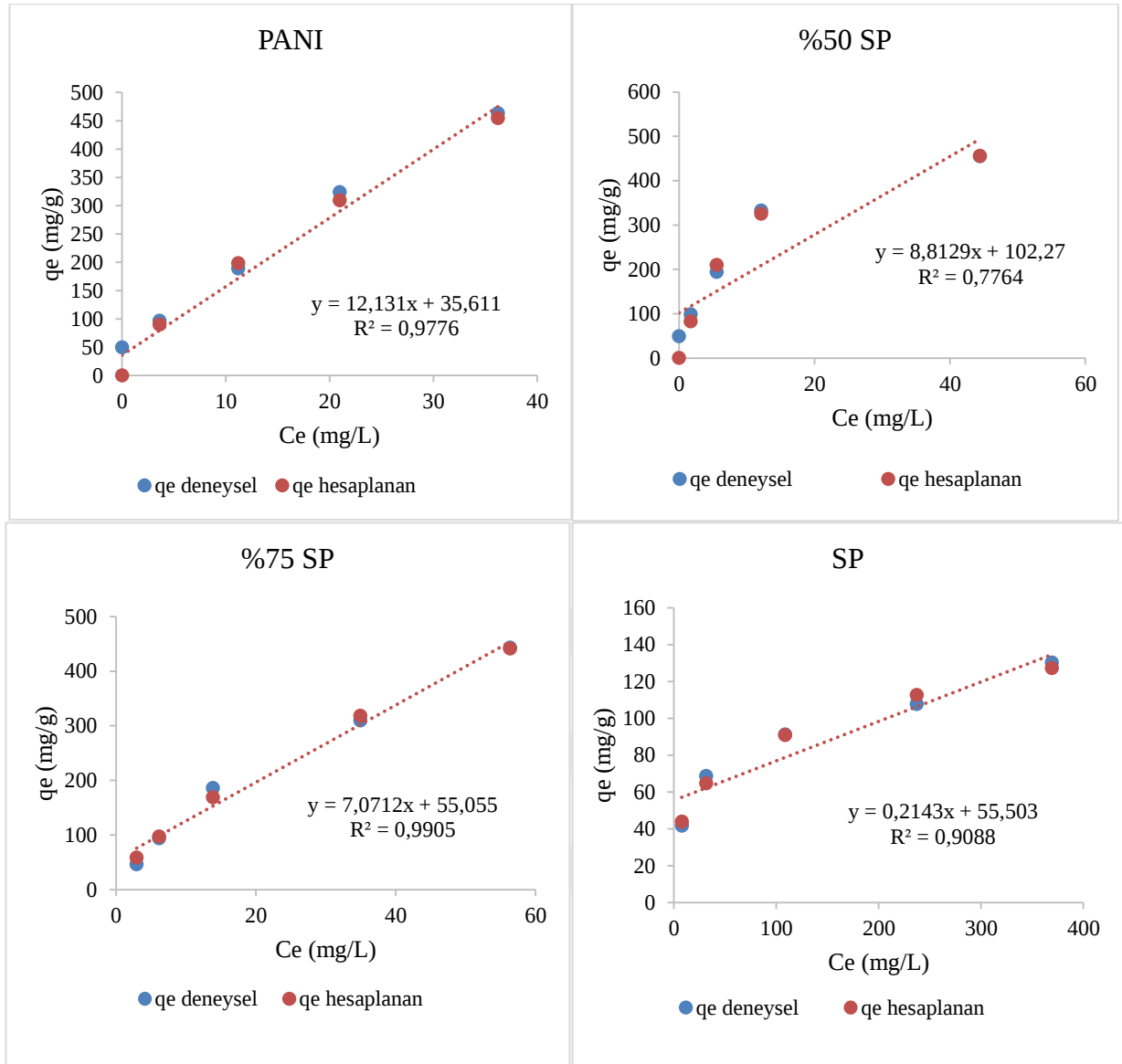
Şekil Ek 5.2. Dört adsorban için Freundlich izoterm modeli grafikleri



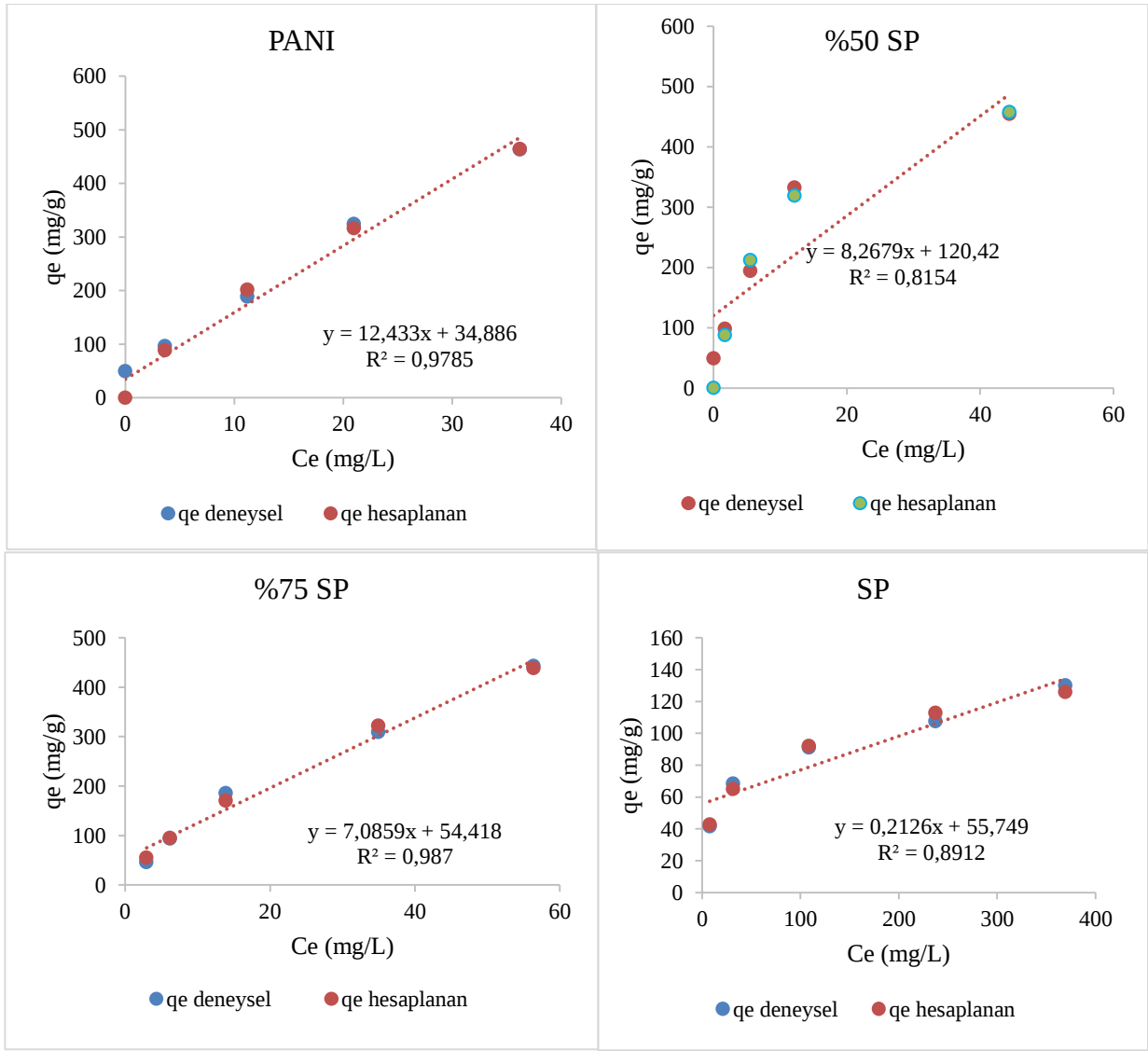
Şekil Ek 5.3. Dört adsorban için Temkin izoterm modeli grafikleri



Şekil Ek 5.4. Dört adsorban Redlich-Peterson izoterm modeli grafikleri

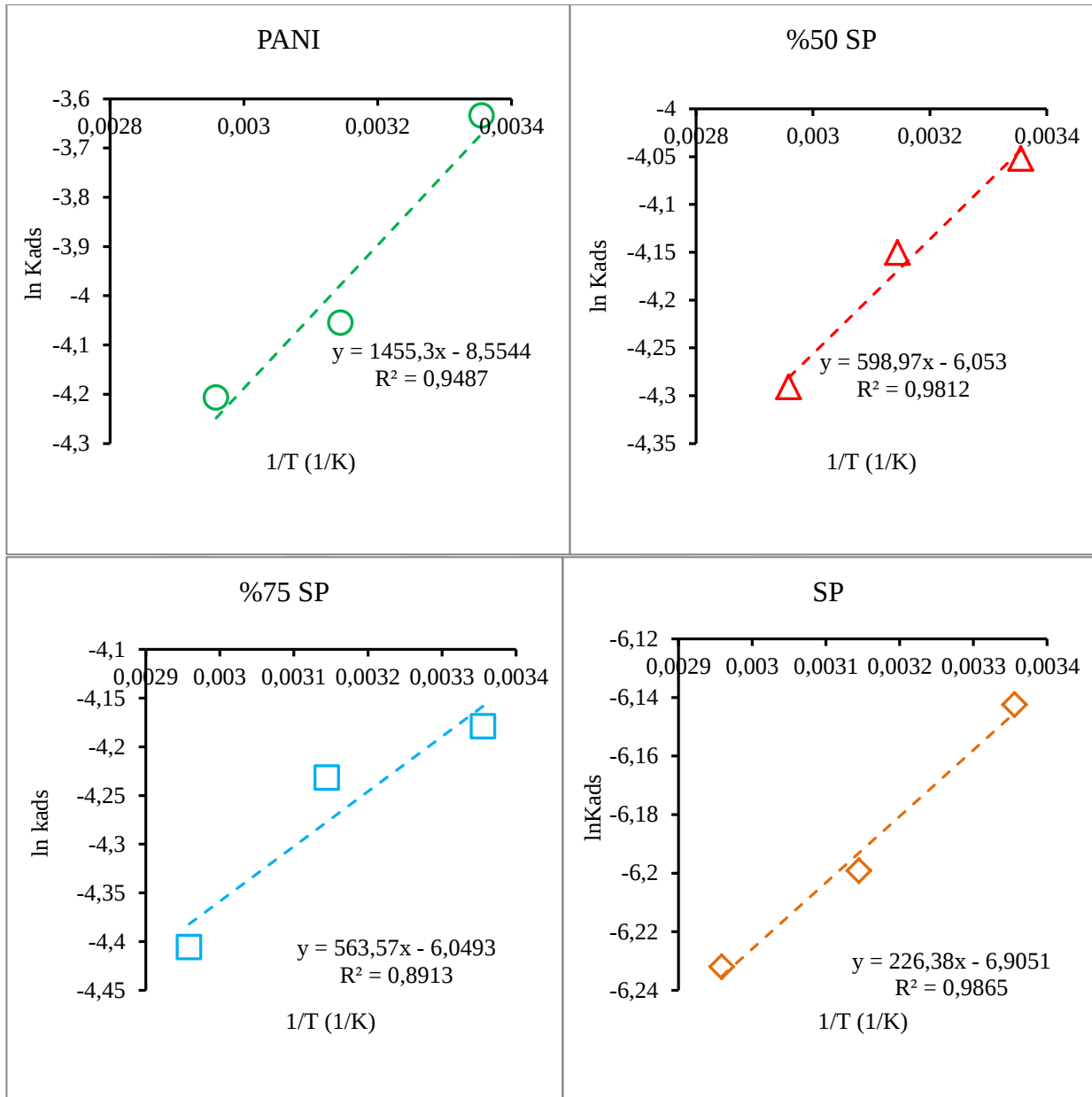


Şekil Ek 5.5. Dört adsorban Toth izoterm modeli grafikleri



Şekil Ek 5.6. Dört adsorban Sips izoterm modeli grafikleri

EK-6



Şekil Ek 6. Dört adsorban için termodinamik “ $\ln K_{ads}$ ’ye karşı $1/T$ ” grafikleri