



**UCUZ BİR ADSORBENT ÜZERİNE REAKTİF
MAVİ-160 ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Ömer Faruk ERKİLİÇ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Fatih SEVİM
2021**

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**UCUZ BİR ADSORBENT ÜZERİNE REAKTİF MAVİ-160 ADSORPSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

(Investigation of Reactive Blue-160 Adsorption on a Cheap Adsorbent)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ömer Faruk ERKİLİÇ

Danışman: Prof. Dr. Fatih SEVİM

Erzurum
Ocak, 2021

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**UCUZ BİR ADSORBENT ÜZERİNE REAKTİF MAVİ-160 ADSORPSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Fatih SEVİM danışmanlığında, Ömer Faruk ERKİLİÇ tarafından hazırlanan bu çalışma, 04/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Doç. Dr. Fatih DEMİR

Atatürk Üniversitesi

Danışman: Prof. Dr. Fatih SEVİM

Atatürk Üniversitesi

Jüri Üyesi: Dr. Öğr. Üyesi Erbil KAVCI

Kafkas Üniversitesi

Enstitü Yönetim
Kurulunun .../.../.... tarih
ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN

Enstitü Müdürü

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. Fatih SEVİM danışmanlığında sunulan “**UCUZ BİR ADSORBENT ÜZERİNE REAKTİF MAVİ-160 ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	4	30
Kuramsal Temeller	18	30
Materyal ve Yöntem	3	35
Bulgular	18	20
Tartışma	2	20
Tezin Geneli	17	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Ömer Faruk ERKILIÇ	Prof.Dr. Fatih SEVİM
4.1.2021	4.1.2021
İmza:	İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğrenim boyunca bana olan güvenini hissettiren, bilgi ve birikimini paylaşmaktan asla çekinmeyen, eğitim hayatım boyunca örnek aldığım, yüksek lisans dönemim boyunca büyük bir sabır ve hoşgörüyü benimle çalışan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Fatih SEVİM'e,

Tez çalışmalarım sırasında en az tez danışmanım kadar benimle ilgilenen ve çalışmalarımın her aşamasında benimle ilgilen ve yol gösteren Sayın Prof. Dr. Ömer LAÇIN'e,

Bilgi ve birimkileriyle benim yanımda olan Sayın Doç.Dr. Fatih Demir, Arş. Gör. Dr. Taha Çağrı ŞENCOCAK, Ezgi DAŞKIN, Emre Fatih EDİZ, Görkem ŞAMILOĞLU ve Zeynep KÖSEOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her anımda yanımda olan desteğini hissettiren ve kararlarımda arkamda duran aileme bu yolda birlikte yürüdüğüm sevgili eşim Şule ERKILIÇ'a,

Hayatımın en önemli kararlarında sorgusuzca beni destekleyen sevgili amcam Sezginer ERKILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Şu an yanımda olmasalarda hayatımın tümüne yön veren hayallerimi destekleyen rahmetli annem ve babama çok teşekkür ederim.

Ömer Faruk ERKILIÇ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

UCUZ BİR ADSORBENT ÜZERİNE REAKTİF MAVİ-160 ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Ömer Faruk ERKİLİÇ

Danışman: Prof. Dr. Fatih SEVİM

Amaç: Bu çalışmada, atık sularda doğaya bırakıldığında toksik etkisi olan Reaktif Mavi-160 boyar maddesinin, ucuz bir adsorbent ile giderimi amaçlanmıştır.

Yöntem: Deneysel çalışmada etkili ve ucuz bir yöntem olan kesikli adsorpsiyon tekniği seçilmiştir. Adsorbat olarak Reaktif Mavi-160 boyar maddesi Alfa Kimya firmasından temin edilmiştir. Adsorbent olarak Erzurum Oltu havzasından elde edilen rezervi yüksek ve ucuz doğal yeşil kil kullanılmıştır. Adsorbentin karakterizasyonu için; SEM, BET, XRD, XRF, DTA-TG, tanecik boyutu, temas açısı, zeta potansiyeli analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyon üzerine; temas süresi, pH, adsorbent miktarı ve sıcaklık parametrelerinin, etkileri incelenmiştir. Sulu çözeltilerde yaygın bir şekilde kullanılan adsorpsiyon izoterm modellerinden; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich modellerinin deneysel verilere uygunlukları araştırılmıştır. Deneysel verilere uygun bir kinetik model için Yalancı Birinci Derece, Yalancı İkinci Derece, Elovich, Partikül İçi Difüzyon, Ritchie ve Power modelleri incelenmiştir. Adsorpsiyon entalpisi, entropisi ve Gibbs serbest enerjisinin belirlenmesi için termodinamik inceleme yapılmıştır.

Bulgular: Doğal yeşil kil üzerine Reaktif Mavi-160 boyar maddesinin adsorpsiyonunda, en uygun izoterm modelin Freundlich ve en uygun kinetik modelin ise Yalancı İkinci Derece Kinetik modeli olduğu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan Termodinamik inceleme sonucunda Gibbs serbest enerjisi değişiminin negatif ve entalpi değişiminin pozitif değerleri adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Sonuç: Elde edilen sonuçlar ışığında Erzurum/Oltu yöresinde bulunan yüksek rezervli doğal yeşil kilin, Reaktif Mavi-160 boyar maddesinin giderimi için adsorbent olarak kullanılabilmesi söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Adsorpsiyon izotermi, Adsorpsiyon kinetiği, Reaktif Mavi 160, Termodinamik Analiz

Ocak 2021, 100 Sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

EVALUATION OF REACTIVE BLUE-160 ADSORPTION ON A CHEAP ADSORBENT

Ömer Faruk ERKILIÇ

Supervisor: Prof. Dr. Fatih SEVİM

Purpose: In this study, we aimed to remove Reactive Blue-160 dye, which has a toxic effect when released to nature, with a cheap adsorbent.

Method: Batch adsorption technique was chosen for experimental study. This technique is effective and inexpensive which is suitable for the experiments. Reactive Blue-160 dyestuff was obtained from Alfa Kimya and was used as adsorbate. Natural green clay which has high reserves and is inexpensive was obtained from Erzurum Oltu basin and was used as adsorbent. SEM, BET, XRD, XRF, DTA-TG, particle size, contact angle, zeta potential analyzes were applied for the characterization of adsorbent. The effects of contact time, pH, adsorbent amount and temperature parameters were investigated on adsorption. Common adsorption isotherm models which are widely used in aqueous solution Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich were investigated. False First Order, False Second Order, Elovich, Particle Diffusion, Ritchie and Power models were examined to choose the suitable kinetic model for experimental data. Thermodynamic investigation was carried out to determine the adsorption enthalpy, entropy and Gibbs free energy.

Results: It was determined that the most suitable kinetic model for the adsorption of Reactive Blue-160 dye on natural green clay is the False Second Order Kinetic model and the most suitable isotherm model was Freundlich. In addition, as a result of the thermodynamic analysis, negative values of Gibbs free energy change and positive values of enthalpy change showed that the adsorption process occurred spontaneously and endothermically.

Conclusion: In conclusion, it is possible to use high reserve natural green clay in Erzurum / Oltu region as an adsorbent for the removal of Reactive Blue-160 dye.

Keywords: Adsorption, Adsorption isotherm, Adsorption kinetics, Reactive Blue 160, Thermodynamic Analysis

January 2021, 100 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
GİRİŞ.....	1
KURUMSAL TEMELLER.....	3
Boyar Maddeler ve Özellikleri.....	3
Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	3
Boyar Maddelerin Kullanım Alanları	4
Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	4
Boyar maddelerin çözünürlük özelliklerine göre sınıflandırılması.....	4
Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	5
Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	6
Kil.....	6
Killerin sınıflandırılması	7
Atık Su Arıtımında Kullanılan Yöntemler	7
Kimyasal arıtım yöntemleri.....	8
Fiziksel arıtım yöntemleri	9
Biyolojik arıtım yöntemleri.....	9
Adsorpsiyon	10
Adsorpsiyon çeşitleri.....	10
Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	11
Adsorpsiyonun kullanıldığı Prosesler	13
Adsorbentler	14
Adsorpsiyon izotermleri.....	15
Adsorpsiyon termodinamiği.....	22

Literatür araştırması	23
MATERYAL ve YÖNTEM	27
Kullanılan Kimyasallar	27
Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	27
Çalkalayıcı ve ısıtıcı	27
Santrifüj cihazı	28
Etüv	29
pH metre.....	30
UV-Spektrofotometresi	30
Deneysel Yöntemler.....	30
Temas süresinin incelenmesi.....	31
Adsorbent miktarının incelenmesi	32
Çözelti pH etkisinin incelenmesi	32
Sıcaklığın etkisinin incelenmesi.....	33
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	34
Doğal Yeşil Kil	34
Zeta Potansiyeli analizi	34
Temas açısı analizi	35
Tanecik boyutu analizi	37
XRD analizi.....	37
XRF analizi	38
SEM analizi.....	40
DTA-TG analizi	40
Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi	41
RB160'ın Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği	43
RB160 İçin Adsorpsiyon Denge Süresinin Belirlenmesi.....	43
RB160 Adsorpsiyonuna Adsorbent Miktarı'nın Etkisi.....	45
RB160 Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi	46
RB160 Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	47
İzoterm Çalışmaları.....	48
Langmuir izotermi.....	48
Freundlich izotermi	49
Temkin izotermi	49
Dubinin-Radushkevich izotermi	49
Kinetik Çalışmalar	51

Yalancı Birinci Dereceden reaksiyon kinetiği modeli	51
Yalancı ikinci dereceden reaksiyon kinetiği modeli	52
Elovich reaksiyon kinetiği modeli	53
Partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli	54
Ritchie reaksiyon kinetik modeli	54
Power reaksiyon kinetik modeli.....	55
SONUÇ.....	59
KAYNAKLAR.....	61
EKLER	65
EK-1. BET ANALİZ SONUÇLARI.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	85



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Organik Bileşiklerde ki kromofor ve oksokrom grupların bazıları	3
Tablo 2. Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması.....	6
Tablo 3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	11
Tablo 4. Por büyüklüğü	12
Tablo 5. C.I Reactive Blue 160 boyar maddesinin özellikleri.....	27
Tablo 6. Temas açısı-İslanma arasındaki ilişki.....	36
Tablo 7. Doğal yeşil kil numunesinin tüm kayaç analizi.....	38
Tablo 8. Doğal yeşil kil numunesinin mineral analizi	39
Tablo 9. Doğal yeşil kil numunesinin kimyasal bileşenleri.....	39
Tablo 10. Doğal yeşil Kil mineralinin BET yüzey analiz sonuçları	42
Tablo 11. Doğal yeşil kil adsorbenti için izoterm verileri	50
Tablo 12. Doğal yeşil kil adsorbenti için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği verileri ...	52
Tablo 13. Doğal yeşil kil adsorbenti için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği verileri.....	53
Tablo 14. Doğal yeşil kil adsorbenti için Elovich Reaksiyon Kinetiği verileri	53
Tablo 15. Doğal yeşil kil adsorbenti için Partikül İçi Difüzyonu Reaksiyon Kinetiği verileri.....	54
Tablo 16. Doğal yeşil kil adsorbenti için Ritchie Reaksiyon Kinetiği verileri.....	55
Tablo 17. Doğal yeşil kil adsorbenti için Power Reaksiyon Kinetiği verileri	56
Tablo 18. Doğal yeşil kil adsorbenti ile gerçekleştirilen RB160'ın adsorpsiyon termodinamik parametreleri	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi .	16
Şekil 3. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü.....	17
Şekil 4. BET Adsorpsiyon İzoterminin Lineerize ifadesi	18
Şekil 5. BET adsorpsiyon izotermi.....	18
Şekil 6. C.I Reactive Blue 160 boyar maddesinin molekül yapısı	27
Şekil 7. Edmund Bühler GmbH KS-15 çalkalayıcı ve ısıtıcı.....	28
Şekil 8. MSE Minor 35 santrifüj cihazı.....	28
Şekil 9. Denver Instrument hassas terazi cihazı.....	29
Şekil 10. Memmert etüv cihazı	29
Şekil 11. Thermo Orion 3 Star pH metre cihazı.....	30
Şekil 12. Thermo Electron Corporation Evolution 500 UV Spektrofotometresi	30
Şekil 13. Temas süresinin incelenmesi akış diyagramı.....	31
Şekil 14. Adsorpsiyon işleminde incelenen adsorbent miktarının akış diyagramı.....	32
Şekil 15. Adsorpsiyon işleminde pH etkisinin incelenmesi akış diyagramı	33
Şekil 16. Adsorpsiyon işleminde sıcaklık etkisinin incelenmesi akış diyagramı.....	33
Şekil 17. Tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği	35
Şekil 18. Doğal Yeşil Kil adsorbentinin zeta potansiyeli analizi	35
Şekil 19. Adsorpsiyon sonrası doğal yeşil kil mineralinin temas açısı	36
Şekil 20. Doğal Yeşil Kil mineralinin tanecik boyut analizi.....	37
Şekil 21. Doğal yeşil kil numunesinin XRD analizi	38
Şekil 22. Adsorpsiyon öncesi doğal yeşil kil SEM görüntüsü	40
Şekil 23. Adsorpsiyon sonrası doğal yeşil kil SEM görüntüsü	40
Şekil 24. Doğal yeşil kil numunesinin TG-DTA analizi.....	41
Şekil 25. Doğal yeşil kil minerali adsorbentinin azot adsorpsiyonu izoterm grafiği	42
Şekil 26. RB160'ın konsantrasyon-absorbans grafiği.....	43
Şekil 27. 50 mg.L ⁻¹ RB160'ın denge süresinin incelenmesi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm, 20°C)	43
Şekil 28. 100 mg.L ⁻¹ RB160'ın denge süresinin incelenmesi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm, 20°C)	44
Şekil 29. 150 mg.L ⁻¹ RB160'ın denge süresinin incelenmesi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm, 20°C)	44

Şekil 30. 200 mg.L ⁻¹ RB160'ın denge süresinin incelenmesi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm, 20°C)	45
Şekil 31. 250 mg.L ⁻¹ RB160'ın denge süresinin incelenmesi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm, 20°C)	45
Şekil 32. RB160 adsorpsiyonunda adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi (20°C, serbest pH, 225 rpm, 150 mg.L ⁻¹ RB160 çözeltisi)	46
Şekil 33. RB160 adsorpsiyonunda pH değişiminin etkisi (20 °C, 2 gr adsorban, 225 rpm. 150 mg.L ⁻¹ RB160 çözeltisi)	47
Şekil 34. RB160 adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin etkisi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm. 150 mg.L ⁻¹ RB160 çözeltisi)	48
Şekil 35. RB160 adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin yüzde adsorplanma etkisi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm. 150 mg.L ⁻¹ RB160 çözeltisi)	48
Şekil 36. Doğal yeşil kil adsorbenti için farklı RB160 konsantrasyonlarına ait farklı izoterm modellerine için izoterm eğrileri (a- Langmuir, b- Freundlich, c- Temkin, d- Dubinin- Radushkevich) (Serbest pH, 2 gr adsorban, 150 mg.L ⁻¹ RB160 çözeltisi, 20 °C).....	50
Şekil 37. Doğal yeşil kil adsorbenti ile RB160 adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Derece reaksiyon kinetiği modeli	521
Şekil 38. Doğal yeşil kil adsorbenti ile RB160 adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiği modeli	52
Şekil 39. Doğal yeşil kil adsorbenti ile RB160 adsorpsiyonunun Elovich Reaksiyon Kinetiği Modeli.....	53
Şekil 40. Doğal yeşil kil adsorbenti ile RB160 adsorpsiyonunun Partikül İçi Difüzyonu Reaksiyon Kinetiği Modeli.....	54
Şekil 41. Doğal yeşil kil adsorbenti ile RB160 adsorpsiyonunun Ritchie Reaksiyon Kinetiği Modeli.....	55
Şekil 42. Doğal yeşil kil adsorbenti ile RB160 adsorpsiyonunun Power Reaksiyon Kinetiği Modeli.....	56
Şekil 43. Adsorpsiyon prosesinin entalpi değişimi için lnK _D -1/T grafiği.....	57

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

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

Kısaltmalar

Bm	Boyarmadde renkli kısmı
D-R	Dubinin-Radushevich
DYKM	Doğal yeşil kil minerali
RB160	Reaktif Mavi 160
Nm	Nanometre
UV	Ultraviole



GİRİŞ

Son yıllarda gelişen teknoloji ve sanayileşmeyle doğru orantılı olarak artan çevre kirliliği önemli bir sorun haline gelmiştir. Artan çevre kirliliği insan sağlığını tehdit ettiği gibi doğanın ekolojik dengesini de bozmuştur. Çevre kirliliğinin büyük bir kısmı su kirliliğinden kaynaklanmaktadır. Doğada yaşayan canlıların en önemli yaşam kaynağı sudur ve doğanın ekolojik dengesini korumak için su kirliliğini kontrol altına almak çok önemlidir.

Atık sular; İçlerinde canlı sağlığına zararlı biyolojik ve kimyasal maddeler bulunduran sulardır. Bu sular evsel, endüstriyel ve diğer kullanımlar sonucu açığa çıkar. Endüstriyel atık sular organizmalara aşırı zarar vermektedir. Bundan dolayı atık suların kontrol edilmesi ve uygun standartlarda çevreye bırakılması gerekmektedir. Bundan dolayı çeşitli arıtım yöntemleri aranmaktadır.

Tekstil endüstrisinde çoğu proses için büyük miktarlarda su ve kimyasallar tüketilmektedir. Ortaya çıkan atık suların özellikleri de boyama ve diğer işlemlerde kullanılan organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine göre farklı olmaktadır. Oluşan bu renkli atık sular, alıcı sulara verildiği zaman alıcı sudaki ışığın geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik enerjiyi negatif olarak etkiler. Aynı zamanda boyar maddeler sucul organizmalarda birikerek kanserli ürünlerin ortaya çıkma ihtimalinde beraberinde getirir. Bundan dolayı atık sularının renk giderim prosesleri ekolojik yönden önemlidir.(Kocaer and Alkan 2002)

Adsorpsiyon, atık suların arıtımında maliyet olarak düşük ve çevreci olmasından dolayı tercih edilen bir arıtma yöntemidir (Yılmaz, Özacar et al. 2002).

Atık suların arıtılması için adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, oksidasyon, ozonlama gibi fiziksel ve kimyasal yöntemler tercih edilir. Fakat bu yöntemlerin maliyeti yüksek ve aynı zamanda farklı kirliliklere sebep olmalarından dolayı yeni yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Kullanılan birçok yöntem arasında adsorpsiyon; maliyetini düşük olması ve uygulamasının kolay olmasından dolayı en yaygın tercih edilen yöntemdir.

Atık su arıtımında kullanılan adsorbanların pahalı olması tesislerin atık suların giderimine gerekli önemi göstermemesine sebep olmaktadır. Bu sebepten arıtma yapılırken

tercih edilen adsorbanların fiyatının ucuz ve kolay ulaşılabilir olması çevre duyarlılığını ve hassasiyetini artıracaktır (Tekir 2006).

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

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

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisinde kullanılan ve bundan dolayı atık sularda bulunan RB160 boyar maddesini DYKM üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon kinetik modelleri ve izoterm modelleri kullanılmıştır. Ayrıca bu sonuçlarla termodinamik parametrelerin belirlenmesi için termodinamik çalışmalar yapılmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

Boyar Maddeler ve Özellikleri

Cisimlerin yüzeylerinin renkli hale gelmesini sağlayan maddelere “boya” denmektedir. Herhangi bir meteryale renk veren kimyasal bileşiklere “boyar madde” denmektedir. Ancak renk veren her madde boyar madde değildir. Maddelerin boyar madde olarak kabul edilmesi için;

- Bir veya daha fazla kromofor gruba (renk sağlayıcı grup) sahip olmalı
- Yapısında çift/tek bağ komşuluğu olmalı
- Rezonans yapıya sahip olmalı
- Elektromanyetik spektrumda dalga boyu 400-700 nm arasında olmalı

Yukarıdaki özellikleri taşımayan maddeler boyar madde değildir. Boyar maddelerde elde edilen renge katkı sağlayan grup (oksokrom) olması halinde farklı renklerin oluşturulması sağlanmaktadır (Başer 1990).

Tablo 1. Organik Bileşiklerde ki kromofor ve oksokrom grupların bazıları (Başer 1990).

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
-N=N-	Azo	-NH ₂	Amino
>C=O	Karbonil	-OH	Hidroksil
-NO ₂	Nitro	-SH	Tiyoalkol
-N=O	Nitrozo	-OCH ₃	Metoksi
>C=C<	Etilen	SO ₃ H	Sülfonik asit
>C=S	Tiyokarbonil	-NHR ve -NR ₂	Sübsititüe amino

Boyalar iki bileşenden oluşan moleküllerdir. Boyaya rengini veren ve boyayı ipliğe bağlayan iki farklı gruptur. Boyaya rengini veren kromofor grup, ipliğe bağlayan ise fonksiyonel grup olarak isimlendirilir. Kromojen, boyar maddelerin yapılarındaki aromatik halkalı bileşiklere denir. Oksokrom gruplar uzun dalga boylarında absorplama yaparak ve daha fazla ışık absorplayarak renk derinliğini artırır. Oksokrom gruplar molekülün suda çözünmesine ve life bağlanmasını da sağlarlar(Çiçek 2007).

Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Boyar maddelerden ve içerdikleri çeşitli kimyasallardan ötürü temizlenmesi en zor olan atık sular tekstil endüstrisi atık sularıdır. Bu sular arıtım gerekli olduğu en önemli

sulardır çünkü dış ortama, farklı organik madde, çözünmüş tuzlar, ağır metal, bulanıklık içeren ve değişen pH'lar da boşaltılır. Kullanılan boyar maddelere ilave edilen yardımcı maddeler yüzünden bu atık suların arıtma işlemi daha da zorlaşır. Bu maddeler genellikle zehirli, kalıcı ve kuvvetli kimyasal maddelerdir.

Renk atık suların çevreye (alıcı ortama) boşaltılmadan önce giderilmesi gereken kirleticidir. Suyu kirleten boya göller, nehirler vb. suyun ışık geçirgenliği ile gaz çözünebilirliğinde azaltma etkileri gösterir. Ayrıca görsel yönden de kötü görüntülere sebep olur(Banat, Nigam et al. 1996).Tekstil endüstrisi atık sularının biyolojik oksijen ihtiyacı, kimyasal oksijen ihtiyacı, askıda katı madde ve pH seviyeleri çok yüksektir. Bu suların temiz sulara temas etmesi estetik yönden hoş olmadığı gibi temiz sularda ki canlı organizmaların yaşamlarını etkileyecek biçimde ışık geçirgenliğini önler(Asfour, Nassar et al. 1985).

Halı, kilim ve yünlü tekstil ürünlerinin üretimi sırasında çoğunlukla krom boyalar kullanılır. Üretim süresince ürünlerin boyanması ve yıkanmasından oluşan atık sular doğaya yani toprağa ve temiz sulara bırakılır. Bu olayda suda yaşayan canlılar ve toprak verimliliği yönünden negatif etkiler gösterir. Boyar maddelerin vücuda ağızdan alınması canlı vücudun da acı, istifra ve ishale sebep olabilir.

Boyar Maddelerin Kullanım Alanları

Günümüzde artan nüfusla birlikte artan talepten dolayı boyar maddelerin kullanım alanları gittikçe çoğalmaktadır. Boya, deri, plastik, kâğıt, gıda işleme, elektrokaplama, kozmetik, tekstil endüstrisinde ve baskı, ağartma, ovma, merserize etme, boyama gibi yaş proseslerde kullanılmaktadır.

Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Çözünürlük, boyama özellikleri ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır.

Boyar maddelerin çözünürlük özelliklerine göre sınıflandırılması

Boyar maddeler suda çözünebilir ve suda çözünemeyen olarak ikiye ayrılır;

Suda çözünen boyar maddeler

Boyarmaddeler içerisinde en az bir tuz oluşturabilen grup vardır. Sentez esnasında başlangıç maddeleri içinde suda çözücü grup yoksa, boyarmaddeye daha sonra ilave edilerek çözünürlük sağlanır. Suda çözünen boyar maddeler içinde tuz bulundurulmuş grubun karakteristik özelliklerine göre 3'e ayrılır.

Suda Çözünen Anyonik Boyar Maddeler: Bu boyar maddeler, sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), karboksilik ($-\text{COO}^-$) ve asitlerin sodyum tuzlarından ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$) oluşmaktadırlar.

Suda Çözünen Katyonik Boyar Maddeler: Bu boyar maddelerde çözünürlüğü bazik grup sağlar (NH_2), çözünürlüğü sağlayan bazik grup boyar maddeler içinde asitlerle tuz oluşturmuş bir şekilde bulunur. Anorganik asitler (HCl) veya COOH içeren organik asitler, asit olarak kullanılır.

Dipolar İyon Karakterli Boyar Maddeler: Bu boyar maddeler de hem asidik hemde bazik bağlar vardır.

Suda çözünmeyen boyar maddeler

Suda çözünmeyen boyar maddeler aşağıdaki gibi gruplandırılır.

Substratta çözünen boyar maddeler: Bu boyar maddeler sentetik elyaf üzerine uygulanan boyar maddelerdir. Suda süspansiyon halinde dağıtılırlar (Bozkurt 2018).

Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler: İndirgenme yöntemiyle suda çözüldükten sonra elyafa uygulanır. Daha sonra yükseltgenerek sudan alınır.

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler: Her türlü organik çözücüde çözünürler. Petrol ürünleri ve matbaa mürekkebine renk vermesi için kullanılırlar.

Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler: Azo boyar maddeler bu grupta yer alır. Elyaf içinde kimyasal reaksiyon veren iki ayrı bileşenden oluşturulur. Ftalosiyoninler bu sınıfa girer (Bozkurt 2018).

Pigmentler: Substratlar ve elyaflara afinitesi olmayan boyar maddelerdir. Kuruyan yağlar ve reçinelerde süspansiyonlar halinde kullanılırlar.

Polikondenzasyon boyar maddeleri: Elyaf üzerine uygulanırken birbirleriyle yoğunlaşarak büyük moleküller meydana getiren boyar maddelerdir.

Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Sentez ve pratik uygulamaları dikkate alındığında kimyasal boyar maddeler;

- Azo boyar maddeleri
- Nitro ve nitrozo boyar maddeleri
- Polimetin boyar maddeleri
- Arilmetin boyar maddeleri
- Azo annulen boyar maddeleri
- Karbonil boyar maddeleri

- Kükürt boyar maddeleri

Olmak üzere 7'ye ayrılır(Başer 1990).

Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Lif çeşitlerinin uygulanması esnasında boya özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır.

Boyama özelliklerine boyar maddeler 10'a ayrılmaktadır(Başer 1990).

- Asit boyar maddeleri
- Bazik boyar maddeleri
- Reaktif boyar maddeleri
- Pigment boyar maddeleri
- İnkişaf boyar maddeleri
- Direkt boyar maddeleri
- Metal-kompleks boyar maddeleri
- Mordan boyar maddeleri
- Küpe boyar maddeleri
- Dispers boyar maddeleri

Kil

Killer doğada bol miktarda bulunan minerallerdir. Silikat tipidirler, içerdikleri bileşikler sebebiyle kristal yapılara sahiptirler. Kristal yapılarına göre killerin sınıflandırması Tablo 2'de gösterilmiştir (Tezcan vd 2001).

Tablo 2. Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması (Tezcan vd 2001)

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

Killerin sınıflandırılması

Killerin özellikleri 5 temel parametre üzerinden kontrol edilir. Bu parametreler; kil mineralleri ve kil minerali olmayan bileşenlerin bileşimi, organik materyaller, çözünebilir tuzlar, değişebilen iyonlar ve kilin yapısıdır. Bu parametreler içinde kritik olan, kil minerallerinin bileşimidir. Kil minerallerinin bileşimi; ekonomik olarak kullanılabilirliğini ortaya çıkarmaktadır. (Sönmez vd 2001).

Kil mineralleri 4 grupta incelenir.

- Kaolinit
- Smektit
- İllit
- Klorit

Kaolinit Grubu Killer: Kaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), doğada saf olarak bulunmaz. Silisyum oksit, demiroksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerirler.

Smektit Grubu Killer: Yapılarında sodyum, magnezyum, demir, kalsiyum gibi elementler içerirler. Montmorillonit, stevensit, saponit vb. bu grupta yer alır.

İllit Grubu Killer: Potasyum içermeleri illit grubu killeri smektit grubu killerden ayıran tek özellikleridir. Bu killer mika grubu olarakda bilinirler. Muskovit bu grupta yer alır.

Klorit Grubu Killer: Klorit grubu killer yapılarında çokca magnezyum, demir (II), demir (III) ve alümina içermektedirler (Aksoy 1995). Görüntü olarak inci taneli ve yeşil renktedirler.

Kil minerali tiplerinin farklılıklarını görmek için killerin kimyasal analizleri nadir olarak kullanılır. Genellikle X ışınları difraksiyonu (XRD), X – Işınları Floresans Spektrum (XRF) ve diferansiyel termal analiz (DTA) gibi tanıma yöntemlerinden yararlanır.

Atık Su Arıtımında Kullanılan Yöntemler

Atık su arıtımı üçe ayrılır; Fiziksel arıtım, kimyasal arıtım ve biyolojik arıtım. Arıtma yöntemleri atık suların karakterlerine göre farklılık gösterir. Fiziksel ve biyolojik arıtma çoğunlukla evsel atık suları için kullanılır. Kimyasal arıtma yöntemi ise endüstriyel atık suları için kullanılır. Fakat, bazı arıtma sistemlerinde üç yöntemde kullanılır.(Demirtaş 2013).

Kimyasal arıtım yöntemleri

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması yıllardır tercih edilen en yaygın yöntemdir. Bunun en büyük sebebi ise atık su kalitesinde ki değişikliklerin kullanılan kimyasalda kolayca tolere edilebilir olmasıdır(Çakmak 2007).

a) Oksidasyon

Uygulanışı basit olduğundan kimyasal arıtım yöntemleri içinde sıklıkla kullanılan renk giderme yöntemi oksidasyondur. Kimyasal oksidasyon sonucunda moleküldeki halkanın kırılarak boyar maddenin atık sudan giderilmesidir.

b) Ozonlama

Renk giderimi ozonlama ile yüksek oranda sağlanmaktadır. Boyanın cinsine göre giderilen renk değişiklik göstermektedir. En iyi renk giderimi azoik ve raktif boya içeren atık sularda sağlanır. Vat boyar maddesi içeren atık sularda başarı oranı ancak %50'dir. Ozonlama yöntemi, atık sularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonun maliyeti yüksek olması ve yarı ömrünün çok kısa olması sürekli kullanılmamasının en önemli sebeplerindendir(Kayacan 2007).

c) Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Boya gideriminin de etkili bir şekilde kullanılabilmesi için bu yöntemin bazı önemli avantajları vardır. Kimyasal madde kullanımı minimum seviyededir ve çamur oluşumu gerçekleşmez. Boya giderimi yönünden etkilidir ayrıca ekonomiktir. Renk gideriminde yüksek oranda verimlidir. Tehlikeli bileşiklerden oluşma ihtimali bu yöntemin en büyük dezavantajıdır. Arıtım süreci sonunda ortaya çıkan kloro organik bileşik miktarı yüksektir. Ayrıca bir başka dezavantajda renk gideriminin direkt azalmaya neden olan yüksek akım hızlarıdır. Kullanılan elektrik maliyetinin oldukça yüksek olması da bu yöntemin dezavantajıdır(Kayacan 2007).

d) Kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemi

Floklaşma ve çöktürme işlemi kimyasal maddeler sayesinde gerçekleştirilir. Atık suda yoğunlaşmanın sağlanması için kimyasal maddeler eklenir. Bu maddeler ile kolloidler ve çözünmüş maddeler giderilir. Bunun için kullanılan kimyasalların bazıları; CaCO_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 sayılabilir. Bu yöntemin maliyetini artıran sorunlar floklaşma maddeleri ve oluşan çamurun giderilmesidir.

e) Fenton ayıracı

Fenton ayıracı Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit biyolojik arıtmayı inhibe edice ya da toksik atık sularının oksidasyonu için uygun bir yöntemdir. Bununla birlikte ön oksidasyon ve koagülasyon şeklinde iki basamakta gerçekleşir. Bu yöntemin avantajları; renk, toksitite ve kimyasal oksijen giderimidir. Bu yöntem floklaşma işlemi içermesinden ötürü atık sudaki kirleticilerin çamura geçmesi ve bununla birlikte çamur problemi görülmesi gibi dezavantajları vardır.

Fiziksel arıtım yöntemleri

Membran filtrasyonu

Membran filtrasyonu yöntemi ile boyanın atık sulardan ayrılması mümkündür. Ayrıca bu arıtım sürekli gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemi diğer arıtım yöntemlerinden ayıran en önemli özellikleri ise; Sıcaklık direnci, kimyasal direnci ve enerji direncidir. Diğer yöntemlere göre negatif yönleri ise; Ayırma işleminden sonra ortaya çıkan atığın giderim problemi, yöntemin maliyetinin yüksek olması ve tıkanan membranların yenilenme sorunu.

a) İyon değişimi

Atık suların arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir. Yaygın olarak kullanılmamasının sebebi ise olumlu sonuç alınan boya grubunun az olmasıdır.

b) Adsorpsiyon

Bu yöntem atık su arıtımında düşük maliye ve çevreye zararı az olmasından dolayı yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yüksek oranda boya giderimi az bir maliyetle gerçekleştirilmektedir. Adsorpsiyonun, diğer yöntemlere göre en önemli avantajı; boyayı tamamen ayırmasıdır ve ayrılan boyanın bölünmemesidir. Boyayı bölmeden ayırması, giderilme aşamasında kanserojenik madde oluşmasını engellemektedir(Kayacan 2007).

Biyolojik arıtım yöntemleri

Atık suların arıtımında, endüstriyel ürünlerden çevreye geçen organik maddeler için en uygun arıtım yöntemidir. Tekstil atık sularının gideriminde kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemlerin pahalı olması ve aynı zamanda bütün boya gruplarında kullanılamıyor olması arıtım uygulamalarını kısıtlı kılmaktadır.

Son dönemlerde yapılan çalışmalar ile biyoteknolojik yöntemlerin kullanımı ortaya çıkmıştır. Biyolojik arıtım sistemleri tekstil atık sularının arıtımı için en uygun çözüm olarak kabul edilmektedir. Bunun sebebi, yapılan teorik çalışmalar, bu yöntemin fiziksel ve kimyasal

yöntemlere göre daha ucuz olması ve çevreye zararlı yan ürün oluşturmaması olarak gösterilmektedir (Yusra and Bhatti 2010).

Adsorpsiyon

Akışkan halde bulunan belirli bileşenlerin katı bir absorban yüzeyine tutunması olayına adsorpsiyon denir.

Katı içindeki moleküller her yönden çekildikleri için bu çekim kuvvetleri dengededir. Fakat moleküllere etki eden çekim kuvvetleri, fazlar arası yüzeyde farklılık göstermektedir. Bu sebeple malzeme derişimi fazlar içindeki yığın derişimden farklıdır. Buna bağlı olarak, katı yüzeyine değmekte olan fazlar veya bu fazların içindek çözülmüş maddeler katı yüzey tarafından tutulur. Adsorpsiyonun katı yüzeyde meydana gelmesinin sebebi yüzeydeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetleridir. Katı yüzey tarafından tutunan faz, gaz veya sıvı olabilir.(Nollet, Roels et al. 2003). Çözülmüş maddenin katı yüzeye adsorpsiyonu katı yüzeye olan ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu ilgi fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. (Akkaya 2005)

Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon işlemi fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olarak 3'e ayrılmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbent molekülleri arasındaki zayıf çekim kuvvetleri sonucu gerçekleşen adsorpsiyon olayıdır. Zayıf Van Der Waals bağları etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon işlemi geri dönüşümlüdür (tersinir). Bu işlemde denge çok kolay sağlanır, 10 kcal/mol'den daha düşük entalpiye sahiptir. Bu işlemin gerçekleşmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç yoktur. Bu işlemde verilen ısı ile gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısılar eşittir(Tatlı 2003).

Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bileşiklerin oluşumu sonucu oluşur. Bu işlemde reaksiyonlar tek tabakada gerçekleşir. Tüm işlem yüzeyde gerçekleşir ve aktif nokta bittiği zaman işlemde biter. İşlem sonunda açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-100 kcal/mol'dür. Adsorbent ve Adsorbant arasındaki bağ sıcaklık ile doğru orantılı bir şekilde artar ve bu da adsorpsiyon hızını artırır. Kimyasal adsorpsiyon sonunda ısı açığa çıkar yani ekzotermiktir. Ancak nadiren de olsa kimyasal adsorpsiyon süreci endotermik olabilir, molekülün yüzeyden

ayırışma enerjisi yüzeydeki bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda ısı ihtiyacı olur (Ediz F.E. 2017).

Tablo 3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması(Akkaya 2005).

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

İyonik Adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbent arasında elektriksel çekim ile gerçekleşen adsorpsiyon türüdür. Çekim olabilmesi için adsorban ve adsorbent arasında zıt yüklerin olması gerekir. Küçük çaplı ve elektrik yüklü olan iyonlar, çekim kuvvetleri sayesinde adsorbe olur.(Taşkın 2013).

Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyonu etkileyen parametreler alt başlıklar halinde sıralanmıştır.

Adsorbentin yüzey alanı

Bir adsorpsiyon işlemi sırasında adsorpsiyon yüzdesini adsorbentin özgül(spesifik) yüzey alanı etkilemektedir. Özgül yüzey alanı adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyon işleminde kullanılabilir kısmına denir. Adsorpsiyon işleminde yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da yüzey alanıyla paralel şekilde artar(Koçer 2013).

Adsorbentin gözenek büyüklüğü

Adsorbentler mikro, makro ve mezo gözenekte olabilirler. Adsorbentler de gözenekler büyük oldukça, yüzey alanı daha fazla yer tutarak kolay adsorbe sağlanır ancak adsorplama gücü ve adsorplama kapasitesi adsorbanın gözenek boyutu ile ters orantılıdır.

Tablo 4. Por büyüklüğü

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

Adsorbentin tanecik boyutu

Adsorpsiyon hızını etkileyen bir parametredir. Adsorbentin boyutu küçüldükçe yüzey alanı ve adsorplanan miktar artar. Yani toz adsorbentin adsorplama hızı büyük parçalı adsorbentin adsorplama hızından büyüktür.(Göze 2013).

Adsorpsiyon sıcaklığı

Reaksiyon hızını en fazla etkileyen parametre adsorpsiyon sıcaklığıdır. Adsorplama hızını ve miktarını etkileyen önemli bir parametredir. Reaksiyonlar genelde ekzotermiktir. Bundan dolayı sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon derecesi artar. Eğer sıcaklık artması ile adsorpsiyon gerçekleşirse adsorpsiyon derecesi de artar(Göze 2013).

Temas süresi

En önemli parametrelerden biridir. Adsorbentin ilk temas anı çok önemlidir ve ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir, etrafını çeviren sıvı filmdeki maddeyi çok hızlı bir şekilde adsorplamaya başlar. Adsorpsiyon hızındaki azalma temas süresinin ilerlemesiyle doğru orantılıdır. Optimum temas süresi deneysel çalışmalar yapılarak belirlenir(Deler 2011).

2.7.2.f. Adsorpsiyon pH değeri

Adsorpsiyon işleminde önemli kontrol parametrelerden biri de pH değeridir. Ortam pH'ı birkaç sebepten ötürü adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetli bir şekilde adsorlandıkları için çözeltinin pH'ı diğer iyonların adsorpsiyonlarını etkiler. Ayrıca adsorpsiyonu asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesinde etkiler. Genellikle pH azaldıkça adsorpsiyon artar(Öztürk and Malkoc 2014; Adeyoma et al. 2017; Yıldız M. 2020).

Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyonun dengede gerçekleşmesi için önemli basamaklardan biri de adsorbatın çözünürlüğüdür. Çözünen çözücüdeki çözünmesiyle çözünenin adsorpsiyonu ters orantılıdır. Bu durum şöyle açıklanabilir; Adsorpsiyon gerçekleşmeden önce, çözelti-adsorbent arasındaki bağların kırılması ile açıklanabilir.

Adsorbatın suda çözünebilen (hidrofilik) veya suda az çözünebilen(hidrofobik) olmasında adsorpsiyonu etkiler. Çözünürlük miktarının fazlalığı çözelti-adsorban arasındaki bağ ile doğru orantılıdır yani miktar ne kadar fazla olursa aradaki bağda o kadar kuvvetli olur ve adsorpsiyon miktarı çözünürlükle ters orantılıdır. Nötr türlerde adsorpsiyon en yüksek seviyede yükü türlerde adsorpsiyon en düşük seviyede olduğu bilinmektedir(Deler 2011).

Karıştırma hızı

Bu parametreye bağlı olan adsorpsiyon hızı film yayılmasına veya por yayılması ile kontrol edilir. Film yayılma hızı adsorpsiyonu sınırlandıran neden olacaktır. Aynı zamanda tanecik etrafındaki film kalınlığı düşük karıştırma hızlarında fazladır. Karıştırma hızı yüksek olan kesikli sistemlerde, por yayılma hızı adsorpsiyon hızını kontrol eden sınırlandırıcı parametre olabilmektedir(Sencan 2001).

Polarite

Bu parametreyi açıklayan en genel prensip bir çözünenin polar olan adsorbantı tercih edeceğidir. Polar olmayan bir çözücüye göre polar çözünen polar adsorbent tarafından adsorpsiyonu daha kolaydır(Çeşmeli 2011).

Adsorpsiyonun kullanıldığı Prosesler

Adsorpsiyon prosesi artımın son aşamasında çok sık kullanılır çünkü çok yüksek miktarda saflaştırma sağlar. Genelde atık su arıtımında kullanılır adsorpsiyon prosesi. Bu prosesin kullanıldığı alanlardan bazıları;

- Suyun sertliğinin giderilmesi
- İçme sularındaki çözünmüş organiklerin uzaklaştırılması
- Bitkisel yağlardan renk giderme
- Küçük miktardaki toksik bileşiklerin sudan atılması
- Sıvılardan renk giderilmesi
- Sudaki deterjan kalıntılarının arıtılması
- Tıpta sıvılardaki çözünmüş zehirli maddelerin ayrılması

- Petrol fraksiyonlarından reçine giderilmesi
- Klor ihtiyacının azaltılması

Adsorbentler

Kirletici maddenin katı yüzeyine tutunması işleminde alıcı olarak kullanılan maddelere adsorbent denir. Adsorbentlerin seçiminde önemli olan parametre adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasıdır. Tasarımlar ve maliyetler hesaplanırken bu özelliğe göre hesaplanır. Adsorbentin fiziksel özellikleri adsorpsiyonun verimiyle doğrudan etkilidir. Bu fiziksel özellikler; por yapısı, yüzey alanı ve tanecik boyutudur. Geniş yüzey alanlı adsorbent verimli koşullar sağlandığında adsorpsiyon kapasitesi maksimum kapasiteye ulaşır(Mutlu 2009).

Adsorbentin gözenek yapısında adsorpsiyon için önemli bir etkidir. Gözenek ortalama çapları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- Mikro Gözenek: 2nm'den düşük çaplarda
- Mezo Gözenek: 2-50nm arası çaplarda
- Makro Gözenek: 50 nm'den büyük çaplarda

Adsorpsiyon için mikro gözenek çok önemlidir çünkü hızlı ve doğru difüzyon için ileticidir. Mikro gözenek boyutunda yapılardan adsorbent kapasitesi fazla olan malzemeler üretmek için yararlanılır. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak için adsorbentin yüzey alanını artırmak gerekir bunu da mikro gözenek sayısındaki artış sağlar. Adsorpsiyon hızı gözenek içine olan difüzyonla kontrol edilir. Bu etkenlerin adsorbent seçiminde ve işlem şartlarının belirlenmesinde dikkate alınmalıdır(Demirtaş 2013).

Çok sayıda adsorbent olmasına karşın endüstriyel olarak kullanılan adsorbentlerin sayısı fazla değildir. Adsorbentin endüstriyel olarak kullanılması için;

1. Kolay elde edilebilir olmalı, elde edilme yöntemleri ucuz olmalı
2. Kimyasal tepkime vermemeli
3. Suda çözünmemeli
4. Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmalı
5. Miktarını fazla olmalı
6. Seçicilik oranı yüksek olmalı
7. Geri kazanımı olmalı
8. Adsorpsiyon ortamlarında kararlı olmalı(Zeytuncu 2014).

Adsorpsiyon izotermi

1) Langmuir İzotermi

Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon tipini ve kapasitesini belirledikleri için, etkinliği yüksek, maliyeti düşük adsorpsiyon süreçlerinin tasarlanabilmesi için izoterm çok önemlidir.

İzoterm adsorbantın, adsorplanacak madde ile etkileşimini anlatır ve bundan dolayı adsorbent optimizasyonu için gereklidir. Adsorpsiyon izotermi adsorplanacak maddenin denge şartlarını gösterir. Genelde adsorbe olacak madde miktarı adsorplanacak madde derişimin bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi genelde düşük basınç ve düşük konsantrasyonlarda doğrusaldır. Adsorpsiyon prosesi denge anına kadar devam eder. Bu denge matematiksel olarak adsorpsiyon izotermi ile anlatılır. Bu izotermilerden bazıları; Langmuir izotermi, Freunlich izotermi, Dubunin-Radushkevich izotermi, Branauer-Emmett-Teller(BET) izotermi, Temkin izotermi, Polonyi izotermi, Redlich-Peterson izotermi olarak sayabiliriz(Laçin 2018 Haghghatnia 2017).

1916 yılında Irving Langmuir, kimyasal adsorpsiyon için basit bir izoterm denklemini türetmiştir. Kimyasal adsorpsiyon için türetilmesine karşın tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon içinde geçerlidir. Bu eşitliğe Langmuir denklemi ismi verilmiştir.

Bu denklem;

$$q_e = Q_0 * K_c / (1 + K_c) \quad (1)$$

ifadesi ile verilir.

Langmuir denkleminin lineer bir ifadesi:

$$C_e / q_e = 1 / Q_0 * K + C_e / Q_0 \quad (2)$$

şeklindedir. Burada;

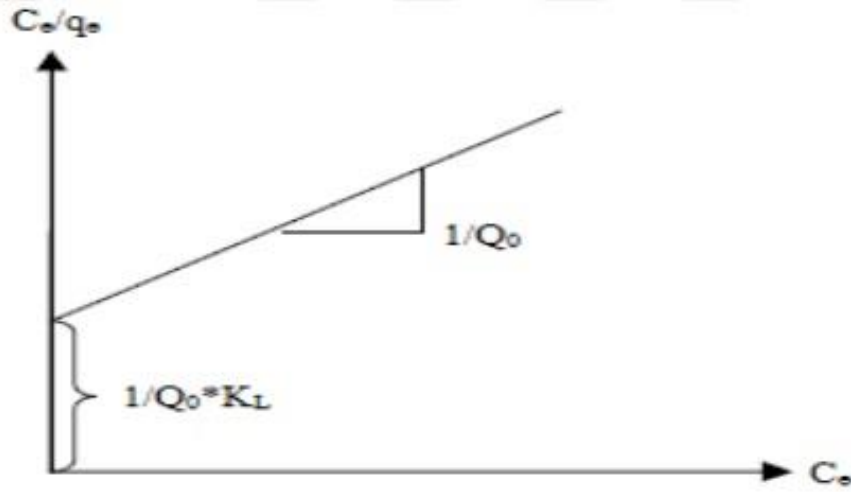
C_e : Boya çözeltisindeki denge derişimi (mg/L),

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg boya/g katı),

Q_0 : Adsorplayıcının tek tabaka doygunluk kapasitesi (mg boya/g katı),

K : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg).

Q_0 ve K değerleri; C_e - (C_e / q_e) grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanabilir(Koyuncu, Kul et al. 2007, Şener 2008).



Şekil 1. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi (Şeker and Aktif 2007).

Bu izotermin özellikleri R_L (boyutsuz sabit ayırma faktörü) ile belirlenebilir. R_L ile adsorpsiyonun elverişliliği hesaplanır. R_L , 0 ile 1 aralığında bir değer çıkarsa adsorpsiyon elverişlidir.

$R_L > 1$ Elverişli değildir

$R_L = 1$ Lineer

$0 < R_L < 1$ Elverişli

$R_L = 0$ Tersinmez

2) Freundlich izotermi

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından türetilmiştir. Heterojen katı yüzeylerindeki çok tabakalı adsorpsiyonlarda kullanılmak için türetilmiştir.

Freundlich tarafından;

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

eşitliği verilmiştir. İki tarafında logaritmasını alarak denklemi doğrusallaştırılır:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (4)$$

Burada;

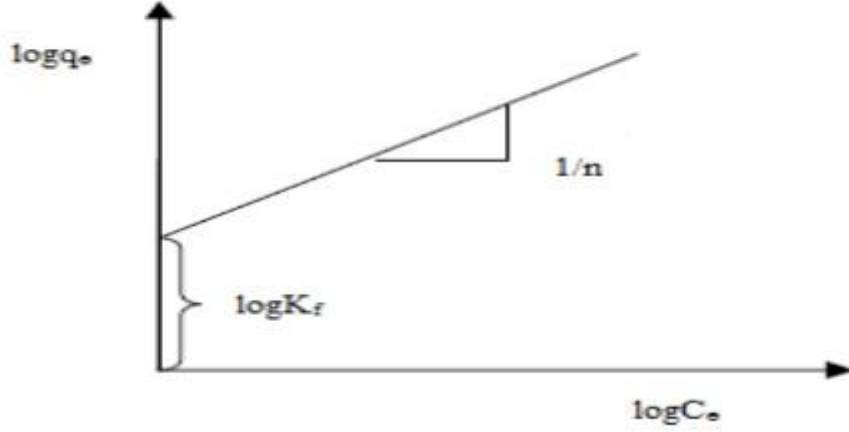
C_e : Boya çözeltisindeki denge derişimi (mg/L),

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg boya/g katı),

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

$1/n$: Adsorpsiyon yoğunluğu (şiddeti) ile ilgili bir sabit

Freundlich sabitleri K_F ve $1/n$ sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon gücü ile ilgilidir. $1/n$ ve K_F değerleri $\log C_e$ - $\log q_e$ grafiğinin eğimi ve kesim noktasından hesaplanabilir (Şener 2008).



Şekil 2. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü (Şeker and Aktif 2007).

3) Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

Adsorbanın karakterizasyonunda en önemli faktörlerden birisi adsorbanın yüzey alanıdır. Brunauer-Emmett-Teller 1938 yılında çok tabakalı adsorpsiyonlar için bir izoterm denklemini geliştirdiler. BET izotermi kullanarak gözenekli bir katının spesifik yüzey alanı hesaplanır. BET izoterminin detaylı olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

1. Adsorban yüzeyinde monomoleküler bir tabaka kaplamadan önce birtakım multimoleküler tabakalar oluşmaktadır.
2. Adsorpsiyon dengeye geldiğinde her bir tabaka için bir denge hali meydana gelmektedir.
3. İlk tabakanın adsorpsiyon ısı sabit olmaktadır. İkinci ve diğer tabakaların adsorpsiyon ısı, adsorplananın yoğunlaşma gizli ısısına eşit kabul edilmektedir.

BET adsorpsiyon izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = X / M = B C Q_0 / (C_S - C)[1 + (B - 1) (C/C_S)] \quad (5)$$

Burada;

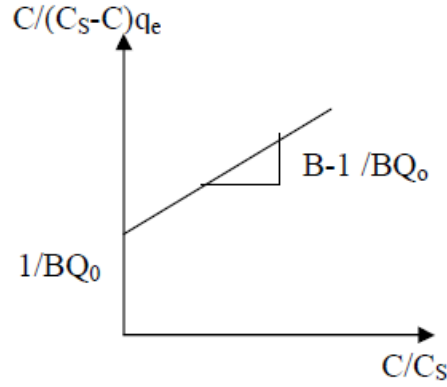
B, Q_0 = Sabitler

B = Yüzey ile enerji alışverişi ile ilgili bir sabit

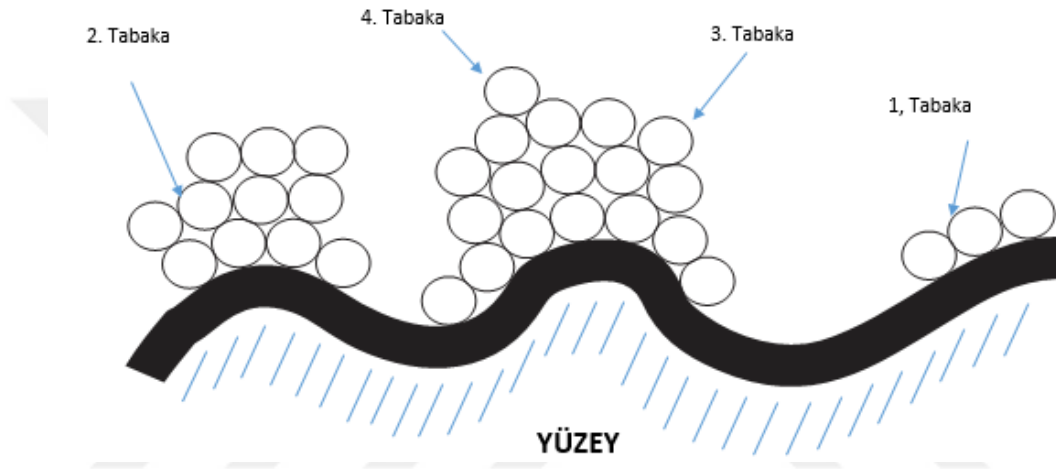
Yukarıdaki bağıntı lineerize edilirse

$$C / (C_S - C) q_e = 1 / B Q_0 + [(B - 1) / B Q_0] (C/C_S) \quad (6)$$

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



Şekil 3. BET Adsorpsiyon İzoterminin Lineerize ifadesi.



Şekil 4. BET adsorpsiyon izoterminin

4) Dubinin- Radushkevich (D-R) izoterminin

Dubinin-Radushkevich izoterminin diğer izotermlerden farklı olarak adsorplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. Bu bilgiyi ortalama adsorplama enerjisinin hesaplanmasıyla verir. Freundlich adsorpsiyon izoterminin alternatifidir. Polanyi tarafından bulunmuş. Daha sonra Dubinin-Radushkevich tarafından, adsorpsiyon potansiyeliyle uyumlu bir eşitlik geliştirilmiştir (Dąbrowski 2001).

Dubinin-Radushkevich izoterminin şu şekilde ifade edilir.

$$q_e = q_s e^{B\varepsilon^2} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln q_s - B\varepsilon^2 \quad (8)$$

Burada;

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

Adsorban molekül başına E eşitliği:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (9)$$

Burada;

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (10)$$

$\ln q_e - \varepsilon^2$ grafiğini çizildiğinde elde edilen bu dorudan kayması ve eğimi q_s ve B sabitlerini vermektedir (Pinto, M. L., Mestre, A. S., Carvalho, A. P., & Pires, J. 2010).

5) Temkin izotermi

1941 yılında Temkin ve Pyzhev tarafından adsorpsiyon ısı ile adsorbat ve adsorbent etkileşimi incelenerek bir izoterm modeli geliştirilmiştir. Bu model adsorbent yüzünün aynı cinsten olduğunu kabul ederek, tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal bir şekilde azalacağını öne sürmüştür. Temkin izoterm modeli şu şekilde ifade edilmiştir:

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(K_T C_e) \quad (11)$$

$$B = \frac{RT}{b_t} \quad (12)$$

Bu denklem lineer hale aşağıdaki gibi getirilmiştir.

$$q_e = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad (13)$$

Burada;

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L)

b_t : Temkin izoterm sabiti (dm^3/mg)

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

T: Sıcaklık (K)

K_T : Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)

Adsorpsiyon kinetiği

Boyar maddenin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu sırasında ne çeşit bir mekanizmanın sebep olduğunu anlamak için bazı kinetik modeller vardır. Bu modeller; adsorplama oranı ve bu oranın ara yüzeydeki kalış süresini kontrol etmemizi sağlar.

Belirlenen bazı kinetik modeller; yalancı birinci dereceden kinetik modeli, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli, elovich kinetik modeli ve kütle transferini referans alan partikül içi difüzyon modeli(Lewinsky 2007).

a) Yalancı birinci derece kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli Lagergren tarafından bulunmuştur. Lagergren 1898'de adsorban olarak kömür ve oksalit asit,malonik asidin sıvı-katı adsorpsiyon kinetiğini ifade etmek için yalancı birinci mertebe hız denklemini türetmiştir(Lagergren).

Yalancı birinci derece denklemi;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (14)$$

Burada;

1. q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
2. q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
3. k_1 hız sabiti (dk^{-1})
4. t ise temas süresidir

Hız sabiti k_1 , $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafik edilerek, eğiminden teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanmaktadır.

b) Yalancı ikinci derece kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)

Bu model Ho *et al.* Tarafından aşağıdaki gibi geliştirilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

$t=0$ 'da $q_t=0$ ve $t=t$ iken, $q_t=q_t$ sınırlarına göre integral alırsak;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (16)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (17)$$

lineer denklemi elde edilir. Bu denklemde;

- ✓ q_e denge anındaki adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- ✓ q_t bir t anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- ✓ k_2 hız sabiti (g/mg.dk)

c) Elovich kinetik modeli

Bu model, kimyasal adsorpsiyon kinetiklerini belirtmek için kullanılır. Aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (18)$$

Burada;

α : Kemosorpsiyon hız sabiti (mg/gr.dk)

β : Desorpsiyon sabiti (gr/mg)

q_t : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/gr)

q_r 'ye karşı $\ln t$ grafik edilirse, grafiğin eğiminden ve kaymasından sırasıyla β ve α hesaplanır.

d) Partikül içi difüzyon modeli

Bu model Weber ve Morris tarafından geliştirilen por yapısıyla meydana gelen difüzyon varsayımıdır. Denklemi;

$$q_t = K_i\sqrt{t} + C \quad (19)$$

Burada;

K_i : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/gr.dk²)

C : Adsorpsiyon sırasındaki sınır tabaka kalınlığının bir ifadesi

q_t : t anında adsorplanan boyar madde miktarı (mg/gr)

t : Süre

q_t 'nin $t^{1/2}$ ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hız sabiti olan K_i hesaplanır. Grafiğin kaymasından ise C hesaplanır.

e) Ritchie reaksiyon kinetik modeli

Ritchie kinetik modeli, Denklem 20'de gösterilmiştir,

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{k_r q_e t}\right) - \left(\frac{1}{q_e}\right) \quad (20)$$

Burada;

k_r : Hız sabitini (dakika-1)

q_t : t anında adsorplanan boyar madde miktarı (mg/gr)

q_e denge anındaki adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$1/q_t$ değerlerinin $1/t$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun denkleminde q_e ve k_r değerleri bulunmaktadır (Sevim, F., Lacin, O., Ediz, E. F., & Demir, F. 2020).

f) Power reaksiyon kinetik modeli

Power fonksiyon kinetik model, Denklem 21 'de gösterilmiştir,

$$\log q_t = \log a + b \log t \quad (21)$$

Burada;

q_t : t anında adsorplanan boyar madde miktarı (mg/gr)

a: Power fonksiyon kinetik model sabiti

b: Power fonksiyon kinetik model sabiti

$\log q_t$ değerlerinin $\log t$ değerlerine karşı grafik çizilmesiyle elde edilen doğru denkleminde power fonksiyon sabitleri a ve b değerleri elde edilir.

Adsorpsiyon termodinamiği

Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0) ile adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olup olmayacağı belirlenir. Eğer ΔG^0 pozitif ise adsorpsiyon dışardan bir etkiyle gerçekleşir (Gök, Özcan et al. 2008). ΔG^0 negatif ise dışardan herhangi bir etki olmaksızın adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşir (Kabak 2008).

Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak bulunur.

$$K_c = q_e / C_e \quad (22)$$

K_c : Denge sabiti

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (23)$$

(23) eşitliğine bağlı olarak entropi ve entalpi değişimleri de bulunabilir. Adsorpsiyon da entalpi değişimi negatif ise reaksiyon ekzotermiktir, pozitif ise reaksiyon endotermiktir (Aksu 2002, Dakiky, Khamis et al. 2002, Nollet, Roels et al. 2003).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (24)$$

Burada;

ΔG^0 : Gibbs Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol.K)

T: Sıcaklık (K)

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

Literatür araştırması

Adsorpsiyon atık sulardan boyar maddelerin temizlenmesi konusunda etkili ve ekonomik olmasından dolayı son yıllarda en çok kullanılan ve kullanılması önerilen yöntemlerden biridir. Adsorpsiyonla atık sulardan renk temizlenmesi için çok fazla adsorbent kullanılmaktadır ve her bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi birbirinden farklı olduğu için sürekli daha etkili ve ekonomik adsorbentler aranmaktadır(Erdem, Altundoğan et al. 2004, Forgacs, Cserhati et al. 2004).

(Robinson, McMullan et al. 2001), Elma posası ve saman ile dokumacılık sektöründe sentetik boyalı atık suların biyosorpsiyon yöntemiyle boyaların temizlenmesi işlemi çalışmışlardır. Robinson ve ekibi, çalışmalarında boyar maddelerin temizlenmesi için maliyeti düşük, eldesi kolay, yenilenebilir biyosorbent olan elma posası ve buğday samanının verimini incelemişlerdir. Robinson ve ekibi, 10-200 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında ilerlettikleri deneyleri, beş farklı dokumacılık boyasından eşit miktarlarda alıp birleştirdikleri sentetik atık suyunda gerçekleştirmişlerdir. Robinson ve ekibi deneylerinde, başlangıç boya konsantrasyonu, biyosorbentin tanecik boyutu ve niteliğinin, boyanın temizlenmesini ve adsorpsiyonu etkilediğini görmüşlerdir. Robinson ve ekibi, elmas posasının buğday samanına göre daha iyi bir biyosorbent olduğunu deneysel çalışmalar sonucu gözlemlemişlerdir. Denge adsorpsiyon sonuçları Langmuir ve Freundlich izotermine göre analiz edilmiş ve her iki izotermde uygun olduğu saptanmıştır(Robinson, McMullan et al. 2001).

Endüstriyel üretimlerin tamamı üretim sonunda bir miktar atık üretmekte ve üretilen atık maddelerin arıtımı gerçekleşmeden çevreye bırakılması çevreye büyük zarar vermektedir. Tekstil endüstrisi gelişmiş olan ülkemizde boyalı atık suların arıtılması geniş bir çalışma alanı oluşturmuştur. Günümüzde maliyeti düşük ve eldesi kolay olan doğal meteryallerin adsorbent olarak kullanılma alanları gittikçe artmaktadır. Doğal bir meteryal olan kil minerali kolay elde edilebilir ve spesifik alana sahiptir(Çoruh, Geyikçi et al. 2011).

(Akkuş 2012), Reactive Blue 160 (RB160) tekstil boyarmaddesinin sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon yöntemiyle kesikli elektrokimyasal reaktörde demir elektrotlar ve NaCl elektrolit kullanılarak giderilmesi hedeflenmiştir. Kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneylerde, akım yoğunluğu, elektrolit derişimi, başlangıç boyarmadde derişimi ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi, boyarmadde renk giderim verimi, akım verimi, enerji tüketimi, harcanan elektrot miktarı ve pH değişimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elektrokimyasal işletim koşulları cevap yüzey yöntemi (RSM) uygulanarak optimize edilmiş ve reaksiyon kinetiği optimum koşullarda belirlenmiştir.

Çalışmada RB160 boyarmaddesinin elektrokoagülasyon yöntemiyle giderimi başarıyla sağlanmıştır(Akkuş 2012).

(Wang and Yan 2011), çalışmalarında, ortofosforik asit, nitrik asit, potasyum hidroksit ve çinko kloritle aktiflenmiş bambu aktif karbonları üzerine sarı 161 boya içeren çözeltilerden adsorpsiyonu incelemiştir. Wang ve ekibi, kesikli adsorpsiyon deney sonuçlarını, boyanın başlangıç derişimi $24,62 \text{ mg.L}^{-1}$, pH'ı 1.0, denge süresi 21 saat ve sıcaklık 298 K. Boyar maddenin maximum adsorpsiyon kapasitesi, deneysel çalışmalar sonucunda sırasıyla ortofosforik asit ve potasyum hidroksit ile aktiflenen bambu aktif karbonlar için $2,401 \text{ mg/g}$ ve $1,705 \text{ mg/g}$ olarak hesaplanmıştır. Wang ve ekibi, bilinen kinetik modelleri; Elovich, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modellerinden ise Avrami kinetik modelinin, uygunluk ve deney sonuçları açısından verileri daha iyi sağladığını çalışmalarında belirtmişlerdir. Wang ve ekibi; Langmuir, Freundlich, Jovanovic ve Khan izoterm modellerine kıyasla denge verilerinin Koble-Corrigan modelinde daha uygun olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir. Aynı zamanda, iki parametrelili modellere kıyasla üç parametrelili modellerin uygunluk açısından daha iyi uyum sağladığını çalışmalarında vurgulamışlardır. Wang ve ekibi, termodinamik parametrelerin, adsorpsiyon prosesinin fiziksel olarak kendiliğinden ve endotermik olduğunu gözlemlemişlerdir(Wang and Yan 2011).

(Banerjee, Sharma et al. 2016), çalışmalarında, sulu çözeltilerden bir anyonik boya olan Asit Turuncu 10'un adsorpsiyonla giderilmesi amacıyla asitle değiştirilmiş buğday kabuğunun uygulanabilirliğine değinmişlerdir. Adsorban, FTIR ve SEM ile karakterizasyon işlemini gerçekleştirerek adsorpsiyonun denge süresini 30 dk ve adsorpsiyon yüzdesi, temas süresi, adsorban dozu ve iyonik kuvvet ile pozitif yönde değıştiği gözlenmiştir. Düşük pH'lı ortamlarda asit T10 boyar maddenin adsorpsiyonunu artırmıştır. Kinetik çalışma için deneysel veriler, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uymuştur. Adsorpsiyon davranışı çizilen grafiklerdeki korelasyon katsayılarına bakılarak ve aynı zamanda R_2 değerinini düşüklüğü göz önünde bulundurularak Freundlich adsorpsiyon izotermine göre ilerlemiştir. $31,25 \text{ mg/g}$ optimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Termodinamik çalışmanın sonuçları adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Desorpsiyon çalışmaları adsorbanın önemli miktarda sorpsiyon kapasitesi kaybı olmaksızın iki ardışık denemede yeniden kullanılabilceğini ortaya koymuştur(Banerjee, Sharma et al. 2016).

(Tahir and Rauf 2006), bentonit ile sulu çözeltilerden katyonik boyanın adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada sıcaklık, pH, çalkalama süresi ve adsorban miktarı gibi çeşitli

parametreler ile farklı adsorbat derişimleri için malahit yeşili'nin adsorpsiyonu çalışılmıştır. 0,005 g bentonit kullanılarak pH 9'da sulu çözeltide adsorpsiyon kapasitesi %90'ın üzerindedir. 298, ve 328 K arasında yapılan adsorpsiyon deneyleri ve analiz sonuçları incelenerek izoterm modeli belirlendi. İzoterm modellerine bakıldığında Langmuir, Freundlich ve D-R modellerinin üçünede uygun olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında mekanizmadaki desorpsiyon adımlarının artması yüzünden sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü görülmüştür(Tahir and Rauf 2006).

(Jeyagowri and Yamuna 2016) bu çalışmada, düşük maliyetli bir tarımsal yan ürün olan formaldehit ile işleme tabi tutulmuş Simarouba glauca tohum kabuğu tozu, malahit yeşili (MY) boyar maddesinin atık sulardan arıtımında adsorban olarak tercih edilmiştir. Simarouba glauca tohum kabuğu tozunun karakteristik özellerini belirlemek için; FTIR, SEM, XRD, BET ve CHNS analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyon kesikli bir sistemde gerçekleştirilmiştir. MY'nin adsorpsiyonu işleminde maximum verim pH 8, adsorban miktarı 0.15g ve temas süresi 60 dk iken elde edilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen verilerle kullanılarak Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermli modelleri incelenmiştir. Modeller incelendiğinde, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 125 mg/g olan Langmuir modeli deneysel verilere en uygun modeldir, Kinetik veriler incelendiğinde ise deneysel sonuçlar, yalancı ikinci dereceden modele daha iyi uyduğunu göstermiştir (Jeyagowri and Yamuna 2016).

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

için iyi performans gösterdiğini ve yüksek kalitede boyalar içeren atık suların arıtılmasında bir biyokütle adsorbanı olarak kullanılabilceğini göstermiştir (Song, Ding et al. 2015).

(Ediz F.E. 2017) çalışmasında, tekstil endüstrisi faaliyetleri sonucunda açığa çıkan atık suların giderimini araştırmıştır. Erzurum- Oltu havzasından elde edilen doğal kırmızı kil ile malahit yeşilinin adsorpsiyonunu araştırmıştır. Doğal kırmızı kilin adsorpsiyonu sırasında, temas süresi, pH, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkilerini incelemiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda; başlangıç derişimi 150 mg.L^{-1} , temas süresi 60 dk, sıcaklık 298 K, pH 4 ve adsorban miktarı ise 0.5 gr olarak belirlenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen verilerle adsorpsiyonun hangi izoterm modeline uyduğunu araştırılmış ve Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modelleri kıyaslanarak, Freundlich modeline uyduğı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kineğini belirlemek için ise Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri kıyaslanmıştır. Yapılan kıyaslama sonucunda korelasyon katsayısı daha yüksek olan yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğı tespit edilmiştir(Ediz F.E. 2017).

Bu araştırma laboratuvar düzeyinde ve kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimi, pH 5.0, adsorbent miktarı 0.7 g/L ve temas süresi 20 dk olarak sağlanmıştır. Başlangıçtaki boya konsantrasyonu artıkça denge adsorpsiyon kapasiteside (mg/g) artmıştır. Langmuir izoterm modeli ($R^2=0.99$) en uygun model olduğı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğı ise yapılan incelemeler sonucunda yalancı ikinci derece modeli ($R^2= 0.96$) olduğı tespit edildi(Sheikh Mohammadi, Sardar et al. 2013).

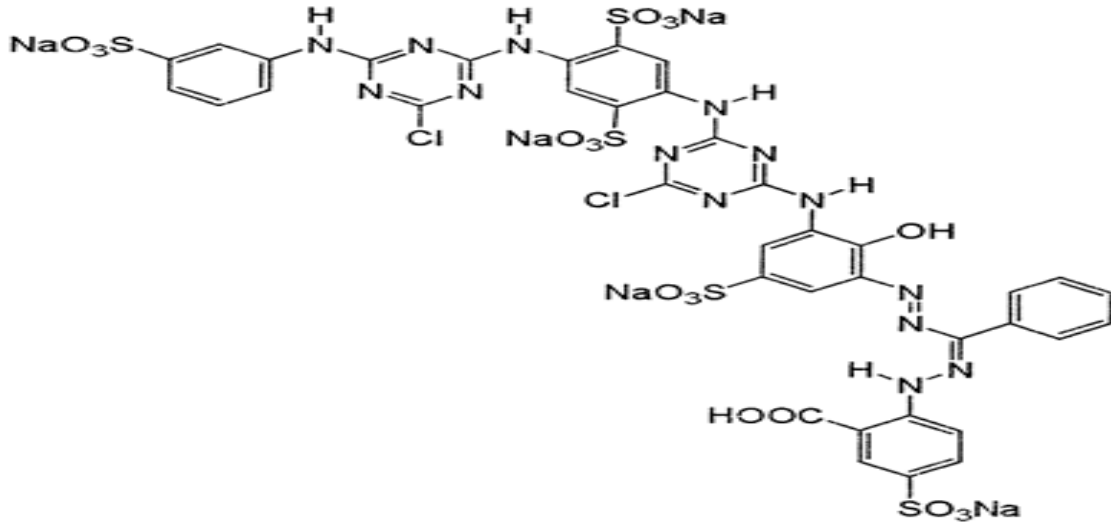
MATERYAL ve YÖNTEM

Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında, adsorban olarak Erzurum Oltu yöresinden alınan doğal yeşil kil kullanılmıştır. Adsorbat olarak ise bir tekstil şirketinden temin edilen C.I RB160 boyar maddesi kullanılmıştır. RB160 sulu çözeltisi hazırlanırken saf su kullanılmıştır. Yeşil kil minerali deneylerden hemen önce 100°C ayarlanmış etüvde bir gün bekletilerek nemi giderilmiştir. Boyar maddenin dalga boyu UV-spektrofotometre cihazı kullanılarak 620 nm olarak belirlenmiştir.

Tablo 5. C.I Reactive Blue 160 boyar maddesinin özellikleri

CAS Numarası	71872-76-9
C.I Numarası	Blue 160
Kimyasal Formülü	C ₃₈ H ₂₈ Cl ₂ N ₁₄ Na ₅ O ₁₈ S ₅
Molekül Ağırlığı	1309.86



Şekil 5. C.I Reactive Blue 160 boyar maddesinin molekül yapısı

Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Çalkalayıcı ve ısıtıcı

Deneyle sırasında çözeltilerin çalkalanması ve ısıtılması işlemi için Edmund Bühler marka GmbH KS-15 model cihaz kullanıldı. Bu cihaz dakikada 30-420 rpm devir ile

çalışmaktadır. Deneylerimiz 225 rpm devir/dakika ve 20-30-40-50°C farklı sıcaklıklarda yapılmıştır.



Şekil 6. Edmund Bühler GmbH KS-15 çalkalayıcı ve ısıtıcı

Santrifüj cihazı

Bu tez çalışması sırasında santrifüj işlemi maximum 6000 rpm’de çalışmakta olan MSE Minor 35 cihazında yapıldı. Deneyler sonunda çözelti 5000 rpm’de santrifüj işlemine tabi tutuldu.



Şekil 7. MSE Minor 35 santrifüj cihazı

Hassas terazi

Bu çalışmada adsorbent ve boyar maddelerin hassas tartımları için 0.0001 g hassasiyetli maksimum tartım 200 g olan Denver Instrument hassas terazisi kullanıldı.



Şekil 8. Denver Instrument hassas terazi cihazı

Etüv

Bu tez çalışması sırasında kullanılan malzemler saf sudan geçirildikten sonra ve deney başlangıcında yeşil kilin neminin giderilmesi için Memmert etüv cihazı kullanıldı.



Şekil 9. Memmert etüv cihazı

pH metre

Bu tez çalışmasında çözeltilerin pH ölçümleri Thermo Orion 3 Star pH metre cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 10. Thermo Orion 3 Star pH metre cihazı

UV-Spektrofotometresi

Bu tez çalışması sırasında kullanılan boyar maddenin maksimum dalga boyu (λ_{max}) spektrum taraması Thermo Electron Corporation Evoulution 500 cihazı ile belirlenerek kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Daha sonra bu çizilen eğriye göre deney sırasında kullandığımız çözeltilerin konsantrasyonları ve A değerleri yine bu cihaz ile tespit edilmiştir.



Şekil 11. Thermo Electron Corporation Evoulution 500 UV Spektrofotometresi

Deneyel Yöntemler

Adsorpsiyon deneyleri sırasında kullanmak amacıyla RB160 boyar maddesinden 2000 ppm (mg.L^{-1}) stok çözelti saf su ile hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden deneyler de kullanmak amacıyla farklı konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanmıştır.

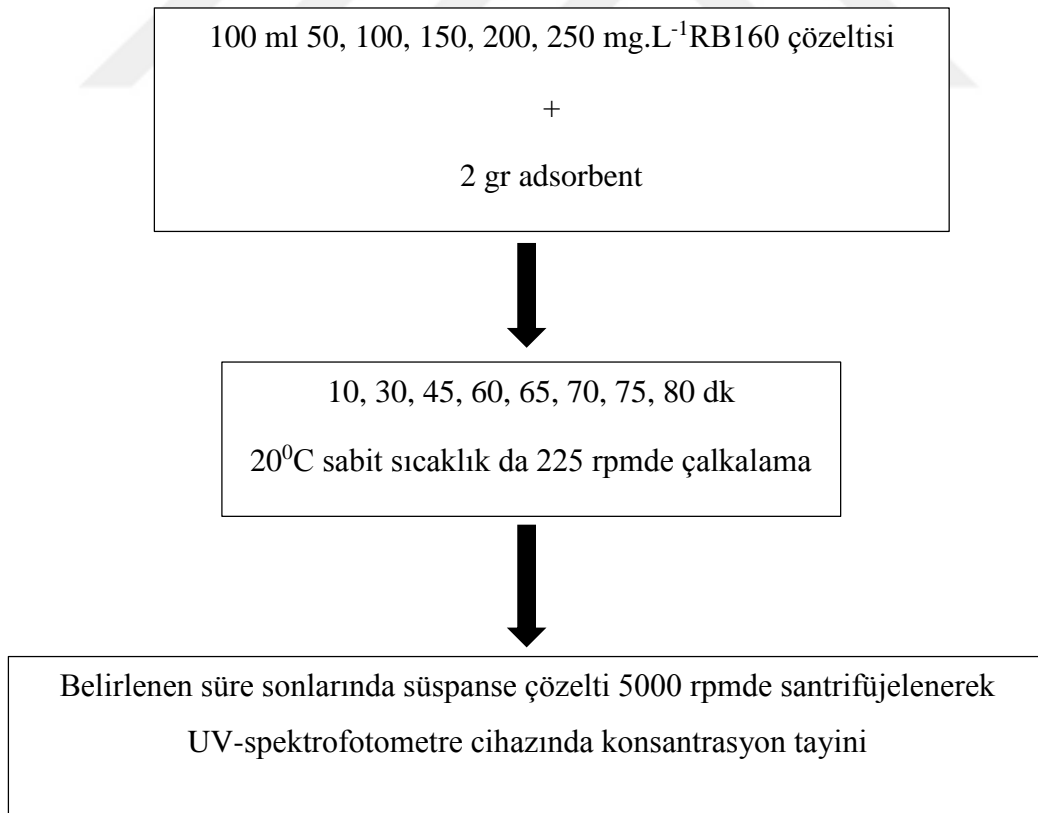
RB160 boyar maddesi UV-spektrofotometresinde 400-800 nm aralığında taranarak dalga boyu 620 nm olarak ölçülmüştür. Daha sonra 10,20,30,40,50 mg/L standart çözeltiler kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir ve denklemi elde edilmiştir.

Deneyler 250 ml'lik kapaklı erlenlerde, farklı konsantrasyonlar ki çözeltilerin içine belirlenen adsorbent miktarları koyularak ve belirlenen sıcaklıklarla 225 rpm çalkalama hızında belirlenen denge süresince kesikli prosesle gerçekleştirilmiştir. Çalkalama işlemi sona erdikten sonra erlenlerden alınan numuneler, UV-spektrofotometresinde absorbans değerlerine bakılarak ve kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak analizler tamamlanmıştır.

Adsorpsiyon işleminde dikkat edilen parametreler; Temas süresi, adsorbent miktarı, çözelti pH'ı, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonudur.

Temas süresinin incelenmesi

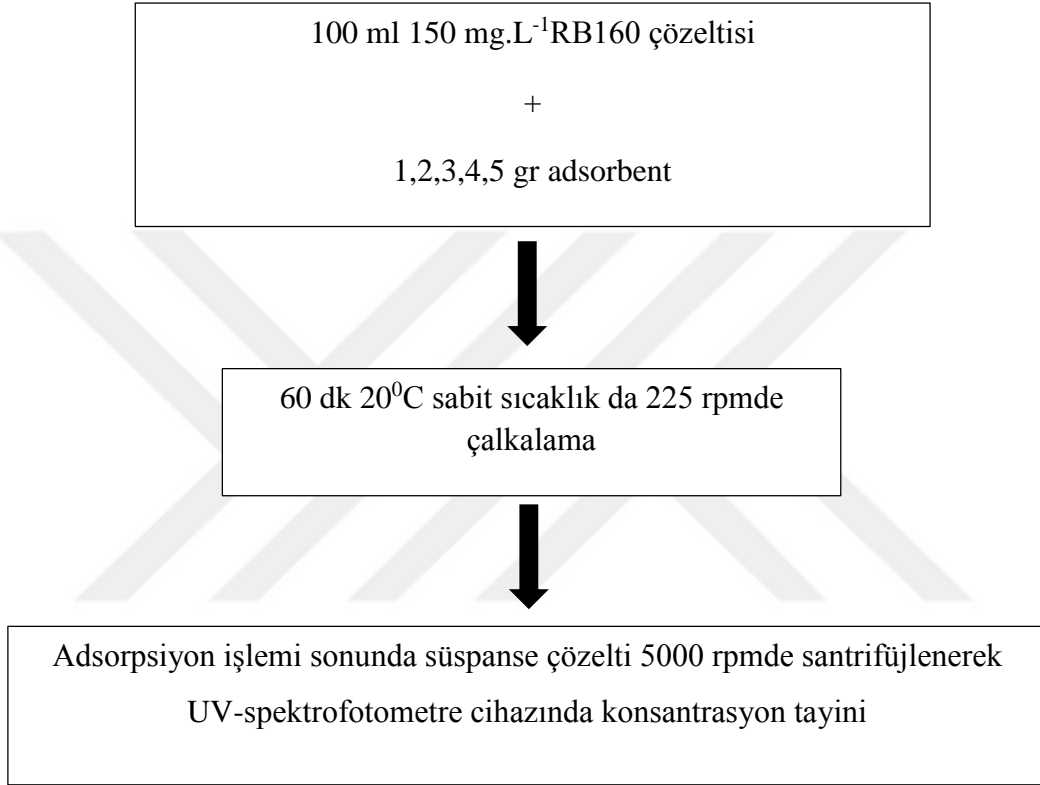
RB160 boyar maddesinin belirlenen farklı başlangıç konsantrasyonları üzerine 2 gr adsorbent eklenerek 1-80 dk zaman aralığında adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sırasında pH ve ortam sıcaklığı sabit tutulmuştur ve deneyler kesikli sistemde yapılmıştır. Deneyin yapılış şeması Şekil 13'te gösterilmiştir.



Şekil 12. Temas süresinin incelenmesi akış diyagramı

Adsorbent miktarının incelenmesi

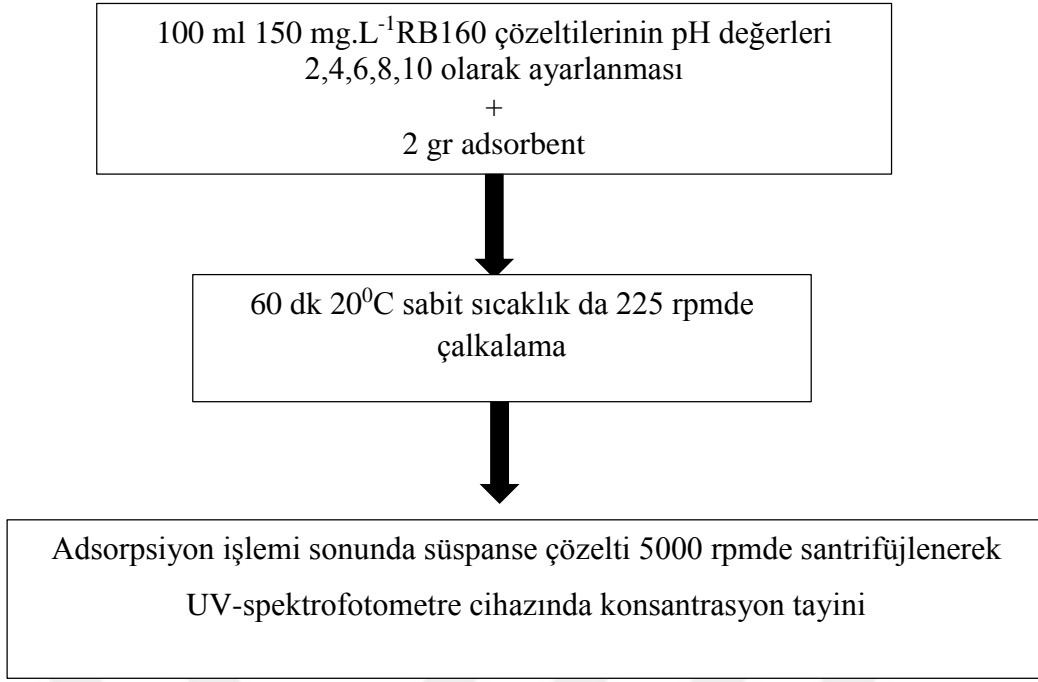
5 farklı adsorbent miktarının etkisi incelenmiştir. Bu etki temas süresi sonunda belirlenen 150 mg.L^{-1} RB160 çözeltisinde incelenmiştir. 150 mg.L^{-1} 100 ml RB160 çözeltisi 250 ml erlenlere aktarılmıştır. Daha sonra çözeltilere 1,2,3,4 ve 5 gr adsorbent eklenerek çalkalayıcıda sabit sıcaklık ve sabit pH da 60 dk süreyle adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon işlemi sonunda süspans çözeltileri 5000 rpm de santrifüj yapılmıştır. Yapılan deneyin akış diyagramı Şekil 14’te gösterilmiştir.



Şekil 13. Adsorpsiyon işleminde incelenen adsorbent miktarının akış diyagramı

Çözelti pH etkisinin incelenmesi

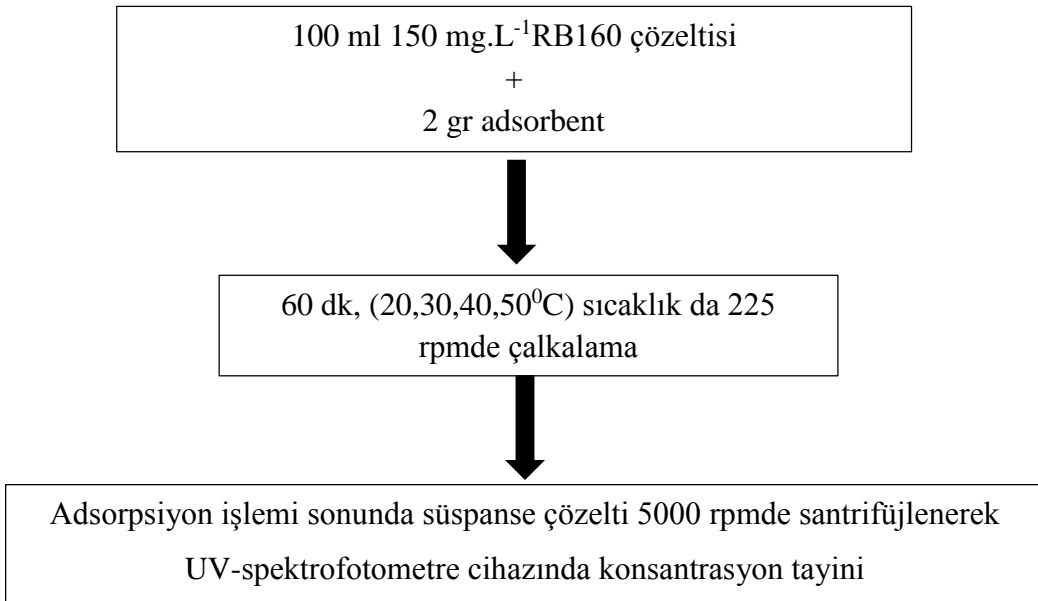
Adsorpsiyon işleminde pH değerinin etkisini incelemek için 0.1M NaOH ve 0.1M HCL çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra 2-10 pH değeri aralığında 5 farklı çözelti hazırlanmıştır. Adsorbent miktarı 2 gr, ortam sıcaklığı 20°C ve temas süresi 60 dk sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin 150 mg.L^{-1} konsantrasyonundaki serbest pH değeri 5.70 olarak ölçülmüştür. pH etkisinin incelenmesi için yapılan deneyin akış diyagramı Şekil 15’te gösterilmiştir.



Şekil 14. Adsorpsiyon işleminde pH etkisinin incelenmesi akış diyagramı

Sıcaklığın etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon işleminde sıcaklığın etkisini incelemek için 150 mg.L⁻¹'lik 100 ml RB160 çözeltisini 250 ml'lik erlenlere eklenerek üzerine 2 gr adsorbent ilave edilmiştir. Ardından serbest pH değerinde, 60 dk denge süresinde 20,30,40,50⁰C sıcaklıkların adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyin akış diyagramı Şekil 16'da gösterilmiştir.



Şekil 15. Adsorpsiyon işleminde sıcaklık etkisinin incelenmesi akış diyagramı

Bu metodlar kullanılarak elde edilen analiz sonuçları detaylı olarak “Araştırma Bulguları ve Tartışma” kısmında sunulmuştur.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Doğal Yeşil Kil

Bu çalışma da adsorbent olarak kullanılan doğal yeşil kil numunesini XRF, XRD ve DTA-TG analizleri 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi 107Y295 projeli çalışma sırasında yaptırılmış olup SEM analizi, BET analizi, Zeta potansiyeli, Temas açısı ve tanecik boyutu analizi ise Atatürk Üniversitesi DAYTAM laboratuvarında 2019 yılında yaptırılmıştır. Analiz sonuçları ile ilgili gerekli bilgi bu bölümde verilmiştir.

Zeta Potansiyeli analizi

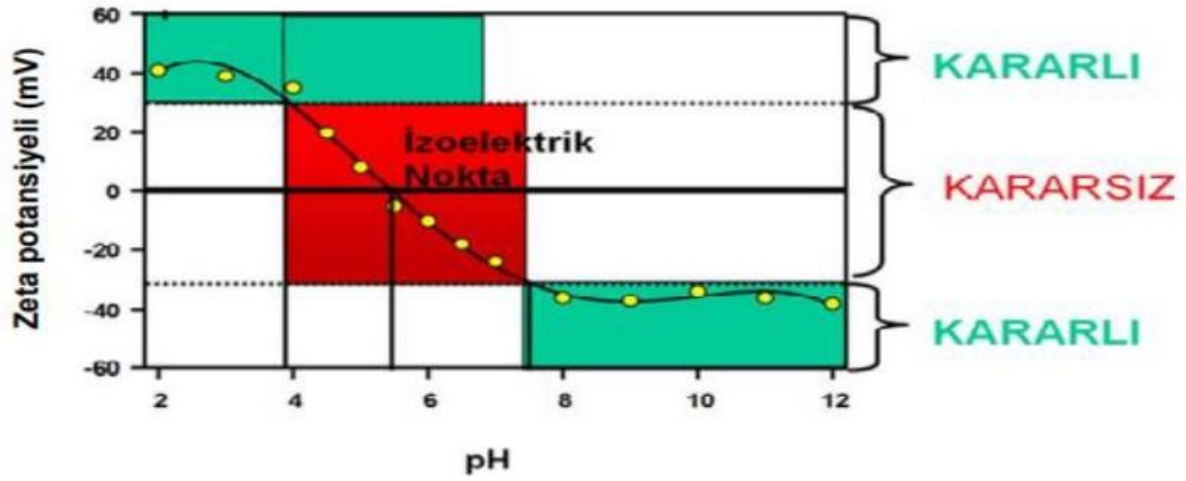
Tanecikler arasındaki itme ve çekme değerlerinin ölçümüne zeta potansiyeli denir. Başka bir deyişle çözelti içinde bulunan adsorbat ve adsorbent arasındaki elektrostatik etkileşimlerin belirlenmesi zeta potansiyeli ölçümleriyle gerçekleşir. Zeta potansiyelinin birimi volt, simgesi de “ ζ ” dir.

Tüm tanecikler çok büyük negatif ya da pozitif zeta potansiyeline sahipse, tanecikler birbirlerini iterler ve dispersiyon kararlı olur. Tanecikler düşük zeta potansiyele sahipse taneciklerin bir araya toplanmasını engelleyecek kuvvet bulunmadığından dispersiyon kararsızlığı (topaklanma ve çökelme) oluşur.

Zeta potansiyeli analizinin en önemli sebebi tanecik etrafında bulunan difüz çift tabakanın büyüklüğünü belirlemektir. Kolloidal sistemlerin önemli özelliklerinin anlaşılması, kontrol edilmesi ve tanecikler üzerinde potansiyelin belirlenmesini zeta potansiyeli sağlar. Potansiyel dağılımı, taneciklerin kararlılığından ve kolloidal sistemlerin akış özelliklerinden sorumludur. Zeta potansiyeli agregat proseslerinin iyi anlaşılması açısından çok önemlidir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü agregat oluşumunu önleyerek kolloidal süspansiyonları kararlı kılar (Demirbaş 2006).

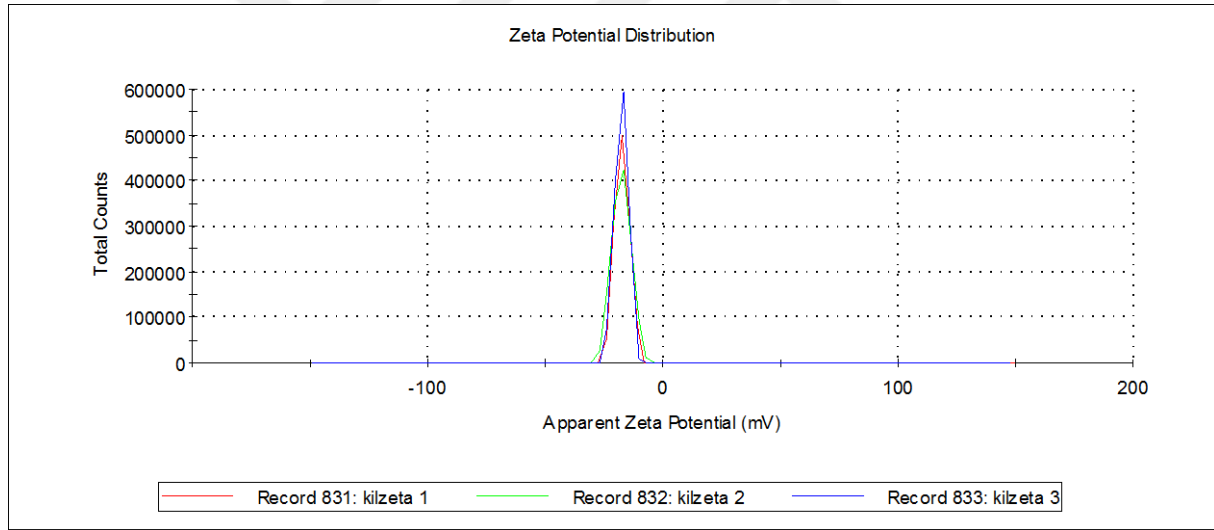
Bir çözelti içindeki negatif veya pozitif zeta potansiyeli değerine sahip parçacıklar birbirlerini iterek bir araya gelemeler. Negatif veya pozitif değer düşürülmesi demek bu parçacıkların bir araya gelmesi ve aynı zamanda floküle olması anlamına gelmektedir. Flokülyasyon, zeta potansiyeli sıfırken en yüksek değere sahip olur. H^+ iyonu, potansiyel belirleyici olduğu için zeta potansiyeli pH değerine bağlıdır. Parçacığın izoelektrik noktası olarak adlandırılan nokta zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değeridir. Kolloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır. +30 veya -30 mV, kararlı ve kararsız süspansiyonlar arasındaki

genel ayrımdır. Zeta potansiyel değeri +30 mV'dan daha yüksek, -30 mV'dan daha düşük olan parçacıklar kararlı kabul edilir. (Demirbaş 2006).



Şekil 16. Tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği

Doğal Yeşil Kil mineralinin zeta potansiyel analizleri Malvern Zetasizer Nano ZSP cihazında yapılarak sonuçları Şekil 18'de verilmiştir.



Şekil 17. Doğal Yeşil Kil adsorbentinin zeta potansiyeli analizi

Şekil 18'de zeta potansiyelinin +30 ve -30 mV arasında olduğu görülüyor. +30mV ve -30 mV arasında olmasından dolayı taneciklerin KARARSIZ olduğu kabul edilir. Kararsız olması demek taneciklerin bir araya toplanmasını engelleyecek kuvvet bulunmadığından topaklanma ve çökelme oluşur.

Temas açısı analizi

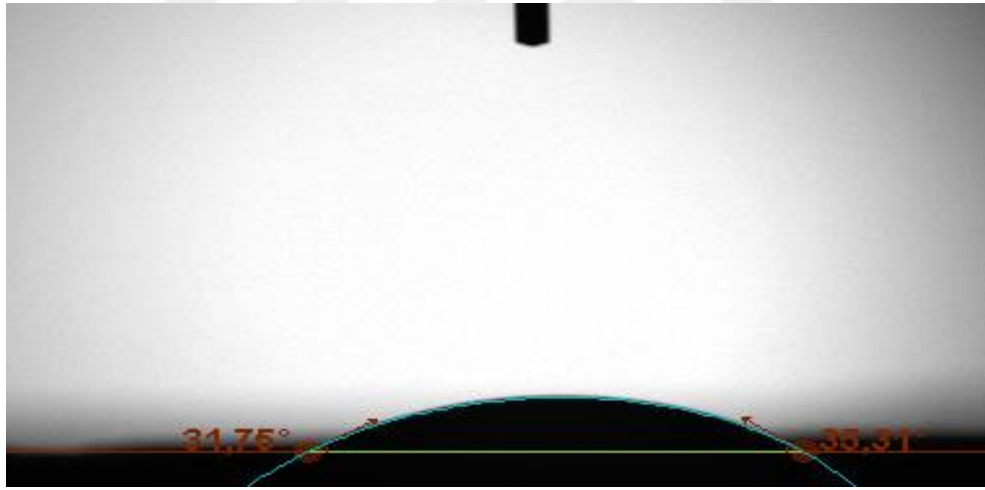
Temas açısı analizi yüzey analiz tekniklerinden birisidir ve yüzey hakkında erken fikir verir. Yüzey yükü, yüzey enerjisi, yüzey hidrofilitesi ve hidrofobitesi parametreleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Temas açısı ile numunemizin ıslanılabilirlik özelliği ölçülür. Temas

açısı, maddenin üç fazının da bulunduğu noktadan sıvı damlaya teğet çizilen doğrunun eğimi olarak tanımlanmaktadır. Temas açısının küçük olması, farklı cins moleküllerin çekim kuvvetinin aynı cins moleküllerin kuvvetinden daha baskın olduğu ve ıslanabilirliğin iyi olduğu anlamına gelmektedir. Böylelikle katı ile sıvı arasında iyi bir etkileşim olduğu söylenir. Tablo 6 'de temas açısı ile ıslanma arasında ki ilişki verilmiştir (Akçalı and Oktav Bulut 2012).

Tablo 6. Temas açısı-İslanma arasındaki ilişki

Temas açısı	İslanma
$90 < Q < 150$	Su sevmez
$Q > 150$	Süper su sevmez
$10 < Q < 90$	Su sever
$Q < 10$	Süper su sever

Temas açısı analizi üniversitemiz DAYTAM biriminde yapılmış ve Şekil 19'de verilmiştir.



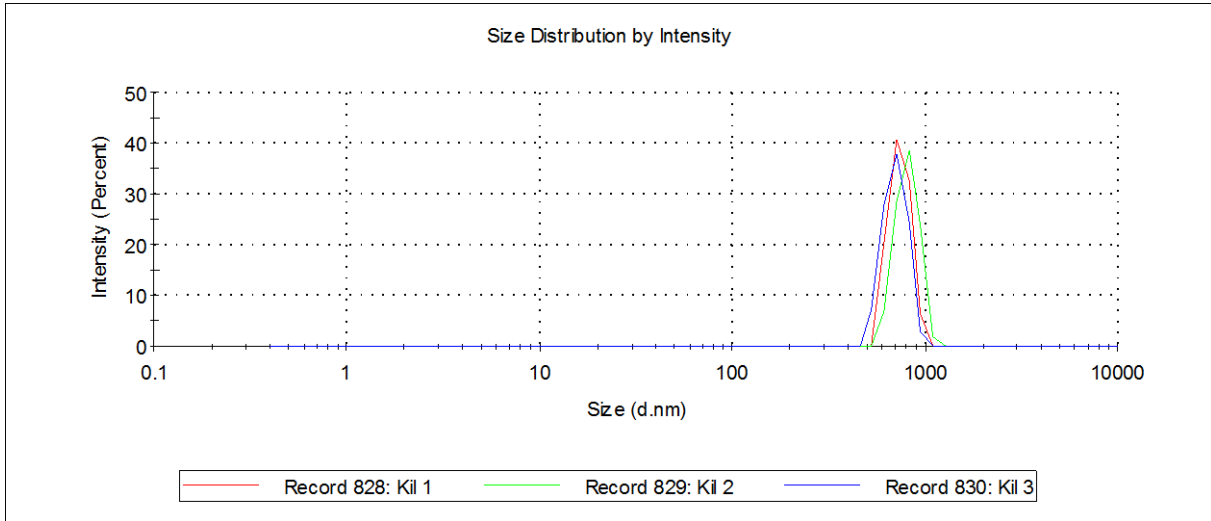
Şekil 18. Adsorpsiyon sonrası doğal yeşil kil mineralinin temas açısı

Adsorpsiyon sonrası doğal yeşil kil'in yapılan temas açısı analizi sonucu temas açısı $31,75^\circ$ 'dir. Temas açısı $10^\circ < Q < 90^\circ$ arasında ise ıslanma yüksektir. Doğal yeşil kil numunesinin temas açısı analizine bakarak su sever grupta olduğunu yani ıslanmanın yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Temas açısına göre doğal yeşil kil mineralimizin farklı cins moleküllerle etkileşimi büyüktür. Bu sonuca göre doğal yeşil kil mineralini adsorbent olarak kullanabiliriz.

Tanecik boyutu analizi

Tozların kullanıldığı tüm alanlarda tanecik büyüklüğü bilinmesi gereken en önemli parametrelerden birisidir. Tanecik boyut analizi boyutsal özelliklerin belirlenmesi için yapılır. Bu ölçüm birçok mühendislik ve endüstri alanında kullanılan ölçümlerden birisidir.

Bu analiz üniversitemiz DAYTAM biriminde Malvern Zetasizer Nano ZSP cihazı ile yapılmıştır. Analiz sonucu Şekil 20’de gösterilmiştir.



Şekil 19. Doğal Yeşil Kil mineralinin tanecik boyut analizi

Şekil 20’den görüldüğü üzere 20°C’de Hız oranı 624 (kcps) de 836 nm boyutlarında pik vermiştir. Grafikte görüldüğü gibi partikül boyutu 836 nm’dir.

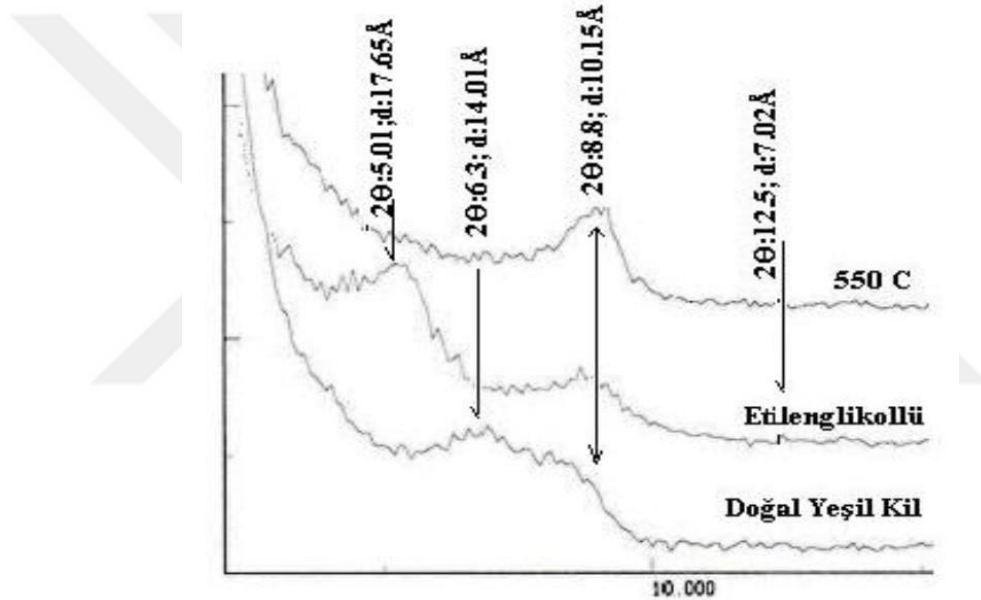
XRD analizi

Smektit: Bu çalışma kapsamında kullanılan doğal yeşil kilin etilen glikolle doyurulmuş XRD analizi göstermiştir ki, smektit kil minerali etilen glikolü önemli oranda tabakalar (2:1 yapısında) arasına alarak şişmiştir (Önalp 2013). Etilen glikollü numune XRD’si, yine doğal kil numune XRD (Şekil 21) sonucu ile karşılaştırıldığında smektit mineralinin şişerek tabaka kalınlığının 14Å (Angstroms) dan 17.65Å’a ulaştığı ölçülmüştür (Şekil 21). Aynı zamanda etilen glikollü numunenin kırılma açısının grafik üzerinde sola doğru yer değiştirdiği görülmektedir. 550°C’de pişirilmiş killerin XRD analizleri incelendiğinde bünyesindeki suyu kaybeden smektit minerali 10Å dolaylarında pik vermiştir (Şekil 21).

İllit: Şekil 21’de gösterilen etilen glikolle doyurulmuş ve 550°C de pişirilmiş kil numunesinin ve doğal kil numunesinin XRD analizleri incelendiğinde İllit pikinin (10.15Å) değişmediği görülmektedir (Önalp 2013).

Kaolinit: Doğal kil numunesinin XRD analizi incelendiğinde 2-thetada (12.5°) pik (d:7.01Å) veren kaolin mineralinin 550°C 'de pişirildiğinde amorf bir yapıya kavuştuğu ve XRD analizlerinde kaolinit piklerinin kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca XRD grafikleri incelendiğinde, etilen glikollü numunede kaolin pikinde bir değişim olmadığı görülmüştür (Şekil 21).

Klorit: Klorit kil minerali yeşil kil numunesi XRD analizindeki pikleri kaolin kil mineral pikleri ile çakıştığı için bu kil mineralinin tanımlanması kolay olmamıştır. Etilen glikollü ve 550°C 'de pişirilen kil numunesinin XRD grafiğinde klorit pikinde bir değişim görülmemiştir (Şekil 21). Bununla beraber klorit kil minerali 2:1:1 veya 2:2 yapıda olup bu mineralinde suya ve katyoniklere karşı ilgisi tabakalar arasındaki kuvvetli bağlar nedeniyle düşüktür (Akbulut, Gürses et al. 2011).



Şekil 20. Doğal yeşil kil numunesinin XRD analizi

XRF analizi

Doğal yeşil kil numunesinin bünyesinde bulunan kil mineralleri Tablo 7'de gösterilmiştir. Ayrıca mineral analizleri ise Tablo 8'de gösterilmektedir (Akbulut, Gürses et al. 2011).

Tablo 7. Doğal yeşil kil numunesinin tüm kayaç analizi

	Doğal Yeşil Kil
Kil %	76
Kalsit %	7
Feldispat %	3
Kuars %	3
Analsim	11

Tablo 8. Doğal yeşil kil numunesinin mineral analizi

Doğal Yeşil Kil	
Smektit %	34
Kaolinit %	18
İllit %	22
Klorit %	26

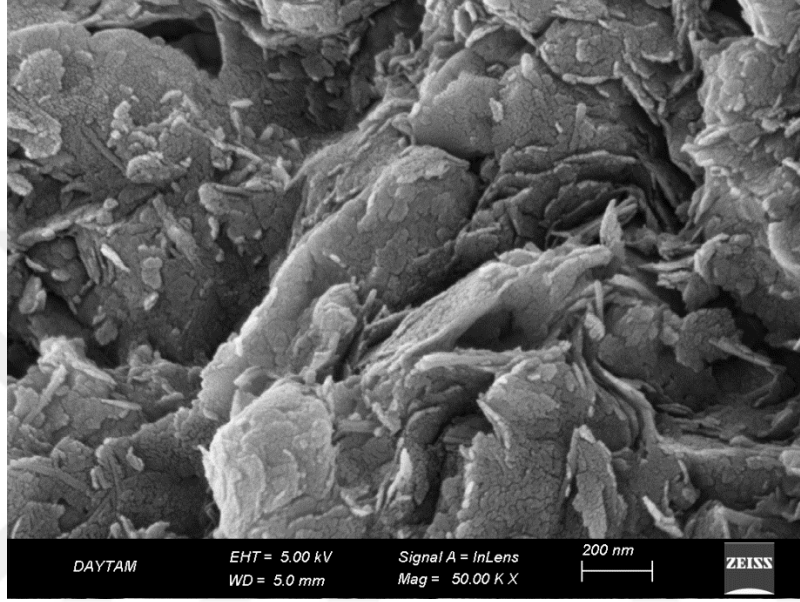
Doğal yeşil kil numunesinde yapılan XRF analiz sonuçlarından elde edilen kimyasal bileşenler Tablo 9’da verilmiştir. Tablo 9 verileri değerlendirildiğinde K_2O oranı %2.36 oranlarında olduğu görülmektedir. K_2O oranı sayesinde kilin içerisinde bulunan İllit mineralinin miktarı belirtmektedir(Önalp 2013). İllit minerali maksimum %22 oranında bulunmaktadır. Kimyasal yapısındaki MgO miktarları kildeki Klorit mineralinin varlığını göstermektedir(Özpınar, Hançer et al. 2006) ve bu bileşik %7.29 oranında bulunmaktadır (Tablo 9). Tablo 8’de ki verilere göre kil minerali analiz sonuçları incelendiğinde yeşil kilde %26 oranında Klorit mineralinin bulunduğu görülmektedir. Killerde SiO_2/Al_2O_3 oranını 2/1’den büyük olması, killerin Kaolin dışında kil minerallerini (Smektit, illit, klorit) temsil ettiğini göstermektedir.

Tablo 9. Doğal yeşil kil numunesinin kimyasal bileşenleri

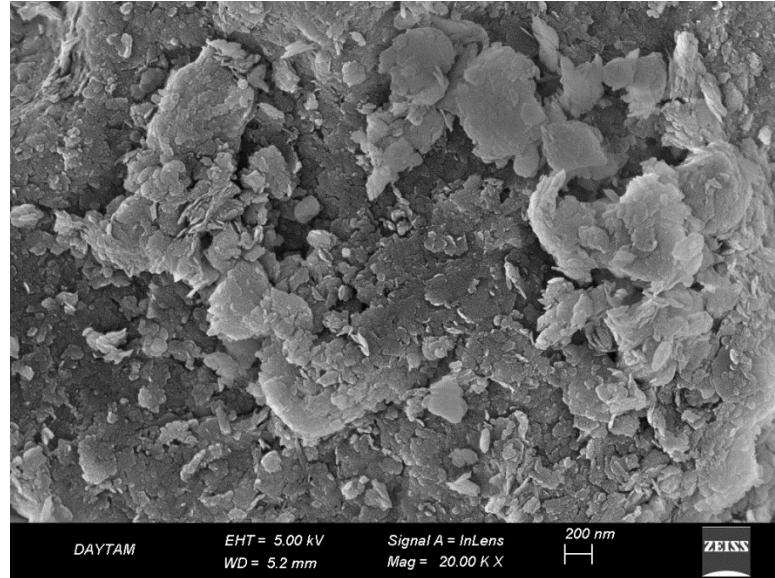
Yeşil Kil (%)	
Na₂O	2.36
MgO	7.29
Al₂O₃	13.70
SiO₂	45.12
K₂O	2.61
CaO	7.48
TiO₂	0.52
Fe₂O₃	5.62
LOI	15.30
SiO₂/Al₂O₃	3.29
SiO₂/Fe₂O₃	8.02
SiO₂/MgO	6.18
SiO₂/CaO	6.03

SEM analizi

Adsorbentin yüzeyi adsorpsiyon işleminin öncesi ve sonrası için tarama elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir. Şekil 22 ve Şekil 23 sırasıyla adsorpsiyon öncesinde ve sonrasındaki adsorbent yüzeyini göstermektedir. Görüntüler incelendiğinde; doğal yeşil kilin gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve dış yüzeylerinin girintili, çıkıntılı olduğu görülmektedir. Doğal Yeşil kilin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü incelendiğinde RB160'ın doğal yeşil kil ile adsorplandığı görülmektedir.



Şekil 21. Adsorpsiyon öncesi doğal yeşil kil SEM görüntüsü

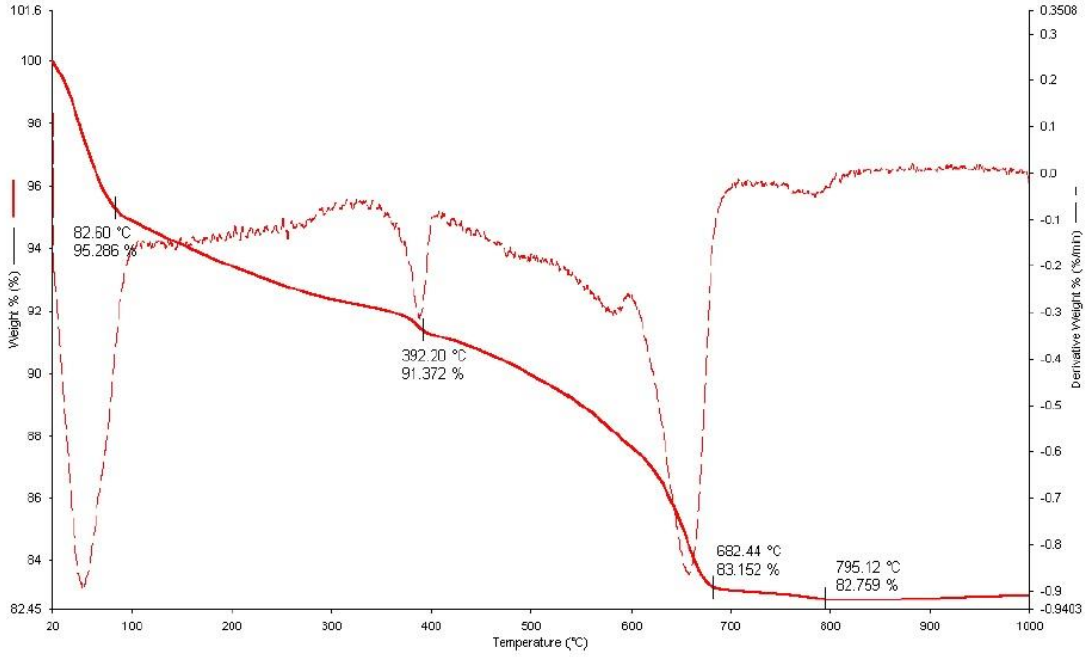


Şekil 22. Adsorpsiyon sonrası doğal yeşil kil SEM görüntüsü

DTA-TG analizi

Doğal yeşil kil numunesi üzerinde yaptırılan DTA-TG analizinde kilin 80 - 100°C aralığında içerisinde barındırdığı serbest suyu kaybettiği görülmektedir. Kil numunesi 100 -

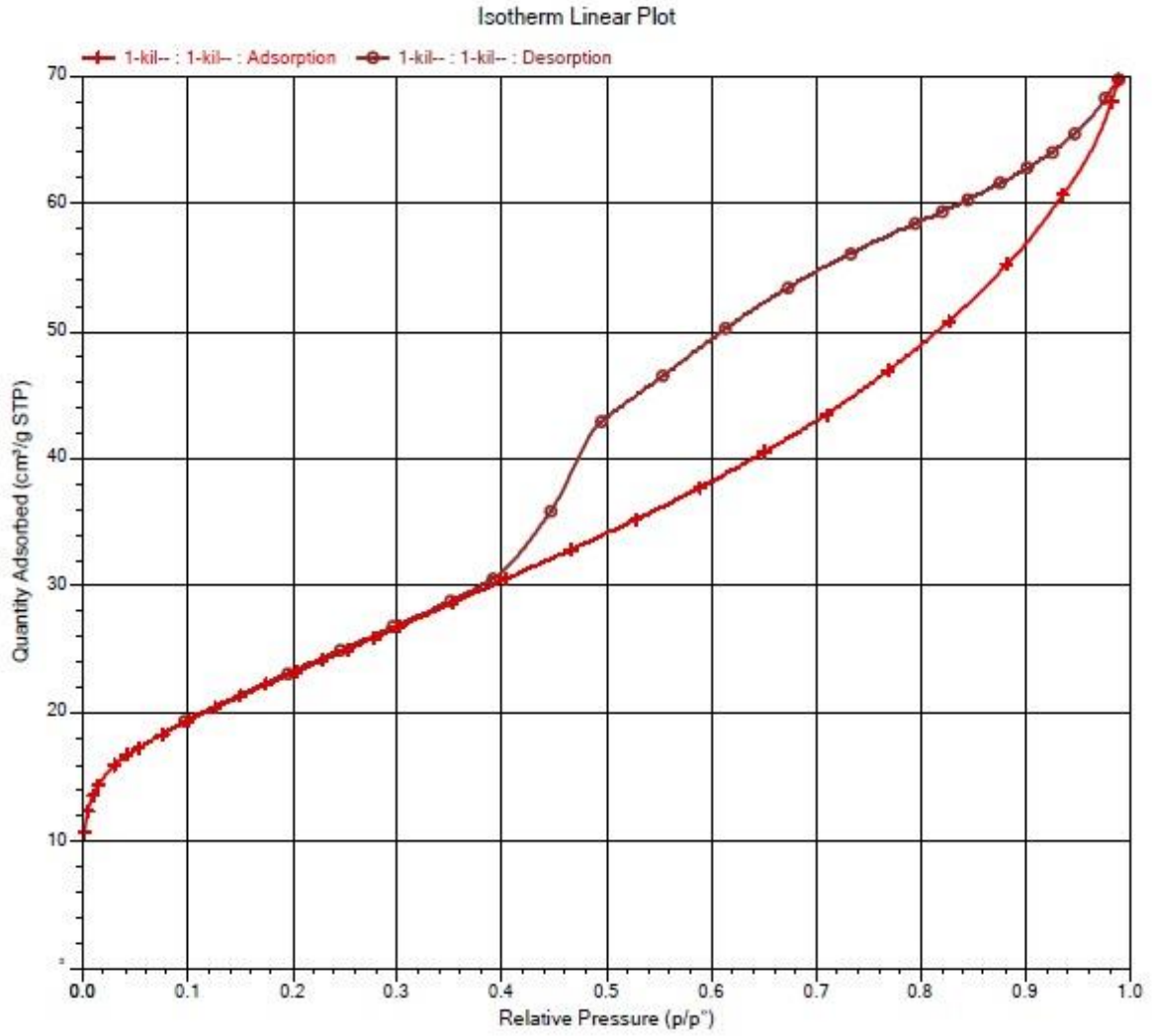
300°C arasında kil tabakaları arasındaki kristal suyu kaybetmiş (Xie, Gao et al. 2001, Özpınar, Hançer et al. 2006) ve 300°C üzerinde ise endotermik reaksiyonlar nedeniyle kil örneğinde dehidroksilasyon meydana gelmiş (Noyan, Önal et al. 2008) ve dehidroksilasyon sonucunda yeşil kil içerisindeki yapısal suyu kaybetmiştir. Şekil 24 incelendiğinde yeşil kil adsorbeninde 390°C de illit mineralindeki, 682°C de montmorollit mineralindeki dehidroksilasyon (Özpınar, Hançer et al. 2006) pikleri görülmektedir (Akbulut, Gürses et al. 2011).



Şekil 23. Doğal yeşil kil numunesinin TG-DTA analizi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi

Doğal yeşil kil minerali üzerine yapılan adsorpsiyon işlemi için elde edilen BET analizleri üniversitemi DAYTAM biriminde Micromeritics 3Flex cihazında 75.81K in $p/p^0=0.2782$ şartlarında azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile yapılarak sonuçlar Tablo 10 ve Şekil 25'te verilmiştir.



Şekil 24. Doğal yeşil kil minerali adsorbentinin azot adsorpsiyonu izoterm grafiği

Tablo 10. Doğal yeşil Kil mineralinin BET yüzey analiz sonuçları

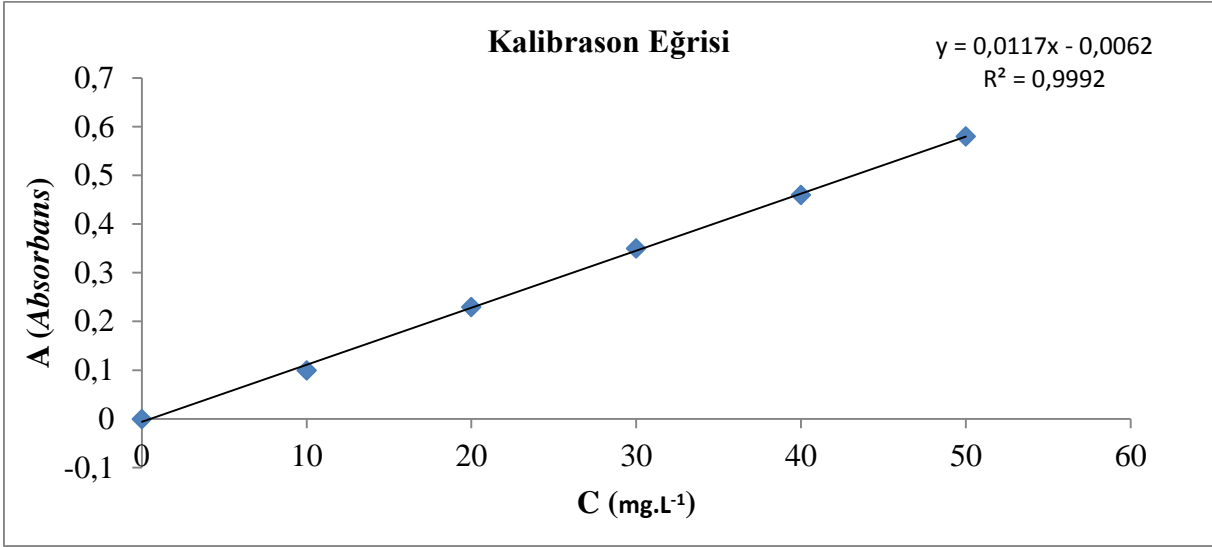
Yüzey Alanı (m ² /g)	Por Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Por Çapı (nm)
S	V	dp
83,94	0,10	4,57

Yüzey alanı Brunauer- Emmett Teller (BET) nitrojen adsorpsiyon tekniği ile ölçülmüştür. Adsorbent yüzey alanı, 83.94 m²/g, por hacmi 0.10 cm³/g ve ortalama por çapı 4.57 nm olarak bulunmuştur.

Doğal yeşil kil adsorbentinin azot adsorpsiyon izotermi Şekil 25’te verilmiştir. İzoterm incelendiğinde II. tip izoterm benzemektedir. Ortalama gözenek çapının 2-50 nm arasında olduğu için mezo gözenekli yapıya sahip olduğunu gösterir. P/P₀ değeri çoklu tabaka adsorpsiyonunu mümkün kılmaktadır.

RB160'nin Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği

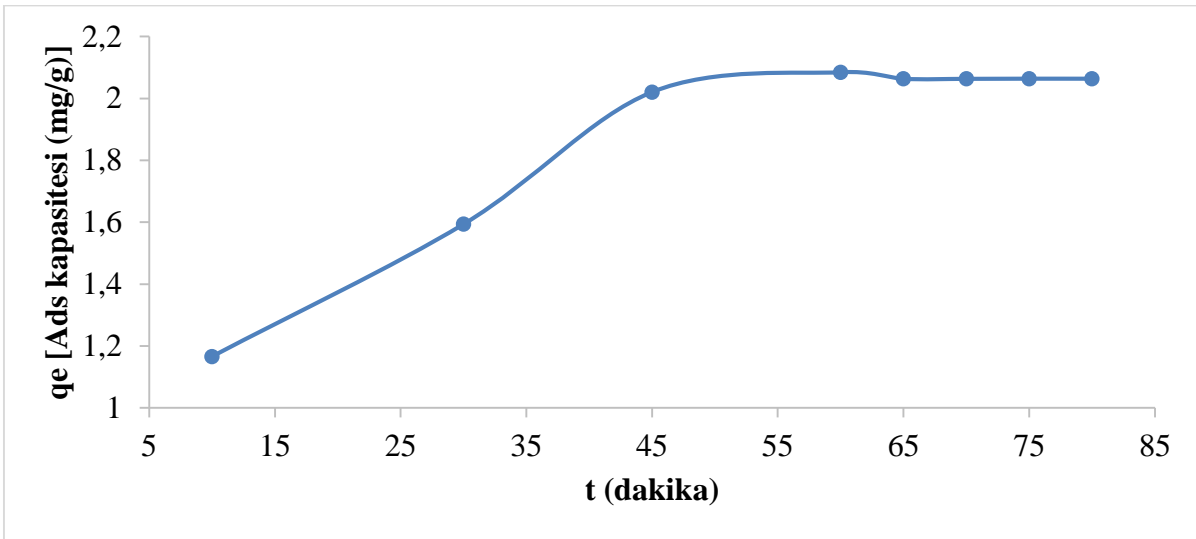
Reaktive Blue 160'nin Konsantrasyon (C)- Absorbans(A) kalibrasyon eğrisi Şekil 26'de verilmiştir. RB160'nin stok çözeltiden 10, 20, 30, 40, 50 mg.L⁻¹, çözeltiler hazırlanarak UV-spektrofotometre cihazıyla 620 nm dalga boyunda adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.



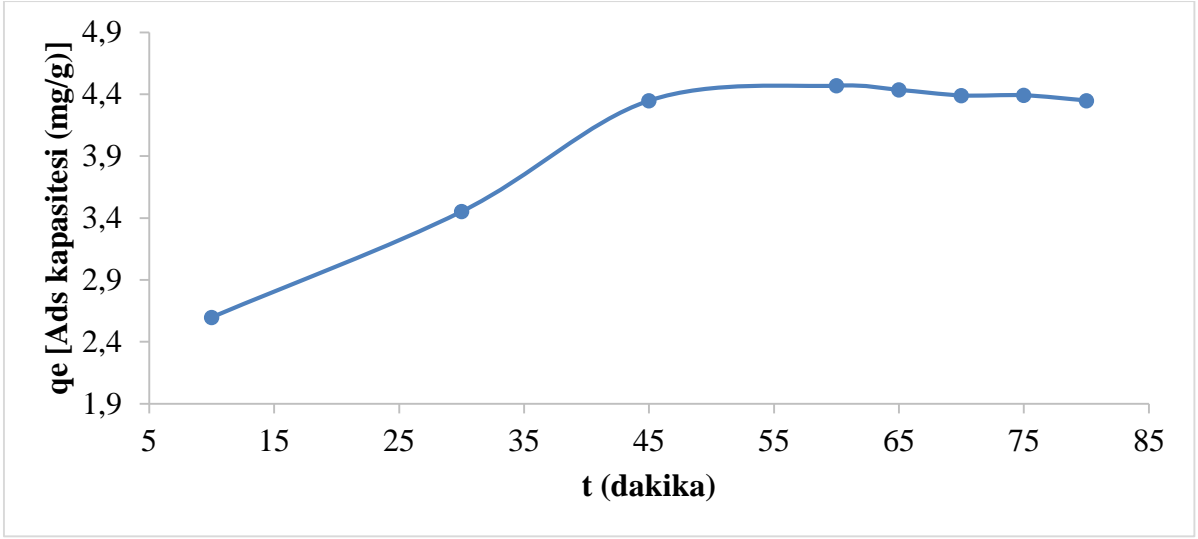
Şekil 25. RB160'nin konsantrasyon-absorbans grafiği

RB160 İçin Adsorpsiyon Denge Süresinin Belirlenmesi

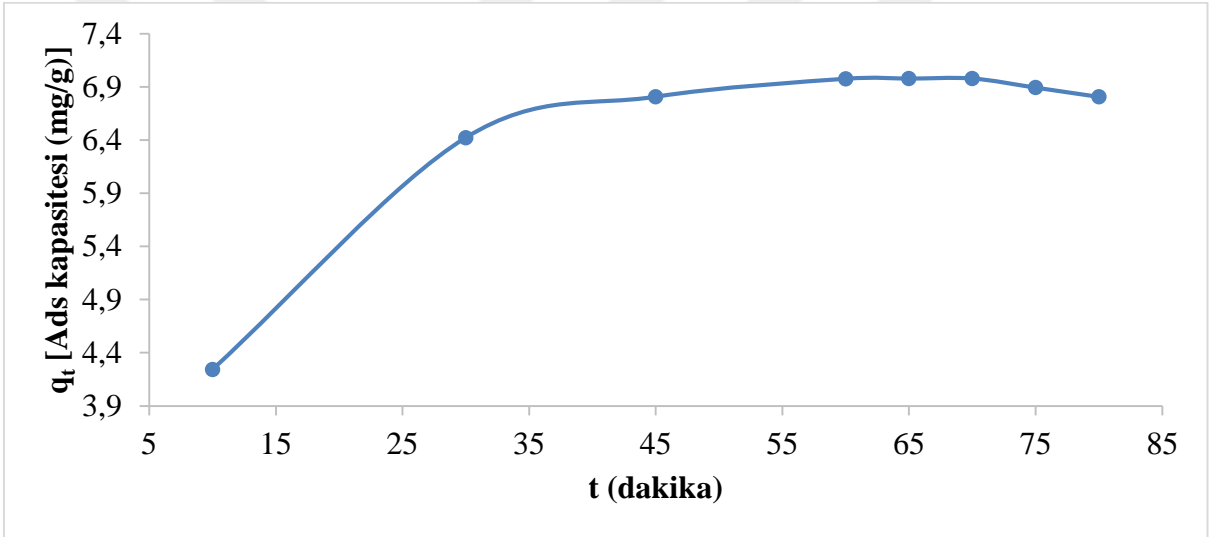
RB160 stok çözeltisinden 100 ml olacak şekilde 50, 100, 150, 200, 250 mg.L⁻¹ numuneler hazırlayarak bu numunelere 2 gr adsorbent ekleyip 0-80 dk aralığında adsorpsiyon işleminde temas süresi incelenmiştir. Temas süresinin etkisinin incelendiği bu deneyde pH ve sıcaklık değerleri sabit tutulmuştur. Çalkalayıcıda süresi tamamlanan numune alınarak santrifüje tabi tutulduktan sonra UV-spektrofotometre cihazında analiz edilmiştir.



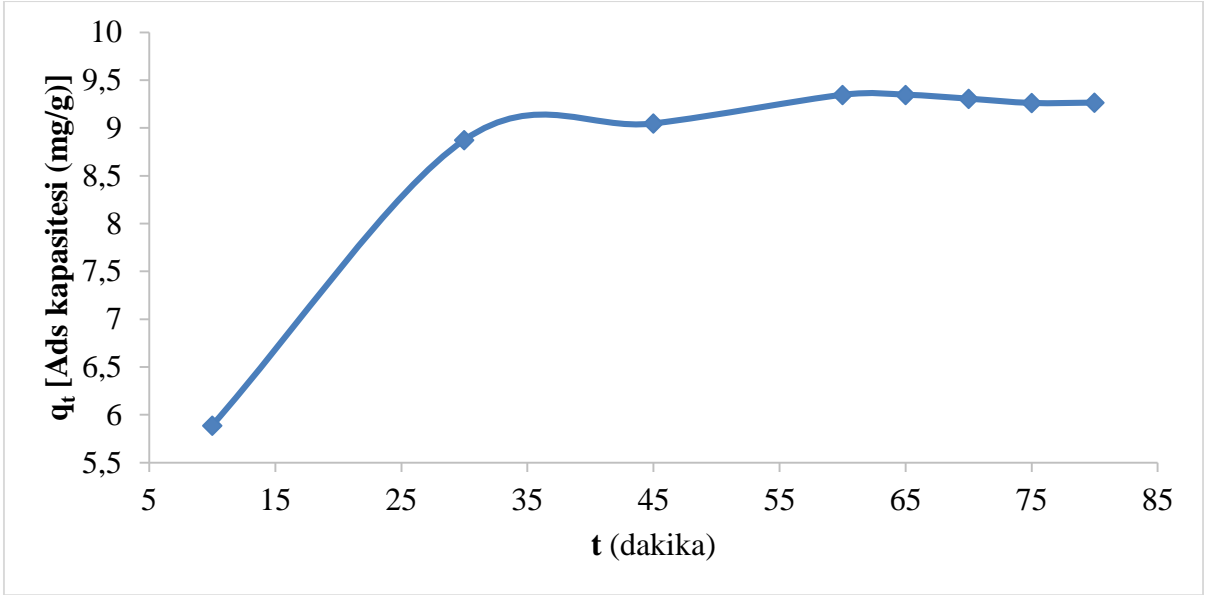
Şekil 26. 50 mg.L⁻¹RB160'nin denge süresinin incelenmesi (Serbest pH, 2 gr adsorbant, 225 rpm, 20°C)



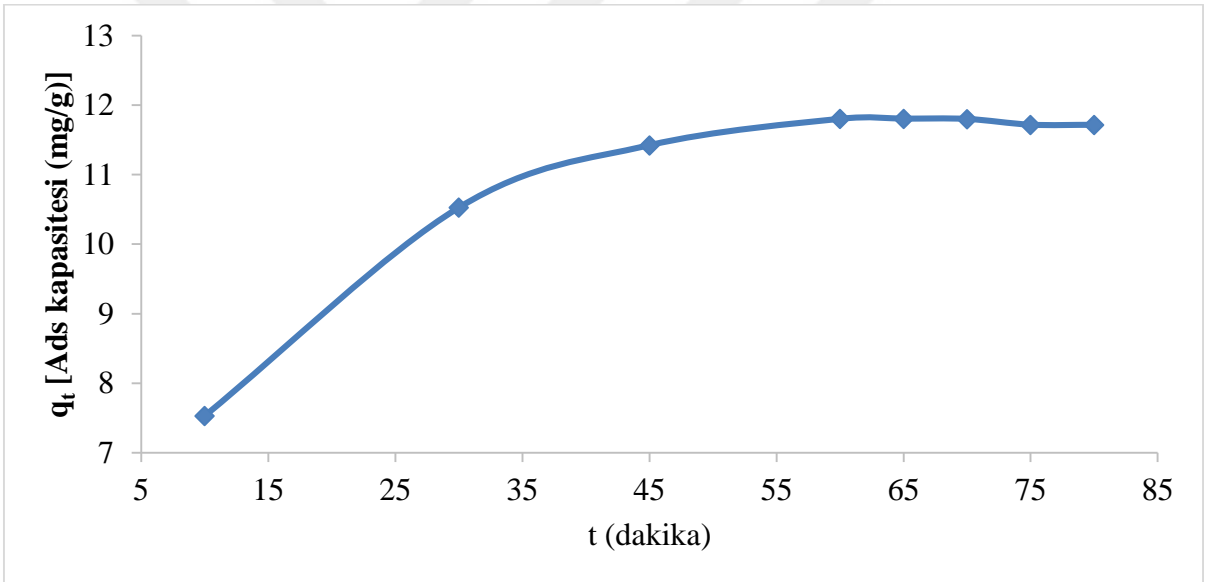
Şekil 27. 100 mg.L⁻¹RB160'nin denge süresinin incelenmesi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm, 20°C)



Şekil 28. 150 mg.L⁻¹RB160'nin denge süresinin incelenmesi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm, 20°C)



Şekil 29. 200 mg.L⁻¹RB160'ın denge süresinin incelenmesi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm, 20°C)

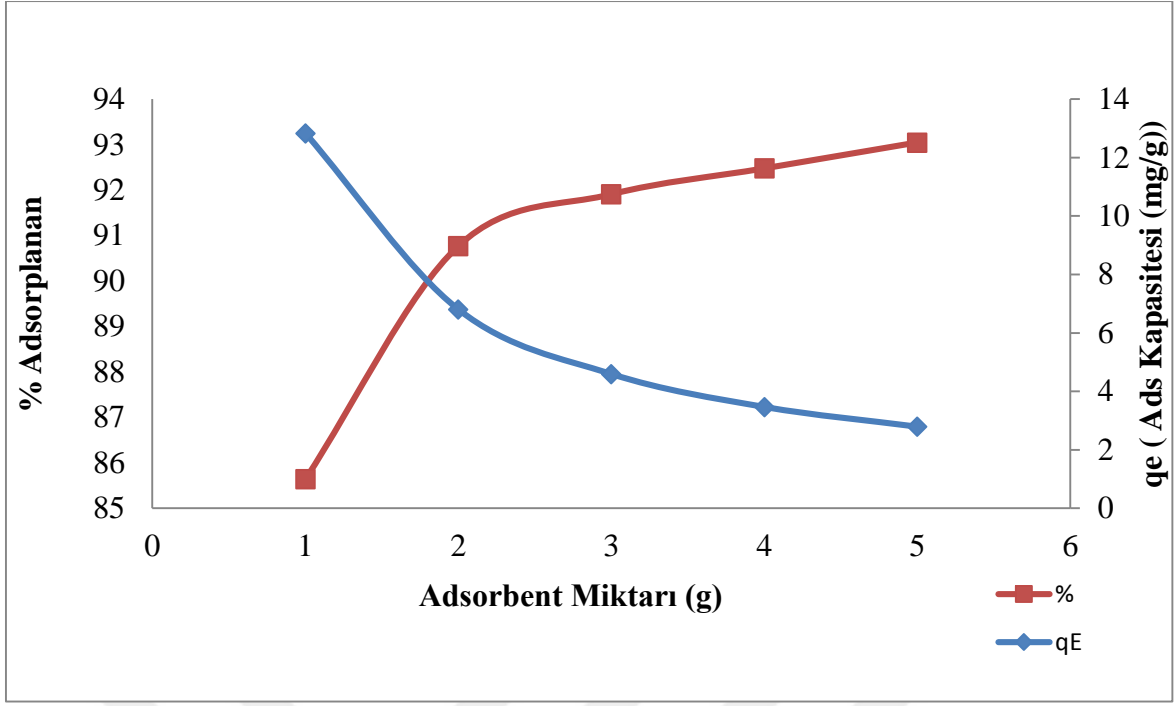


Şekil 30. 250 mg.L⁻¹RB160'ın denge süresinin incelenmesi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm, 20°C)

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında doğal yeşil kil adsorbenti üzerine RB160 adsorpsiyonu için elde edilen grafikler incelendiğinde denge süresinin 60 dk olduğu görüldü. Bu sebeple sonraki bütün adsorpsiyon deneyleri için denge süresi 60 dk alınmıştır.

RB160 Adsorpsiyonuna Adsorbent Miktarı'nın Etkisi

Doğal yeşil kil adsorbantı 1, 2, 3, 4 ve 5 gr miktarlarında, 100 ml 150 mg.L⁻¹RB160 çözeltilerine ilave edilmiştir. pH, temas süresi ve sıcaklık sabit tutulmuştur.

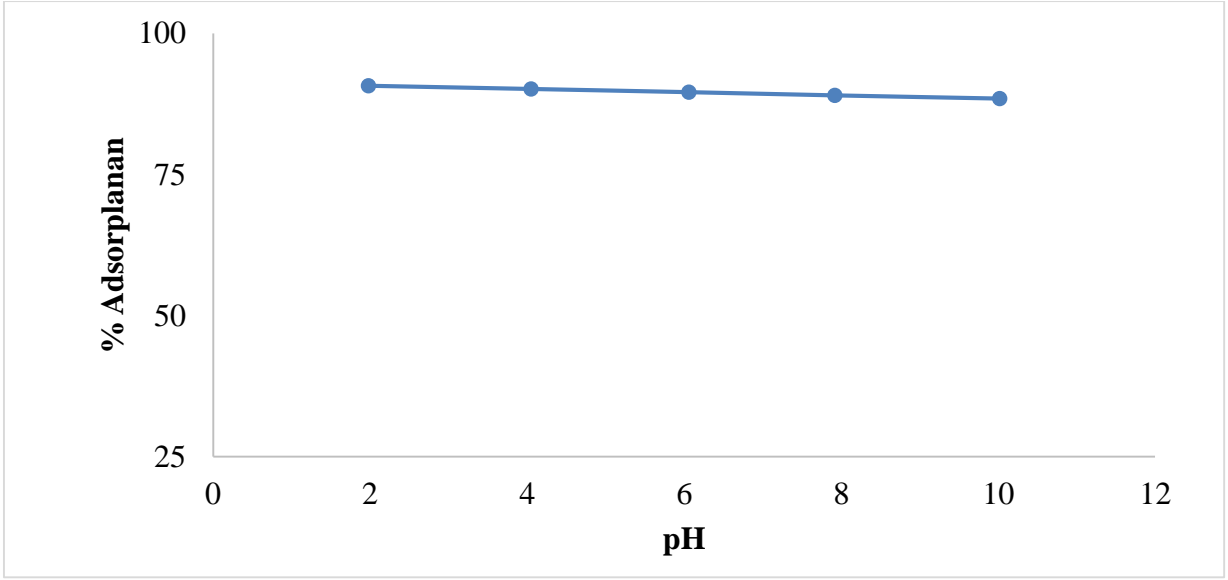


Şekil 31. RB160 adsorpsiyonunda adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi (20°C, serbest pH, 225 rpm, 150 mg.L⁻¹RB160 çözeltisi)

RB160'ın adsorpsiyon yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi Şekil 32'de gösterilmiştir. Deneysel sonuçlardan elde edilen verilere göre adsorbent miktarı 1-5 g arasında değiştiğinde adsorpsiyon yüzdesi 85,64'ten % 93,05'e artmıştır. Adsorpsiyon yüzdesinin artması adsorpsiyon site sayısının artmasından dolayıdır. Adsorbent miktarı 1-5 g arasındaki artma hızı düşüktür. Bu durumda adsorpsiyon kapasitesi, adsorbent miktarının azalmasıyla artmıştır. Tanzifi, M., Yarakı, M. T., Beiramzadeh, Z., Saremi, L. H., Najafifard, M., Moradi, H., & Bazgir, H. 2020) tarafından yapılan çalışmada benzer sonuç rapor edilmiştir.

RB160 Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Bu deneyde adsorbent miktarı, temas süresi, sıcaklık ve konsantrasyon sabit tutulmuştur. Doğal yeşil kil üzerine RB160 boyasının adsorpsiyonunda pH etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 33'te verilmiştir.



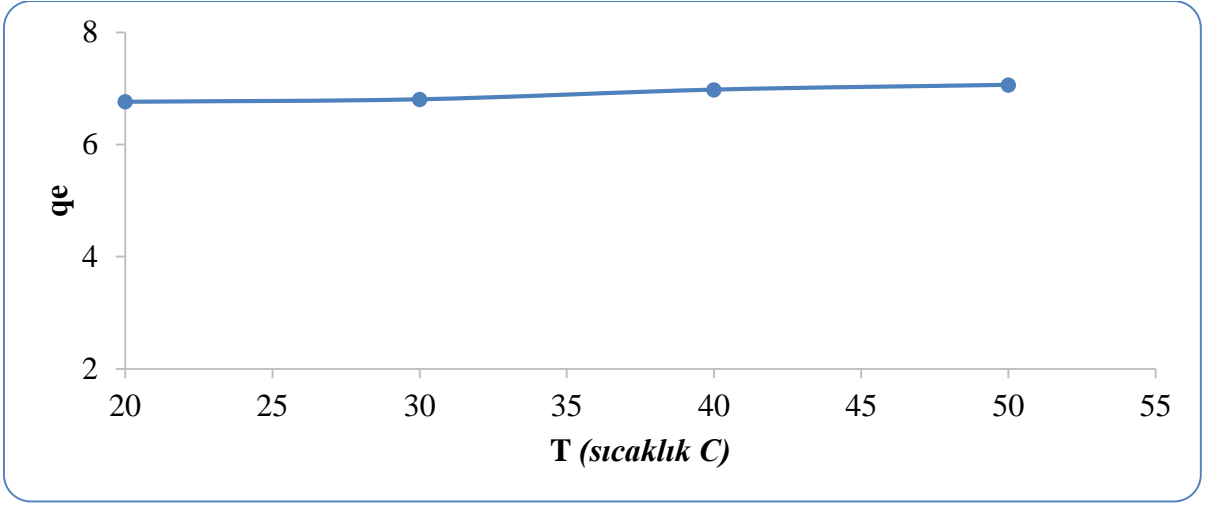
Şekil 32. RB160 adsorpsiyonunda pH değişiminin etkisi (20 °C, 2 gr adsorban, 225 rpm. 150 mg.L⁻¹RB160 çözeltisi)

Adsorpsiyon işleminin de pH verimi etkileyen önemli bir parametredir. Literatür taramasından ve daha önceki çalışmalardan belirlenen sabit şartlar altında pH 2-4-6-8-10'daki adsorpsiyon yüzdeleri incelendi (Rahman, A., Urabe, T., & Kishimoto, N. 2013) tarafından yapılan çalışmada benzer sonuç rapor edilmiştir.

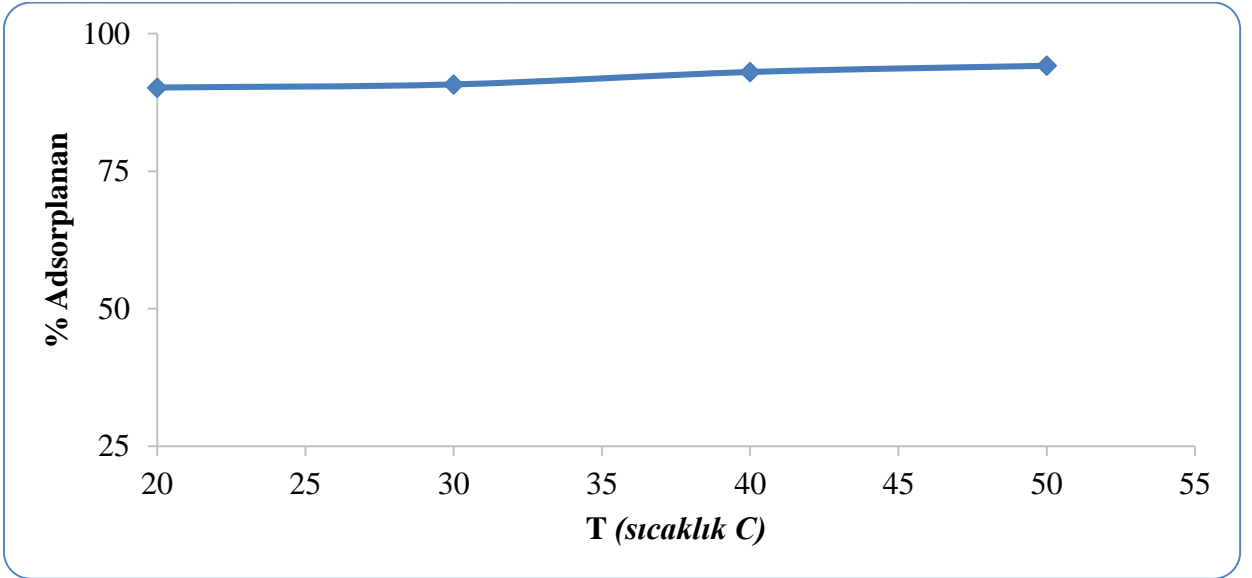
Şekil 33'te görüldüğü gibi pH'nın 2'den 10'a artması ile adsorpsiyon yüzdesinde azalma gözlenmiştir. pH arttıkça verimde azalma olmuştur. Yapılan literatür çalışmalarında bunu desteklemektedir. Fakat verimdeki değişimin fazla olmamasından dolayı bu çalışmadaki diğer deneylerde serbest çözelti pH'ında çalışılmıştır.

RB160 Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50 °C) adsorplanan RB160 değişimi Şekil 34 ve Şekil 35'te incelenmiştir. Bu deneylerde pH, adsorban miktarı ve temas süresi sabit tutulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde sıcaklığın 20 °C'den, 50 °C'ye artması ile adsorpsiyon yüzdesinde pek fazla bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 33. RB160 adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin etkisi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm. 150 mg.L⁻¹ RB160 çözeltisi)



Şekil 34. RB160 adsorpsiyonunda sıcaklık değişiminin yüzde adsorplanma etkisi (Serbest pH, 2 gr adsorban, 225 rpm. 150 mg.L⁻¹ RB160 çözeltisi)

İzoterm Çalışmaları

Bu çalışmanın amacı deneysel verilerden yararlanarak en uygun adsorpsiyon izoterm modelinin belirlenmesidir. Literatürde sulu çözeltilerde en yaygın olarak kullanılan; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri bu tez çalışmasında kullanılmıştır.

Langmuir izotermi

Langmuir izoterm incelemesi eşitlik (2) kullanılarak yapılmıştır. Burada Ce'ye karşılık Ce/qe değerleri doğrusal grafik edilmiş (Şekil 36-a) ve bu grafiğin eğiminden qm, kaymasından ise KL değerleri bulunmuştur, sonuçlar Tablo 11'de verilmiştir. Langmuir eğrisi

azalan eğri çıkmıştır (Okumuş Z.Ç. ve Doğan T.B., 2019) yılında yaptıkları çalışmada benzer bir sonuç rapor etmişlerdir.

Freundlich izotermi

Freundlich izoterm incelemesi eşitlik (4) kullanılarak yapılmıştır. Burada $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ doğrusal olarak grafik edilmiş (Şekil 36-b), bu grafiğin eğiminden K_F ve kaymasından ise n değerleri hesaplanmıştır, sonuçlar Tablo 11'de verilmiştir.

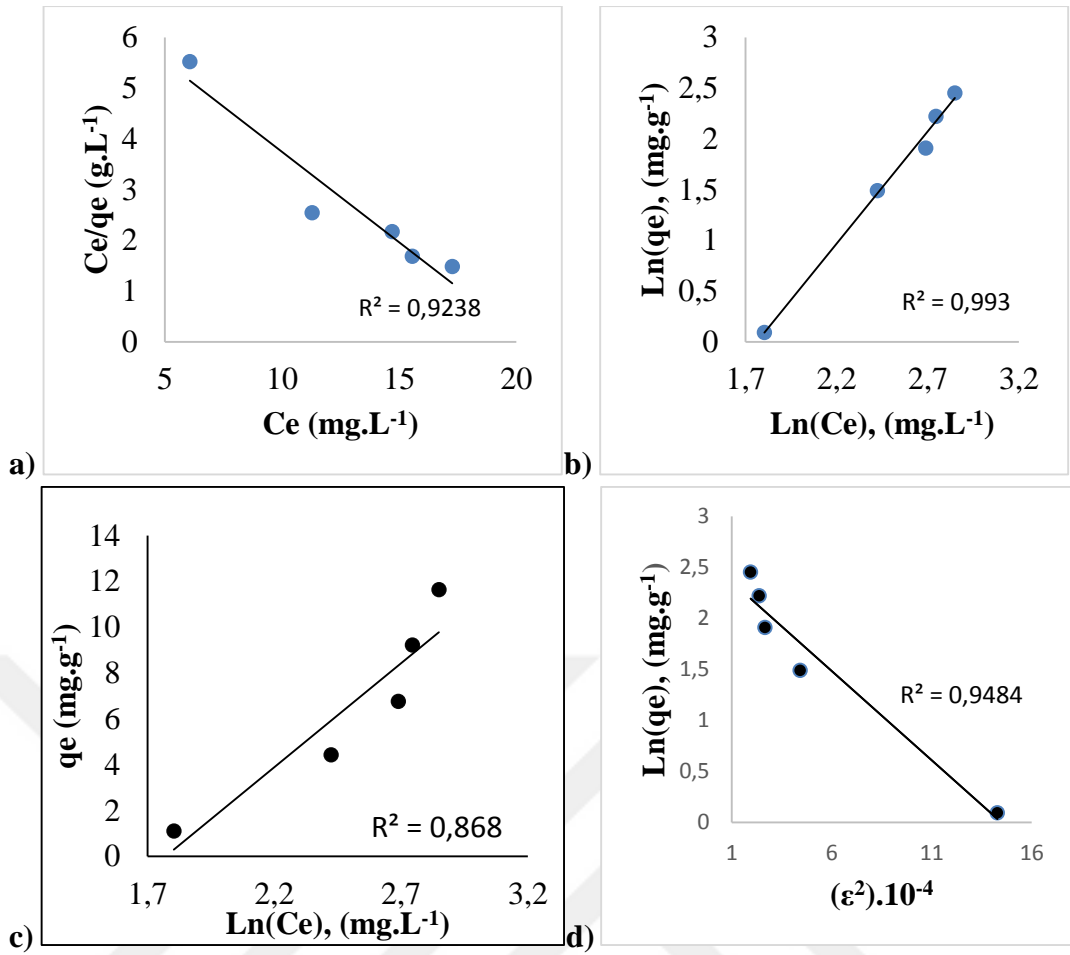
Adsorban şiddetinin ifadesi olan $1/n$ 0-1 arasında değerler alır. $1/n$ değerinin sıfıra yakın olması yüzeyin heterojen olduğunu ve adsorbent için kullanıma uygun olduğunu gösterir. (Güçoğlu 2018). Pek çok durumda $1 < n < 10$ arasındaki değerler adsorpsiyonun verimli olduğunu gösterir. (Bhattacharyya ve Sharma, 2005; Shahwan ve Erten, 2002). Bu tez çalışmasında n , 2.21 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermiştir.

Temkin izotermi

Temkin izotermi, eşitlik (12) ve eşitlik (13) kullanılarak incelenmiştir. Burada, $\ln C_e$ 'ye karşı q_e doğrusal olarak grafik edilmiş (Şekil 36-c), bu grafiğin eğiminden B_T ve kaymasından K_T sabitleri hesaplanmıştır, sonuçlar Tablo 11'de verilmiştir.

Dubin-Radushkevich izotermi

D-R izotermi incelenirken, eşitlik (8) ve eşitlik (10) kullanılmıştır. Burada, $\mathcal{E}^2 \cdot 10^{-4}$ 'e karşı, $\ln q_e$ doğrusal olarak grafik edilmiş (Şekil 36-d), bu doğrunun eğiminden β_{DR} ve kaymasından q_m sabitleri bulunmuştur, ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) ise eşitlik (9) kullanılarak hesaplanmıştır, sonuçlar Tablo 11'de verilmiştir.



Şekil 35. Doğal yeşil kil adsorbenti için farklı RB160 konsantrasyonlarına ait farklı izoterm modellerine için izoterm eğrileri (a- Langmuir, b- Freundlich, c- Temkin, d- Dubinin-Radushkevich) (Serbest pH, 2 gr adsorban, 150 mg.L⁻¹ RB160 çözeltisi, 20 °C)

Tablo 11. Doğal yeşil kil adsorbenti için izoterm verileri

İzoterm Parametreleri	
Langmuir	
q _m (mg/g)	-2.80
K _L (L/mg)	-0.048
R _L	3.53
R ²	0.92
Freundlich	
K _f [(mg/g) (L/mg) ^{-1/n}]	1.69
n	2.21
R ²	0.99
Temkin	
K _T	0.17
B _T	9.07
R ²	0.87
Dubinin- Radushkevich	
β _{DR} (mol ² /kj ²)	0.175
q _m (mg/g)	2.53
E (kj.mol ⁻¹)	1.69

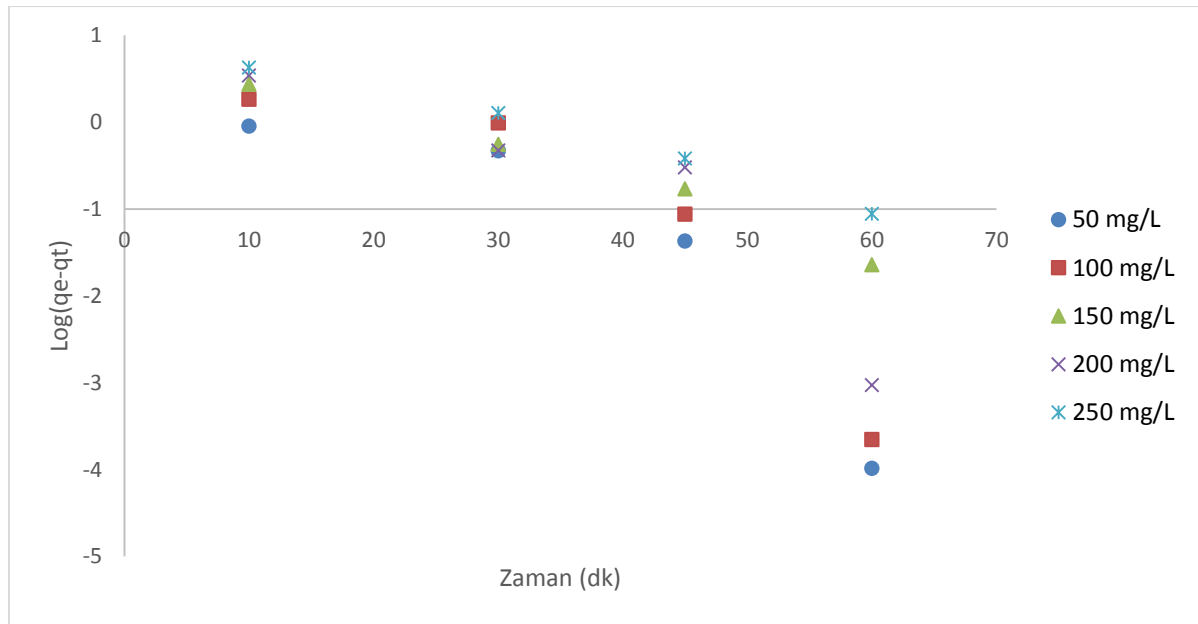
Doğal yeşil kil üzerine RB160 adsorpsiyonuna en uygun izoterm modelini belirlemek için Şekil 36 incelenerek korelasyon katsayılarına bakılmıştır. Korelasyon katsayısı 0.99 olan Freundlich izotermine en uygun izoterm olduğuna karar verilmiştir. (Semião, M. A., Haminiuk, C. W. I., & Maciel, G. M. 2020) tarafından yapılan çalışmada benzer sonuç rapor edilmiştir. Tablo 11’de görüldüğü üzere n değeri 2.21 hesaplanmıştır. Bu sonuç adsorpsiyonun verimli olduğunu göstermiştir. Ayrıca D-R izotermine hesaplanan E değerinin 1.69 kJ/mol olması ($E < 8$ kJ/mol) ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiştir.

Kinetik Çalışmalar

RB160’ın adsorbent üzerine adsorpsiyon prosesinin kinetiğinin kontrol edilmesini kinetik çalışmalar sağlar. Adsorpsiyon kinetik modeli belirlenmesinde ise deneysel veriler; Yalancı Birinci Derece, Yalancı İkinci Derece, Elovich, Partikül İçi Difüzyon, Ritchie ve Power Reaksiyon kinetik modelleri için denenmiş ve hesaplamalar sonucu korelasyon katsayılarına bakılmıştır (Lewinsky 2007).

Yalancı Birinci Dereceden reaksiyon kinetiği modeli

Doğal yeşil kil adsorbenti üzerine RB160 adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler Tablo 12’de, grafikler ise Şekil 37’de verilmiştir. Hesaplamalarda eşitlik (14) kullanılmıştır.



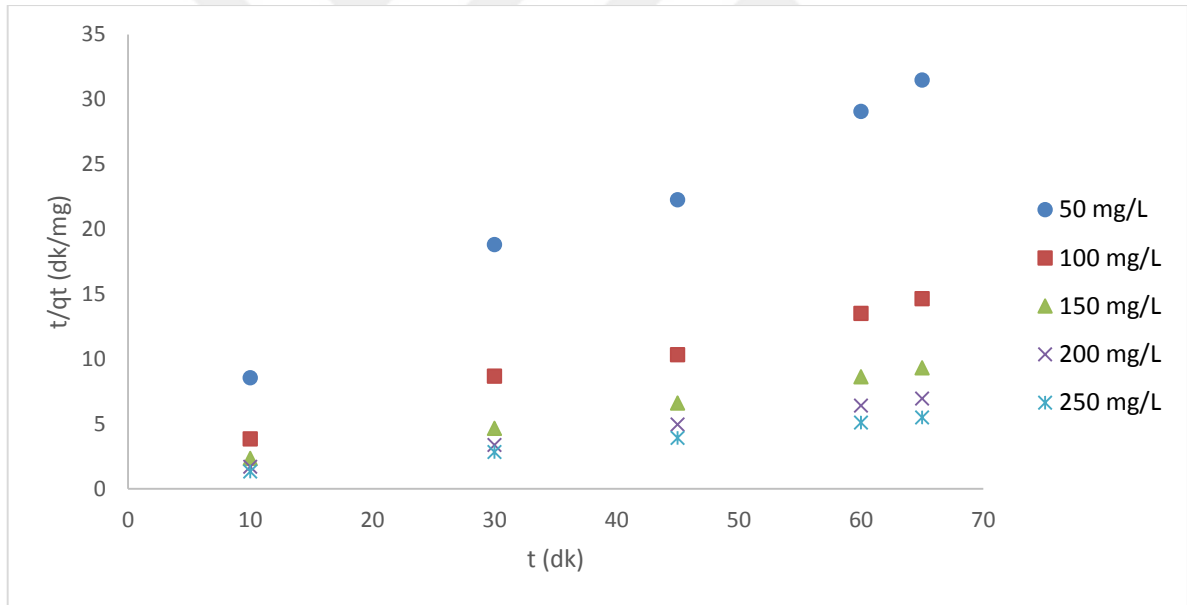
Şekil 37. Doğal yeşil kil adsorbenti ile RB160 adsorpsiyonunun Yalancı Birinci Derece reaksiyon kinetiği modeli

Tablo 12. Doğal yeşil kil adsorbenti için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği verileri

	Yalancı Birinci Derece Model Sabitleri			
	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g) Hesaplanan	R^2	q_e (mg/g) Deneysel
50 mg.L ⁻¹	0,17	20,18	0,80	2,06
100 mg.L ⁻¹	0,17	40,91	0,81	4,43
150 mg.L ⁻¹	0,09	8,23	0,98	6,95
200 mg.L ⁻¹	0,15	32,58	0,81	9,34
250 mg.L ⁻¹	0,08	10,80	0,98	11,72

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon kinetiği modeli

Doğal yeşil kil adsorbenti üzerine RB160 adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalar sonu elde edilen veriler Tablo 13'te, grafikler ise Şekil 38'de verilmiştir. Hesaplamalarda eşitlik (17) kullanılmıştır.



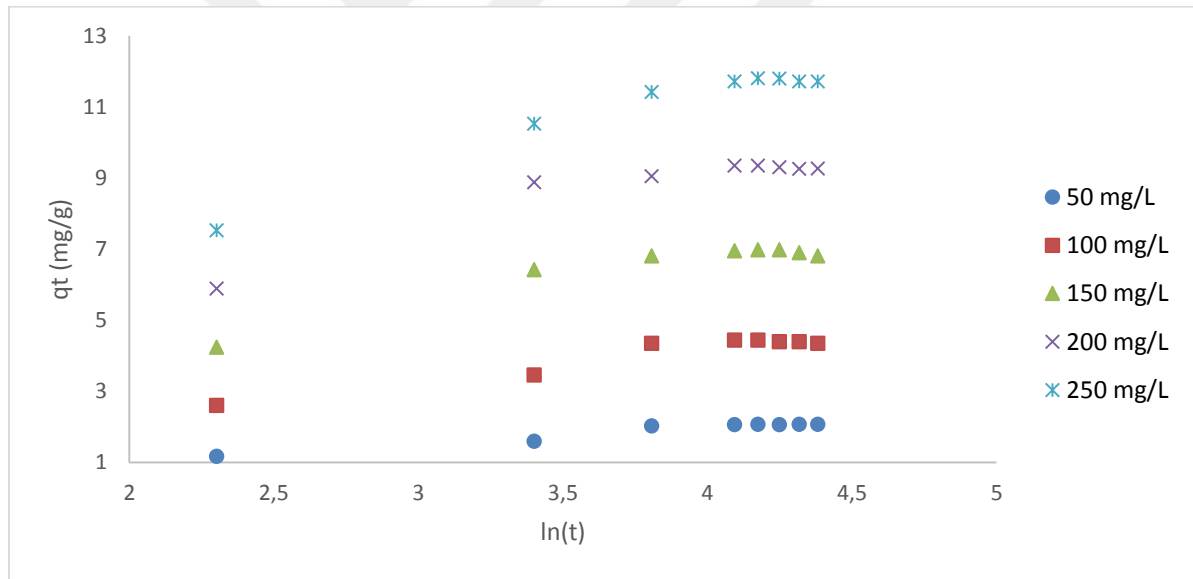
Şekil 38. Doğal yeşil kil adsorbenti ile RB160 adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiği modeli

Tablo 13. Doğal yeşil kil adsorbenti için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği verileri

	Yalancı ikinci derece model sabitleri			
	k_2 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g) Hesaplanan	R ²	q_e (mg/g) Deneysel
50 mg.L ⁻¹	0,03	2,49	0,99	2,06
100 mg.L ⁻¹	0,01	5,28	0,99	4,43
150 mg.L ⁻¹	0,02	7,80	0,99	6,95
200 mg.L ⁻¹	0,01	10,38	0,99	9,34
250 mg.L ⁻¹	0,01	13,19	0,99	11,72

Elovich reaksiyon kinetiği modeli

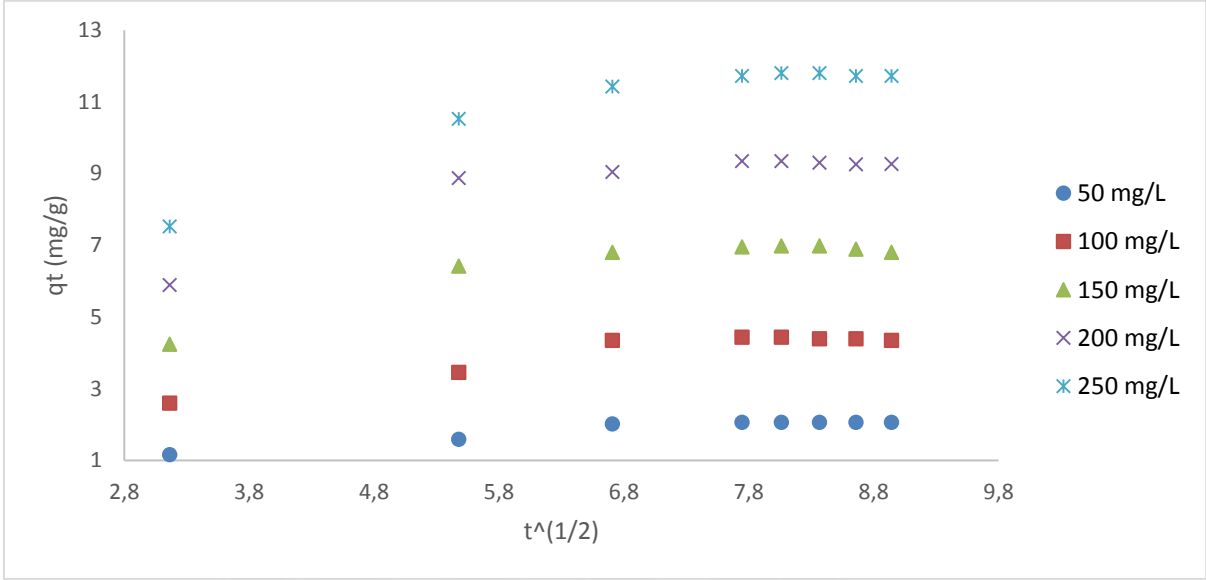
Doğal yeşil kil adsorbenti üzerine RB160 adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler Tablo 14’te, grafikler ise Şekil 39’da verilmiştir. Hesaplamalarda eşitlik (18) kullanılmıştır.

**Şekil 39.** Doğal yeşil kil adsorbenti ile RB160 adsorpsiyonunun Elovich Reaksiyon Kinetiği Modeli**Tablo 14.** Doğal yeşil kil adsorbenti için Elovich Reaksiyon Kinetiği verileri

	Elovich Model Sabitleri		
	α (mg/g.dk)	β (mg/g.dk)	R ²
50 mg.L ⁻¹	0,58	2,15	0,94
100 mg.L ⁻¹	1,56	1,08	0,93
150 mg.L ⁻¹	4,72	0,79	0,89
200 mg.L ⁻¹	8,64	0,63	0,88
250 mg.L ⁻¹	9,42	0,48	0,95

Partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli

Doğal yeşil kil adsorbenti üzerine RB160 adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalar sonu elde edilen veriler Tablo 15'te, grafikler ise Şekil 40'da verilmiştir. Hesaplamalarda eşitlik (19) kullanılmıştır.



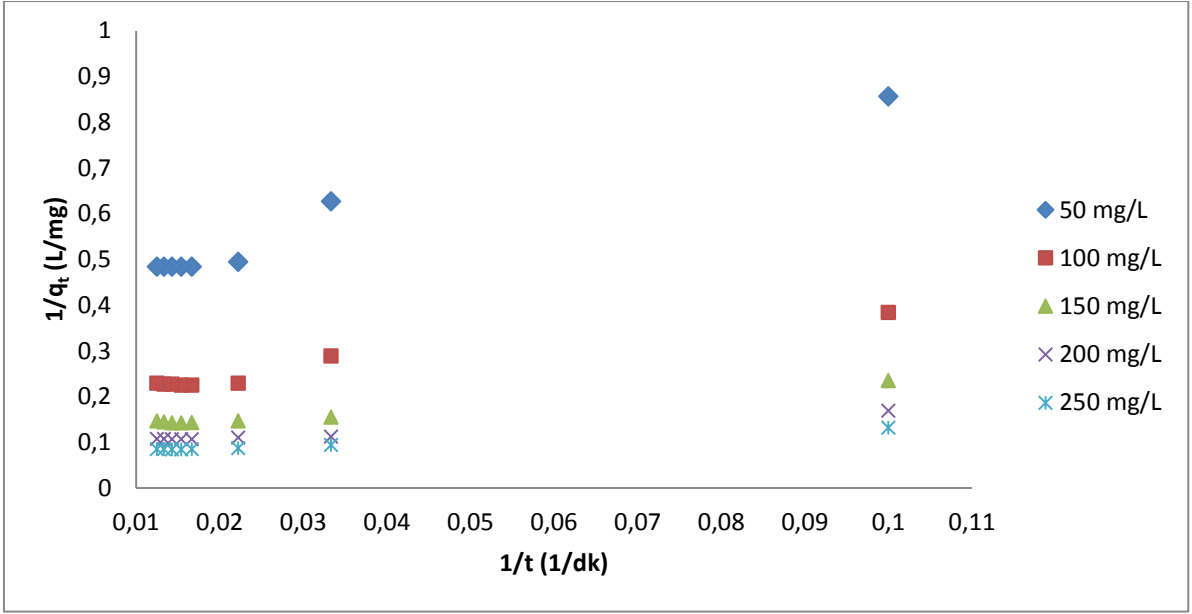
Şekil 40. Doğal yeşil kil adsorbenti ile RB160 adsorpsiyonunun Partikül İçi Difüzyonu Reaksiyon Kinetiği Modeli

Tablo 15. Doğal yeşil kil adsorbenti için Partikül İçi Difüzyonu Reaksiyon Kinetiği verileri

	Partikül İçi Difüzyon Model Sabitleri		
	k_i (mg/g.dk ²)	C	R ²
50 mg.L ⁻¹	0,16	0,73	0,90
100 mg.L ⁻¹	0,32	1,75	0,88
150 mg.L ⁻¹	0,42	3,49	0,79
200 mg.L ⁻¹	0,53	5,01	0,77
250 mg.L ⁻¹	0,70	6,03	0,87

Ritchie reaksiyon kinetik modeli

Doğal yeşil kil adsorbenti üzerine RB160 adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalar sonu elde edilen veriler Tablo 16'da grafikler ise Şekil 41'de verilmiştir. Hesaplamalarda eşitlik (20) kullanılmıştır.



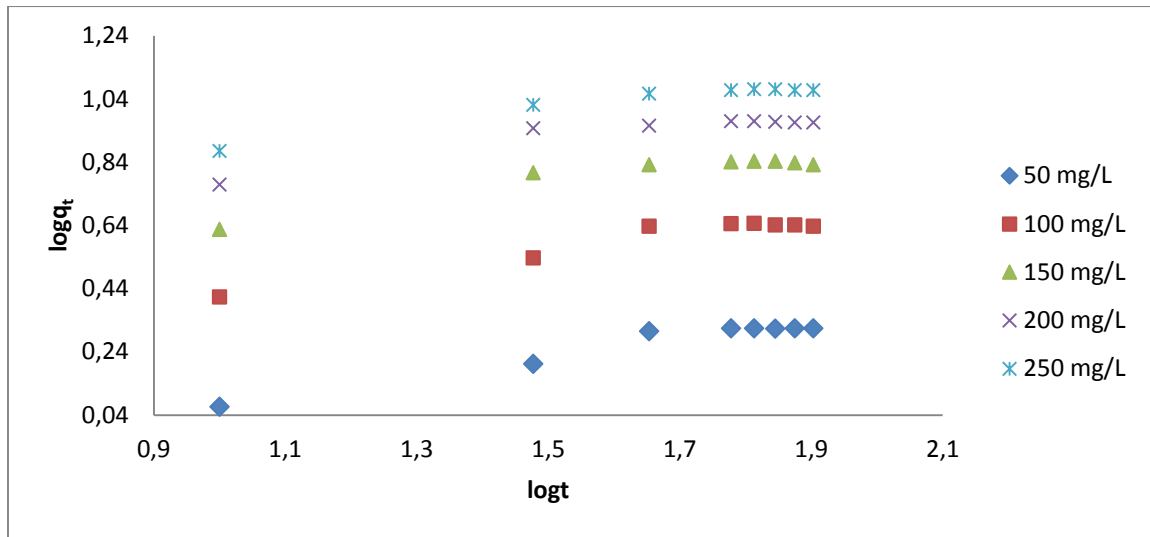
Şekil 361. Doğal yeşil kil adsorbenti ile RB160 adsorpsiyonunun Ritchie Reaksiyon Kinetiği Modeli

Tablo 16. Doğal yeşil kil adsorbenti için Ritchie Reaksiyon Kinetiği verileri

	Ritchie Model Sabitleri			
	q_e	$q_e(\text{mg/g})$	k_r	R^2
	Hesaplanan			
50 mg.L ⁻¹	2,06	2,35	0,09	0,97
100 mg.L ⁻¹	4,43	4,95	0,10	0,96
150 mg.L ⁻¹	6,95	7,85	0,12	0,98
200 mg.L ⁻¹	9,34	10,45	0,13	0,98
250 mg.L ⁻¹	11,71	13,04	0,14	0,99

Power reaksiyon kinetik modeli

Doğal yeşil kil adsorbenti üzerine RB160 adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalar sonu elde edilen veriler Tablo 17’de, grafikler ise Şekil 42’de verilmiştir. Hesaplamalarda eşitlik (21) kullanılmıştır.



Şekil 42. Doğal yeşil kil adsorbenti ile RB160 adsorpsiyonunun Power Reaksiyon Kinetiği Modeli

Tablo 17. Doğal yeşil kil adsorbenti için Power Reaksiyon Kinetiği verileri

	Power Model Sabitleri		
	b	A	R ²
50 mg.L ⁻¹	0,29	1,64	0,95
100 mg.L ⁻¹	0,27	1,43	0,94
150 mg.L ⁻¹	0,23	2,67	0,88
200 mg.L ⁻¹	0,21	3,86	0,86
250 mg.L ⁻¹	0,22	4,79	0,93

Şekil 38, Şekil 41 ve Tablo 13, Tablo 16'dan görüleceği gibi, doğal yeşil kil üzerine RB160 adsorpsiyonuna en uygun iki kinetik model bulunmuştur. Bunlar, Yalancı İkinci Derece (R²=0,99) ve Ritchie kinetik (R²=0,98) modelleridir. Bu iki modelden hesaplanan qe değerleri mukayese edildiğinde ise deneysel verilere en uygun modelin Yalancı İkinci Dereceden kinetik model olduğu belirlenmiştir. (Tanzifi, M., Yaraki, M. T., Beiramzadeh, Z., Saremi, L. H., Najafifard, M., Moradi, H., & Bazgir, H. 2020) tarafından yapılan çalışmada benzer sonuç rapor edilmiştir.

Termodinamik Çalışmalar

Bu çalışmada RB160 boyar maddesinin doğal yeşil kil üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerini belirlemek için 20-50 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesi sırasında serbest pH, başlangıç konsantrasyonu 150 mg.L⁻¹ RB160 çözeltisi, 225 rpm karıştırma hızı, 2 gram adsorbent miktarı parametreleri

ile çalışılmıştır. Buradan elde edilen sonuçlar kullanılarak aşağıdaki eşitliklerden, ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmıştır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (38)$$

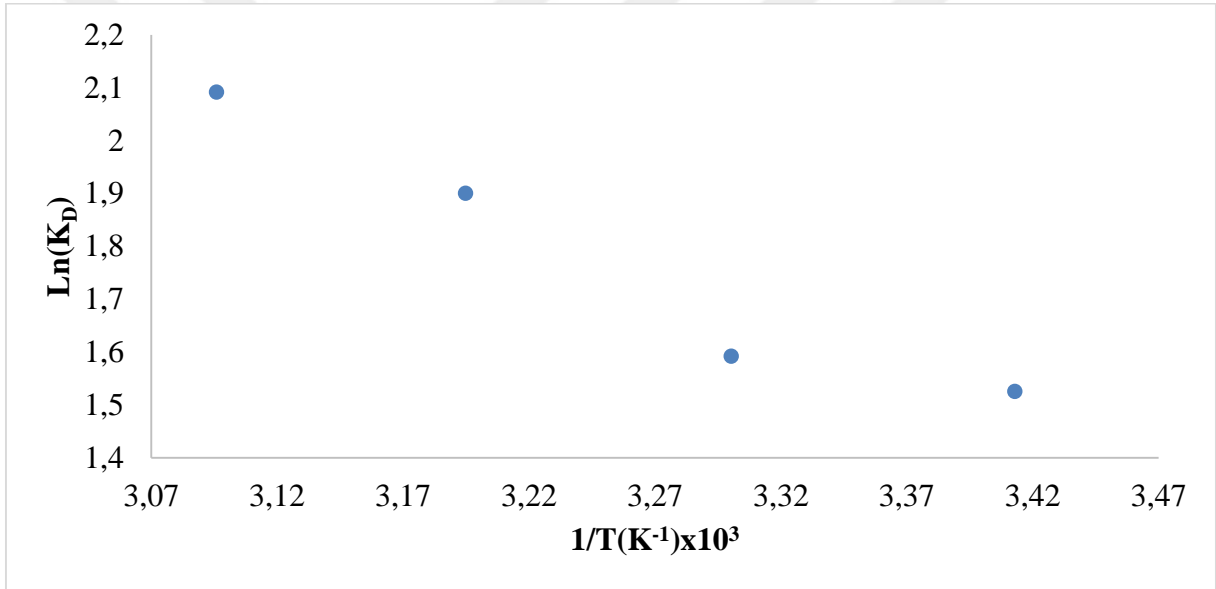
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (39)$$

Eşitlik 38 ve 39'ün modifiye edilmesiyle Eşitlik 40 yazılabilir.

$$\ln K_D = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \quad (40)$$

$$K_D = q_e/C_e \quad (41)$$

Bu eşitliklere göre deneysel veriler kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln K_D$ değerleri grafik edilerek (Şekil 43) eğimden ΔH° , kesme noktasından ΔS° ve Eşitlik 39'dan her bir sıcaklıktaki ΔG° hesaplanmıştır.



Şekil 37. Adsorpsiyon prosesinin entalpi değişimi için $\ln K_D$ - $1/T$ grafiği

Tablo 18. Doğal yeşil kil adsorbantı ile gerçekleştirilen RB160'nin adsorpsiyon termodinamik parametreleri

T (K) sıcaklık	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (J/mol)
293	15,71	0,07	-4,8
303	15,71	0,07	-5,5
313	15,71	0,07	-6,2
323	15,71	0,07	-6,9

Tablo 18’de görüldüğü gibi;

Yapılan hesaplamaların sonuçlarına bakıldığında enerji değişimi 293 K’de -4.8 J/mol, 303 K’de -5.5 J/mol, 313 K’de -6.2 J/mol ve 323 K’de -6.9 J/mol olarak hesaplanmıştır. ΔG° negatif çıkmış olup sıcaklıkla negatif değer artmıştır. Bu durum adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini ve sıcaklıkla orantılı olarak istemliliğin arttığını göstermektedir.

Entalpi değişimi 15.71 kJ/mol hesaplanmıştır. ΔH° ’ın pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir.

Entropi değişimi 0.07 kJ/mol hesaplanmıştır ve Tablo 18’de belirtilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin ΔS° değeri (entropi değişimi) pozitif olmaktadır, yani düzensizlik adsorpsiyonla artmaktadır. (Semião, M. A., Haminiuk, C. W. I., & Maciel, G. M. 2020) tarafından yapılan çalışmada benzer sonuçlar rapor edilmiştir.

SONUÇ

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisi atık sularında bulunan RB160 boyar maddesinin ucuz bir adsorbent olan doğal yeşil kil ile adsorpsiyonu araştırılmıştır. Doğal yeşil kil ile RB160 giderimi işleminde adsorpsiyona etki eden parametreler olarak; adsorbent miktarı, temas süresi, sıcaklık, çözelti pH'sı ve çözelti başlangıç konsantrasyonu seçilmiştir.

Bu parametreler ışığında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

Doğal yeşil kil minerallerinin sıcaklıkları 293- 323 K' boya giderimi üzerine yapılan çalışmalar sonucunda çizilen grafikler incelendiğinde sıcaklık artışının adsorpsiyon verimi üzerinde fazla bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu yüzden çalışma ortam sıcaklığında yapılmıştır.

RB160 boyar maddesinin adsorpsiyonunda 50-250 mg.L⁻¹ arasında farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır. Deneyler sonucunda konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmada diğer parametreler için yapılacak deneyler 150 mg.L⁻¹ çözelti konsantrasyonunda çalışılmıştır.

RB160 boyar maddesinin adsorpsiyonunda pH etkisi; 2-10 başlangıç pH değerlerinde incelendiğinde, pH değişiminin adsorpsiyon verimi üzerinde fazla bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bu sebeple çalışma sırasında pH müdahale edilmeyerek serbest çözelti pH'ında çalışılmıştır.

RB160 boyarmaddesinin doğal yeşil kil ile adsorpsiyonu için yaptığımız deneyler sonucu belirlenen şartlar; 60 dakika temas süresi, 20 °C sıcaklık, serbest pH, 150 mg.L⁻¹ konsantrasyon ve 2 gr adsorbent miktarı olarak belirlenmiştir.

Adsorbent özellikleri için; XRD, XRF, SEM, DTA-TG, BET, Zeta potansiyeli, Tanecik boyutu, Temas açısı analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda doğal yeşil kilin adsorbent olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir. Temas açısı ile numunenin ıslanabilirliği ölçülür. 10° ve 90° aralığında ıslanma yüksektir. Bu çalışmada, temas açısı 31.75° ölçülmüştür. Numunemizin ıslanabilirliği yüksektir ve bu da adsorplama gücünün iyi olduğu anlamına gelmektedir.

Korelasyon katsayılarına bakılarak doğal yeşil kil için en uygun izoterm modelinin 0.99 korelasyon katsayı ile Freundlich izotermi olduğuna karar verilmiştir. Freundlich izoterminde n değerini 2.21 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç adsorpsiyonun elverişli olduğunu

göstermektedir. D-R izoterminde hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon enerjisi) 1.69 adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir.

Korelasyon katsayılarına bakarak yeşil kil için en uygun 2 kinetik model bulunmuştur. Bunlar, Yalancı İkinci Derece ($R^2=0.99$) ve Ritchie kinetik ($R^2=98$) modelleridir. Bu iki kinetik model hesaplanan qe değerleri karşılaştırılarak deneysel verilere en uygun modelin Yalancı İkinci Derece kinetik modeli olduğuna karar verilmiştir.

Adsorpsiyon termodinamiği yönünden yeşil kil için ΔH° (kJ/mol), ΔS° (kJ/molK) ve ΔG° (kJ/mol) değerleri hesaplanmıştır. ΔG° değerleri 293 K'de -4.8 J/mol, 303 K'de -5.5 J/mol, 313 K'de -6.2 J/mol ve 323 K'de -6.9 J/mol, ΔH° 15.71 kJ/mol ve ΔS° 0.07 kJ/molK'dir. Bu sonuçlara göre adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşir, endotermik ve fiziksel bir işlemdir.

Sonuç olarak yapılan çalışma neticesinde doğal yeşil kilin adsorbent olarak kullanılabilceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Aksoy, O., 1995. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Raporu. In: Refrakter Killer ve Şiferton Magnezit Disten, Andaluzit, Sillimanit, Dolomit, Olivin (Eds. Seramik-,R.-C. H. Ç. Grubu). Ankara.
- Akbulut, S., et al. (2011). "Kil Tanelerin (Nanokil) Kristal Yapılarının Poliorganiklerle Desteklenerek Killerin Hidrolik İletkenlik Ve Mukavemet Özelliklerinin İyileştirilmesi." TÜBİTAK 107Y295No'lu Proje.
- Akçalı, K. and M. Oktav Bulut (2012). "Plazma teknolojilerinin yün elyafı üzerindeki etkileri üzerine bir inceleme."
- Akkaya, G. (2005). Supranol Red 3BW (Acid Red 2749) Boyasının *Dicranella varia*'ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 93 s.
- Akkuş, G. S. (2012). "Reactive Blue 160 Tekstil Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin,"
- Aksu, Z. (2002). "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*." *Process Biochemistry* **38**(1): 89-99.
- Al-Asheh, S., et al. (2003). "The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites." *Adsorption Science & Technology* **21**(5): 451-462.
- Asfour, H., et al. (1985). "Colour removal from textile effluents using hardwood sawdust as an absorbent." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology* **35**(1): 28-35.
- Banat, I. M., et al. (1996). "Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review." *Bioresource technology* **58**(3): 217-227.
- Banerjee, S., et al. (2016). "Removal of Malachite Green, a hazardous dye from aqueous solutions using *Avena sativa* (oat) hull as a potential adsorbent." *Journal of Molecular Liquids* **213**: 162-172.
- Başer, İ. (1990). Boyarmadde kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tektstil Eğitimi Bölümü yayını 216.
- Bozkurt, K. (2018). "Halloysit İle Atık Sulardan Reaktif Yellow 145 Boyar Maddesinin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi- Fen Bilimleri Enstitüsü- Erzurum, 96 s."
- Bhattacharyya K. G., Sharma A. (2005): "Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta Indica*) Leaf Powder", *Dyes and Pigments*, Cilt 65, s.51-59.
- Chen, Y.-M., et al. (2011). Removal of Crystal Violet and Methylene Blue from Aqueous Solution Using Soil Nano Clays. Inter. Conference on Environment Science and Engineering.
- Çakmak, M. (2007). Adsorpsiyon Teorisi, Yalova Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Yalova.
- Çeşmeli, Ç. (2011). "Sentetik kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul."

- Çiçek, F. (2007). "Buğday kepeği ile reaktif mavi 19 ve reaktif sarı 145 boyalarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 62 s"
- Çoruh, S., et al. (2011). "Adsorption of neutral red dye from an aqueous solution onto natural sepiolite using full factorial design." *Clays and Clay Minerals* **59**(6): 617-625.
- Dąbrowski, A. (2001). "Adsorption—from theory to practice." *Advances in colloid and interface science* **93**(1-3): 135-224.
- Dakiky, M., et al. (2002). "Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents." *Advances in environmental research* **6**(4): 533-540.
- Deler, Ö. (2011). "Perlit kullanılarak pentakloranitrobenzen adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, "
- Demirbaş, Ö. (2006). "Kil mineralleri yüzeyine bazı biyomoleküllerin immobilizasyonu ve elektrokinetik özellikleri, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir."
- Demirtaş, C. (2013). "Kurutulmuş ve Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posalarının Anyonik ve Katyonik Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara."
- Ediz, E.F. (2017). " Erzurum- Oltu Havzasından Temin Edilen Kırmızı Kil Üzerine Malahit Yeşili Adsorpsiyon İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 102s.
- Erdem, M., et al. (2004). "Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite." *Minerals Engineering* **17**(9-10): 1045-1052.
- Forgacs, E., et al. (2004). "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review." *Environment international* **30**(7): 953-971.
- Gök, Ö., et al. (2008). "Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **317**(1-3): 174-185.
- Göze, B. (2013). "Sulu Ortamdan Ağır Metal İyonlarının ve Boyar Maddelerin Mikropolimerik Malzemeler, Kitin ve Kitosan Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara."
- Güçoğlu, M. (2018.) Adsorption Of Metal Ions Using Silica Particles Modified With 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzothiazole. Hacettepe Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gündoğdu, A. (2010). Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gürses, A., et al. (2006). "The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay." *Journal of hazardous materials* **131**(1-3): 217-228.
- Haghighatnia, A. (2017). " Basic Yellow 28 Tekstil Boyarmaddesinin Atık Sulardan Gideriminin İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 84 s.
- Jeyagowri, B. and R. Yamuna (2016). "Potential efficacy of a mesoporous biosorbent *Simarouba glauca* seed shell powder for the removal of malachite green from aqueous solutions." *Desalination and Water Treatment* **57**(24): 11326-11336.
- Kabak, H. (2008). Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.

- Kayacan, S. (2007). "Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara."
- Kocaer, F. O. and U. Alkan (2002). "Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Aritim Alternatifleri." *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* **7**: 47-55.
- Koçer, O. (2013). "Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü" *Kilis* **7**: 1-67.
- Koyuncu, H., et al. (2007). "Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites." *Journal of hazardous materials* **141**(1): 128-139.
- Kumar, K. V. (2006). "Comments on" Adsorption of acid dye onto organobentonite"." *Journal of hazardous materials* **137**(1): 638-639.
- Laçın, O. (2018). Halloysit ile atık sulardan reaktif yellow 145 boyar maddesinin uzaklaştırılması, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Lagergren, S. "Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe; Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar 1898, 24, 1–39." Germany)[Google Scholar].
- Lewinsky, A. A. (2007). *Hazardous materials and wastewater: treatment, removal and analysis*, Nova Publishers.
- Murray, H. H. (2000). "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview." *Applied clay science* **17**(5-6): 207-221.
- Mutlu, S. (2009). "Fındık Kabuğu Ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar İle Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 83 s."
- Nollet, H., et al. (2003). "Removal of PCBs from wastewater using fly ash." *Chemosphere* **53**(6): 655-665.
- Noyan, H., et al. (2008). "Thermal deformation thermodynamics of a smectite mineral." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **91**(1): 299-303.
- Oztemel, E. (2003). "Yapay Sinir Ağları, Papatya Yayıncılık." İstanbul. pg48.
- Okumuş, Z. Ç., & Doğan, T. H. (2019). "Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 561-570."
- Önalp, A. (2013). "Geoteknik Bilgisi I Zeminler ve Mekaniği Çözümlü Problemlerle." *Birsen Yayınevi* **461**.
- Özcan, A., et al. (2007). "Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19." *Journal of hazardous materials* **140**(1-2): 173-179.
- Özeren, İ., (2019). "Reaktif boyaların biyogideriminde fungal biyokütle kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara."
- Özpinar, Y., et al. (2006). "Belevi (Çal) kil yatakları." *Çal Sempozyumu*: 1-3.
- Pinto, M. L., Mestre, A. S., Carvalho, A. P., & Pires, J. (2010). Comparison of methods to obtain micropore size distributions of carbonaceous materials from CO₂ adsorption based on the Dubinin–Radushkevich isotherm. *Industrial & engineering chemistry research*, **49**(10), 4726-4730.
- Rahman, A., Urabe, T., & Kishimoto, N. (2013). Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents. *Procedia Environmental Sciences*, **17**, 270-278.
- Robinson, T., et al. (2001). "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative." *Bioresource technology* **77**(3): 247-255.
- Sencan, S. (2001). Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.

- Semião, M. A., Haminiuk, C. W. I., & Maciel, G. M. (2020). Residual diatomaceous earth as a potential and cost effective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103617.
- Sevim, F., Lacin, O., Ediz, E. F., & Demir, F. (2020). Adsorption capacity, isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on adsorption behavior of malachite green onto natural red clay. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, e13471.
- Shahwan T., Erten H. N. (2002): "Thermodynamic Parameters of Cs⁺ Sorption on Natural Clays", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Cilt 253, No. 1, s.115-120.
- Sheikh Mohammadi, A., et al. (2013). "Equilibrium and Kinetic Studies on the Adsorption of Acid Yellow 36 Dye by Pinecone." *Archives of Hygiene Sciences* 2(4): 158-164.
- Song, Y., et al. (2015). "Removal of malachite green in aqueous solution by adsorption on sawdust." *Korean Journal of Chemical Engineering* 32(12): 2443-2448.
- Şeker, A. and T. E. K. Ç. B. Aktif (2007). *Karbon İle Gideriminin İncelenmesi, Yüksel Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.*
- Şener, S. (2008). "Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies." *Chemical Engineering Journal* 138(1-3): 207-214.
- Tahir, S. and N. Rauf (2006). "Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay." *Chemosphere* 63(11): 1842-1848.
- Taşkın, M. B. (2013). "Ticari aktif karbonun modifikasyonu ve BSA adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul."
- Tanzifi, M., Yarakı, M. T., Beiramzadeh, Z., Saremi, L. H., Najafifard, M., Moradi, H., ... & Bazgir, H. (2020). Carboxymethyl cellulose improved adsorption capacity of polypyrrole/CMC composite nanoparticles for removal of reactive dyes: Experimental optimization and DFT calculation. *Chemosphere*, 127052.
- Tatlı, İ. (2003). "Çeşitli tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyon/biyosorpsiyonunun karşılaştırılması olarak kesikli sistemde incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. "
- Tekkir, O. (2006). "Fındık zurufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi." *Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Sakarya*, 65s.
- Treybal, R. E. (1980). "Mass transfer operations." New York 466.
- Tsezos, M. and B. Volesky (1981). "Biosorption of uranium and thorium." *Biotechnology and Bioengineering* 23(3): 583-604.
- Wang, L.-G. and G.-B. Yan (2011). "Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals." *Desalination* 274(1-3): 81-90.
- Xie, W., et al. (2001). "Thermal characterization of organically modified montmorillonite." *Thermochimica Acta* 367: 339-350.
- Yıldız, M. (2020). "Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Malahit Yeşili Boyar Maddesinin İlit Minerali İle Giderimi." *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.*
- Yılmaz, G., et al. (2002). "Kalsine Alunit Üzerine Dispers Boyaların Adsorpsiyonu." *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 6(1): 40-44.
- Yusra, S. and H. N. Bhatti (2010). "Factors affecting biosorption of direct dyes from aqueous solution." *Asian Journal of Chemistry* 22(9): 6625-6639.
- Zeytuncu, B. (2014). "Elektrospinning Tekniği ve Uv Işımasının Eşzamanlı Olarak Uygulanması ile Nanofiber Membranların Hazırlanması ve Kıymetli Metallerin Adsorpsiyonunda Uygulanması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Ömer Faruk ERKİLİÇ
Doğum tarihi:	30.08.1994
Doğum Yeri:	Ardahan
Uyruğu:	TC
Adres:	222/26 Sokak No:5 D:4 Buca/İzmir
Tel:	542 775 94 35
E-mail:	errkiliç94@gmail.com
Eğitim	
Lise:	Şirinyer Lisesi (2008- 2012)
Lisans:	Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2012-2017)
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı (2017-2021)
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Almanca:	
Rusça:	
Diğer	
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
TMMOB Kimya Mühendisleri Odası	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	