



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

KİMYA ANABİLİM DALI

**KAOLİN ÜZERİNE SULU ORTAMLARDAN METİL VİOLET 6B
BOYASININ ADSORPSİYON ŞARTLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İdris SARGIN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

Mayıs 2011

AKSARAY

Her hakkı saklıdır

T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ KABUL ve ONAY BELGESİ

İdris SARGIN'ın "Kaolin Üzerine Sulu Ortamlardan Metil Violet 6B Boyasının Adsorpsiyon Şartlarının İncelenmesi" başlıklı Yüksek Lisans tez çalışması, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16 / 05 / 2011 tarih ve 2011/A-8 sayılı kararı ile oluşturulan aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ, Aksaray Üniversitesi
1. Jüri : Yrd. Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN, Aksaray Üniversitesi
2. Jüri : Yrd. Doç. Dr. Ali YALÇIN, Aksaray Üniversitesi

İmza

[Handwritten signatures of the jury members]

Tezin Savunulduğu Tarih : 23 / 05 / 2011

ONAY

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 3.6.2011 tarih ve 2011/A-8 sayılı kararı ile İDRİS SARGIN'ın Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onaylanmıştır.

[Handwritten signature of the Dean]
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Doç. Dr. Selçuk REİS

ÖNSÖZ

Günümüzde, artan endüstriyel faaliyetler sonucunda, insan sağlığını ve doğal yaşamı tehdit eden birçok kimyasal atık, önemli miktarlarda ve kontrolsüz olarak çevreye salınmaktadır. Özellikle son yıllarda küresel ısınmanın yol açtığı mevsimsel değişiklikler ve yağış miktarlarındaki değişimler, kullanılabilir su kaynaklarının devamlılığını sağlamayı daha da önemli hale getirmiştir. Çevreye salınan kirleticilerin zamanla birikerek sucul hayatı ve insan sağlığını tehdit eder boyutlara gelmesinin önüne geçilebilmesi bu açıdan önemlidir. Bu da, atık suların çevreye salınmadan önce en etkin bir biçimde kirleticilerden arındırılmasıyla mümkün olabilmektedir. Dünyada mevcut kullanılabilir tatlı suyun yaklaşık %20'si endüstride kullanılmaktadır. Bu durum, temiz su kaynaklarının devamlılığının sağlanmasında, atık suların endüstride tekrar kullanılmasının önemini açıkça göstermektedir (Helmer ve Hespanhol, 1997). Boyalar; sentetik kaynaklı olmaları, molekül yapılarının kompleks olması, doğal şartlarda kararlı ve biyobozunmaya karşı dirençli olmaları gibi özelliklerinden dolayı giderilmesi zor olan kirleticiler arasındadırlar (Forgacs vd., 2004; Rai vd., 2005). Dünya genelinde yılda yaklaşık olarak 7×10^5 ton ticari boyarmadde ve pigmentin üretildiği ve üretilen bu boyaların %10-15'inin atık sulara çevreye salındığı tahmin edilmektedir (Papic vd., 2004). Bu durum, atık sulardaki boyarmaddelerin etkin bir teknikle giderilmesinin gerekliliğini açıkça göstermektedir. Adsorpsiyon tekniği; kullanım kolaylığı ve esnekliği sağlaması, maliyetinin düşük olması, işlem sonrasında çevreye zararlı ürün oluşturmamasından dolayı atık sularda boyarmaddelerin giderilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005). Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorban, adsorpsiyonun verimliliği açısından son derece önemlidir. Killer; sorpsiyon ve iyon değişim kapasiteleri yüksek, yüzey alanları geniş, gözenekli yapıda, düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir adsorbanlardır (Alkan vd., 2004). Son yıllarda kaolin, diatomit ve bentonit gibi killerle boya molekülleri arasındaki etkileşimler üzerine geniş çaplı çalışmalar yapılmıştır (Crini, 2006; Gupta vd., 2009).

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında ilgi ve desteğiyle beni cesaretlendiren, bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarına yön veren, mesai mefhumu gözetmeden kıymetli zamanını benimle paylaşan çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ'ye, destek ve ilgilerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle hayatıma ışık tutan değerli bilim insanları hocalarım Prof. Dr. Yaşar Kemal YILDIZ'a, Doç. Dr. Ayfer MENTEŞ'e, Yrd. Doç. Dr. Mehmet ODABAŞI'na, Yrd. Doç. Dr. Mahmut ERZENGİN'e, Yrd. Doç. Dr. Muhsin KARAASLAN'a, çalışmalarımın esnasında yardım, destek ve özellikle anlayışlarından dolayı Arş. Grv. Tülden KALBURCU'ya, Arş. Grv. Nuray YILMAZ'a, Arş. Grv. Cem Burak YILDIZ'a, benimle beraber yola çıkan ve çalışmalarım sırasında ilgi ve desteklerini hep yanımda hissettiğim Şeyda CEYLAN'a, Mehmet GEDİKLİ'ye ve İsmihan GÜNEŞ'e, yeterli zaman ayıramayıp ihmal ettiğim fakat destek ve anlayışlarıyla beni yüreklendiren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İdris SARGIN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	SAYFA NO
ÖNSÖZ	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Su Kaynakları ve Kirlilik	1
1.1.1. Su kirleticileri	2
1.1.1.1. Isı	2
1.1.1.2. Radyoaktif maddeler.....	2
1.1.1.3. Deterjanlar	2
1.1.1.4. Pestisitler	2
1.1.1.5. Poliklorlu bifeniller	2
1.1.1.6. Fenoller.....	3
1.1.1.7. Ağır metaller	3
1.1.1.8. Biyolojik ajanlar	3
1.1.1.9. Boyarmaddeler	3
1.1.2. Atık sularda kirlilik gideriminde kullanılan metodlar	4
1.1.3. Atık sularda boyarmadde gideriminde adsorpsiyon tekniğinin kullanılması	4
1.1.4. Boyarmadde gideriminde kullanılan düşük maliyetli adsorbanlar	5
1.1.4.1. Tarımsal atık ürünler	5
1.1.4.2. Endüstriyel yan ürünler ve atıklar	6
1.1.4.3. Doğal malzemeler	6
1.1.4.3.1. Killer	6
1.1.4.3.2. Silisli malzemeler	7
1.1.4.3.3. Zeolitler	7
1.1.4.3.4. Turba	8
1.1.4.3.5. Kitin ve kitosan	8

1.2. Boyalar	8
1.2.1. Boyaların sınıflandırılması	8
1.3. Metil Violet	9
1.4. Kil Mineralleri	12
1.4.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması	12
1.5. Kaolin.....	13
1.5.1. Kaolinitin kristal yapısı.....	13
1.6. Adsorpsiyon Teorisi, Termodinamiği ve Dinamiği	14
1.6.1. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon tipleri	14
1.6.2. Adsorpsiyon izotermi	16
1.6.2.1. Langmuir Modeli	16
1.6.2.2. Freundlich Modeli	18
1.6.2.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) Modeli	20
1.6.3. Adsorpsiyon termodinamiği	21
1.6.4. Adsorpsiyon kinetiği	22
1.6.4.1. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği modeli.....	22
1.6.4.2. İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği modeli.....	23
1.6.4.3. Parçacık içi difüzyon kinetiği modeli.....	23
2. KAYNAK ÖZETLERİ	24
2.1. Metil Violet Boyasıyla Yapılan Çalışmalar	24
2.2. Kaolinle Yapılan Çalışmalar	25
3. MALZEME VE YÖNTEM	27
3.1. Malzeme	27
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	27
3.1.2. Kullanılan cihazlar	27
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Adsorbanın hazırlanması	27
3.2.2. Metil violet çözeltisinin hazırlanması	28
3.2.3. Adsorplanan metil violet miktarının belirlenmesi	28
3.2.4. Adsorban doz miktarının belirlenmesi	28
3.2.5. Adsorpsiyona başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi.....	29
3.2.6. Adsorpsiyona başlangıç çözelti pH'ının etkisinin belirlenmesi	29

3.2.7. Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi	29
3.2.8. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisinin belirlenmesi.....	29
3.2.9. Adsorpsiyona iyon şiddetinin etkisinin belirlenmesi	29
3.2.10. Kinetik çalışmaları	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1. Metil Violetin Kaolin Üzerine Adsorpsiyonu.....	31
4.1.1. Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi	31
4.1.2. Boya çözeltisinin başlangıç pH'ının adsorpsiyona etkisi	31
4.1.3. Sürenin adsorpsiyona etkisi	33
4.1.4. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi	35
4.1.5. Sıcaklığın etkisi	37
4.1.6. İyon şiddetinin etkisi	39
4.2. Adsorpsiyon İzotermi	39
4.2.1. Langmuir izotermi.....	40
4.2.2. Freundlich izotermi	42
4.2.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermi.....	45
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	46
4.3.1. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi	46
4.3.2. İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi.....	47
4.3.3. Parçacık içi difüzyon kinetiği modelinin değerlendirmesi	49
4.4. Adsorpsiyonun Termodinamik Değerlendirilmesi.....	51
5. SONUÇ	53
4. KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAOLİN ÜZERİNE SULU ORTAMLARDAN METİL VİOLET 6B BOYASININ ADSORPSİYON ŞARTLARININ İNCELENMESİ

İdris SARGIN

T.C

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

Bu çalışmada, kaolin üzerine metil violetin sulu ortamlardan adsorpsiyon şartları araştırılmıştır. Adsorpsiyona; adsorban dozu, pH, iyon şiddeti, adsorpsiyon süresi, sıcaklık, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerden kinetik ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. İyonik şiddet arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Boya çözeltisinin başlangıç pH'sının boyanın doğal pH'ına yakın değerlerde kapasite üzerinde belirleyici etkisi olmadığı ve adsorpsiyon çalışmalarının boyanın doğal pH'ında yapılabileceği gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine ve 2. dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Ancak parçacık içi difüzyonun da adsorpsiyonda etkisinin olduğu anlaşılmıştır. Termodinamik hesaplamalar sonucunda adsorpsiyon entalpi değeri $\Delta H^0 = -6,78$ kJ/mol olarak bulunmuş ve adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon karakterinde olduğu belirlenmiştir. Diğer termodinamik parametreler de (ΔS^0 ve ΔG^0) hesaplanmıştır. ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermiştir.

2011, 63 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi, Metil Violet, Kaolin, Boyarmadde.

Bilim Kodu: 1.020

ABSTRACT

Master of Science

INVESTIGATION OF ADSORPTION CHARACTERISTICS OF METHYL VIOLET 6B ON KAOLIN

İdris SARGIN

T.C

Aksaray University Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Nuri ÜNLÜ

In this study, adsorption and adsorption kinetics of methyl violet dye from aqueous solutions onto kaolinite has been investigated. The effects of adsorbent dosage, pH, ionic strength, contact time, temperature and initial dye concentration have been studied. Kinetic and thermodynamic parameters were determined using experimental data. Adsorption capacity decreased with increasing ionic strength. Changes in initial pH of the dye solution in a range close to the dye's natural pH values affected adsorption capacity slightly, indicating that adsorption studies could be carried out at dye's natural pH. Adsorption process followed the Langmuir type adsorption isotherms and pseudo-second order type adsorption kinetics. However, intraparticle diffusion process was found to have effects in adsorption processes. Thermodynamic parameters were calculated from the experimental data and enthalpy of the adsorption, ΔH^0 , was found to be $-6,78$ kJ/mol, indicating physisorption nature of the adsorption. Other thermodynamic parameters, ΔS^0 and ΔG^0 , were also calculated. Negative values of ΔG^0 indicated that adsorption process for methyl violet on kaolinite is spontaneous.

2011, 63 Pages

Key Words: Adsorption, Adsorption Isotherms, Methyl Violet, Kaolin, Dye.

Science Code: 1.020

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Metil violet 2B'nin kimyasal yapısı.....	10
Şekil 1.2. Metil violet 6B'nin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 1.3. Metil violet 10B'nin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 1.4. Kaolinitin kristal yapısı.....	14
Şekil 1.5. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi.....	18
Şekil 1.6. Freundlich izoterminin grafiksel gösterimi.....	19
Şekil 4.1. Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	31
Şekil 4.2. Boya çözeltisinin başlangıç pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	33
Şekil 4.3. Sürenin adsorpsiyona etkisi.....	34
Şekil 4.4. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi, 290 K.....	35
Şekil 4.5. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi, 306 K.....	36
Şekil 4.6. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi, 315 K.....	36
Şekil 4.7. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi, 320 K.....	37
Şekil 4.8. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	38
Şekil 4.9. İyon şiddetinin adsorpsiyona etkisi.....	39
Şekil 4.10. Langmuir izotermi, 290 K.....	40
Şekil 4.11. Langmuir izotermi, 306 K.....	41
Şekil 4.12. Langmuir izotermi, 315 K.....	41
Şekil 4.13. Langmuir izotermi, 320 K.....	42
Şekil 4.14. Freundlich izotermi, 290 K.....	43
Şekil 4.15. Freundlich izotermi, 306 K.....	43
Şekil 4.16. Freundlich izotermi, 315 K.....	44
Şekil 4.17. Freundlich izotermi, 320 K.....	44
Şekil 4.18. Adsorpsiyona ilişkin D-R izotermi, 315 K.....	45
Şekil 4.19. Adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren birinci dereceden kinetik grafiği.....	47
Şekil 4.20. Adsorpsiyonuna ilişkin ikinci dereceden kinetik grafiği.....	48
Şekil 4.21. Parçacık içi (intrapartikül) difüzyon kinetiği grafiği (1-12 dk).....	50
Şekil 4.22. Parçacık içi (intrapartikül) difüzyon kinetiği grafiği (4-12 dk).....	50
Şekil 4.23. Adsorpsiyona ait $\log K_D - 1/T$ grafiği.....	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	9
Çizelge 1.2. Metil violetin fiziksel özellikleri.....	12
Çizelge 1.3. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	13
Çizelge 3.1. Kaolinin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	27
Çizelge 4.1. Farklı adsorbanlar için metil violet adsorpsiyon kapasiteleri.....	38
Çizelge 4.2. Langmuir izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	42
Çizelge 4.3. Freundlich izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	44
Çizelge 4.4. D-R izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	45
Çizelge 4.5. Lagergren birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği sabitleri.....	47
Çizelge 4.6. İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği sabitleri.....	48
Çizelge 4.7. Parçacık içi (intrapartikül) difüzyon kinetiği grafiği denklemleri.....	51
Çizelge 4.8. Adsorpsiyonun termodinamik değerlendirilmesine ilişkin sabitler.....	52

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angström
cm	Santimetre
dk	Dakika
K	Kelvin
k	Kilo
L	Litre
m	Mili
mg	Miligram
M	Molarite
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
°C	Santigrat Derece
ε	Polanyi potansiyeli

1. GİRİŞ

1.1. Su Kaynakları ve Kirlilik

Su, doğada var olan yaşamsal kaynaklar arasında en önemlisidir. Dünya Sağlık Örgütü raporlarına göre, dünyadaki mevcut suyun %97,5'i tuzlu sudur. Kalan %2,5'lik kısım genelde tatlı su olmasına rağmen, bu suyun yaklaşık %70'i buzulları, diğer kalan kısmı ise toprağın nemini ve yeraltı sularını oluşturmaktadır. Sonuçta dünyada mevcut suyun sadece %0,007'si kullanılabilir durumdadır. Son birkaç yüzyılda hızlı sanayileşme, modern tarımsal uygulamalar ve evsel faaliyetler sonucunda suya olan talep büyük oranda artmıştır. UNESCO tarafından yayınlanan Birleşmiş Milletler Su Gelişim Raporuna göre mevcut tatlı suların yaklaşık %70'i tarımda, %22'si sanayide ve %8'i evsel aktivitelerde kullanılmaktadır (Crini, 2006). Bu aktiviteler sonucunda çok miktarda atık su çevreye salınmaktadır. Birleşmiş Milletler Su Gelişim Raporuna göre, her gün yaklaşık 2 milyon ton sanayi ve insan kaynaklı atığın yanı sıra tarım kaynaklı gübre, pestisit ve pestisit kalıntıları çevreye salınmaktadır (Crini, 2006). Dünya Su Konseyi verilerine göre dünyada her altı kişiden biri yeterince sağlıklı ve temiz su kaynaklarına ulaşım imkanına sahip değildir. Ayrıca Dünya Sağlık Örgütü ve UNICEF'in raporuna göre; bu yüzyılın ortalarında en iyi tahminle dünya üzerinde 48 ülkede yaklaşık 2 milyar insan su kıtlığıyla karşı karşıya kalacaktır (Crini, 2006). Özellikle yerel kaynaklarla sağlanabilen, tarımsal ve endüstri kaynaklı doğal atık ürünlerin kirlilik kontrolünde ve gideriminde kullanılması probleminin çözümünde önemli katkı sağlayabilir. Birleşmiş Milletlerin sürdürülebilir kalkınma konulu Ajanda 2010 ve Rio deklarasyonlarında, ekonomik ve sosyal gelişme, çevre koruma birlikte ele alınmıştır. Bu kapsamda, düşük maliyetli adsorbanların, özellikle yerel doğal malzemelerin ve endüstriyel atıkların, kullanılabilir su kaynaklarının korunmasında ve kirliliklerin kontrolünde kullanılabileceği ve çevre koruma adına önemli katkılar sağlayabileceği belirtilmiştir (Gupta vd., 2009). Bütün bu değerlendirmeler ışığında sulu ortamlardan kirliliklerin giderilmesinin hayati öneme sahip olduğu ve ucuz maliyetli adsorbanların bu amaç doğrultusunda değerlendirilmesinin güncel konular arasında yer aldığını söylemek mümkündür.

Bu çalışmada; düşük maliyetli doğal bir malzeme olan kaolin üzerine model boya olarak seçilen metil violet 6B'nin sulu ortamlardan adsorpsiyonu incelenmiştir.

1.1.1. Su kirleticileri

Su kirleticileri; su kaynağının niteliğini fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak etkileyen maddelerdir. Birçok farklı organik, inorganik kimyasalın ve biyolojik ajanın yanı sıra radyasyon ve ısı da su kirliliğine yol açmaktadır (De Zuane, 1997).

1.1.1.1 Isı

Yüksek ısı kapasitesinden dolayı su, sanayide farklı birçok alanlarda soğutucu olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel faaliyetler sonrasında oluşan sıcak su yeterince soğutulmadan atık olarak akarsulara ve göllere verilebilmektedir. Doğal su kaynaklarının ısınması sucul hayatı olumsuz etkilenmesinin yanı sıra ortamın yükselen ısısı birçok farklı kimyasal ve biyolojik reaksiyona da yol açmaktadır (Conway ve Ross, 1980).

1.1.1.2. Radyoaktif maddeler

Nükleer santrallerin, hastanelerin, araştırma laboratuvarlarının ve cevher işleme endüstrisinin atık suları radyoaktif maddeler içerebilmektedir (De Zuane, 1997).

1.1.1.3. Deterjanlar

Evsel ve endüstriyel atık sularda sentetik ve doğal birçok farklı deterjan türüne rastlanmaktadır (De Zuane, 1997).

1.1.1.4. Pestisitler

Tarımda farklı amaçlarla çokça kullanılan bu kimyasallar, yağış ve rüzgar gibi etmenlerin de etkisiyle yer altı sularına, akarsulara ve göllere kolaylıkla karışabilmektedirler (Melnikov, 1971).

1.1.1.5. Poliklorlu bifeniller

Değişen sayıda hidrojen, klor atomları ve bifenil içeren toksik bileşiklerdir. Alevlenmeyi önleyici malzemelerde, boyalarda, plastiklerde, yüzey kaplama ürünlerinde, çeşitli elektronik cihazların yapımında kullanılmaktadırlar (Castillo ve Barcelo, 1999).

1.1.1.6. Fenoller

Kağıt, boya, reçine, pestisit, gaz ve kömür gibi ürünlerin üretiminde kullanılan fenol bileşikleri, toksik olmalarının yanı sıra suyun renklenmesine ve kokmasına da yol açabilmektedirler (Castillo ve Barcelo, 1999).

1.1.1.7. Ağır metaller

Arsenik, bakır, kadmiyum, krom, mangan, civa, kobalt, nikel, molibdenyum, bizmut, vanadyum gibi metaller ağır metaller olarak adlandırılırlar ve önemli ölçüde toksik etkileri vardır. Deri işleme sanayinin, cam, seramik, boya, pil, cevher üretim endüstrilerinin atık sularında normal kabul edilen derişim değerlerinin üzerinde bu metallere rastlanmaktadır (Okamura ve Aoyama, 1994).

1.1.1.8. Biyolojik ajanlar

Vibrio comma, *Salmonella typhosa*, *Yersinia enterocolitica*, *Escherichia coli* ve *Shigella dysenteriae* gibi biyolojik ajanlar evsel atık sularda bulunabilmektedir. Bu ajanlar kolera, sarılık, tifo, dizanteri gibi hastalıklara yol açabilmektedirler (De Zuane, 1997).

1.1.1.9. Boyarmaddeler

Dünya genelinde ticari olarak yaklaşık 100 000'den fazla boyarmaddeden yılda $7 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ ton üretilmektedir (Christie, 2007). Endüstride; tekstil, kağıt ve plastik üretimi, deri işleme gibi bir çok farklı alanda boyarmaddeler yaygın olarak renklendirici olarak kullanılmaktadır. Sözü edilen bu endüstriyel alanların boya tüketimlerinin yanında su tüketimleri de oldukça fazladır (Pearce vd., 2003). Endüstride kullanılan boyaların yaklaşık %10-15'inin atık sularla çevreye salındığı tahmin edilmektedir (Hai vd., 2007). Çevreye salınan boyarmaddelerin miktarlarının çokluğu yanında, birçok boyanın toksik ve kanserojen olması, molekül yapılarından kaynaklanan ısı, ışık ve yükseltgen ajanlara karşı dirençli olmaları (Sun ve Yang, 2003), suda 1mg/L'den daha düşük derişimlerde bile görünür olmaları ve dolayısıyla güneş ışınlarının sucul organizmalara ulaşmasını engellemeleri gibi (Robinson vd., 2001) özellikleri düşünüldüğünde, boyarmadde içeren atık sular çevreye salınmadan önce mümkün olan en etkin şekilde kirleticilerden arındırılmaları gerekmektedir.

1.1.2. Atık sularda kirlilik gideriminde kullanılan metodlar

Son yıllarda temiz su kaynaklarına olan ihtiyacın daha da önem kazanmasıyla atık sularda kirlilik kontrolü amaçlı biyolojik, kimyasal ve fiziksel temelli birçok farklı metod geliştirilmiştir. Bunlar;

- filtrasyon (Zouboulis vd., 2002),
- ultrafiltrasyon ve diyaliz (Sethi ve Wiesner, 1995),
- ters osmoz (Tan ve Sudak, 1992),
- iyon değişim (Eliassen ve Bennet, 1967),
- solvent ekstraksiyon (Lee vd., 2000),
- oksidasyon (Snider ve Porter, 1974),
- buharlaştırma (Birchler vd., 1994),
- adsorpsiyon (Al-Degs vd., 2000, Alkan ve Doğan, 2003),
- koagülasyon (Judkins ve Hornsby, 1978),
- köpikle ayırma (Ng ve Mueller, 1975),
- fotokimyasal reaksiyonlar (Fox ve Dulay, 1993),
- aktif tortul atık kullanımı (Bromley-Challenor, 2000),
- aerobik ve anaerobik işlemler (Dos Santos vd., 2007),
- mikrobiyal indirgeme (Shen ve Wang, 1994),
- bakteriyel işlemler (Lapara vd., 2000),
- gama radyasyonun kullanılması (Basfar ve Abdel Rehim, 2002),
- ultrasonik uygulamalar (Suzuki vd., 2000),
- manyetik ayırma (Karapinar, 2003)

şeklinde özetlenebilir. Bu metodlardan birçoğu, belli bir tür kirleticiye özgüken, adsorpsiyon genel olarak birçok farklı çeşitlilikteki kirleticilerin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Adsorpsiyon, atık sularda kirlilik giderilmesi uygulamalarında kolaylık ve esneklik sağlamanın yanı sıra en etkili metodlardan biri olmasıyla da öne çıkmaktadır.

1.1.3. Atık sularda boyarmadde gideriminde adsorpsiyon tekniğinin kullanılması

Son yıllarda boyarmadde giderilmesiyle ilgili birçok farklı biyolojik, kimyasal ve fiziksel metod geliştirilmesine rağmen geliştirilen bu metodların çoğu endüstride geniş bir kullanım

alanı bulamamıştır. Mevcut teknikler içerisinde adsorpsiyon; farklı tür boyaların giderimine imkan sağlaması ve yüksek etkinliği sayesinde tercih edilmektedir (Ho ve McKay, 1998).

Adsorpsiyon tekniğinin etkinliği kullanılan adsorbana göre değişebilmektedir. Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kabiliyetinden dolayı birçok ticari adsorpsiyon sisteminde adsorban olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonun yüksek adsorplama kapasitesi, yapısal karakteristikleri ve yüksek yüzey alanı sağlayan gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır (Carrott vd., 1991). Bununla birlikte aktif karbonun maliyetinin yüksek oluşu, dispersiyon ve vat boyalarına karşı seçiciliğinin olmayıp etkisiz olması, doymuş karbonun rejenerasyonunun zor ve maliyetinin yüksek olması, adsorban kaybına yol açması gibi dezavantajlarından dolayı daha ekonomik adsorban geliştirme çalışmaları devam etmektedir (Babel ve Kurniawan, 2003).

1.1.4. Boyarmadde gideriminde kullanılan düşük maliyetli adsorbanlar

Adsorban olarak kullanılacak materyellerin değerlendirilmesinde maliyet en önemli parametrelerden biridir. Bailey vd. (1999) göre, bir adsorbanın düşük maliyetli olarak nitelendirilebilmesi için; hazırlık aşamasında çok işlem gerektirmemesi, doğada bol miktarda bulunması, tarımsal ya da endüstriyel bir atık olması gerekmektedir. Tarımsal ya da endüstriyel kaynaklı birçok yan ürünün ve atığın yanı sıra doğal biyokütleler de atık sularda boyar madde giderilmesinde kullanılmaktadır (Crini, 2006).

1.1.4.1. Tarımsal atık ürünler

Tarımsal birçok atık ürünün yanı sıra kereste endüstrisinin atık ürünleri olan talaş ve ağaç kabuğu da adsorban olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler, maliyetlerinin düşük olmasının yanında fiziko-kimyasal özelliklerinden dolayı da tercih edilmektedir (Garg vd., 2004). Odun talaşı; lignin, selüloz gibi polifenolik gruplar taşıyan farklı organik bileşiklerden oluşmaktadır. Bu polifenolik gruplar adsorban üzerinde boya molekülleri için bağlanma bölgeleri oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalarda odun talaşının etkili bir adsorban olduğu görülmüştür (Garg vd., 2004). Ağaç kabuğu yapısındaki yüksek tanin içeriğinden dolayı etkili bir adsorbandır (Bailey vd., 1999; Morais vd., 1999). Morais vd., (1999) yaptıkları çalışmada, tanin molekülündeki polihidroksi polifenolik grupların adsorpsiyon işleminde etkili olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Yukarıda sözü edilen tarımsal ürünler dışında;

- meyve çekirdeği (Banat vd., 2003),
- mısır koçanı (Robinson vd., 2002),
- arpa kabuğu (Robinson vd., 2002),
- buğday samanı (Nigam vd., 2000),
- portakal kabuğu (Rajeshwarisivaraj vd., 2001)

gibi atıklar da sulu ortamlardan boyarmadde giderilmesinde adsorban olarak kullanılmıştır.

1.1.4.2. Endüstriyel yan ürünler ve atıklar

Düşük maliyetli olmaları ve yerel imkanlarla elde edilmelerinin kolay olmasından dolayı hidroksit çökelekleri, uçucu kül ve kırmızı çamur düşük maliyetli adsorbanlar olarak nitelendirilmektedirler. Bu malzemeler atık sularda boyarmadde giderilmesiyle ilgili birçok çalışmada adsorban olarak kullanılmışlardır (Acemioglu, 2004).

Endüstriyel yan ürün olan uçucu kül, ağır metaller gibi zararlı bazı maddeleri içerebilmesine rağmen birçok ülkede endüstride kullanılmaktadır (Acemioglu, 2004). Alüminyum üretiminde boksit mineralinin işlenmesi sırasında oluşan, alüminyum silikatlar yanında, demir ve titan oksitleri de içeren kırmızı çamur, atık sularda boya giderilmesinde kullanılmaktadır (Tor ve Cengelöglu, 2006; Tor vd., 2009).

1.1.4.3. Doğal malzemeler

1.1.4.3.1. Killer

Killer; düşük maliyetli olmaları, doğada bol miktarda bulunmaları, tabakalı yapıda olmaları, yüksek sorpsiyon ve iyon değişim kapasiteleri sağlamalarından dolayı çokça tercih edilen adsorbanlar arasında yer alırlar. Kil minerallerinin yüksek adsorpsiyon kapasiteleri; tabakalı yapılarının yanı sıra taşıdıkları negatif yüklerden kaynaklanmaktadır. Kil minerallerinin üzerindeki negatif yükler, pozitif yüklü türleri adsorplama imkanı sağlarken, yüksek yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip olmaları gibi özellikler de killerin adsorpsiyon kapasitelerini artırır (Alkan vd., 2004).

Son yıllarda bentonit, kaolin, diatomit ve Fuller toprağı (bir tür atapulgit ve montmorillonit) gibi killer hem organik hem de inorganik türleri adsorplama kabiliyetlerinden dolayı birçok araştırmanın konusu olmuştur (Ho vd., 2001; Al-Ghouti vd., 2003; Atun vd., 2003; Özdemir vd., 2004; Alkan vd., 2004, 2005).

Kil mineralleri hem katyonik hem de anyonik boyalara karşı güçlü bir afinite gösterirler. Fakat bazik boyalar için adsorpsiyon kapasiteleri daha yüksektir. Bu durum boya molekülleri üzerindeki iyonik yüklerden ve killerin doğasından kaynaklanmaktadır. Kil mineralleri üzerindeki adsorpsiyon mekanizması genelde iyon değişimi ile açıklanmaktadır. Bu durum killerin sorpsiyon kapasitelerinin çözeltinin pH'ı ile değişebileceğini göstermektedir (Al- Ghouti vd., 2003).

Yüzeylerini farklı maddelerle modifiye ederek killerin adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak mümkündür. Özdemir vd., (2004), yaptıkları çalışmada kuaterner amin bileşiklerini kullanarak yüzeyini modifiye ettikleri sepiyoliti negatif yüklü reaktif azo boyalarının adsorpsiyonunda kullanmışlar ve adsorpsiyon kapasitesinin modifikasyon ile önemli ölçüde arttığını göstermişlerdir.

1.1.4.3.2. Silisli malzemeler

Bu gruba giren; silika boncukları, cam, alunit, perlit ve dolomit gibi doğal malzemelerin atık sularda kirlilik giderilmesinde adsorban olarak kullanımı son yıllarda artış göstermektedir. Bu doğal malzemelere gösterilen ilgi; doğada bol olarak bulunmaları, kolay elde edilebilmeleri ve düşük maliyetleri olmalarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca yüzeylerinde bulunan silanol gruplarının sağladığı hidrofilik özellikleri, gözenekli yapıları, yüksek yüzey alanları ve mekanik dayanıklılıkları da bu malzemeleri kirlilik giderilme işlemleri için çekici bir adsorban haline getirmektedir (Özacar ve Sengil, 2002; Doğan vd., 2004).

1.1.4.3.3. Zeolitler

Zeolitler, mikrogözenekli doğal adsorbanlardır. Doğal olarak 40'tan fazla türünün yanında sentetik olarak da elde edilebilmektedirler. Doğal olan silikatlar genelde düşük yüzey alanına sahipken, yapay zeolitlerin yüzey alanı $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'e kadar çıkabilmektedir (Auerbach vd., 2003). İyon değişim kapasitelerinin yüksek, maliyetlerinin ise düşük (0,03–0,12 US\$ /kg) olmasından dolayı zeolitler, boyarmadde giderimi için alternatif bir adsorban olarak değerlendirilebilirler (Babel ve Kurniawan, 2003).

1.1.4.3.4. Turba

Turbalar; karmaşık yapılı, kaynağına göre farklı özelliklere sahip olabilen, çok değişik türde organik madde kalıntıları ihtiva edebilen doğal malzemelerdir. Temelde yapısını selüloz, lignin ve hümik maddeler (hümik asit, fülvik asit ve humin) oluşturur. Özellikle lignin ve hümik maddelerin molekülleri üzerindeki çok sayıdaki farklı fonksiyonel gruplar (alkoller, karbonil grupları, karboksilik gruplar, fenolik hidroksil grupları) kimyasal bağlanmalarda etkindirler (Allen vd., 2004).

1.1.4.3.5. Kitin ve kitosan

Kitin; kimyasal yapısı selüloza benzeyen, doğada bol miktarda bulunabilen doğal bir polisakkarittir. Doğal olarak kabuklu deniz canlılarında, mantarlarda, böceklerde, halkalılarda ve yumuşakçalarda bulunur. Gıda sektöründe bir yan ürün olması kitinin eldesinin ekonomik olmasının temel sebeplerindendir. Kitosan, kitinin bir türevidir olup, kimyasal yollarla kitinden elde edilir. Kitin ve kitosanın boyarmadde adsorpsiyonunda kullanıldığı birçok çalışma, bu iki biyopolimerin boya giderimindeki etkinliklerini ve farklı sınıftan boyar maddelere karşı olan yüksek afinitelerini göstermektedir (Chiou vd., 2004).

1.2. Boyalar

Boya molekülleri iki temel bileşenden oluşur; boyayı renklendiren kromoforlardan ve kromoforu desteklemenin yanında suda çözünmesini de sağlayan oksokromlardan. Kromofor renk verici anlamındadır ve kimyasal yapılarına göre nitroso, nitro, azo, etilen, karbonil, karbon-azot, kükürt grupları olmak üzere 7 gruba ayrılırlar. En yaygın kromofor grubu; boyaların %90-80'ini oluşturan azo ($-N=N-$) sınıfıdır (Sarıoğlu ve Dean, 1998). Oksokrom grubu, molekülün elektrolitik çözünmesini ve iç tuz oluşturmalarını sağlayan bir gruptur. Oksokrom grubu boyanın renk tonunu da değiştirebilir, fakat gerçek rengin ortaya çıkmasını sağlayamaz. Boyanın asidik veya bazik olduğunu da belirleyen bu gruplara örnek olarak $-NR_2^+$, $-NH_2^+$, $-NH^+$, $-OH^-$, $-I^-$, $-Br^-$ ve $-Cl^-$ verilebilir (Temiz, 1994).

1.2.1. Boyaların sınıflandırılması

Boyarmaddeler önemli ölçüde yapısal farklılıklar gösterirler ve farklı şekillerde sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına ve uygulanma alanlarına göre sınıflandırılabilen gibi, çözünürlüklerine ve boyama özelliklerine göre de sınıflandırılırlar (Başer ve İnanıcı,

1990; Küçükosmanoğlu, 2006). Boyarmaddelerin sınıflandırılması Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	Suda Çözünen Boyarmaddeler	Anyonik, katyonik boyarmaddeler ve zwitter iyon karakterli boyarmaddeler
	Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler	Substratta çözünen, organik çözücülerde çözünen, geçici çözünürlüğü olan, polikondensasyon boyarmaddeleri, elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler ve pigmentler
Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması		Bazik (katyonik), asit, direkt, mordan, reaktif, küpe, inkişaf, metal – kompleks, dispersiyon ve pigment boyarmaddeler
Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması		Azo, nitro ve nitrozo, polimetin, arilmetin, aza annulen, karbonil ve kükürt boyarmaddeleri

1.3. Metil Violet

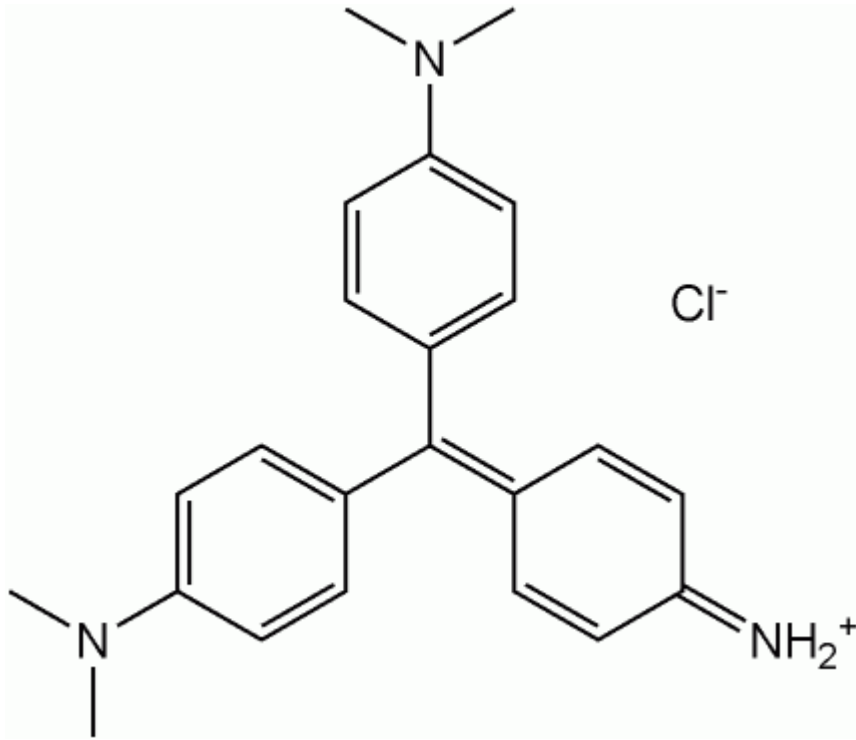
Metil violet bazik boyarmaddeler grubuna girer. Tetrametil (2B), pentametil (6B) ve heksametil (10B) pararosalinin karışımıdır, tekstil ve matbaa sektöründe boyarmadde olarak kullanılmaktadır. Tıpta, bakterilerin Gram boyama tekniğiyle sınıflandırılmasında ve amiloidin tespitinde de kullanılır. Analitik kimyada pH 0 – 1.6 aralığında indikatör olarak kullanılır. Metil violet; suda, etanolde, metanolde, dietilen glikol ve dipropilen glikolde çözünür (Lilie ve Conn, 1977; Doğan ve Alkan, 2003a). Metil violet molekülünde merkez karbon atomuna üç tane aromatik halka bağlıdır. Molekül yapısındaki çift bağların delokalizasyonundan dolayı görünür bölgede maksimum 584 nm’de ışığı absorplar.

Metil violet sağlığa zararlı bazik bir boyadır ve kısa süreli teneffüs edilmesi, solunum yolunda tahrişe, kusmaya, ishale, baş ağrısına ve baş dönmesine, uzun süreli maruz

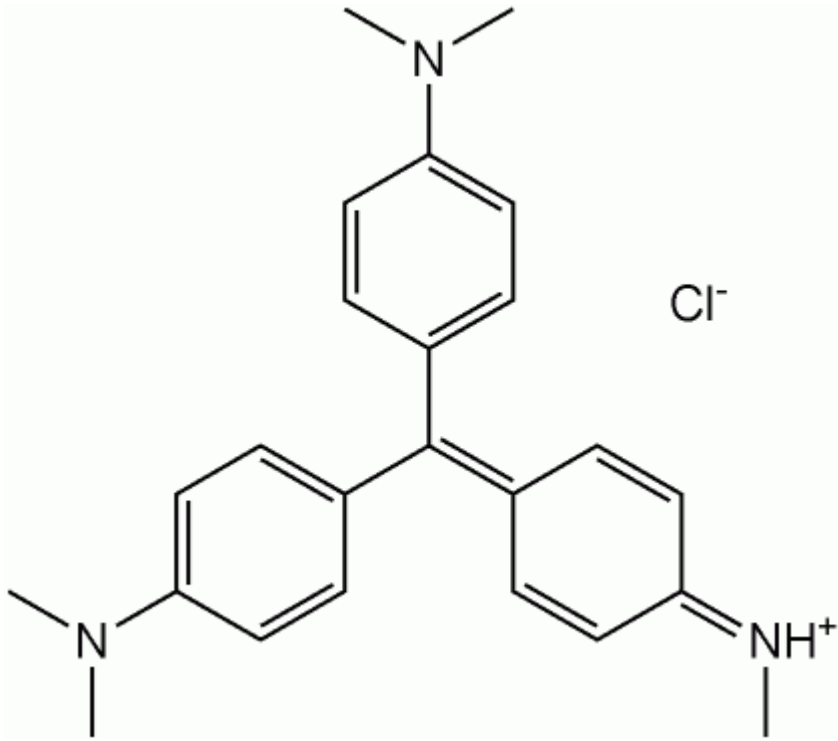
kalındığında mukus zarlarında ve sindirim sisteminde zarara yol açabilmektedir (Ghosh ve Bhattacharyya, 2002).

Metil violet giderilmesi için kimyasal oksidasyon, koagülasyon, elektroliz, iyon değişim, ters ozmoz, ultrafiltrasyon gibi teknikler kullanılmıştır. Boya moleküllerinin yükseltgeyici ajanlara, ışığa ve biyobozunmaya karşı dayanıklı olmaları gibi boyadan kaynaklanan özelliklerin yanı sıra bazı tekniklerin yüksek maliyeti sözü edilen tekniklerin etkin olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Ayrıca boya moleküllerinin sudaki çözünürlüklerinin yüksek oluşu, atık sularda giderilme işlemlerini zorlaştırmaktadır. Adsorpsiyon tekniği yapılan çalışmalarda en etkili teknik olarak öne çıkmaktadır (Suzuki, 1993).

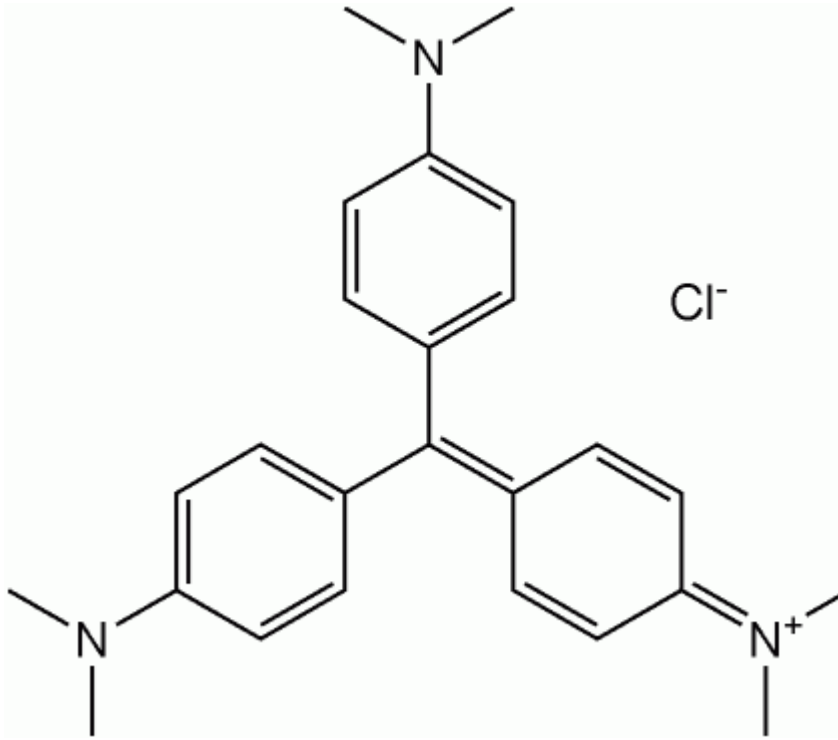
Metil violet 2B, 6B ve 10B'nin molekül yapıları sırasıyla Şekil 1.1- 3'te verilmiştir. Metil violet 6B'nin fiziksel özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Metil violet 2B'nin kimyasal yapısı



Şekil 1.2. Metil violet 6B'nin kimyasal yapısı



Şekil 1.3. Metil violet 10B'nin kimyasal yapısı

Çizelge 1.2. Metil violetin fiziksel özellikleri (Kanat, 2008)

Yaygın adı	Metil violet
Diğer adı	Gentian viyolet
C. I. numarası	42535
Sınıfı	Triarilmetan
Suda çözünürlük	%2,93
Etanolde çözünürlük	%15,21
λ_{max}	583-587
Renk	Violet-mavi
Molekül ağırlığı	394 g /mol
İyonizasyon	Bazik
Molekül formülü	$C_{24}H_{28}N_3Cl$

1.4. Kil Mineralleri

Kil taşı; killi şist ve magmatik kayaçların zamanla yeraltı ve yüzey sularının etkisiyle aşınması ve havzalarda birikimiyle oluşur. Oluşumu sırasındaki kimyasal şartlara ve aşınan maddelerin farklılığına bağlı olarak kil mineralleri de farklılık gösterirler (Ünsal, 2001). Kilerin oluşumları sırasındaki basıncın ve sıcaklığın düşük olması, kil minerallerinin 2, 3 veya 4 tabakalı yapıda olmasına neden olur. Tabakalı yapı killerin su alınca şişmelerine sebep olur. Şişmeyle tabakalar arasındaki mesafenin artması ve tabakaları birbirinden uzaklaşması killerin iç yüzeylerini arttırır (Doğan, 2000). Killerin esas maddesi sulu alüminyum silikattır, türüne göre Mg ve Fe gibi diğer elementleri de içerirler (Önem, 2000).

1.4.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Killer; kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine ve bulundukları gruplara göre sınıflandırılırlar. Sınıflandırma Çizelge 1.3'te gösterilmiştir (Sağlam, 2004).

Çizelge 1.3. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Tabaka	Grup	Örnek
Amorf	Allofen	
İki tabakalı olanlar	Kaolinit grubu a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit Dikit Halloysit
Üç tabakalı olanlar	Smektit grubu İllit grubu Vermikülit grubu	Montmorillonit Bediellit, İllit Vermikülit
Dört tabakalı olanlar	Klorit grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

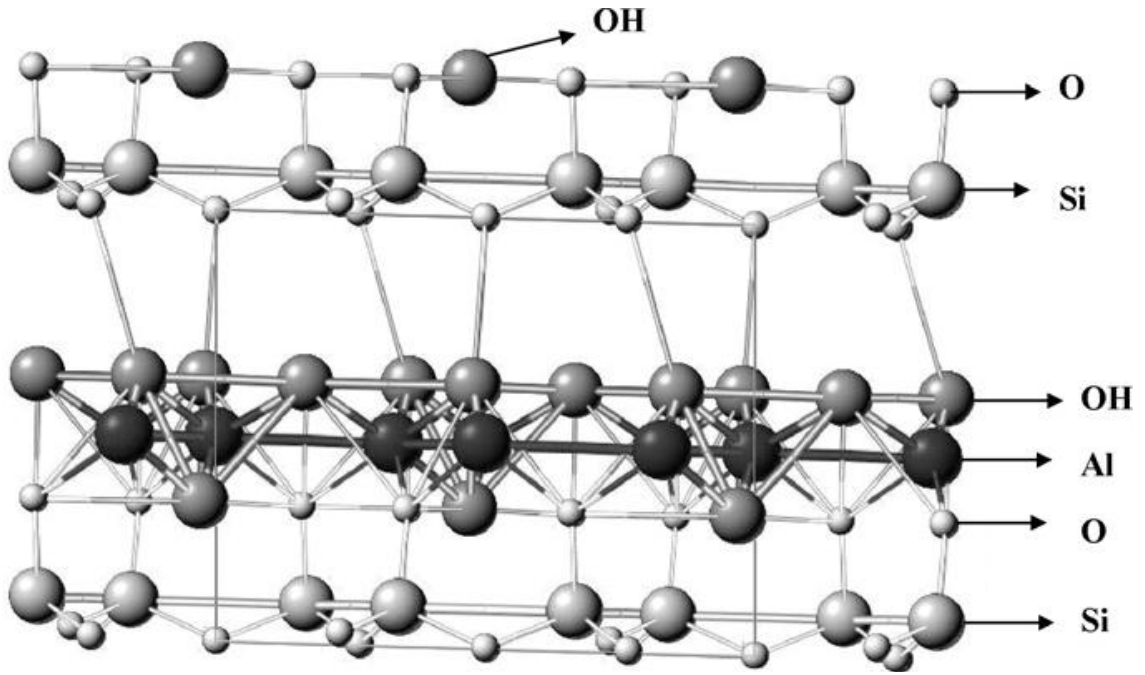
1.5. Kaolin

Ana minerali kaolinit olan killere “kaolin” veya “kaolen” adı verilir. Kaolinit, $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$, kaolini oluşturan en önemli mineraldir (Demiral, 1996). Kaolinit, 800 °C’de sertleşir, yoğunluğu 2,2–2,6 g/cm³ tür, rengi beyazdır, Fe-Mg bileşikler tarafından boyanabilir ve erime noktası 1850 °C’ dir (Uz, 2003). Kaolinit yaprakçıkları tam elastik olmamakla birlikte bükülebilir özelliktedirler. Mohs sertliğine göre 2-3 civarında sertlikte olup, boyları 1000-5000 Å, kalınlıkları ise 200 Å’dır (Arcasoy, 1983). Kaolinit minerali, seramik yapımında 200°C’nin altında ısıtıldığında higroskopik suyunu, 500–600 °C’de kimyasal formüldeki bağl suyunu bırakır (Lefond, 1983).

1.5.1. Kaolinitin kristal yapısı

Kaolinit, mol olarak kimyasal kompozisyonu; %42,14 SiO₂, %15,61 Al₂O₃ ve %42,25 H₂O olan 1:1 tabakalı bir alüminosilikattır (James, 1995). Kristal yapısı (Şekil 1.4.) istiflenmiş tetrahedral silika tabakaları ve oktahedral alümina tabakalarından oluşur. Her tabaka çifti ortak oksijen atomlarıyla birbirine bağlıdır ve takip eden diğer tabaka çiftleri silika-oksijen ve alüminyum-hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanır. Böylece ortaya çıkan kristal yapı; tetrahedral SiO₂ tabakanın silika yüzünden,

AlOH grupları taşıyan bir alüminyum yüzünden ve SiOH ve AlOH gruplarının her ikisinde taşıyan uçlardan oluşur. Kaolinit mineralinin yüzeyi, silika tabakasında Si^{4+} 'in Al^{3+} 'in yerini izomorf olarak almasından dolayı negatif yük taşır. Alümina yüzündeki ve uçlardaki yükler ise, çözeltinin pH'ına bağlı olarak hidroksil gruplarının protonlanmasıyla ya da proton kaybetmesiyle değişir (White, 1987). Kaolinitin kation değişim kapasitesinin (1-15meq/100g) çok düşük olması, su moleküllerinin arayüzey boşluğuna girmesini zorlaştırır. Bu durum kaolinitin şişme kapasitesinin düşük olmasının nedenidir (Ke ve Stroeve, 2005).



Şekil 1.4. Kaolinitin kristal yapısı (Bish ve Von Dreele, 1989).

1.6. Adsorpsiyon Teorisi, Termodinamiği ve Dinamiği

1.6.1. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon tipleri

Adsorpsiyon bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da başka bir ifadeyle moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanır. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme adsorplanmış madde, ya da adsorbat, adsorplayan maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde adı verilir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir;

fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki tip asorpsiyonun varlığı saptanmıştır (Berkem ve Baykut, 1986).

Fiziksel adsorpsiyonda bağlanma van der Waals kuvvetleriyle gerçekleşir. Bu etkileşimler sonucunda enerji salınır. Salınan bu enerji çok küçüktür ve yoğunlaşma entalpisiyle aynı seviyededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilir ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır.

Kemisorpsiyon da denilen kimyasal adsorpsiyonda, moleküller ve atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye yapışırlar ve substrat yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar arasında şu farklardan söz edilebilir (Berkem ve Baykut, 1986):

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değilken, kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı söz konusudur. Bu durum kimyasal adsorpsiyondaki bağların fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli olmasını ve fiziksel adsorpsiyonun tersinir, kimyasal adsorpsiyonun ise tersinmez olmasının sebebidir.
- Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir.
- Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kemisorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelir.
- Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Fakat kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler.
- Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam yüzeyine tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir.
- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısısı 10 kcal mol^{-1} 'den daha düşük iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal mol^{-1} 'den daha büyüktür.

Çözünmüş bir maddenin katı tarafından adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir: Biri çözeltide çözünmüş bir maddenin yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılım göstermesi sonucu yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon, diğeri ise elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon. Birbirleriyle temas halinde bulunan, kimyasal yapıları farklı iki faz arasında, elektriksel potansiyel farkından dolayı ara yüzeyde pozitif ve negatif yükler oluşur. Ara yüzeyin bir tarafı pozitif yüklenirken diğeri ise negatif olarak yüklenir. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise, birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Katı yüzey ile çözeltideki iyonlar arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın karakterini belirler. Bu durum birçok katının su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanmasını sağlar. Suyun silis ile temasında silisin (-), suyun (+) olarak yüklenmesi buna örnek olarak verilebilir. Böylece adsorban yüzeyinin elektrik yükü, suda bulunan zıt yüklerin yüzeye adsorbe olmasını sağlar (Berkem ve Baykut,1986).

1.6.2. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon; adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve adsorplanmadan çözeltide kalan madde miktarı arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Bu denge, adsorpsiyon izotermi ile matematiksel olarak açıklanmaktadır. Adsorpsiyon verileri çeşitli adsorpsiyon modelleri kullanılarak yorumlanabilir. Adsorpsiyon proseslerini açıklamak için en yaygın olarak kullanılan izotermi Freundlich ve Langmuir izotermidir.

1.6.2.1. Langmuir Modeli

Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bir denklem önerilmiştir (Langmuir, 1918). Langmuir' e göre adsorpsiyon dengesi, tek yönlüdür ve adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile desorpsiyon hızı ise örtülmemiş yüzey ile orantılıdır. Langmuir izoterm modeli sınırlı sayıda benzer konumlara sahip bir yüzeyde tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğu durum için geçerlidir. Langmuir modeli şu varsayımlar üzerine kurulmuştur:

- Adsorplanabilecek yüzey konumları sayısı sabittir,
- Adsorban yüzeyinde meydana gelen maksimum adsorpsiyon, tek tabakalı doymuş bir adsorpsiyon tabakası ile temsil edilir,

- Adsorpsiyon serbest enerjisi sabittir ve adsorplanan yüzeyden bağımsızdır,
- Adsorban yüzeyine ait düzlemde adsorplanan maddenin göçmediği varsayılır,
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir,
- Adsorpsiyon hızı madde konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır (Berkem ve Baykut, 1986; Reed ve Matsumoto, 1993; Ünlü, 2004).

Langmuir izotermine ait eşitlik

$$1/q_e = 1/q^0 + 1/b.q^0.C_e \quad (1.1)$$

şeklindedir. Buradaki eşitlikte,

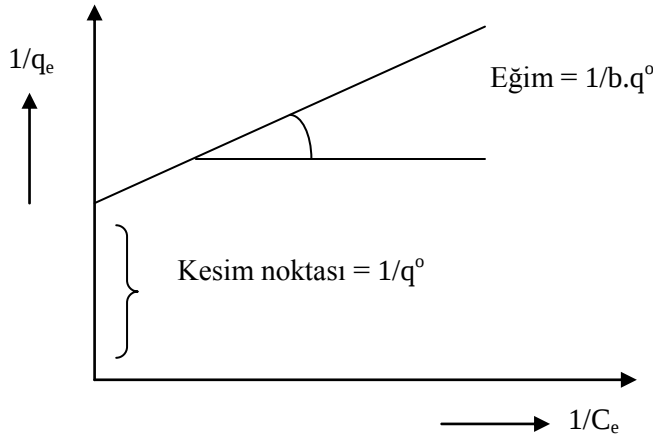
q_e : Denge anında adsorplanmış miktar (mg/g)

C_e : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mg/L)

q^0 : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doygunluk sabiti (mmol/g)

b : Denge bağlanma sabiti (L/mg)

Bu denkleme göre $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Elde edilen bu doğrunun kesim noktasından $1/q^0$ değeri, eğiminde de $1/b.q^0$ değerleri elde edilebilir. Buradan da q^0 ve b değerleri hesaplanabilir. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi aşağıda verildiği gibidir (Jain ve Sharma, 2002; Ünlü, 2004).



Şekil 1.5. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi

Langmuir izotermelerinin başlıca karakteristikleri, denge parametresi olarak veya boyutsuz ayırma faktörü olarak da ifade edilen birimsiz bir sabit olan r sabiti ile verilir (Özacar ve Sengil, 2003). Ayrıca r değerleri adsorpsiyonun etkinliğinin de bir ölçüsüdür. Bu sabit değer aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır,

$$r = 1/(1 + bC_0) \quad (1.2)$$

Burada b (L/mg) Langmuir sabiti, C_0 (mg/L) ise en yüksek boyarmadde başlangıç konsantrasyonudur. r değerleri, adsorpsiyon izoterminin uygun olup olmadığı hakkında bilgi verir. Eğer $r > 1$ ise adsorpsiyon izotermi uygun değildir. $r = 1$ olduğunda doğrusallık vardır. $0 < r < 1$ durumunda adsorpsiyon izotermi uygundur. $r = 0$ olduğu durumda ise tersinmezlik durumundan bahsetmek mümkündür (Özacar ve Sengil, 2003).

1.6.2.2. Freundlich Modeli

Herbert Max Finlay Freundlich tarafından geliştirilmiştir (Freundlich, 1906).

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.3)$$

şeklindedir. Burada; q_e ve C_e Langmuir eşitliğindeki şekliyle tanımlı terimlerdir.

Freundlich denklemi ile deneysel veriler değerlendirilirken denklemin logaritmik formu kullanılır ve,

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.4)$$

şeklinde gösterilir. Burada;

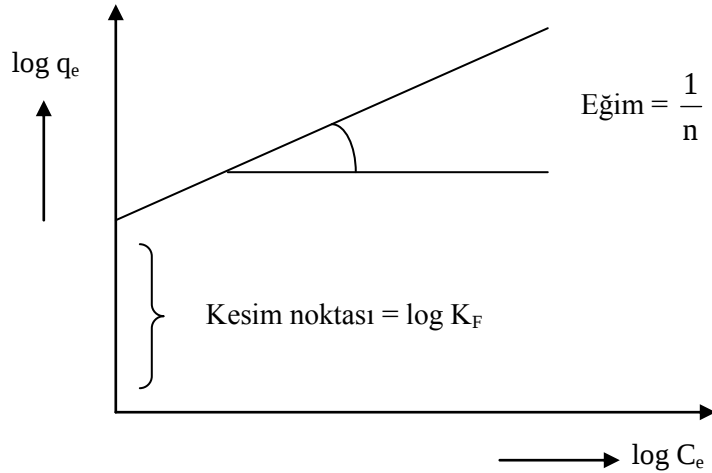
q_e : Denge anındaki adsorplanmış miktar (mmol/g)

C_e : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mmol/L)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich sabiti.

n : Adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili sabittir.

Eşitliğin bu şekli için $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiği çizildiğinde eğimi $1/n$ ve kesim noktası $\log K_F$ olan bir düzgün doğru elde edilir (Jain ve Sharma, 2002; Ünlü, 2004). Bu grafiğin grafiksel gösterimi Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.6. Freundlich izoterminin grafiksel gösterimi

1.6.2.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) adsorpsiyon izotermi

Dubinin-Radushkevich vd., tarafından gaz fazından adsorpsiyon için ortaya konan mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiş adsorpsiyon izotermidir (Dubinin vd., 1947; Dubinin, 1960).

Gözenek çaplarına göre; gözenek çapı 2 nm'den küçük olan gözenekler mikro gözenekler, 2–50 çaplı gözenekler mezo gözenekler, 50 nm'den daha büyük gözenekler makro gözenekler olarak nitelenirler.

Adsorplanan moleküller mikro gözeneklerde gözenek duvarları tarafından daha yakından çevrelendikleri için mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon işlemi mezo ve makro gözeneklerdeki adsorpsiyona göre çok daha güçlüdür. Adsorpsiyon kuvvetlerinin kuvvet-mesafe karakteristikleri dolayısıyla ($F(r) \propto 1/r^3$) küçük gözeneklerde adsorplanan madde, katı madde gözenek duvarlarıyla daha fazla etkileşime girer.

Mikro gözenekli hacim doldurma teorisi Eucken/Polanyi potansiyeli teorisiyle ilgilidir. Bu teoride karakteristik adsorpsiyon potansiyeli eğrisi $a=f(A)$ ile tanımlanır. Burada a adsorpsiyon, $A = RT \ln (P_s/P)$ de adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanır. $A=0$ doyum noktasıdır. Gazlar için tanımlanan A benzer şekilde çözeltiler için de $A=RT \ln (C_s/C)$ olarak tanımlanır.

D-R izotermi eş boyutlu, tek tip gözenekli yapıya gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlar. Bu yönüyle D-R izotermi Langmuir tipi adsorpsiyon izotermine benzemektedir.

D-R izotermi;

$$\ln Q = \ln Q_m - k\varepsilon^2 \quad (1.5)$$

denklemlerle tanımlanır (Dubinin, 1966). Burada;

ε (polanyi potansiyeli) : $RT \ln [1 + (1/C_e)]$

Q : birim ağırlık başına tutulan boya miktarı (mol/gr),

Q_m : adsorpsiyon kapasitesi (mol/gr),

C_e : boyanın denge konsantrasyonu (mol/L),

k : adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (mol^2/kJ^2),

R : gaz sabiti, $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol.K}$

T: sıcaklık (K)' tır.

Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyon mekanizması hakkında herhangi bir fikir vermediklerinden adsorpsiyon tipini anlamak üzere D-R izotermi çizilir (Singh ve Pant, 2004). Adsorpsiyonun ortalama enerji (E) değeri D-R izoterminden hesaplanan k değerleri kullanılarak hesaplanabilir. $[E = (-2k)^{-0.5}]$ formülü ile hesaplanan bu E değerlerinin büyüklüğünden hareketle adsorpsiyonun tipine karar verilebilir. Eğer E değeri 8–16 kJ/mol değerleri arasında yer alırsa adsorpsiyonun tipi iyon değişim reaksiyonu ile açıklanabilir. E değerinin $E < 8$ kJ/mol olarak bulunması durumunda adsorpsiyon tipi zayıf Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır (Dubinin, 1966). 16 kJ/mol değerinden büyük E değerleri için de kemisorpsiyondan bahsetmek mümkündür (Ünlü, 2006).

1.6.3. Adsorpsiyonun termodinamiği

Aşağıdaki eşitlikler kullanılarak; standart serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişim (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler hesaplanabilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (1.6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.7)$$

Bu eşitliklerde;

ΔG^0 = Serbest enerjideki değişim, kJ/mol

ΔH^0 = Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS^0 = Entropi değişimi, J/K.mol

T = Mutlak sıcaklık (K)

R = Gaz sabiti, 8.314×10^{-3} kJ/mol.K

K_D = Dağılma sabitidir (cm^3/g).

Dağılma sabiti, $K_D = [(C_0 - C_s)/C_s] \times V/m$ şeklinde ifade edildiğinde;

C_0 : Başlangıç çözelti konsantrasyonudur (mg/L)

C_e = Çözeltideki boyarmadde denge konsantrasyonu (mg/L)

$V = \text{Çözelti hacmi (cm}^3\text{)}$

$m = \text{adsorban miktarı (g)}$

Eşitlik (1.6) ve (1.7)'den;

$$\log K_D = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (1.8)$$

elde edilebilir. Bu eşitlikten $\log K_D$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $\frac{\Delta H^\circ}{2.303R}$ ve kesim noktasından da $\frac{\Delta S^\circ}{2.303R}$ değerleri elde edilir. Bu şekilde van't Hoff eşitliğinin grafiksel değerlendirilmesinden ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametrelerini hesaplamak mümkündür.

Buradan şu yorumlara ulaşılabilir:

- ΔH° 'nin değerinin pozitif olması, adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir.
- ΔG° 'in negatif değeri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin göstergesidir. Ancak ΔG° 'nin negatif değeri sıcaklıkla azalıyorsa bu adsorpsiyonun kendiliğinden olabilirliğinin sıcaklıkla ters orantılı olduğunu gösterir.
- ΔS° 'nin pozitif değerleri adsorpsiyonla çözelti/katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Bu, katı yüzeyinde adsorplanmış su molekülleriyle adsorplanan madde moleküllerinin yerdeğiştirmesiyle su moleküllerinin geçiş enerjilerinin dolayısıyla da sistemin düzensizliğinin artmasından kaynaklanır (Jain ve Sharma, 2002, Ünlü, 2004).

1.6.4. Adsorpsiyonun kinetiği

1.6.4.1. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği modeli

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği, Lagergren'in birinci dereceden hız denkleminde belirlenebilir. Bu denklemden adsorpsiyon hız sabiti hesaplanabilir (Lagergren ve Svenska, 1898).

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ad}}{2.303} \cdot t \quad (1.9)$$

Burada q ve q_e karşılıklı olarak t (dk) zamanındaki ve denge anındaki adsorplanmış metal (mg/g) miktarıdır. k_{ads} (dk⁻¹), Lagergren adsorpsiyon hız sabitidir. Bu eşitlikten $\log (q_e - q)$ 'ya karşı t (zaman) grafiğe geçirilirse, elde edilecek doğrunun eğiminden adsorpsiyon k_{ads} değeri kolaylıkla hesap edilebilir.

1.6.4.2. İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği modeli

Adsorpsiyon süresinin kinetiğini açıklamada bazen Lagergren'in birinci dereceden kinetik modeli uygunluk göstermemektedir. Bu durumda yalancı ikinci dereceden reaksiyon kinetiğini ifade eden aşağıdaki eşitlikle kinetik model araştırılabilir:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e) \cdot t \quad (1.10)$$

Bu eşitlikte; k_2 (g/mg.dk) ikinci dereceden hız sabitidir. q_t ve q_e (mg/g) t zamanındaki ve denge anındaki tutulmuş boya miktarıdır. t/q_t değerlerine karşı t değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimden q_e değeri, kesim noktasından da k_2 değeri bulunabilir (Ho, 1995; Ho vd; 2001).

1.6.4.3. Parçacık içi difüzyon kinetiği modeli

Weber Morris eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlik:

$$q = k_{id} t^{1/2} \quad (1.11)$$

şeklindedir. Burada q (mg/g) adsorplanan miktarı, t (dk) zamanı ifade eder. k_{id} parçacık içi difüzyon hız sabitidir. q ve $t^{1/2}$ arasındaki doğrusal ilişki parçacık içi difüzyonun adsorpsiyonda etkili olduğunu ve parçacık içi difüzyonun hız belirleyen basamak olduğunu gösterir (Weber ve Morris, 1963).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Literatürde, asidik ve bazik boyarmaddenin sulu ortamlardan adsorpsiyonuna ilişkin çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda, kaynakları ve özellikleri farklı çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır. Adsorbanlarla boyarmadde molekülleri arasındaki etkileşim çeşitli yönleriyle ele alınmıştır. Mevcut adsorbanlara alternatif olabilecek, elde edilmesi kolay, yenilenebilir, doğal çevreye uyumlu ve düşük maliyetli adsorban tasarımı birçok çalışmanın temel amaçları arasındadır. Crini (2006) , Gupta vd., (2009) yaptıkları literatür özeti çalışmalarında; kullanılan adsorbanlar, adsorpsiyon şartları, adsorpsiyon kapasiteleri ve diğer parametrelerle ilgili özet bilgiler vermişlerdir.

2.1. Metil Violet Boyasıyla Yapılan Çalışmalar

Doğan ve Alkan (2003a), yaptıkları çalışmada; sulu çözeltiden metil violet gideriminde perliti ve genleşmiş perliti adsorban olarak kullanmışlardır. Farklı konsantrasyon, sıcaklık ve pH değerlerinde yapılan çalışmaları sonucunda; adsorpsiyon kapasitesinin, sıcaklık ve pH'la arttığı, perlitin genleşmesiyle ve asit aktivasyonla düştüğü görülmüştür.

Mittal vd., (2008), sulu çözeltiden metil violet gideriminde, termik elektrik santrallerinin atık ürünü olan dip külünü ve soya posasını adsorban olarak kullanmışlardır. Granülletirdikleri adsorbanları hem kesikli sistemde hem de kolon sisteminde kullanmışlardır. Her iki adsorban için adsorpsiyon kapasite değerlerinin kolon sisteminde kesikli sisteme göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca kolon sisteminde kullanılmış kolonun rejenerasyonu HCl asit çözeltisiyle gerçekleştirilmiş ve kolonda adsorbe olan boyanın, dip külü için %54'ü, soya posası için %80'i desorbe edilmiştir.

Wei vd., (2009), yaptıkları çalışmada; sulu ortamdan kristal viyole (metil violet 10B) boyasının ve 2-naphthol'ünün eşzamanlı olarak gideriminde bentonitin etkinliğini incelemişlerdir. Kristal viyole adsorbe olmuş bentonitin 2-naphthol gideriminde daha etkin olduğu görülmüş ve bunu da kristal viyolein bentonit yüzeyinin hidrofilik karakterini hidrofobik karaktere dönüştürmesiyle izah etmişlerdir.

Liu vd., (2011), haloysit nanotüplerini adsorban olarak kullandıkları çalışmada, bazik metil violet boyasının adsorpsiyon şartlarını; süre, başlangıç konsantrasyonu, başlangıç

pH'ı, sıcaklık ve iyon şiddeti parametrelerine göre incelemişler ve adsorpsiyon kapasitesini 113,64 mg/g olarak bulmuşlardır. Yapılan bu çalışmada; adsorpsiyonun yalancı ikinci derece modeline uyduğunu, iyon şiddetindeki artışın adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğünü ve pH'taki değişmelerin adsorpsiyon kapasitesinde önemli değişikliklere yol açmadığı görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada halloysit nanotüplerinin rejenerasyonla tekrar adsorban olarak tekrar kullanılabileceği gösterilmiştir.

2.2. Kaolinle Yapılan Çalışmalar

Unuabonah vd., (2008), kaolini sodyum tetraboratla modifiye etmişler ve anilin mavisi boyasının adsorpsiyon şartlarını incelemişlerdir. Modifiye edilmiş kaolinin adsorpsiyon kapasitesinin modifiye edilmemiş olana göre arttığı görülmüştür. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler Freundlich ve Langmuir izotermine göre değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonucunda, modifiye edilmemiş adsorbanın kullanıldığı adsorpsiyonun Freundlich izotermine, modifiye edilmiş adsorbanın kullanıldığı adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu görülmüştür. İzoterm değerlendirmesinden modifikasyonla kaolin üzerinde hemojen adsorpsiyon bölgelerinin oluştuğu yorumuna ulaşılmıştır.

Zhang vd., (2009); azo boyarmaddelerin temel bileşeni olan azobenzenin sulu ortamdan giderimini farklı pH, iyon şiddeti, başlangıç konsantrasyonu ve adsorban miktarlarında çalışmışlardır. Çalışmaları sonucunda, azobenzenin kaolin üzerine adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-derece kinetik modeline uyduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin 11 mg/g olduğu görülmüştür.

Nandi vd., (2009), toksik brilliant yeşili boyasının sulu ortamdan kaolin üzerine adsorpsiyonunu kesikli sistemde çalışmışlardır. Adsorpsiyon kinetiğinin çalışılan konsantrasyon aralığında yalancı-ikinci-derece modeline uyduğunu göstermişlerdir. Deneysel verilerin Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

Doğan vd., (2009), maxilon sarısı 4 GL (MY 4GL) ve maxilon kırmızısı (MR GRL) boyalarının sulu ortamda kaolin üzerine adsorpsiyon çalışmasını; başlangıç boya konsantrasyonu, pH, iyon şiddeti, asit aktivasyon, kalsinasyon ve sıcaklık parametrelerine

göre yapmışlardır. Yapılan çalışmada; her iki boya için, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-derece modeline uyduğu, bazik pH değerlerinin adsorpsiyonu arttırdığı, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu ve fiziksel adsorpsiyonun etkili olduğu görülmüştür.

Magriotis vd., (2010), yaptıkları çalışmada, düşük dereceli demir filizi işleme prosesinde katyonik toplayıcı olarak kullanılan eteramin asetatın beyaz, pembe ve sarı kaolin üzerine adsorpsiyonu şartlarını incelemişler ve adsorbe olan eteramin miktarını sözü edilen adsorbanlar için sırasıyla 33,03, 34,32 ve 23,11 mg/g olarak bulmuşlardır. Yapılan çalışmada adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

Karaoğlu vd., (2010), kesikli sistemde yaptıkları reaktif mavisi 221 boyasının kaolin üzerine adsorpsiyonu çalışmasında adsorpsiyonun kinetik analizini yapmışlardır. Yaptıkları analizde; karıştırma hızını, süreyi, başlangıç boya konsantrasyonunu, sıcaklığı, pH'ı ve asit aktivasyonunu kinetik açıdan ele almış ve şu sonuçlara ulaşmışlardır: Başlangıç boya konsantrasyonundaki, iyon şiddetindeki, sıcaklıktaki artış ve asit aktivasyon adsorpsiyon hızını artırırken, pH'taki artış ise düşürmüştür. Yapılan çalışmanın termodinamik değerlendirmesinde ise reaktif mavisi 221 boyasının kaolin üzerindeki adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde ve endotermik olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan kaolin Gürmaden A.Ş. Aksaray'dan alınmıştır. Kullanılan kaolinin kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Metil violet 6B Aldrich (Munich, Germany)'den, HCl, NaOH ve NaCl Sigma (St. Louis, USA)'dan temin edilmiştir. Çalışmalarda deiyonize su kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Kaolinin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal Özellikleri	SiO ₂	% 50 mak.
	Al ₂ O ₃	% 26 min.
	Fe ₂ O ₃	% 0,2 mak.
	CaO + MgO	% 1 mak.
	Ateş Zayıtı	% 19
Fiziksel Özellikleri	Beyazlık (Elrepho)	% 85 min.
	Sarılık	% 6 mak.
	Nem (Valley) mg/100g	% 3 mak.
	Aşındırma	100 mak.
Tane Dağılımı (Malvern Mastersizer Microplus)	< 2 micron	% 60 min.
	< 10 micron	% 5 mak.
	< 17 micron	0

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Çalışmalarda UV-VIS spektrofotometresi (Shimadzu, Tokyo, Japonya, Model 1601), pH metre, ısı ayarlı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Adsorbanın hazırlanması

Çalışmalarda kullanılacak olan kaolin 110 °C'de kurutulduktan sonra kapalı kaplarda muhafaza edilmiş ve gerekli kaolin numuneleri buradan sağlanmıştır.

3.2.2. Metil violet çözeltisinin hazırlanması

Deneylerde kullanılan metil violet çözeltileri 100, 250 ve 300 mg/L'lık stok çözeltilerinden direkt veya seyreltilerek kullanılmıştır. Tam çözünmeyi sağlamak için stok metil violet çözeltisi kullanılmadan önce 24 saat bekletilmiştir.

3.2.3. Adsorplanan metil violet miktarının belirlenmesi

Adsorpsiyon çalışmalarından önce; 1 mg/L ile 10 mg/L konsantrasyon aralığında hazırlanan metil violet çözeltilerinin 584 nm'de okunan absorbans değerlerine göre kalibrasyon grafiği çizildi. Kaolin üzerine adsorplanan metil violet miktarı, adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorpsiyon ortamından alınan sulu fazın 584 nm'de UV-VIS spektrofotometresinde okunan değerlerinden belirlendi. Adsorpsiyon sonrası alınan karışımdan katı fazı ayırmak için 0,45 µm gözenekli filtre (Minisart, Single Filter Unit) kullanıldı. UV-VIS spektrofotometresinde okunan değerlerin kalibrasyon aralığında kalmasını sağlamak için boya çözeltisi gerektiğinde seyreltildi. Adsorplanan metil violet miktarı; 3.1 Eşitliği kullanılarak hesaplandı.

$$q_e = [(C_o - C_s) V] / m \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte: q_e ; kaolin üzerinde adsorblanan metil violet miktarını (mg/g), C_o ; metil violetin çözeltideki başlangıç derişimini (mg/mL), C_s ; adsorpsiyon sonrası sulu fazın metil violet derişimini (mg/mL), V ; çözeltinin hacmini (mL) ve m ise kullanılan kaolinin kütlesini (g) göstermektedir.

3.2.4. Adsorban doz miktarının belirlenmesi

Adsorban doz miktarının belirlenmesi çalışmaları; 100 ve 200 mg/L'lık metil violet konsantrasyonlarında, 1,25; 2,50; 3,75; 5,00; 7,50; 10,00 g/L doz miktarlarında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda belirlenen 2,50 g/L adsorban doz miktarı, adsorpsiyon için kritik doz miktarı olarak tespit edilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda bu doz miktarı esas alınmıştır.

3.2.5. Adsorpsiyona başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi

Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirleme çalışmaları dört farklı sıcaklık değerinde (17°C, 33°C, 42°C ve 47°C), dokuz farklı boya konsantrasyonunda (8 – 253 mg/L), 40 mL çözelti hacminde ve boya çözeltisinin doğal pH'ında gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarı olarak önceden belirlenen doz miktarı (2,5 g/L) doğrultusunda 0,1 g kaolin kullanılmıştır.

3.2.6. Adsorpsiyona başlangıç çözelti pH'ının etkisinin belirlenmesi

Boya çözeltisinin başlangıç pH'ının adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi çalışmaları; 3.0, 4.0, 5.0, 5.9, 7.5, 8.2 ve 9.3 pH değerlerinde yapılmıştır. pH ayarlamalarında HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Çalışmalar, 38 mL 100 mg/L boya çözeltisi ve 50 mg kaolin kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır.

3.2.7. Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi

Sürenin adsorpsiyona etkisinin belirlenme çalışmaları 52 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda, 0,150 g kaolin kullanılarak, boya çözeltisinin doğal pH değerinde, 30 mL'lik polietilen tüpler içerisinde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda 90 dakikalık sürenin adsorpsiyonda dengeye ulaşmada yeterli olduğu görülmüştür. Kinetik çalışmaları hariç diğer çalışmalar, belirlenen bu süre esas alınarak yapılmıştır.

3.2.8. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisinin belirlenmesi

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi çalışmaları; karışmalı su banyosunda, 40 mL çözelti hacminde, 0,1 g kaolin kullanılarak, boya çözeltisinin doğal pH'ında, dört farklı sıcaklık değerinde (17°C, 33°C, 42°C ve 47°C) yapılmıştır. Her bir sıcaklık çalışması sekiz farklı boya konsantrasyonunda (8–253 mg/L) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin belirlendiği bu çalışma hariç diğer çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.9. Adsorpsiyona iyon şiddetinin etkisinin belirlenmesi

İyon şiddetinin adsorpsiyona etkisinin belirlenmesi çalışmaları, 0,01 M, 0,02 M, 0,03 M ve 0,04 M NaCl çözeltilerinde, 50 mg/L boya konsantrasyonunda yapılmıştır. Çalışmalarda,

40 mL çözelti hacmi için 0,1 g kaolin kullanılmıştır. Tuz çözeltileri 1 M'lık stok çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.10. Kinetik çalışmaları

Kinetik değerlendirme çalışmaları; 50 mg/L boya çözeltisi ve 0,1 g kaolin kullanılarak 1–12 dakika zaman aralığında yapılmıştır. Ölçüm alınan her bir zaman aralığı için 40 mL boya çözeltisi kullanılmış ve adsorpsiyon çözeltisindeki boya konsantrasyonu, adsorpsiyon çözeltisi bir filtre (Minisart, Single Filter Unit) ile katı fazdan ayrıldıktan sonra UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak tespit edilmiştir.

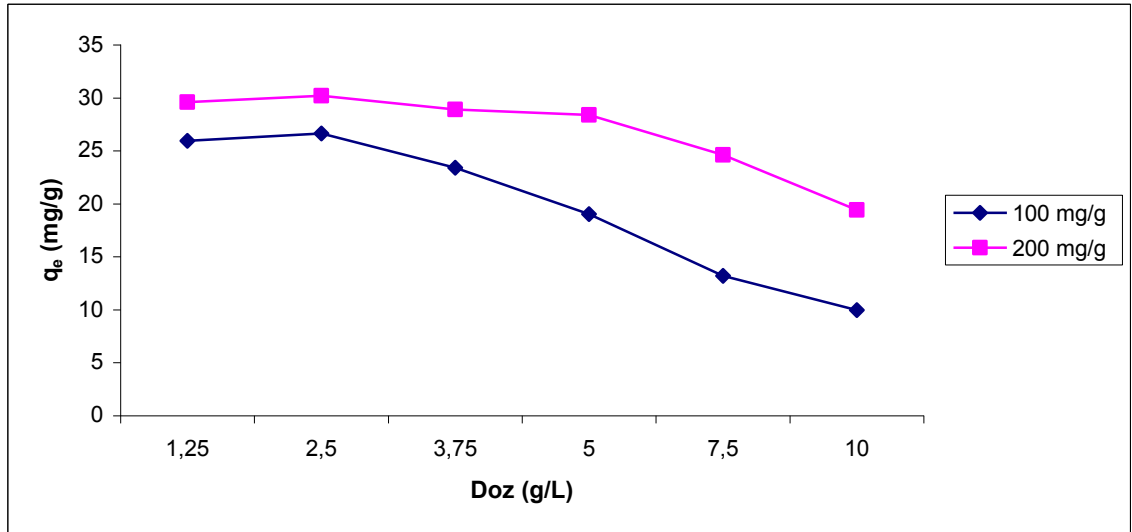
Bu ve diğer çalışmalardaki her bir deneysel nokta iki bağımsız adsorpsiyon deneyinin ortalamasıdır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Metil Violetin Kaolin Üzerine Adsorpsiyonu

4.1.1. Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Adsorban doz miktarı belirleme çalışması sonucunda 2,5 g/L kaolin miktarı adsorpsiyon için kritik doz miktarı olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.1’de verilen grafikteki veriler incelendiğinde doz miktarının artmasıyla adsorplanan boya miktarında kritik doz miktarına kadar artış olmuş ve sonrasında düşüş gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesindeki artış, artan doz miktarının daha fazla yüzey alanı sağlaması ve adsorpsiyon aktif noktalarındaki artışla izah edilebilir (Nandi vd., 2009). Kritik doz miktarından sonra adsorpsiyon kapasitesindeki düşme; artan doz miktarıyla adsorpsiyon hızının artması, bunun sonucunda boya çözeltisinin derişiminin azalmasıyla (Nandi vd., 2009) ve fazla miktardaki adsorbanın boya moleküllerinin adsorplanacağı yüzeyi sıkıştırarak azaltmasıyla izah edilebilir (Eren, 2002).

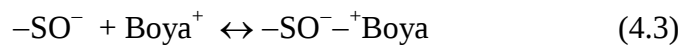
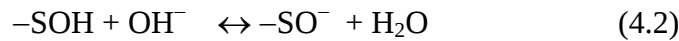


Şekil 4.1. Adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

4.1.2. Boya çözeltisinin başlangıç pH’ının adsorpsiyona etkisi

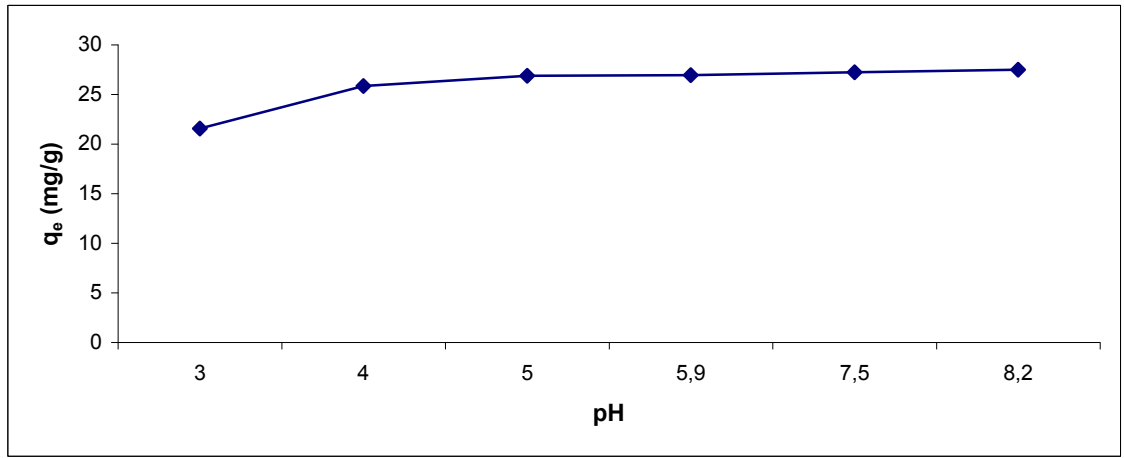
Kaolinit mineralinin yüzey yükü pH 3 – 9 aralığında negatiftir (Nandi vd., 2009). Kıl–su sistemlerinde yüzeyin potansiyelini, mineral yüzeyi ile reaksiyona giren iyonların aktiviteleri belirler. Kıl mineralleri için potansiyel belirleyen iyonlar; H^+ ve OH^- iyonları ile bu iyonlarla oluşan kompleks iyonlardır. Kaolinitin zeta potansiyeli ölçümlerinden

tespit edilen izoelektrik noktası pH 2,35'tir. Bu pH değerinden yüksek değerlerde kaolinitin negatif zeta potansiyeline sahip olacağı söylenebilir (Alkan vd., 2005). Oktehdral alümina yüzündeki ve uçlardaki yükler, çözeltinin pH'ına bağlı olarak –AlOH ve SiOH gruplarının protonlanmasıyla ya da proton kaybetmesiyle – değişir (White, 1987). Diğer bir ifadeyle, kil kristali üzerindeki kırılan Si-OH ve Al-OH bağları sulu çözeltide hidrolize uğrarlar. Yüzeydeki silikon atomları oksijenle olan tetrahedral koordinasyonu devam ettirme eğilimindedirler. Silikon atomları monovalent hidroksil gruplarıyla bağ oluşturarak koordinasyonlarını tamamlayarak silanol grupları oluştururlar (Karaoğlu vd., 2010). Sulu çözelti ile temas halinde olan oksit yüzeylerin hidroksil gruplarının iyonlaşması ile oksit yüzeyleri sulu ortamdaki dengeleyici iyonları adsorplayabilirler (Türkyılmaz, 2005). Bu nedenle oksit yüzeylerindeki bu hidroksil grupları adsorpsiyonu kontrol etmede önemli bir yere sahiptirler. Şekil 4.2'de çözelti pH'ının yükselmesiyle metil violetin adsorplanan miktarında artış olduğu görülmektedir. pH'taki yükselmeye adsorpsiyon kapasitesindeki artış, çözeltideki hidrojen iyonlarının konsantrasyonu ve aktifliği ile açıklanabilir. Artan pH ile kaolinit yüzeyindeki hidroksil iyonlarının iyonlaşma derecesi ve yüzeydeki negatif yük miktarı artacaktır. Bunun sonucunda metil violet molekülünün kaolinit yüzeyi ile etkileşimi daha kolay meydana geleceğinden metil violetin adsorplanan miktarında artış olacağı söylenebilir. Düşük pH değerinde hem kaolinit yüzeyindeki artı yük oranı artacak hem de hidrojen iyonlarının derişiminin artmasıyla kaolinit yüzeyindeki aktif noktalarda hidrojen iyonları ile boya molekülleri adsorplanabilmek için birbirleriyle yarışacaktır. Düşük pH değerlerinde kaolinit yüzeyindeki aktif noktalara hidrojen iyonlarının adsorplanabileceği söylenebilir. Hidrojen iyonuyla karşılaştırıldığında çok daha büyük olan boya moleküllerinin yüzeye tutunmasında aralarındaki sterik itmenin negatif katkısının da olduğu düşünülebilir. Yüksek proton konsantrasyonlarında kaolinit yüzeyindeki aktif noktalarda negatif yük yoğunluğu azalacak ve bunun sonucu olarak adsorpsiyon miktarı düşecektir (Doğan, 2001). Bu durumu ifade eden adsorpsiyon mekanizması özetle;



şekilde gösterilebilir. Yukarda verilen denklemlerde “S”; yüzeydeki Al ve Si atomlarını göstermektedir.

Şekil 4.2’de verilen grafik incelendiğinde; adsorpsiyon kapasitesinin, boya çözeltisinin başlangıç pH’ındaki yükselmeye arttığı görülmektedir. Fakat metil violetin doğal pH (4,90- 5,10) aralığına yakın değerlerden sonra adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış olmamıştır. Ayrıca pH 8,5’ten sonraki değerlerde metil violet çözeltisinde çökelti oluşumu gerçekleştiğinden (Gupta vd., 1985), metil violet boyasının kaolin üzerine adsorpsiyonunun boyanın doğal pH değerlerinde gerçekleştirilebileceği anlaşılmaktadır.

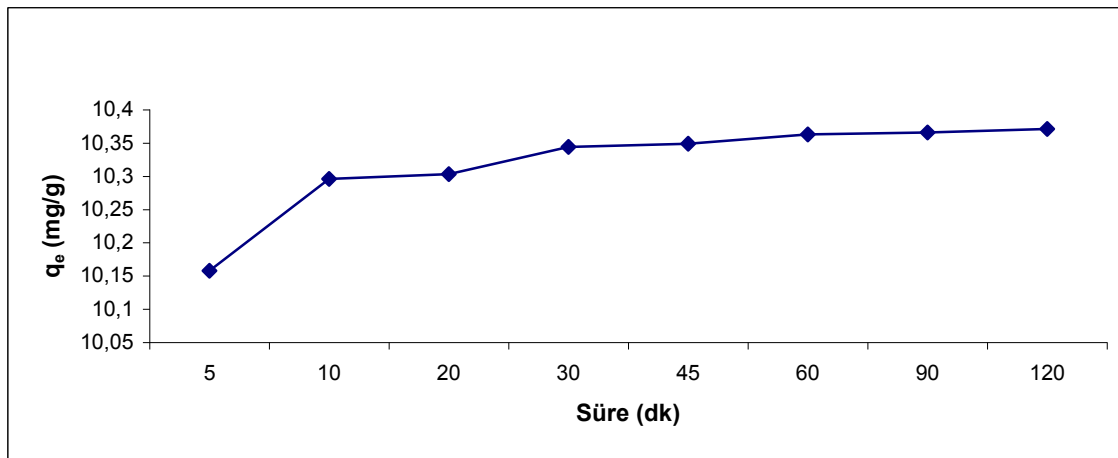


Şekil 4.2. Boya çözeltisinin başlangıç pH’ının adsorpsiyona etkisi

4.1.3. Sürenin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirleme çalışmasından elde edilen veriler Şekil 4.3’teki grafikte gösterilmiştir. Grafikten adsorpsiyon hızının yüksek olduğu, 5’inci dakikaya kadar olan sürede adsorpsiyonun büyük oranda gerçekleştiği, adsorpsiyonun denge kapasite değerlerine yaklaştığı ve 90 dakikalık sürenin adsorpsiyonun dengeye ulaşması için yeterli olduğu görülmektedir. Bu veriler; Nandi vd., (2009) yaptıkları kaolin üzerine brilliant yeşili boyasının adsorpsiyon karakteristiğinin belirlenmesi çalışmasını ve Doğan vd., (2009) kaolin üzerine maxilon sarısı 4GL ve maxilon kırmızısı 4 GRL boyalarıyla yaptıkları adsorpsiyon kinetiği çalışmalarını da desteklemektedir. Her ne kadar sözü geçen çalışmalarda farklı boyalar kullanılsa da, adsorban olarak kaolinin kullanılması, kullanılan boyaların metil violet gibi bazik

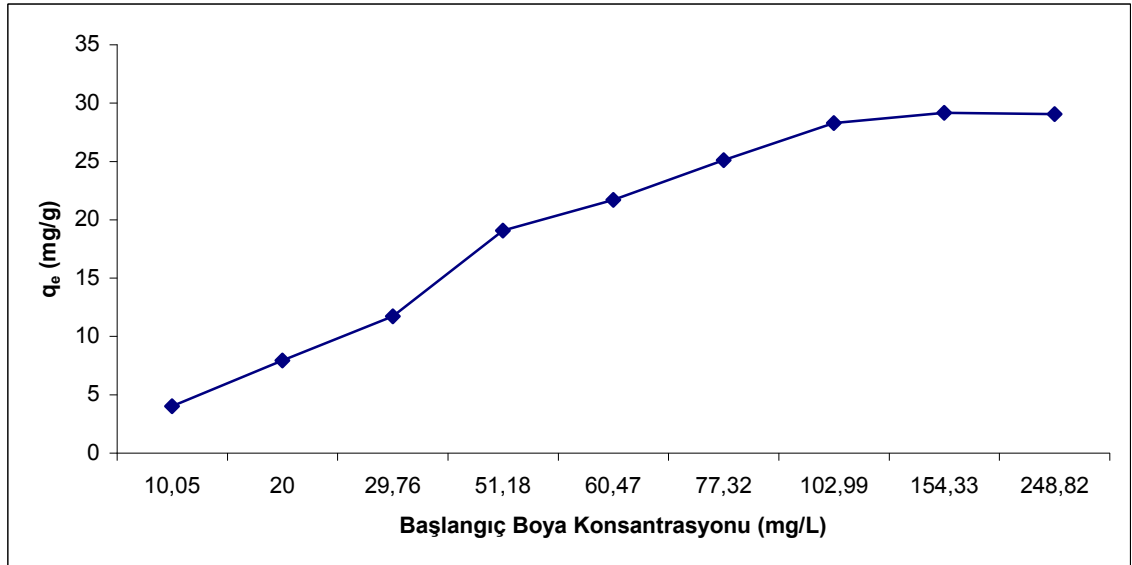
karakterli olması ve özellikle brilliant yeşili boya molekülünün kimyasal yapısının metil violetin kimyasal yapısına olan benzerliği, elde edilen verilerdeki yakınlığı izah etmede dile getirilebilir. Ayrıca halloysit nanotüpleri (Liu vd., 2011), perlit (Doğan ve Alkan, 2003b), granülleştirilmiş endüstriyel atıklar (Mittal vd., 2008) gibi değişik adsorbanlar kullanarak yapılan metil violet adsorpsiyon çalışmalarında da yüksek adsorpsiyon hızı gözlenmiştir. Şekil 4.3'te verilen grafikte 5'inci dakikaya kadar olan yüksek adsorpsiyon hızının 5'inci dakikadan sonra düşmeye başlaması, adsorban üzerinde adsorpsiyon aktif noktalarının zamanla azalmasıyla (Doğan vd., 2009), kaolin üzerine adsorplanan pozitif yüklü boya molekülleri ile çözeltideki pozitif yüklü boya molekülleri arasındaki elektrostatik itmelerle, yavaş por difüzyonu (Khaled vd., 2009) ve boya derişimindeki düşmeyle izah edilebilir. Çünkü yüksek başlangıç konsantrasyonu, sulu faz ve katı faz arasındaki kütle transfer direncinin aşılmasında önemli bir itici güçtür (Tsai vd., 2007). Kinetik değerlendirmenin yapıldığı Bölüm 4.3'te görüleceği gibi özellikle adsorpsiyonun 4'üncü dakikasından itibaren (Şekil 4.21-22) parçacık içi difüzyon kinetiğinin etkili olmaya başlaması, adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon aktif noktalarının boya molekülleri tarafından işgal edilmesiyle ve belirli bir zamandan sonra (4. dk) boya moleküllerinin adsorpsiyonunun daha çok adsorbanın mikro ve mezo gözeneklerinde gerçekleşmesiyle izah edilebilir.



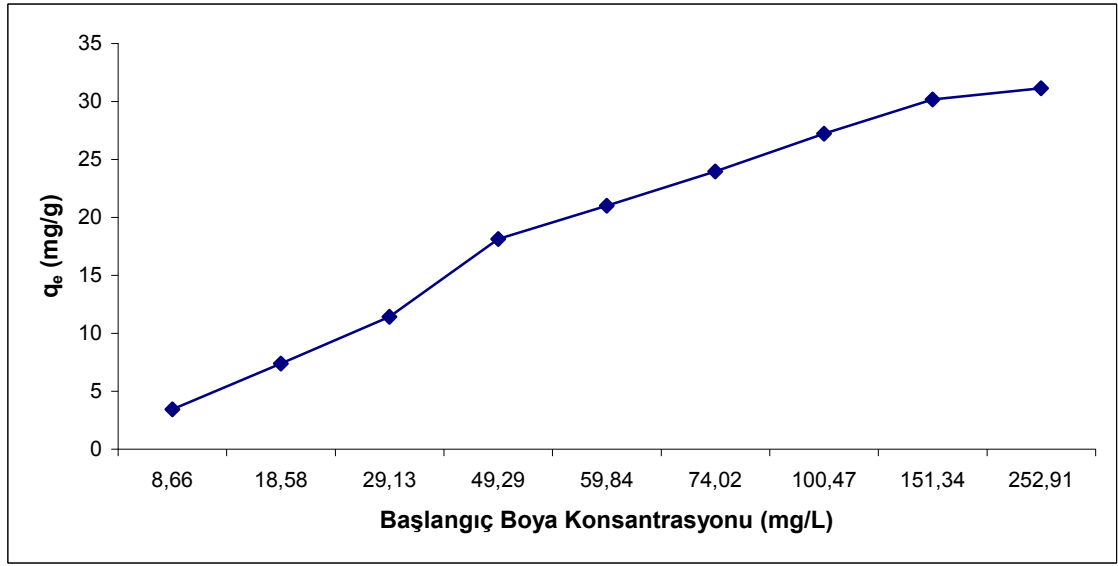
Şekil 4.3. Sürenin adsorpsiyona etkisi

4.1.4. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

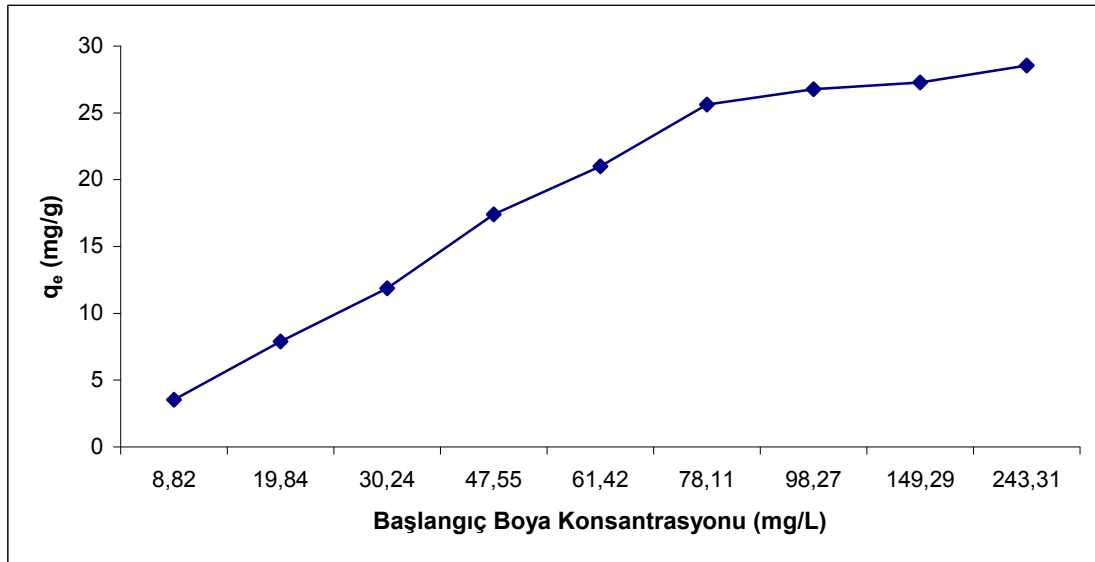
Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini belirleme çalışmaları dört farklı sıcaklık değerlerinde yapılmış ve elde edilen veriler Şekil 4.4–7’de gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde artan boya konsantrasyonuyla kapasitede önce artmış, sonrasında kapasite artış miktarı düşmeye başlamış ve yüksek konsantrasyon değerlerinde plato değerine ulaşmıştır. Adsorban miktarı sabit kalırken kapasitedeki artma; boya konsantrasyondaki artışın, sulu faz ve katı faz arasındaki kütle transfer direncinin aşılmasında itici güç olmasıyla izah edilebilir (Tsai vd., 2007). Şekil 4.8’de verilen grafik boyanın farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla değişen adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Bu grafikten de anlaşılacağı üzere tutulan boya miktarının yaklaşık olarak 50 mg/L başlangıç konsantrasyon değerine kadar hızla arttığı, 50 mg/L – 100 mg/L arasında artış hızında azalma olduğu ve 100 mg/L değerlerinden sonra da artışın olmadığı görülmektedir. Buradan konsantrasyonun itici gücünün yaklaşık olarak 100 mg/L boya konsantrasyonundan sonraki değerlerde sabitlendiği yorumuna ulaşılabilir.



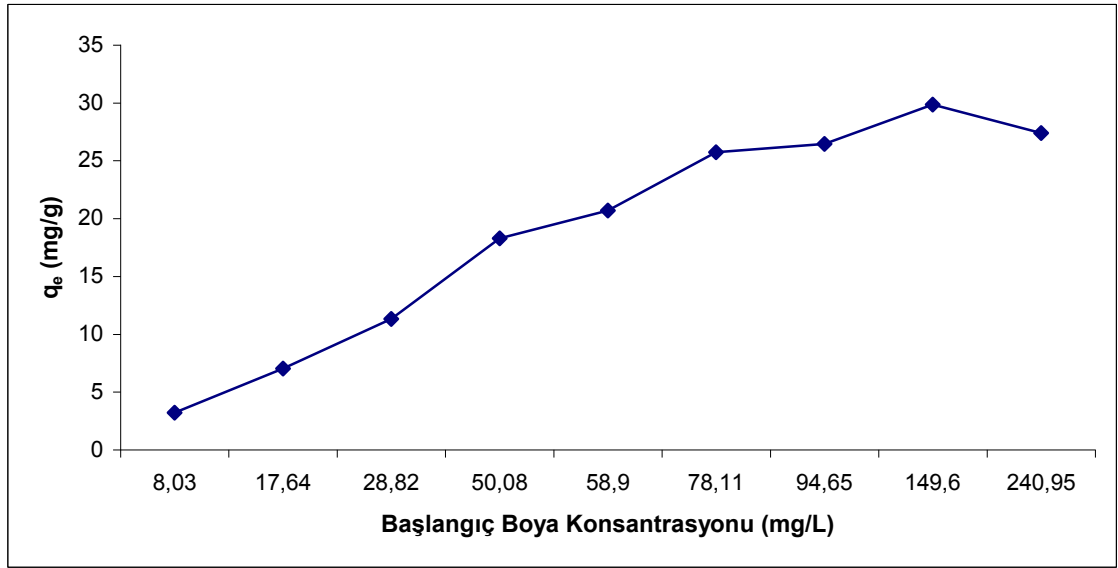
Şekil 4.4. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi, 290 K



Şekil 4.5. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi, 306 K



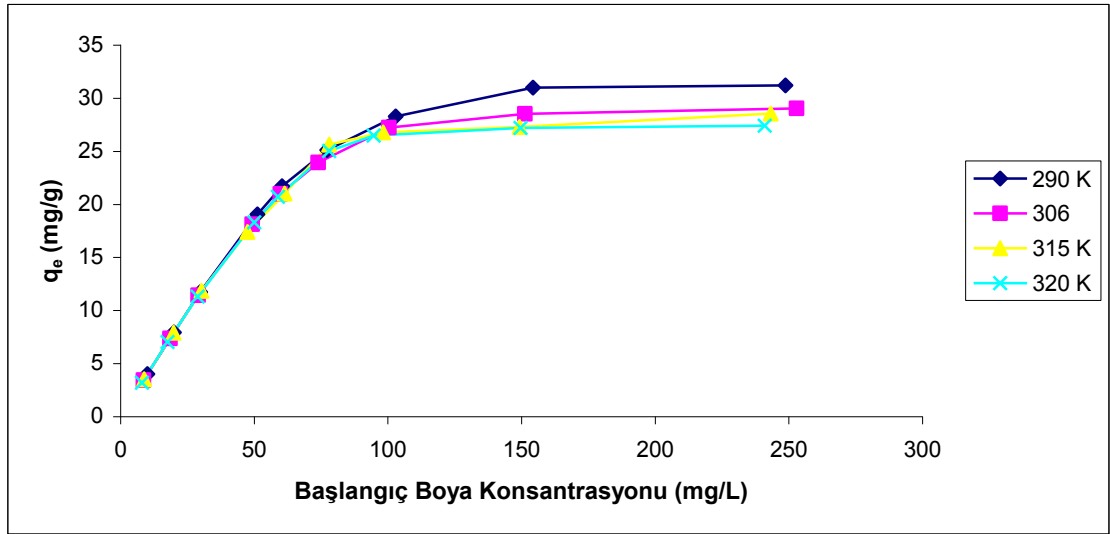
Şekil 4.6. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi, 315 K



Şekil 4.7. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi, 320 K

4.1.5. Sıcaklığın etkisi

Dört farklı sıcaklık (290 K, 306 K, 315 K ve 320 K) değerinde yapılan çalışmalar sonucunda kapasitenin artan sıcaklıkla azaldığı tespit edilmiştir. Artan çözelti sıcaklığıyla adsorpsiyon kapasitesinin düşmesi, ileriki bölümlerde açıklanacağı gibi, adsorpsiyon entalpisinin ekzotermik ve adsorpsiyon prosesinin fiziksel karakterde olmasıyla ($\Delta H^0 = -6,78$ kJ/mol) açıklanabilir. Çalışma sonunda ulaşılan sonuçlar Karaoğlu vd., (2009) yaptıkları katyonik boyalarının kaolin üzerine adsorpsiyonun çalışmasının bulgularıyla da örtüşmektedir. Ayrıca bu çalışmada elde edilen farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon kapasite değerleri, Çizelge 4.1’de verilen farklı adsorbanların kapasite değerleriyle karşılaştırıldığında kaolinin; sepiyolit ve talaşa göre adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen deneysel veriler Şekil 4.8’de verilmiştir.



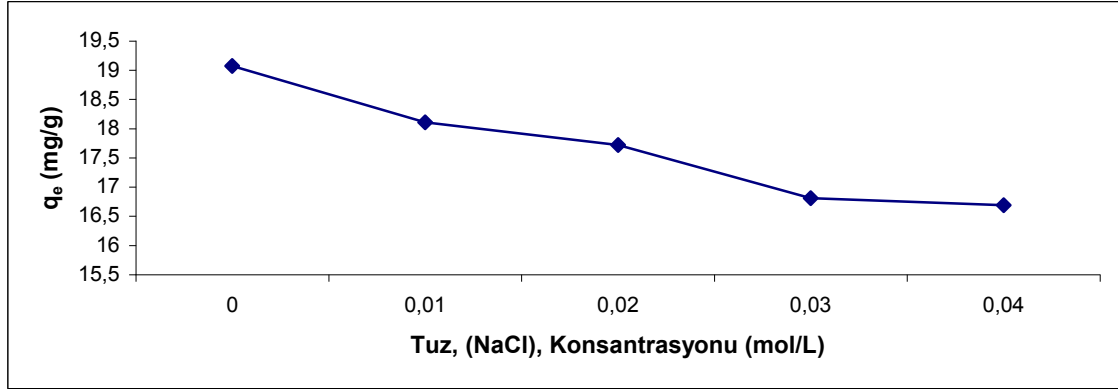
Şekil 4.8. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Çizelge 4.1. Farklı adsorbanlar için metil violet adsorpsiyon kapasiteleri (Liu vd., 2011)

Adsorban	Sıcaklık (K)	q^0 (mg/g)	Referans
Sepiyolit	333	10,24	Özdemir vd., 2006
Aktif karbon granülleri	298	95	Azizian vd., 2009
Uçucu kül	303	26,25	Mall vd., 2006
Ayçiçeği tohumu kepeği	303	92,59	Hameed, 2008
Talaş	299	16,11	Ofomaja, 2008
Aktif karbon	323	526,32	Chen vd., 2010
Halloysit nanotüpleri	318	113,64	Liu vd., 2011
Kaolin	290	23,53	Bu çalışma
	306	23,47	
	315	21,46	
	320	21,14	

4.1.6. İyon şiddetinin etkisi

Yapılan iyon şiddeti çalışmasından elde edilen veriler Şekil 4.9’da verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi artan iyon şiddetiyle adsorpsiyon kapasitesinde düşme olmuştur. Artan iyon şiddetiyle adsorpsiyon kapasitesindeki düşme, adsorbanla adsorbat arasındaki elektrostatik etkileşimle izah edilebilir (Pengthamkeerati vd., 2008; Al-Degs vd., 2008). Bu durumu açıklamada, iyon şiddetinin adsorpsiyon üzerine olan iki zıt etkisinden söz edilebilir. Çözelti ortamındaki tuz iyonlarının boya molekülleri ve adsorban yüzeyinin elektrostatik etkileşimini maskeleyerek adsorplanan boya miktarını azaltırken aynı zamanda boya moleküllerinin iyonlaşmasını da arttırmaktadır (Blockhaus vd., 1997). Yapılan bu çalışmada iyon şiddetinin artmasıyla kapasitede meydana gelen azalmada bahsedilen birinci etkinin daha etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca iyon şiddetinin çözelti ortamındaki partiküller üzerindeki elektiriksel çift tabakanın kalınlığını azaltması da adsorpsiyon kapasitesinde düşüşe sebep olmaktadır (Alkan vd., 2007). Elektrolit etkisiyle kolloidal parçacıklarının koagulasyonu yüzey alanını düşüreceğinden adsorpsiyon kapasitesinde azalma beklenebilir.



Şekil 4.9. İyon şiddetinin adsorpsiyona etkisi

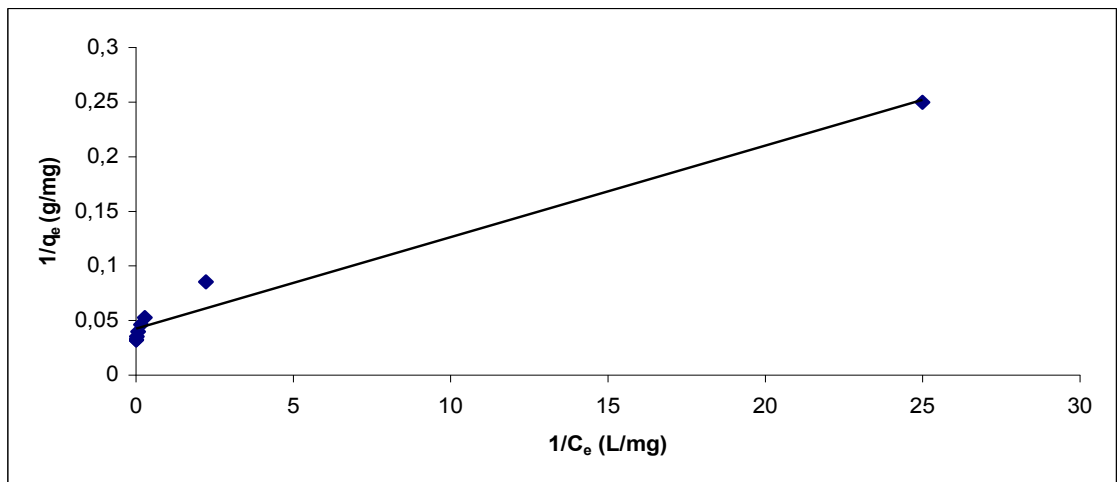
4.2. Adsorpsiyon İzotermeleri

Dört farklı sıcaklıkta elde edilen deneysel veriler değerlendirilerek; Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermeleri çizilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinden, adsorpsiyon kapasitesi, bağlanma sabiti gibi değerler hesaplanmış ve elde edilen değerler çizelgeler halinde adsorpsiyon izotermelerine ait bölümlerde gösterilmiştir. Adsorpsiyon

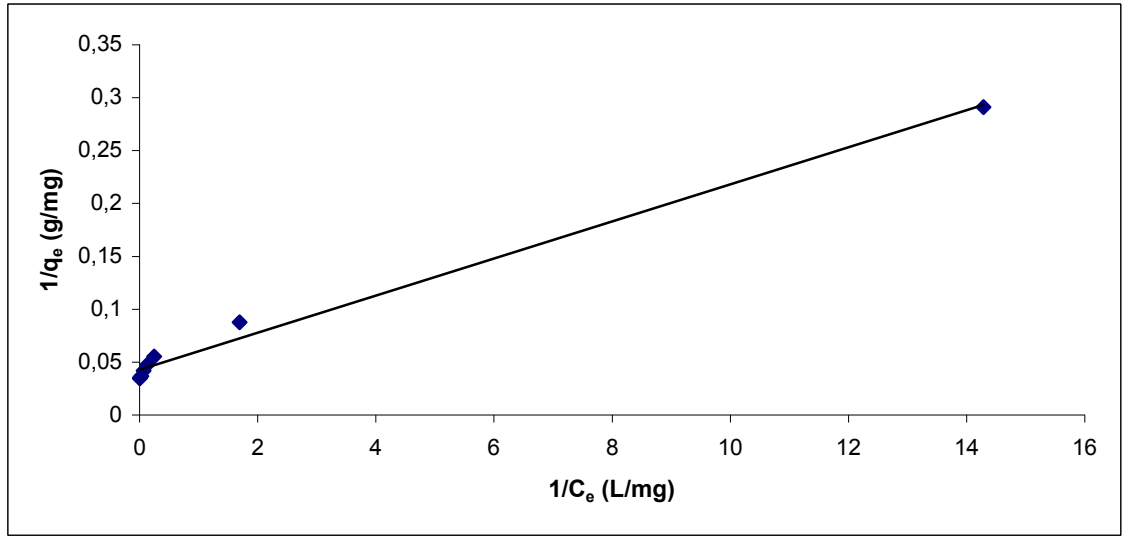
mekanizması ve karakteristikleri izotermelerden elde edilen sonuçlar esas alınarak yorumlanmıştır.

4.2.1. Langmuir izotermi

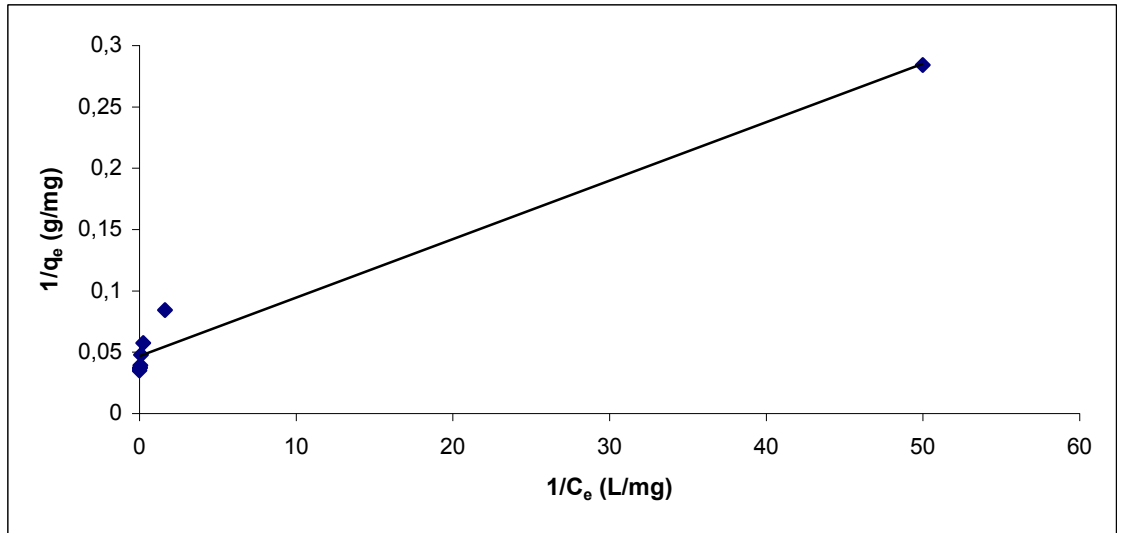
Farklı dört sıcaklık değeri için (290 K, 306K, 315 K, 320K) Langmuir izotermi çizilmiş ve Şekil 4.10-13'te gösterilmiştir. İzotermi $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirilerek elde edilmiştir. Elde edilen doğrunun kesim noktasından adsorpsiyon kapasiteleri (q^0) ve doğrunun eğiminden de adsorpsiyon sabiti (b) değerleri hesaplanmıştır. İzotermiye ait değerler Çizelge 4.2 'de verilmiştir. Bu değerler Çizelge 4.3'de verilen Freundlich izotermine ait sabitlerle karşılaştırıldığında adsorpsiyon prosesinin Langmuir adsorpsiyon modeliyle uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca Langmuir izotermi için hesaplanan denge parametre değerlerinin 0 – 1 arasında olması da adsorpsiyon prosesinin Langmuir adsorpsiyon modeliyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Buradan metilen violet moleküllerinin kaolinin homojen yüzeyine tek tabakalı olarak adsorplandıkları, adsorban üzerindeki adsorpsiyon aktif noktalarının homojen ve eşit enerjili oldukları sonucuna ulaşılabilir. Metil violetin; halloysit nanotüpleri (Lui vd., 2011), ağartıcı toprak (Tsai vd., 2005) ve perlit (Doğan ve Alkan, 2003b) üzerine yapılan çalışmalarında adsorpsiyon; prosesinin Langmuir modeline uyduğu, dip külü ve endüstriyel soya posası (Mittal vd., 2010) üzerine adsorpsiyonunda ise Freundlich modeliyle uyumlu olduğu görülmüştür.



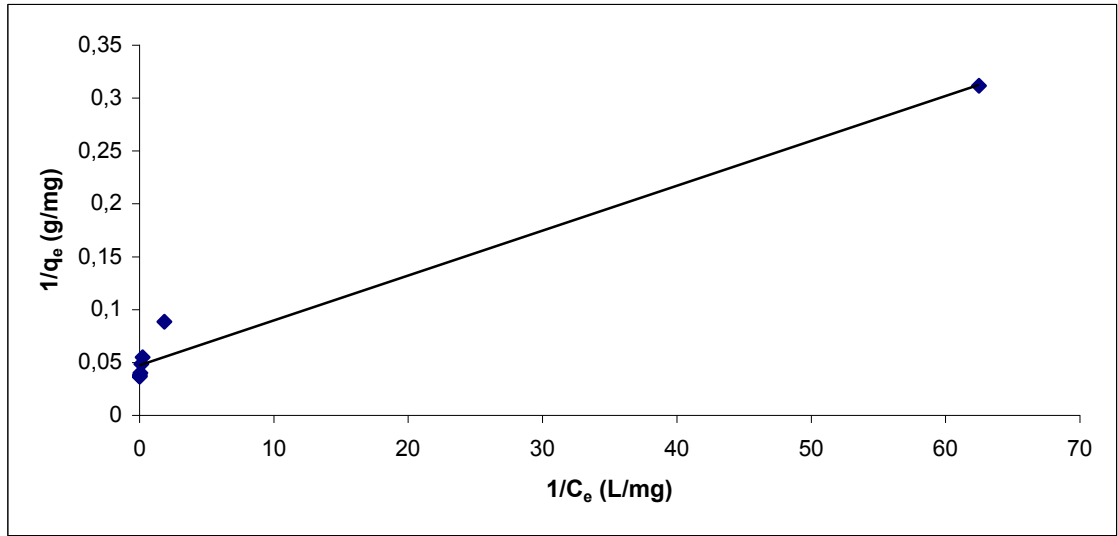
Şekil 4.10. Langmuir izotermi, 290 K



Şekil 4.11. Langmuir izotermi, 306 K



Şekil 4.12. Langmuir izotermi, 315 K



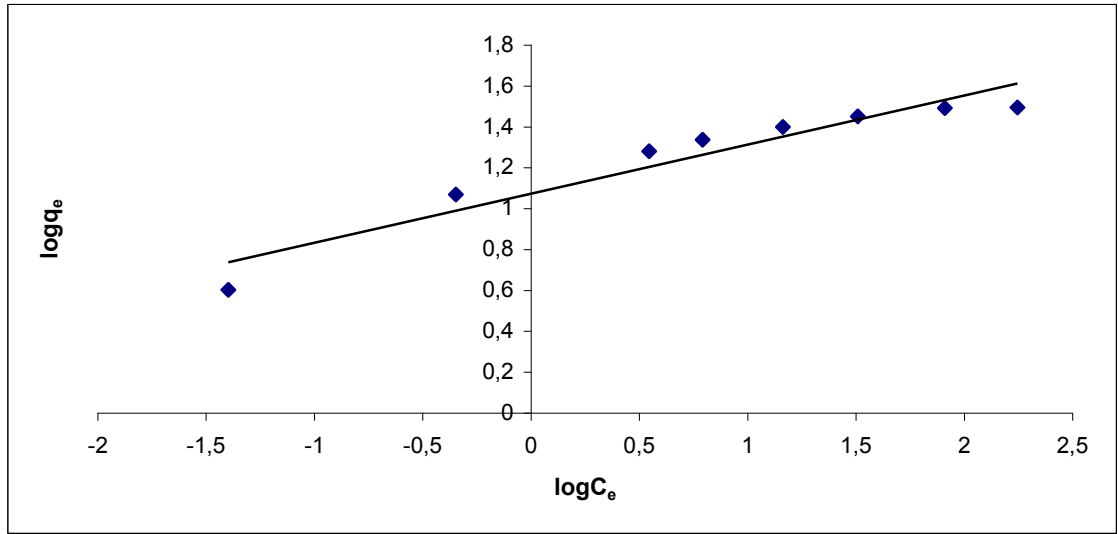
Şekil 4.13. Langmuir izotermi, 320 K

Çizelge 4.2. Langmuir izoterminden elde edilen adsorpsiyon sabitleri

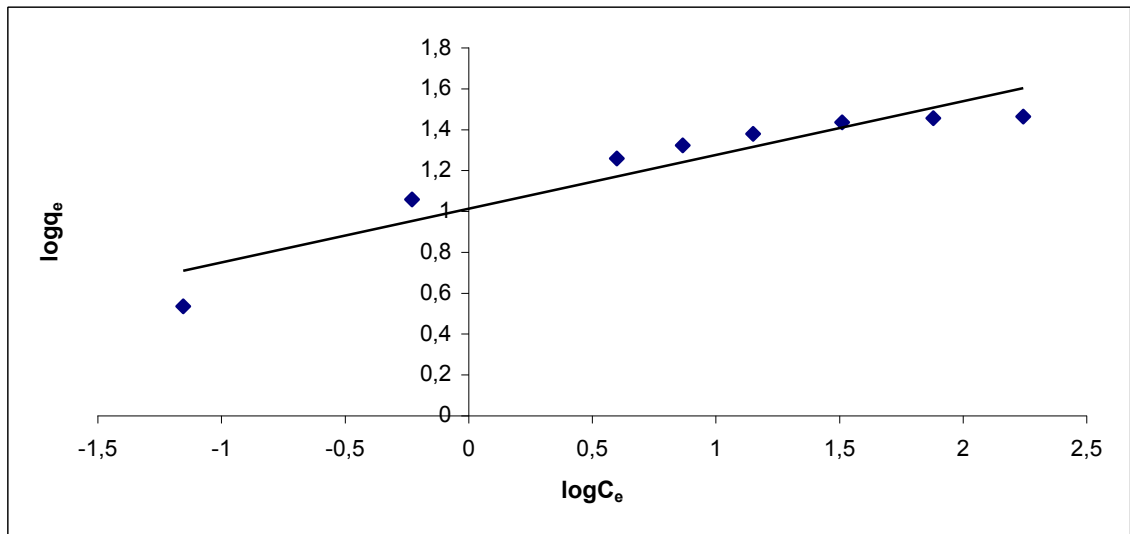
Sıcaklık (K)	q^0 (mmol/g)	q^0 (mg/g)	b (L/mg)	b (L/mmol)	Denklem	R^2	r
290	0,059721	23,53	5,059	0,01284	$y = 0,0084x + 0,0425$	0,9757	$7,94 \times 10^{-4}$
306	0,059568	23,47	2,434	0,00618	$y = 0,0175x + 0,0426$	0,991	$1,62 \times 10^{-3}$
315	0,054467	21,46	9,708	0,024639	$y = 0,0048x + 0,0466$	0,9727	$4,23 \times 10^{-4}$
320	0,053655	21,14	11,262	0,028584	$y = 0,0042x + 0,0473$	0,9756	$3,68 \times 10^{-4}$

4.2.2. Freundlich izotermi

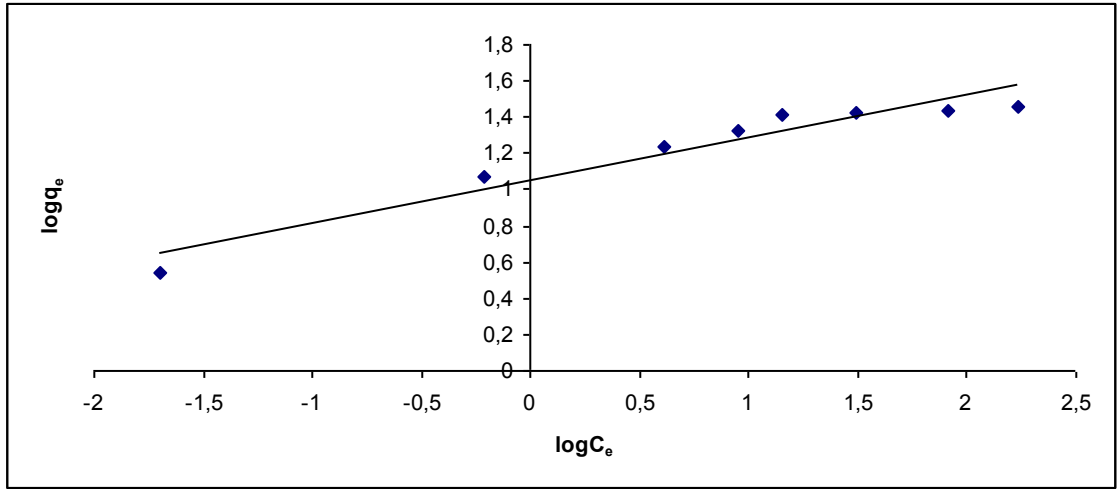
Freundlich izotermi $\log q_e$ ’ye karşı $\log C_e$ değerleri grafiğe geçirilerek elde edildi. Elde edilen Freundlich izotermi Şekil 4.14-17’de gösterilmiştir. Doğrusallaştırılmış Freundlich eşitliğine göre elde edilen doğruların kesim noktasından, adsorpsiyon kapasitesi (K_F) ve doğrunun eğiminden de adsorpsiyon sabiti (n) değerleri hesaplanmış ve elde edilen değerler Çizelge 4.3’de gösterilmiştir.



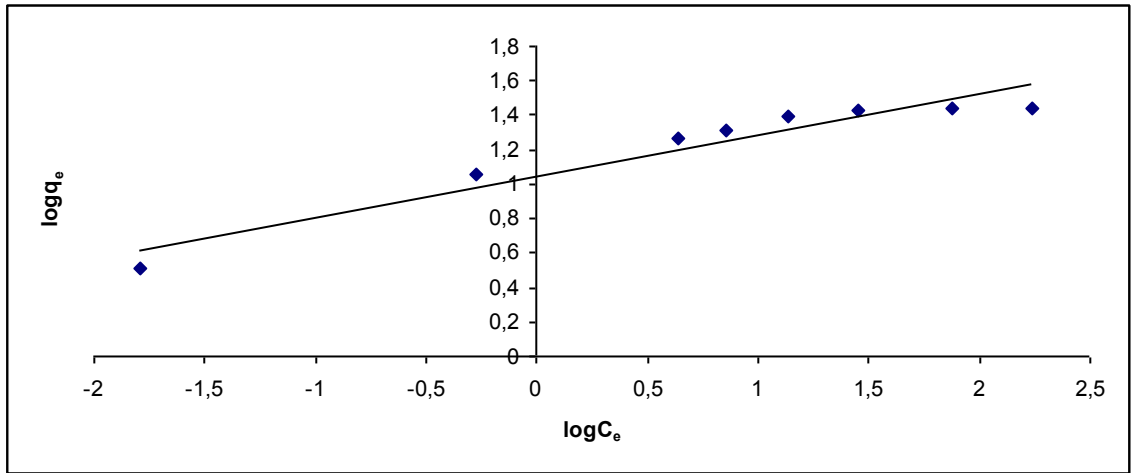
Şekil 4.14. Freundlich izotermi, 290 K



Şekil 4.15. Freundlich izotermi, 306 K



Şekil 4.16. Freundlich izotermi, 315 K



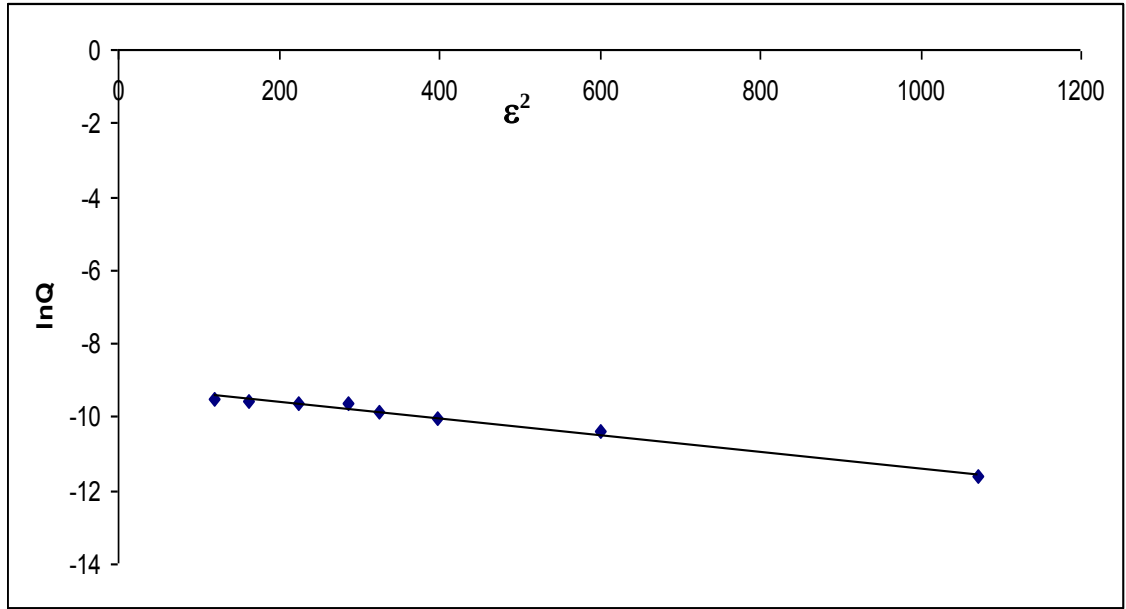
Şekil 4.17. Freundlich izotermi, 320 K

Çizelge 4.3. Freundlich izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Sıcaklık (K)	K_F (mg/g)	n (g/L)	Denklem	R^2
290	11,83	4,17	$y = 0,2399x + 1,0731$	0,9158
306	10,29	3,80	$y = 0,2629x + 1,0125$	0,8806
315	11,23	4,27	$y = 0,2342x + 1,0504$	0,9279
320	11,14	4,22	$y = 0,2372x + 1,0471$	0,9203

4.2.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermi

D-R izotermi eş boyutlu / tek tip gözenekli yapıyla gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlayan izotermiştir. Kaolin mikro ve mezo gözenekli bir yapıya sahiptir (Nandi vd., 2009). Kaolinin gözeneklerinde gerçekleşen adsorpsiyonun mekanizmasını belirlemek için D-R izotermi çizilmiştir. Teorik bölümde ifade edildiği gibi Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermezken D-R izotermi adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir. D-R izotermi $\ln Q'$ ya karşı ε^2 değerleri grafiğe geçirilerek elde edilir. Burada ε Polanyi potansiyeline karşılık gelir. 315 K'de yapılan çalışmaya ilişkin D-R izotermi Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Adsorpsiyona ilişkin D-R izotermi, 315 K

Çizelge 4.4. D-R izoterminden elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Sıcaklık (K)	Q_m (mmol/g)	k (mol ² /kJ ²)	E kJ/mol	Denklem	R^2
290	0,1224	-0,0024	14,434	$y = -0,0024x - 9,0082$	0,9781
305	0,1253	-0,0028	13,363	$y = -0,0028x - 8,9851$	0,9547
315	0,1083	-0,0023	14,744	$y = -0,0023x - 9,1303$	0,9839
320	0,1084	-0,0023	14,744	$y = -0,0023x - 9,1298$	0,9822

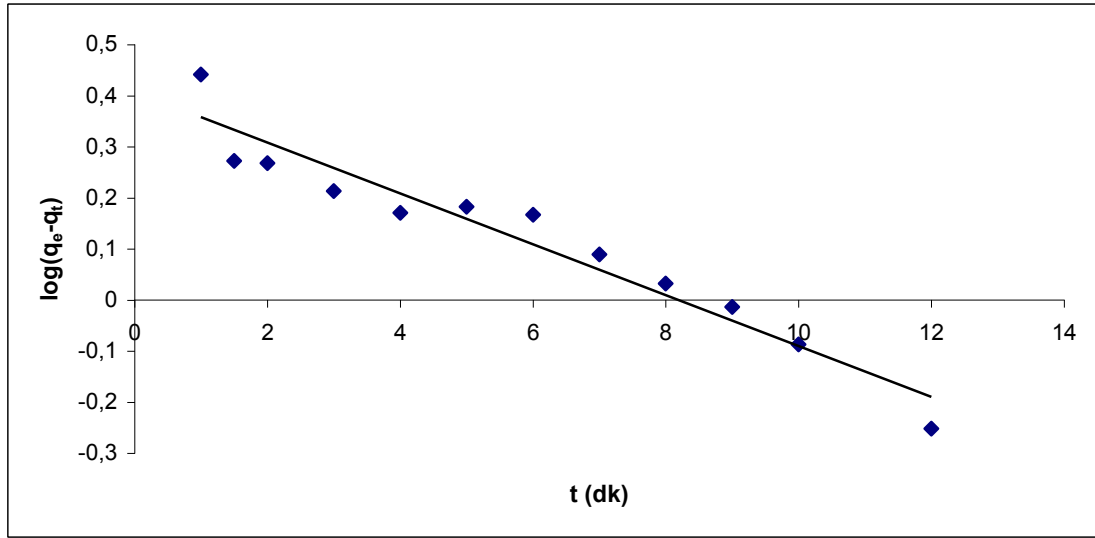
Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değeri 8–16 kJ/mol aralığında yer almaktadır. E değerlerinin 8–16 kJ/mol aralığı iyon değişim mekanizmasına; 8 kJ/mol'den daha düşük değerlerde Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyona karşılık gelmektedir (Dubinin, 1966). Dolayısıyla, her ne kadar diğer tartışma bölümlerinde metil violetin kaolin üzerine adsorpsiyonu için fiziksel adsorpsiyon olduğu yönünde yorum yapılsa da, kaolinin gözeneklerindeki adsorpsiyonun mekanizmasında iyon değişiminin etkili olduğu söylenebilir. Ayrıca, adsorpsiyona boya çözeltisinin başlangıç pH'ının etkisinin tartışıldığı bölümde izah edildiği gibi adsorpsiyon kapasitesi çözeltinin pH'ı ile değişebilmektedir. Bu durum, kil mineralleri üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının genelde iyon değişimi ile açıklanabileceği yorumuyla da örtüşmektedir (Al-Ghouti vd., 2003).

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Metil violetin sulu ortamlardan kaolin üzerine adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler; yalancı 1. dereceden kinetik modele (Lagergren eşitliği) ve yalancı 2. dereceden kinetik modele uygulanmıştır. Ayrıca parçacık içi difüzyon hız denklemi kullanılarak adsorpsiyona parçacık difüzyonunun etkisi incelenmiştir.

4.3.1. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi

Deneysel veriler Lagergren 1. dereceden hız denklemine göre $\log(q_e - q_t)$ değerleri t (süre)'ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Burada q_e ve q_t değerleri mg/(g adsorban), t (süre) dakika olarak alınmıştır. Adsorpsiyona ait 1. dereceden kinetik modele göre çizilmiş grafik Şekil 4.19'da verilmiştir. 1. dereceden adsorpsiyon kinetiğine ilişkin hesaplanan adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads}) ve hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi Çizelge 4.5'te verilmiştir.



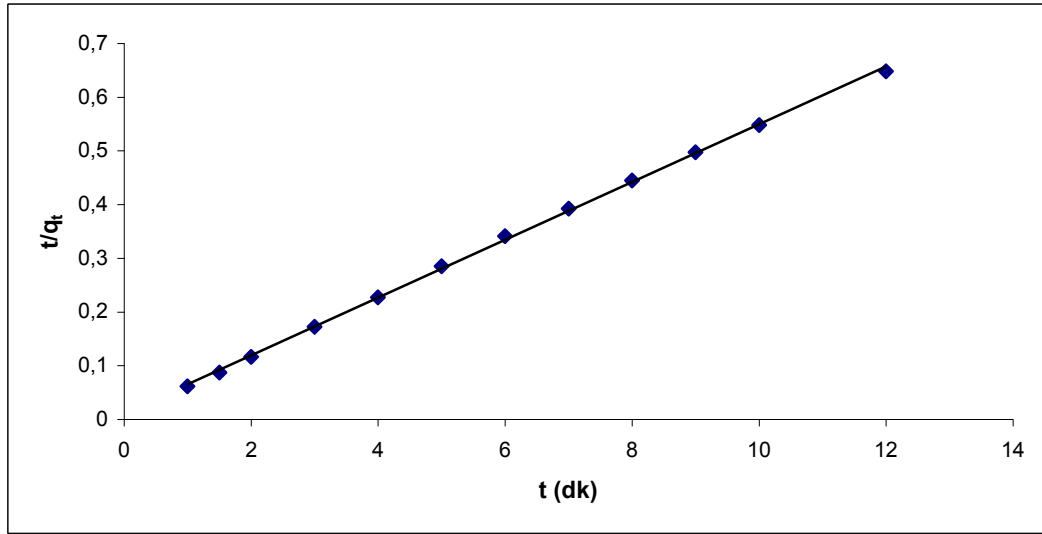
Şekil 4.19. Adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren birinci dereceden kinetik grafiği

Çizelge 4.5. Lagergren birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği sabitleri

$q_e(\text{deneysel})(\text{mg/g})$	$q_e(\text{teorik})(\text{mg/g})$	$k_{\text{ads}}(\text{dk}^{-1})$	Denklem	R^2
19,067	2,56	0,115	$y = -0,0498x + 0,4081$	0,931

4.3.2. İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi

Psödo ikinci dereceden kinetiğe ilişkin grafik t/q_t değerlerine karşı t (süre) değerleri grafiğe geçirilerek elde edildi. Burada q_t değerleri mg/g ve süre de dakika olarak alınmıştır. Eğimden q_e , kesim noktasından da k_2 değerleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyona ait 2. dereceden kinetik modele göre çizilmiş grafik Şekil 4.20’de verilmiştir. 2. dereceden adsorpsiyon kinetiğine ilişkin hesaplanan adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads}) ve hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi Çizelge 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.20. Adsorpsiyonuna ilişkin ikinci dereceden kinetik grafiği

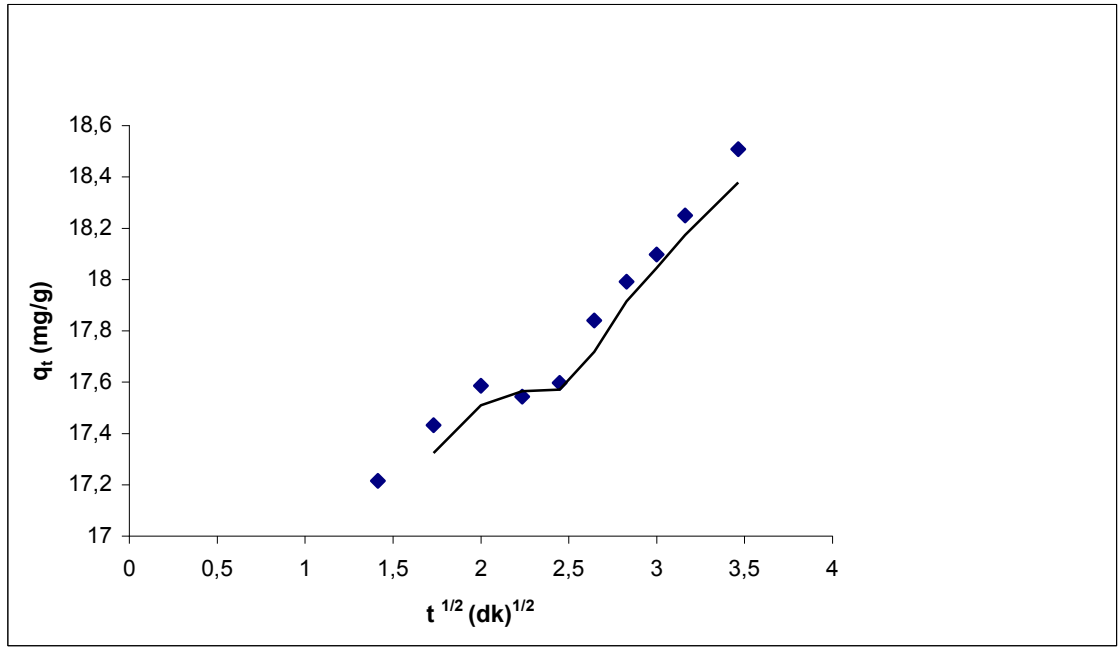
Çizelge 4.6. İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği sabitleri

$q_e(\text{deneysel})$ (mg/g)	$q_e(\text{teorik})$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	Denklem	R^2
19,067	18,59	0,261	$y = 0,0538x + 0,0111$	0,9995

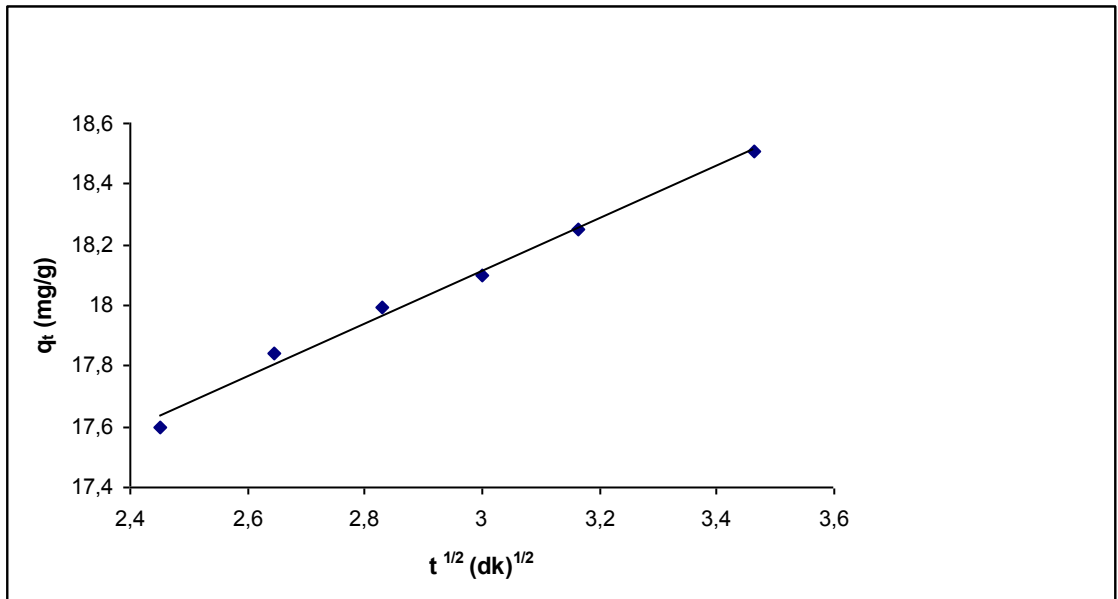
Çizelge 4.5'teki ve Çizelge 4.6'daki deneysel q_e değerleri ile teorik (hesaplanan) q_e değerleri incelendiğinde; 1. dereceden kinetik değerlendirmedeki deneysel ve teorik q_e değerlerinin birbirinden oldukça farklılık göstermesi, adsorpsiyon prosesinin 1. dereceden kinetik modele uygun olmadığını göstermektedir. Çizelge 4.5'te verilen 1. dereceden kinetik modele ait korelasyon katsayıları ve Çizelge 4.6'da verilen 2. dereceden kinetik modele ait korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında deneysel verilerin 2. dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği görülmektedir. Ayrıca 2. derece kinetik modelden hesaplanan q_e değerleri deneysel q_e değerleriyle uygunluk göstermiştir. Buradan sınır tabaka direncinin hız belirleyici basamak olmadığı söylenebilir (Patel ve Suresh, 2008). Deneysel verilerin 2. dereceden kinetik modele uygunluk göstermesi literatürdeki birçok çalışmayla örtüşmektedir (Ho ve McKay, 1998; Doğan ve Alkan, 2003b; Doğan vd., 2004).

4.3.3. Paracak içi difüzyon kinetiği modelinin değerlendirilmesi

Adsorpsiyona paracak içi difüzyonun etkisini belirlemek üzere deneysel veriler kullanılarak q_t ve $t^{1/2}$ değerlerinin grafiği çizilmiştir. Burada q_t (adsorplanan boya miktarı) mg/g ve t (süre) dakika olarak alınmıştır. Söz konusu grafikler şekil 4.21 ve şekil 4.22’de verilmiştir. Çizelge 4.7’de deneysel sonuçların grafiksel değerlendirilmesi sonucu paracak içi difüzyon kinetik modeline ilişkin sabitler verilmiştir. Çizelgedeki veriler ve şekil 4.21’deki çoklu lineerlik göz önüne alındığında özellikle 4. dakikadan itibaren paracak içi difüzyonun adsorpsiyon hızında etkili olduğu söylenebilir. şekil 4.21 ve 4.22’teki verilen grafiklerden adsorpsiyon prosesinin iki kademeli gerçekleştiği ve kaolin üzerine boyar madde adsorpsiyonunun başlangıçta hızlı olduğu ve adsorpsiyon hızının giderek düştüğü gözlenmiştir. şekil 4.21’deki grafikte 4. dakikaya kadar ve sonrasında olmak üzere iki lineerlik gözlenmektedir. Burada gözlemlenen çoklu lineerlik literatürdeki diğer çalışmalarda da gözlenmiştir (Ho ve McKay, 1998; Doğan ve Alkan, 2003b; Doğan vd., 2004). Dördüncü dakikaya kadar olan birinci lineerlik bölgesinde çözeltideki metil violet moleküllerinin önemli bir kısmının adsorplandığı söylenebilir. Bu da boya moleküllerinin adsorban yüzeyindeki mevcut adsorpsiyon aktif noktalarına hızlı bir şekilde adsorplandığını göstermektedir. İkinci lineerlik bölgesinde ise adsorbanın mikro ve mezo gözeneklerine boya moleküllerinin paracak içi difüzyonundan bahsedilebilir. Bu bulgular, Doğan vd., (2007) yaptıkları metil violetin sepiyolit üzerine adsorpsiyon kinetiği ve mekanizması çalışmasındaki bulgulara benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.21. Parçacık içi (intrapartikül) difüzyon kinetiği grafiği (1–12 dk)



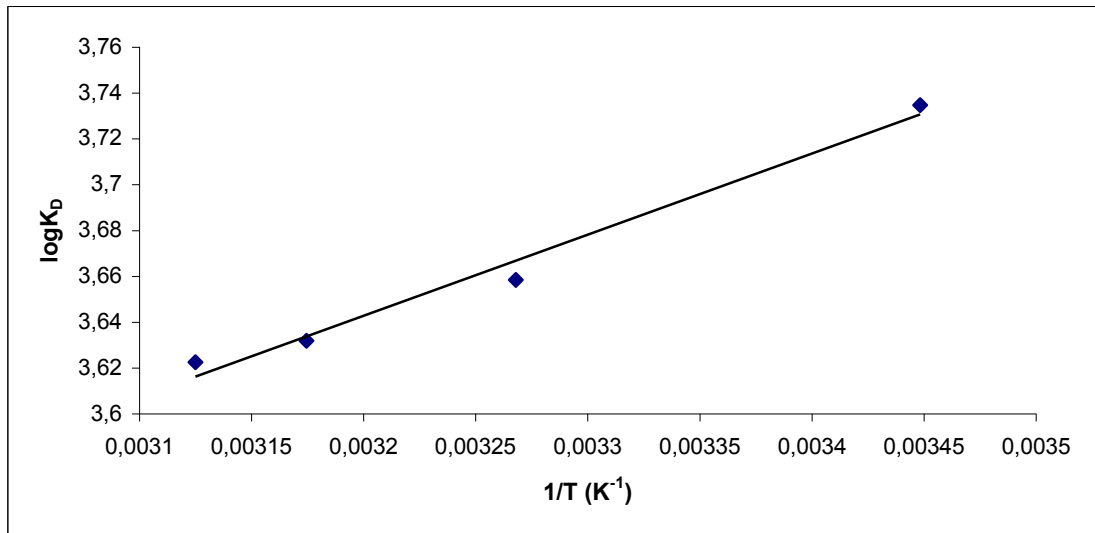
Şekil 4.22. Parçacık içi (intrapartikül) difüzyon kinetiği grafiği (4–12 dk)

Çizelge 4.7. Parçacık içi (intrapartikül) difüzyon kinetiği grafiği denklemleri

	k_{id} (mg/g.dk)	Denklem	R^2
1–4 dk	1,2679	$y = 1,2679x + 15,185$	0,8997
4–12 dk	0,8667	$y = 0,8667x + 15,512$	0,9928
1–12 dk	0,6867	$y = 0,6867x + 16,075$	0,8917

4.4. Adsorpsiyonun Termodinamik Değerlendirilmesi

Kaolin üzerine metil violetin adsorpsiyonunun termodinamik özelliklerinin tespitinde 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler kullanılmıştır. Bölüm 1.6.3'te verilen eşitlikler kullanılarak adsorpsiyona ait ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklar için dağılma katsayısı (K_D - cm³/g) değerleri hesaplanmış ve $1/T$ (K⁻¹)'ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından ΔS^0 değerleri elde edilmiştir. Daha sonra $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak ta her bir sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.23'te adsorpsiyona ait dağılma katsayısı–sıcaklık ilişkisi gösterilmiştir. Ayrıca hesaplanan ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 değerleri Çizelge 4,8'de verilmiştir.



Şekil 4.23. Adsorpsiyona ait $\log K_D - 1/T$ grafiği

Çizelge 4.8. Adsorpsiyonun termodinamik değerlendirilmesine ilişkin sabitler

ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/K.mol)	T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	Denklem	R^2
- 6,78	48,04	290	- 20,71	$y = 354,25x + 2,5092$	0,9832
		306	- 21,48		
		315	- 21,92		
		320	- 22,15		

Çizelge 4.8'daki verilerde ΔH^0 değerinin 8–10,6 kJ/mol değerinden küçük olması adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyonun olduğunu göstermektedir (McKay, 1996). Buradan boya moleküllerinin kaolin yüzeyine olan ilgileri; Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik etkileşim ve boya molekülleri ile adsorban partiküllerinin yüzeyi arasındaki hidrojen bağlarıyla izah edilebilir (Doğan vd., 2009). Aynı zamanda ΔH^0 'nin negatif değeri adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔG^0 'nin negatif değeri metil violetin kaolin üzerine adsorpsiyonunun termodinamik olarak kendiliğinden olma eğiliminde olduğu şeklinde yorumlanabilir. ΔS^0 'nin pozitif değeri adsorpsiyon sürecinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Bu durum adsorban yüzeyinde boya moleküllerinin adsorpsiyonu öncesi adsorplanmış bulunan su moleküllerinin ve katyonik türlerin daha büyük bir enerjiyle çözeltiye karışmasıyla izah edilebilir (Jain ve Sharma, 2002). Liu vd., (2011) yaptıkları halloy nanotüplerine metil violet adsorpsiyonu çalışmasında ΔH^0 ve ΔG^0 için negatif değerler, ΔS^0 için ise pozitif değerler bulmuşlar ve ΔS^0 'nin pozitif değerini adsorbanın metil violete ilgisini yansıttığı şeklinde yorumlamışlardır. Genel olarak adsorpsiyon karakterinin, ΔH^0 değerinden hareketle fiziksel adsorpsiyon olduğu gözükmeyle birlikte, özellikle parçacık içi difüzyon basamağında iyon değişimin adsorpsiyonda rol aldığı, D-R izotermi ve parçacık içi difüzyon değerlendirmelerinden anlaşılmaktadır.

5. SONUÇ

Kaolin üzerine metil violet boyasının adsorpsiyonu çalışmasıyla ilgili elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir:

1. Kaolin üzerine metil violet adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline uyum sağladığı,
2. Adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu,
3. Deneysel verilerin 2. dereceden kinetik modele uyduğu,
4. Artan pH'la adsorpsiyon kapasitesinin arttığı fakat bu artışın düşük pH değerleride yüksek, boyarmaddenin doğal pH'ına yakın değerlerde düşük olduğu,
5. Artan iyon şiddetinin adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğü,
6. Adsorban-adsorbat arasındaki etkileşimin fiziksel kaynaklı olduğu ancak adsobanın gözeneklerindeki adsorpsiyon mekanizmasının iyon değişimi ile açıklanabileceği,
7. Parçacık içi difüzyon etkisinin, adsorpsiyon prosesinin özellikle 4. dakikasından itibaren belirgin hale geldiği,
8. Kaolinin sulu ortamlardan metil violet adsorpsiyonunda kullanılabilecek düşük maliyetli bir adsorban olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Acemioglu, B., 2004. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *J. Colloid Int. Sci.*, 274, 371-379.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. ve Ahmad, M.N., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Res.*, 34, 927.
- Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H. ve Walker, G.M., 2008. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes Pigments*, 77, 16-23.
- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. ve Ahmad, M.N., 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *J. Environ. Manage.*, 69, 229-238.
- Alkan, M. ve Doğan, M., 2003. Adsorption kinetics of victoria blue onto perlite, *Fresen. Environ. Bull.*, 12 (5), 418-425.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S. ve Doğan, M., 2004. Sorption of acid red 57 from aqueous solutions onto sepiolite, *J. Hazardous Mater.*, 116, 135-145.
- Alkan, M., Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö. ve Doğan, M., 2005. Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Dyes Pigments*, 65, 251-259.
- Alkan, M., Demirbaş, O. ve Doğan, M., 2007. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 101, 388-396.
- Allen, S.J., McKay, G. ve Porter, J.F., 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *J. Colloid Int. Sci.*, 280, 322-333.
- Arcasoy, A., 1983, *Seramik Teknolojisi*, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anadalı Yayınları, İstanbul, 9.
- Atun, G., Hisarlı, G., Sheldrick, W.S. ve Muhler, M., 2003. Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on Fuller's earth, *J. Colloid Int. Sci.*, 261, 32-39.
- Auerbach, S.M., Carrado, K.A. ve Dutta, P.K., 2003. *Handbook of zeolite science and technology*, Marcel Dekker, New York.
- Azizian, S., Haerifar, M. ve Bashiri, H., 2009. Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: equilibrium, kinetics and modeling, *Chem. Eng. J.*, 146, 36-41.

- Babel, S. ve Kurniawan, T.A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazardous Mater.*, B97, 219-243.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, M. ve Adrian, D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.*, 33, 2469-2479.
- Banat, F., Al-Asheh, S. ve Al-Makhadmeh, L., 2003. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters, *Process Biochem.*, 39, 193-202.
- Bansal, R.C. ve Goyal, M., 2005. *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Basfar, A.A. ve Abdel Rehim, F., 2002. Disinfection of wastewater from a Riyadh wastewater treatment plant with ionizing radiation, *Radiat. Phys. Chem.*, 65, 527.
- Başer, İ. ve İnancı, Y., 1990. Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 47-52, 35-37, 90-187.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1986. *Fizikokimya*, İ.Ü. Yayınları.
- Bish, D.L. ve Von Dreele, R.B., 1989. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite, *Clay. Clay Miner.*, 37, 289-296.
- Birchler, D.R., Milke, M.W., Marks, A.L. ve Luthy, R.G., 1994. Landfill leachate treatment by evaporation, *J. Environ. Eng. ASCE*, 120, 1109.
- Blockhaus, F., Sequaris, J.M., Narres, H.D. ve Schwuger, M.J., 1997. Adsorption-desorption behavior of acrylic-maleic acid copolymer at clay minerals, *J. Colloid, Interf. Sci.*, 186, 234-247.
- Bromley-Challenor, K.C.A., Knapp, J.S., Zhang, Z., Gray, N.C.C., Hetheridge, M.J., ve Evans, M.R., 2000. Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions. *Water Res.*, 34, 4410.
- Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L. ve Roberts, R.A., 1991. Physical adsorption of gases by microporous carbons, *Colloids Surf.*, 58, 385-400.
- Castillo, M. ve Barcelo, D., 1999. Identification of polar toxicants in industrial wastewaters using toxicity-based fractionation with liquid chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 71, 37-69.
- Chen, S.H., Zhang, J., Zhang, C.L., Yue, Q.Y., Li, Y. ve Li, C., 2010. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*, *Desalination*, 252, 149-156.
- Chiou, M.S., Ho, P.Y. ve Li, H.Y., 2004. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, *Dyes Pigments*, 60, 69-84.

- Christie, R.M., 2007. Environmental Aspects of Textile Dyeing, Woodhead, Boca Raton, Cambridge.
- Conway, R.A. ve Ross, R.D.,1980. Handbook of industrial waste disposal, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Crini, G.,2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, Bioresour. Technol., 97, 1061-1085.
- Demiral, F., 1996. Değişik Karakterli Organik Maddelerin Yöresel Kaolin, Albit ve Zeolit Mineralleri Üzerinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Teorilerine Uyarlılığının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.
- De Zuane, J.,1997. Handbook of drinking water quality, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Doğan, M., 2000. İ.Ü. Toprak İlmi ve Ekoloji, Orman Fakültesi Anabilim Dalı, İstanbul.
- Doğan, M., 2001. Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Doğan, M. ve Alkan, M. 2003a. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite, J. Colloid Interface Sci., 267, 32-41.
- Doğan, M. ve Alkan, M. 2003b. Adsorption Kinetics of Methyl Violet onto Perlite, Chemosphere, 50, 517-528.
- Doğan, M., Alkan, M., Türkyilmaz, A. ve Özdemir, Y., 2004. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, J. Hazardous Mater., B109, 141-148.
- Doğan, M., Özdemir, Y. ve Alkan, M., 2007. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite, Dyes and Pigments., 75, 701-713.
- Doğan, M., Karaoğlu, M.H. ve Alkan M., 2009. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite, J. Hazardous Mater., 165, 1142-1151.
- Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J. ve van Lier, J.B., 2007. Review paper on current technologies for decolorisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, Bioresour. Technol., 98, 2369.
- Dubin, M.M., Zaverina, E.D. ve Radushkevich, L.V., 1947. Zhur. Fiz. Khim., 21.
- Dubin, M.M., 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, Chem. Rev., 60, 235-266.

- Dubin, M.M., 1966. Chemistry and Physics of Carbon, Vol 2, 51s, Dekker, New York.
- Eliassen, R. ve Bennet, G.E., 1967. Anion exchange and filtration techniques for waste water renovation, J. Water. Pollut. Control Fed., 39, R82.
- Eren, Z., 2002. Tekstil boyar maddesi içeren sulu ortamdan renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Forgacs, E., Cserhati, T. ve Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environ. Int., 30, 953-971.
- Fox, M.A. ve Dulay, M.T., 1993. Heterogeneous photocatalysis, Chem. Rev., 93, 341.
- Freundlich, H. M. F., 1906. Z. Phys. Chem., 57, 385.
- Garg, V.K., Amita, M., Kumar, R. ve Gupta, R., 2004. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, Dyes Pigments, 63, 243-250.
- Ghosh, D. ve Bhattacharyya, K.G., 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite, Appl. Clay Sci., 20, 295-300.
- Gupta S., Tiwari, J.S. ve Mundhara, G.L., 1985. Distribution coefficient measurements, elution behaviour and column separation of some cationic dyes in chemically pretreated stannic oxides, Surface Technology, 25, 153-158.
- Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Ribeiro, M.M.L. ve Suhas, 2009. Low-cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment—a review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology., 39, 783-842.
- Hai, F.I., Yamamoto ve K., Fukushi, K., 2007. Hybrid treatment systems for dye wastewater, Crit. Rev. Env. Sci. Technol., 37, 315-377.
- Hameed, B.H., 2008. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, J. Hazard. Mater., 154, 204-212.
- Helmer, R. ve Hespanhol, I., 1997. Water Pollution Control – A Guide to the Use of Water Quality Management Principles, E & FN Spon, London, Great Britain.
- Ho, Y.S., 1995. PhD thesis, University of Birmingham, Birmingham, UK.
- Ho, Y.S. ve McKay, G., 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chem. Eng. J., 70 (2), 115-124.
- Ho, Y.S., Chiang, C.C. ve Hsu, Y.C., 2001. Sorption kinetics for dy removal from aqueous solution using activated clay, Sep. Sci. Technol., 36, 2473-2488.

- James, S.R.,1995. Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, New York.
- Jain C.K. ve Sharma,K., 2002. Adsorption of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon : Adsorption Models and Kinetics, Water Air and Soil Pollution, 137, 1.
- Judkins, J.F. ve Hornsby, J.S., Jr., 1978. Color removal from textile dye waste using magnesium carbonate, J. Water. Pollut. Control Fed., 50, 2446.
- Kanat, F., 2008. Borlu fenol formaldehit reçinesi ile boyarmaddelerin adsorpsiyon kapasitesinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Karaoğlu, M.H., Doğan, M. ve Alkan, M., 2009. Removal of cationic dyes by kaolinite. Microporous and Mesoporous Materials. 122, 20-27.
- Karaoğlu, M.H., Doğan, M. ve Alkan, M., 2010. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, Desalination, 256, 154-165.
- Karapinar, N., 2003. Magnetic separation of ferrihydrite from wastewater by magnetic seeding and high-gradient magnetic separation, Int. J. Miner. Proces., 71, 45.
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A. ve Abdelwahab, O., 2009. Removal of direct N blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, J. Hazard. Mater. 165, 100-110.
- Ke, Y. C. ve Stroeve P., 2005. Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites, First edition, Netherlands.
- Küçükosmanoğlu, M., 2006. Breakthrough tekniği ile bazı boyaların katı faz üzerindeki adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Niğde.
- Lagergren S. ve Svenska B.K., 1898. Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Geloester Stoffe, Vaternskapsakad Handlingar, 24(4), 1-39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc., 40, 1361-1403.
- LaPara, T.M., Konopka, A., Nakatsu, C.H. ve Alleman, J.E., 2000. Thermophilic aerobic wastewater treatment in continuous-flow bioreactors, J. Environ. Eng. ASCE, 126, 739.
- Lee, D.W., Hong, W.H. ve Hwang, K.Y., 2000. Removal of an organic dye from water using a predispersed solvent extraction, Sep. Sci. Technol., 35, 1951.
- Lefond, S.J., 1983. Industrial Minerals and Rocks, Society of Mining Engineers, Vol.1, p.585, New York.

- Lilie, R.D. ve Conn, H.J., 1977. Conn's Biological Stains: A Hand Book on the Nature and Uses of the Dyes Employed in the Biological Laboratory, Williams & Wilkins, Baltimore.
- Liu, R., Zhang, B., Mei, D., Zhang, H. ve Liu, J., 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes, *Desalination*, 268, 111-116.
- Magriotis, Z.M., Leal, P.V.B., Sales, P.F., Papini, R.M. ve Viana, P.R.M., 2010. Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for the treatment of mining effluents, *J. Hazardous Mater.*, 184, 465-471.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C. ve Agarwal, N.K., 2006. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes Pigm.*, 69, 210-223.
- McKay (Ed.), G., 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater, CRC Press, New York.
- Mittal, A., Gajbe, V. ve Mittal, J., 2008. Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methyl Violet through adsorption over granulated waste materials, *J. Hazardous Mater.*, 150, 364-375.
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D. ve Gupta, V.K., 2010. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *J. Colloid and Interface Science*, 343, 463-473.
- Melnikov, N.N., 1971. Chemistry of pesticides, Springer-Verlag, New York.
- Morais, L.C., Freitas, O.M., Gonçalves, E.P., Vasconcelos, L.T. ve Gonzalez Beça, C.G., 1999. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process, *Water Res.*, 33, 979-988.
- Nandi, B.K., Goswami, A. ve Purkait M.K., 2009. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. Hazard. Mater.*, 161, 387-395.
- Ng, K.S. ve Mueller, J.C., 1975. Foam separation—a technique for water pollution abatement, *Water Sew. Works*, 122, 48.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D. ve Marchant, R., 2000. Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dyeadsorbed agricultural residues, *Bioresour. Technol.*, 72, 219-226.
- Ofomaja, A.E., 2008. Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonina (*Mansonina altissima*) wood sawdust, *Chem. Eng. J.*, 143, 85-95.
- Okamura, H. ve Aoyama, I., 1994. Interactive toxic effect and distribution of heavy metals in phytoplankton, *Environ. Toxicol. Water Qual.*, 9, 7.

- Önem, Y., 2000, Sanayi Madenleri, Ankara.
- Özacar, M. ve Sengil, A.I., 2002. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by calcined alunite and granular activated carbon, *Adsorption*, 8, 301-308.
- Özacar, M. ve Şengil, A.I., 2003. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, *J. Hazardous Materials*, B98, 211.
- Özdemir, O., Armagan, B., Turan, M. ve Celik, M.S., 2004. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals, *Dyes Pigments*, 62, 49-60.
- Özdemir, Y., Doğan, M. ve Alkan, M., 2006. Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 96, 419-427.
- Papic, S., Koprivanac, N., Bozic, A.L. ve Metes, A., 2004. *Dyes and Pigments*, 62, 291.
- Patel, R. ve Suresh, S., 2008. Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*, *Bioresour. Technol.*, 99 (1), 51-58.
- Pearce, C.I., Lloyd, J.R. ve Guthrie, J.T., 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes Pigments*, 58, 179-196.
- Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T. ve Singchan, O., 2008. Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash, *J. Hazard. Mater.*, 153, 1149-1156.
- Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P. ve Banerjee, U.C., 2005. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 35, 219-238.
- Rajeshwarisivaraj, Namasivayam, C. ve Kadirvelu, K., 2001. Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, *Waste Manage.*, 21, 105-110.
- Reed, B.E. ve Matsumoto, M.R., 1993. Modelling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions, *Separation Science and Technol.*, 28(13&14), 179.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255.
- Robinson, T., Chandran, B. ve Nigam, P., 2002. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk, *Environ. Int.*, 28, 29-33.

- Sağlam, Ç., 2004. Fiziksel ve kimyasal işlemlerin kaolinin yapısına etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Sarıoğlu, M. ve Dean, C., 1998. Tekstil Atık Sularından Renk Giderimi İçin UASB (Yukarı Akışlı Çamur Yatağı) Reaktörünün Kullanılması Örneği, İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 37-42.
- Sethi, S. ve Wiesner, M.R., 1995. Performance and cost modeling of ultrafiltration, J. Environ. Eng. ASCE, 121, 874.
- Shen, H. ve Wang, Y.T., 1994. Biological reduction of chromium by E. Coli, J. Environ. Eng. ASCE, 120, 560.
- Singh, T.S. ve Pant, K.K., 2004. Equilibrium Kinetics and Thermodynamic Studies for Adsorption of As(III) on Activated Alumina, Sepn. and Purif. Technol., 36(2), 139.
- Snider, E.H. ve Porter, J.J., 1974. Ozone treatment of dye waste, J. Water. Pollut. Control Fed., 46, 886.
- Sun, Q. ve Yang, L., 2003. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle, Water Res., 37, 1535-1544.
- Suzuki, M.Ed., 1993. Fundamentals of Adsorption IV, Kodansha, Tokyo.
- Suzuki, Y., Maezawa, A. ve Uchida, S., 2000. Utilization of ultrasonic energy in a photocatalytic oxidation process for treating waste water containing surfactants, Jpn. J. Appl. Phys., 39, 2958.
- Tan, L. ve Sudak, R.G., 1992. Removing color from a groundwater source, J. Am. Water Works Assoc., 84, 79.
- Temiz, A., 1994. Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri, Şafak Matbaacılık, Ankara, 86-89.
- Tor, A. ve Cengelöglu, Y., 2006. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud, J. Hazard. Mater., B138, 409-415.
- Tor, A., Cengelöglu, Y. ve Ersoz, M., 2009. Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized red mud by application of acid activation procedure, Desalination, 242, 19-28.
- Tsai, W.T., Chang, Y.M., Lai, C.W. ve Lo, C.C., 2005. Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth, Applied Clay Science., 29, 149-154.
- Tsai, W.T., Hsub, H.C., Su, T.Y., Lin, K.Y., Lin, C.M. ve Dai, T.H., 2007. The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite, J. Hazard. Mater., 147, 1056-1062.

- Türkyılmaz, A., 2005. Sepiyolit'in elektrokinetik özellikleri ve bakır adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Unuabonah, E.I., Adebawale, K.O. ve Dawodu, F.A., 2008. Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of aniline blue dye by sodium tetraboratemodified kaolinite clay adsorbent, J. Hazard. Mater., 157, 397-409.
- Uz, B., 2003. Mineraller, Kristalografi-Mineraloji, 3.Baskı, Birsen Yayınevi, 249-434, İstanbul.
- Ünlü, N., 2004. Bazı toksik metallerin fonksiyonel grup bağlanmış sporopollenin üzerine adsorpsiyonu ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ünlü, N., 2006. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions, J. Hazard. Mater., B136, 272-280.
- Ünsal, N., 2001. İnşaat Mühendisleri için Jeoloji, Gazi Üniversitesi Müh-Mim. Fak., Ankara.
- Weber W.J. ve Morris J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanit. Eng. Div. ASCE, 89, (SA2) 31-59.
- Wei, J., Zhu, R., Zhu, J., Ge, F., Yuan, P., He, H. ve Ming, C., 2009. Simultaneous sorption of cristal violet and 2-naphthol to bentonite with different CECs, J. Hazard. Mater., 166, 195-199.
- White, R.E., 1987. Introduction to the Principles of Soil Science, 2nd ed., Blackwell, Boston, USA.
- Wong Y. ve Yu J., 1999. Laccase catalysed decolorisation of synthetic dyes, Water Res., 33(16), 3512-20.
- Zhang, X., Hong, H., Li, Z., Guan, J. ve Schulz, L., 2009. Removal of azobenzene from water by kaolinite, J. Hazardous Mater., 170, 1064-1069
- Zouboulis, A.I., Lazaridis, N.K. ve Grohmann, A., 2002. Toxic metals removal from waste waters by upflow filtration with floating filter medium. I. The case of zinc, Sep. Sci. Technol., 37, 403.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İdris SARGIN

Doğum Yılı : 28.08.1975

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans : Marmara Üniversitesi; 1992–1997

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi; 2009–2011

Haberleşme Bilgileri

Adres : Şamlı Mah. Baran Sit. B/Blok No: 12/2 68200 Aksaray

Telefon : 0505 653 26 36

E-posta : idrissargin@hotmail.com