

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

**METİLEN MAVİSİNİN ÇİNKO OKSİT KAPLI
MONTMORİLLONİT İLE GİDERİMİ VE BULANIK
MANTIK İLE MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet BALTA

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ

Temmuz 2021

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

**METİLEN MAVİSİNİN ÇİNKO OKSİT KAPLI
MONTMORİLLONİT İLE GİDERİMİ VE BULANIK
MANTIK İLE MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet BALTA

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 26.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Samet BALTA

18.06.2021

TEŞEKKÜR

Çalışmamı titizlikle ve özveri ile yöneten, beni çalışmaya teşvik eden, tezin hazırlanmasında hiçbir yardımını esirgemeyen bilgi ve tecrübesinden yararlandığım saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvarında çalıştığımız süre içerisinde bana yardımını esirgemeyen Kimyager Zeynep AYDEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam esnasında yardımını esirgemeyen doktora öğrencisi Yük. Kim. Ertuğ YILDIRIM'a ve bulanık mantık modelleme konusunda bilgilerini esirgemeyen değerli ağabeyim Dr. Musa BALTA'ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her zaman bana destek veren maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen sevgili babam İsmail BALTA'ya, annem Emine BALTA'ya, eşim Merve BALTA'ya ve kızım Sare BALTA'ya en içten sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
ADSORBANLAR.....	4
2.1. Kil.....	4
2.1.1. Montmorillonit ve özellikleri	6
2.1.2. Montmorillonit ve kullanım alanları.....	7
2.2. Nanopartiküller.....	7
2.2.1. Çinko oksit (ZnO) özellikleri.....	8
2.2.2. Çinko oksit nanopartiküllerin özellikleri.....	8
2.3. Çinko Oksit Nano Yapıların Kullanım Alanları.....	9
2.3.1. Elektronik sektörü.....	9
2.3.2. Kimya sektörü.....	12
BÖLÜM 3.	
BOYAR MADDELER VE ADSORPSİYON.....	14
3.1. Boyar Maddeler ve Sınıflandırılması.....	14

3.2. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri.....	17
3.3. Boyar Madde Arıtım Yöntemleri.....	18
3.4. Adsorpsiyon.....	19
3.4.1. Adsorpsiyon mekanizması.....	20
3.4.2. Adsorpsiyon çeşitleri.....	21
3.4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	21
3.4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	22
3.4.3. Adsorpsiyona etki eden parametreler.....	23
3.4.3.1. Adsorbatın çözünürlüğü.....	23
3.4.3.2. Adsorbentin yüzey alanı ve adsorplanan madde miktarı.....	24
3.4.3.3. Adsorbentin konsantrasyonu.....	24
3.4.3.4. Temas süresi.....	24
3.4.3.5. pH.....	24
3.4.3.6. Sıcaklık.....	25
3.4.3.7. Karıştırma hızı.....	25
3.4.3.8. Adsorplama süreci modelleme.....	25
3.4.4. Adsorpsiyon izotermi.....	25
3.4.4.1. Langmuir izoterm modeli.....	26
3.4.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	27
3.4.4.3. Brunauer- Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi.....	28
3.4.5. Adsorpsiyon kinetik modelleri.....	29
3.4.6. Adsorpsiyon termodinamiği.....	30
3.4.7. Desorpsiyon.....	32

BÖLÜM 4.

ADSORPSİYON İÇİN ÖNERİLEN BULANIK MODEL.....	33
4.1. Yapay Zeka ve Bulanık Mantık.....	33
4.2. Önerilen Bulanık Model Sisteminin Tasarımı.....	34

BÖLÜM 5.

LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	36
----------------------------	----

BÖLÜM 6.

MATERYAL VE METOT.....	40
6.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	40
6.2. Kullanılan Cihazlar.....	40
6.3. ZnO/MMT Hammaddesinin Hazırlanması.....	41
6.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	42
6.5. Karakterizasyon.....	42
6.6. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	42
6.7. Geri Kazanım Çalışmaları.....	43

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR.....	45
7.1. Karakterizasyon Sonuçları.....	45
7.2. pH ve Adsorban Dozajının MB'nin ZnO/MMT Üzerine Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkileri.....	48
7.3. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi.....	49
7.4. Adsorban Doz Etkisinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi.....	50
7.4.1. Adsorpsiyon izotermi.....	51
7.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi.....	54
7.6. Adsorpsiyonun Termodinamik Parametreleri.....	55
7.7. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	56
7.8. ZnO/MMT Sorbentten Adsorbe Edilmiş MB'nin Rejenerasyonu.....	59
7.9. Önerilen Bulanık Modelin Sonuçları.....	60
7.10. Önerilen Bulanık Modelin Geliştirilmesi.....	62
7.11. Hazırlanan ZnO/MMT ile MB Giderilmesi İçin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması.....	63

BÖLÜM 8.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER	65
----------------------------	----

KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	81



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

MM	: Metilen Mavisi
MO/MMT	: Montmorillonit
UV	: Ultraviyole
mg	: Miligram
g	: Gram
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
L	: Litre
mmol	: Milimol
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
SEM	: Kütle spektroskopisi
TEM	: Görünür bölge mor ötesi spektroskopisi
XRD	: X-ışını kristalografisi
AR	: Amaranth Kırmızı
CR	: Kongo Kırmızı
K	: Kelvin
NM	: Nanometre
PPM	: Parts Per Million

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Bazı kil türlerinin tabakalı yapıları	5
Şekil 2.2.	Montmorillonit'in şematik görünümü	6
Şekil 2.3.	Montmorillonit kilinin atomik ve kristal yapısı	6
Şekil 2.4.	Hekzagonal ZnO yapısı.....	9
Şekil 2.5.	Nano yapıda ZnO'nun LED uygulaması.....	12
Şekil 3.1	Genel boya sınıflandırılması.....	14
Şekil 3.2	Bazı boyar maddelerin yapıları.....	15
Şekil 3.3.	Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	16
Şekil 3.4.	Metilen mavisinin kimyasal yapısı.....	18
Şekil 3.5.	Boyar madde giderim yöntemleri.....	19
Şekil 3.6.	Adsorbat ve adsorbent arasındaki ilişki.....	20
Şekil 3.7.	Üç adsorpsiyon mekanizmasının adımı: a) adsorbatın adsorban yüzeyine difüzyonu b) adsorban gözeneklerine geçiş c) adsorban üzerinde tek katmanlı adsorban birikimi.....	21
Şekil 3.8.	Fiziki adsorpsiyon ile hidrojen depolama mekanizması.....	22
Şekil 3.9.	Kimyasal adsorpsiyon ile hidrojen depolama mekanizmaları.....	23
Şekil 3.10.	BET izoterminin şekil olarak gösterimi.....	29
Şekil 3.11.	Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri.....	32
Şekil 4.1.	ZnO adsorbsiyon giderimi için önerilen bulanık model sisteminin genel görünümü.....	34
Şekil 6.1.	Metilen mavisinin kimyasal yapısı.....	40
Şekil 6.2.	Laboratuvarda $Zn(NO)_3$ -MO adsorbentinin hazırlanması.....	41
Şekil 7.1.	(a) MMT (b) adsorpsiyon öncesi ZnO/MMT kompozit (c) adsorpsiyon sonrası ZnO/MMT kompozit SEM sonuçları.....	45

Şekil 7.2.	EDS haritalama analiz alanı ve elemental haritalanması (a) ZnO/MMT, (b) O, (c) K, (d) Zn, EDS nokta tarama analiz alanının ZnO/MMT kompoziti için temel haritalaması.....	46
Şekil 7.3.	(a) MMT (b) Adsorpsiyon öncesi ZnO/MMT nanokompozit (c) Adsorpsiyon sonrası ZnO/MMT nanokompozit kompozitin XRD kırınım modelleri.....	47
Şekil 7.4.	(a) MMT (b) Adsorpsiyon öncesi ZnO/MMT nanokompozit (c) Adsorpsiyon sonrası ZnO/MMT nanokompozit FTIR spektrumları.....	48
Şekil 7.5.	Metilen Mavisinin adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi (MM başlangıç konsantrasyonu: 50-200 mg/L, sıcaklık: 298 K, temas süresi: 60 dakika, adsorban dozu: 0,1 g/L).....	49
Şekil 7.6.	Karıştırma süresinin MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi (MM konsantrasyonu: 50-200 mg L ⁻¹ , sıcaklık: 298 K, adsorban dozajı: 0,1 g/L).....	50
Şekil 7.7.	Metilen mavisi uzaklaştırma verimine adsorban doz etkisi (sıcaklık: 298 K ve pH: 10.0).....	51
Şekil 7.8.	Metilen mavisinin ZnO/MMT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 10, sıcaklık: K, adsorban dozajı: 0,1 g L ⁻¹).....	53
Şekil 7.9.	Metilen mavisinin ZnO/MMT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafikleri (pH: 10, sıcaklık: 298-308-318 K, adsorban dozu: 0,1 g L ⁻¹).....	53
Şekil 7.10.	Metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	54
Şekil 7.11.	1/ T ye karşı ln Kd grafiği.....	56
Şekil 7.12.	ZnO/MMT kompozit üzerine MM adsorpsiyonu için elde edilen sözde birinci derece kinetik modelleme sonuçları (Başlangıç MM konsantrasyonu: a) 50, b) 100 c) 150 d) 200 mg / L, adsorban dozu: 0,1 g / 100 mL, pH: 10.0, sıcaklık: 298K).....	58

Şekil 7.13.	ZnO/MMT kompozit üzerine MM adsorpsiyonu için elde edilen sözde ikinci derece kinetik modelleme sonuçları (Başlangıç MM konsantrasyonu: a) 50, b) 100 c) 150 d) 200 mg/L adsorban dozu: 0,1 g/100 mL, pH: 10.0, sıcaklık : 298 K).....	58
Şekil 7.14.	Hazırlanan ZnO/MMT adsorbentinin geri kazanım verimliliği (sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,1 g/100 mL, karıştırma hızı: 150 rpm, temas süresi: 60 dak, pH: 10.0).....	60
Şekil 7.15.	ZnO/MMT adsorbsiyon giderimi için önerilen bulanık model sistemin girdi ve çıktıların grafiksel gösterimi.....	61
Şekil 7.16.	ZnO/MMT adsorbsiyon giderimi için önerilen bulanık model sistemin tanımlı kural listesi özeti.....	62
Şekil 7.17.	ZnO/MMT adsorbsiyon giderimi için önerilen modelin ana sınıf yapısı.....	63
Şekil 7.18.	ZnO/MMT adsorbsiyon giderimi için önerilen modelin işlem sınıf yapısı.....	63

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Kil türlerinin sınıflandırılması.....	5
Tablo 3.1.	Boyar maddeler hakkında genel bilgi.....	17
Tablo 3.2.	Metilen mavisinin fiziksel özellikleri.....	18
Tablo 7.1.	Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri 298, 308 ve 318 Kelvin.....	54
Tablo 7.2.	Metilen mavisinin adsorpsiyonu ZnO/MMT için hesaplanan termodinamik parametreler	56
Tablo 7.3.	Metilen mavisi adsorpsiyonu için sözde birinci dereceden ve sözde ikinci dereceden parametreler.....	59
Tablo 7.4.	ZnO/MMT adsorpsiyon giderimi için önerilen bulanık modelin giriş ve çıkış parametreleri.....	61
Tablo 7.5.	MM giderimi için geliştirilen adsorbanın diğer adsorbanlarla adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması.....	64

ÖZET

Anahtar kelimeler: ZnO, Montmorillonit, Metilen Mavisi, Adsorpsiyon, Desorpsiyon, bulanık mantık

Bu çalışmada kil minerallerinden montmorillonit (MMT) etkili nanokompozit adsorban olarak kullanılmak amacı ile ZnO ile kaplandı. Öncelikle, ZnO ile montmorillonit ile kaplanmış (ZnO/MMT) adsorbanının yüzey özellikleri, X-Işını Kırınımı, Taramalı Elektron Mikroskopu ve Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi gibi spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edildi. XRD ölçümleri, ZnO/MMT nanokompozitlerinde altıgen wurtzit yapısına sahip ZnO nanopartiküllerinin varlığını ortaya çıkarmıştır. Metilen Blue boyar maddesinin gideriminde ZnO/MMT nanokompoziti adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Daha sonra Temas süresi, adsorban dozu, başlangıç konsantrasyonu ve pH gibi farklı adsorbent parametrelerinin etkileri araştırıldı. Ayrıca bu adsorbent parametreleri kullanılarak daha sonra yapılacak olan akademik çalışmalara deneysel bir altyapı sunması ve giderim oranlarının daha kolay hesaplanabilmesi için bir bulanık model geliştirilmiştir. Deneysel verilerden elde edilen adsorpsiyon izotermlerinin ve bulanık modelden elde edilen test verilerinin Langmiur izoterm modeli ile uyumlu olduğunu gösterdi. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 318 K de 384,62 mg/g olarak hesaplanmıştır. Metilen Blue adsorpsiyonunu en iyi tanımlayan kinetik modelin ise sözde ikinci derece kinetik model olduğu saptanmıştır. Termodinamik deneyler adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Geri kazanım sonuçları nanokompozitlerin stabilitesi ve dayanıklılığı nedeniyle en az yedi kez kullanılabileceğini göstermektedir. Sonuç olarak ZnO/MMT nanokompozitinin Metilen Mavisinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için ümit verici bir adsorban görevi görebilir olduğudur.

REMOVAL OF METHYLENE BLUE WITH ZINC OXIDE COATED MONTMORILLONITE NANO COMPOSITES

SUMMARY

Keywords: Zinc Oxide ZnO, Montmorillonit, Methylene Blue, Adsorption, Desorption, fuzzy logic.

In this study, clay mineral montmorillonite (MMT) was coated with ZnO to be used as an effective nanocomposite adsorbent. First, the surface properties of the ZnO coated montmorillonite (ZnO/MMT) adsorbent were characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy. The presence of hexagonal wurtzite ZnO nanoparticles in ZnO/MMT nanocomposites was revealed by X-Ray Diffraction measurements. ZnO/MMT nanocomposite was used as adsorbent to remove methylene blue dye. Then, the effects of different parameters such as contact time, adsorbent dose, initial concentration, temperature and initial pH were investigated. In addition, using these adsorbent parameters, a fuzzy model was developed to provide an experimental background for future academic studies and to calculate the removal rates more easily. It showed that the adsorption isotherms obtained from the experimental data and the test data obtained from the fuzzy model are compatible with the Langmiur isotherm model. The highest adsorption capacity was calculated as 384.62 mg/g at 318 K. It was determined that the kinetic model that best describes methylene Blue adsorption is the pseudo-second order kinetic model. Thermodynamic experiments have shown that adsorption is spontaneous and exothermic. Regeneration results show that nanocomposites can be used at least seven times due to their stability and durability. The result is that the ZnO/MMT nanocomposite can serve as a promising adsorbent for the removal of Methylene Blue from aqueous solutions.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda sanayi endüstrisinin gelişmesi ve üretimin çoğalması çevre üzerinde olumsuz etkileri beraberinde getirmiştir. Tekstil, deri ve boya sanayi gibi önemli endüstrilerin atık suları insan sağlığı açısından kanserojen olarak bilinen tehlikeli ve toksik kimyasalları içermektedir. Türkiye de tekstil endüstrisinin neden olduğu atık sular diğer endüstriyel kuruluşlara oranla daha fazla kirleticidir. Son yıllarda Türkiye tekstil sanayisinde boyama ve apreleme üzerine büyüme gerçekleştirmiştir. Bunun sonucunda kullanılan kimyasal bileşiklerin kompleks yapılarından kaynaklı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılamayan atık suları ortaya çıkarmıştır [1]. Oluşan atık sular, endüstriyel çalışmalar sebebiyle organik ve inorganik olmak üzere iki türde kirleticiler vardır. Bu kirleticilere sebep olan boyalar, kağıt, gıda, baskı, deri, plastik endüstri ve tekstil gibi birçok endüstride renklendirici maddeler olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak kullanılan birçok boya insan ve hayvan sağlığı açısından toksik, kanserojen ve mutajeniktir. Bu kirleticilerden biri olan boyar maddeler, organizmalarda birikme sonucu toksik ve kanserojen ürünlerin oluşmasına neden olur. Boyar maddeler genel olarak anyonik, katyonik ve noniyonik olarak gruplandırılır. [2-3]. Boyama ve baskı endüstrisinin gelişimi, atık suyu arıtma sistemlerinde atık su deşarj faaliyetleri sırasında çevremizi ciddi bir şekilde tehdit etmektedir [4-5]. Genellikle sanayide kullanılan boyar maddeler sentetik olarak üretilmektedir, daha kararlı ve bio bozunmaya zor uğrayan kompleks yapılardan oluşurlar [6]. Ayrıca, atık olarak deşarj edildiğinde ışık geçirgenliğini azaltarak sucul yaşamdaki fotosentetik aktiviteyi azaltır ve çevreyi tehdit eder. Böylelikle, boyar maddelerin bu tür atık sulardan arıtma sistemleri veya bertaraf edilerek uzaklaştırılması gerekmektedir. [7]. Dünya da her yıl yaklaşık olarak 100 ton 10.000 farklı tipte boya ve pigment üretilmektedir, bunların %15'inin arıtma sistemlerine sokulmadan deşarj edilerek doğaya bırakıldığı düşünülmektedir [8]. Boyar maddeler ile oluşan arıtılmamış veya kısmen bertaraf edilen atık sularda kirliliği kötü boyutlara

ulaştırmaktadır [9]. Boyama işlemi sebebiyle çevreye verilen zarar; reaktif boyalar için %10-50, bazik boyalar için %0-5 civarında olduğu tahmin edilmektedir [10]. Buna benzer çevreye zararı olan boyar maddelerden biride ($C_{16}H_{18}CN_3S \cdot 3H_2O$) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) formülüne sahip metilen mavisidir. Metilen mavisi tekstil endüstrisinde sentetik boyar madde sınıfındadır ve redoks indikatörü olarak çok yaygın kullanılır. Metilen mavisi su çözücüsünde litrede 4g, etanol ve kloroformda da kolay çözünen ve suyu adsorplama özelliği olan koyu mavi renge sahip bir boyar maddedir [11-12].

Metilen mavisi boyar madde olarak difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu [12-13] boyamak için ve pamuğu saf mavi tona boyamak için kullanılabilir. Metilen mavisi yükseltgenerek tetrametil tiyonin olarak da bilinen boyaya dönüşebilir. Tekstil endüstrisinde kullanılan katyonik boya olarak kullanılır ve genellikle toksik ve karsinogenez etkilere sahiptir. Katyonik bir boyar madde olan Metilen mavisi (MB), canlılar üzerindeki toksikolojik ve kanserojen etkileri, güneş ışığı geçişini engelleyerek sucul bitkilerin faaliyetlerini engellemesinden dolayı sulu ortamlarda olması istenilmez [14]. Bu nedenle metilen mavisi ve buna benzer diğer sentetik boyar madde içeren atık suların çevreye bırakılmadan önce uygun bir yöntemle bertaraf edilmesi gerekir. MB boyar maddesi adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin ölçülmesi ve çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılmasından dolayı oldukça önemlidir. Tetrametil tiyonin olarak da bilinen MB boyarmaddesi kolaylıkla oksitlenebilir [15]. Boyaları bertarafı için; adsorpsiyon, , flokülasyon, iyon değişimi, ters ozmoz, ileri oksidasyon, membran fitrasyonu gibi farklı yöntemler bulunmaktadır [16]. Bertaraf yöntemlerinin çoğu oldukça pahalı iken adsorpsiyon prosesinin daha ucuz ve etkili bir yöntemdir. Atık sudan boyar madde bertarafında adsorpsiyon prosesinde kullanılan pek çok adsorban vardır [17]. Aktif karbon, zeolit, ağaç kırıntıları, uçucu kül-kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı, kitosan, montmorillonit kili adsorban olarak kullanılan doğal malzemelere; örnek olarak verilmektedir. En çok montmorillonit kili mekanik ve kimyasal stabilitesinden dolayı nanokompozit sentezine destek amaçlı yaygın olarak kullanılan filosilikat mineralidir [18]. Montmorillonit; tabakalar arası şişme, orta derece yük yoğunluğu, büyük katyon değişim kapasitesine basit veya polimerik organik bileşiğin araya

girme kabiliyetine sahiptir [19]. Kil mineralleri üzerinde oksit kaplama ile elde edilen kompozitlerin adsorban olarak kullanılması yeni, gelişmeye açık ve düşük maliyetli bir yöntemdir [20].

Bu çalışmada da kullanılan kil minerali üzerine kaplamak suretiyle kullanılan nano ölçekte çinko oksidin çeşitli kullanımları vardır. Özellikleri göz önüne alındığında çevre dostu, hazırlanması kolay, ucuz, non-toksik, antimikrobiyal, yüksek kimyasal ve mekanik mukavemet, uygun elektriksel kombinasyon, optik ve termal özelliklere sahiptir [21-26]. Bunların yanı sıra çinko oksit nano parçacıkların yanık gibi özel kullanımlarının yanı sıra merhemlerde, güneş kremleri, optik katalizörler, kauçuk, boya, elektronik, cam, kozmetik ve sıhhi ve çevre kirliliğinin giderilmesi, petrol, gaz ve petrokimya endüstrileri gibi çok çeşitli kullanım alanları vardır [27-28].

Bu çalışma da tekstil sanayisinde kullanılan Metilen Mavis (MM) boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi amaçlanmıştır. Çalışmanın üç aşaması vardır. Birinci aşamada adsorban üretimi ve bu adsorbanın yüzey özelliklerinin belirlenmesi, çalışmanın ikinci aşaması ise adsorpsiyon yöntemi uygulanarak metilen mavis boyar maddesinin giderilmesi için pH, boyar madde konsantrasyonu, adsorban miktarı, sıcaklık ve temas süresi gibi çeşitli parametreler ile optimum şartların belirlenmesi, üçüncü aşamasında ise bulanık mantık yöntemi kullanılarak modelleme yapılmasıdır. Çinko oksit kaplı Montmorillonitin (ZnO/MMT) Metilen Mavisine karşı adsorpsiyon özelliklerini incelemek ve ZnO'nun adsorpsiyon verimliliğini arttırmadaki etkisini açıklığa kavuşturmadır. Çinko oksit nanoparçacıkları (ZnO-NP), sırasıyla çinko nitrat ve sodyum alginat kullanılarak yeşil sentez ve basit ısı yöntemiyle montmorilloniti kapladı. Ayrıca, kinetik çalışmalar, termodinamik ve adsorpsiyon izotermi araştırılmıştır. Elde edilen verilerle termodinamik, kinetik ve denge çalışmaları yapılmıştır.

BÖLÜM 2. ADSORBANLAR

2.1. Kil

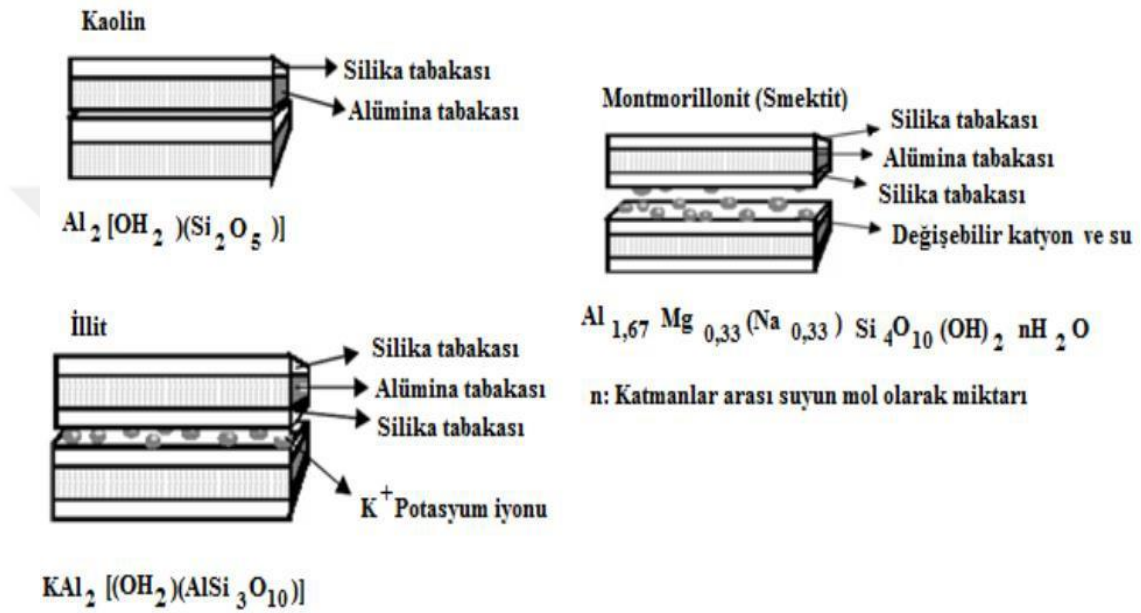
Kil minerali son yıllarda ince taneli topraklardan mineroloji ve boyut bakımından farklılık gösterebildiklerinden oldukça fazla kullanılan bir mineraldir. Genellikle filosilikatlar bulunan killer, kurutulduğunda veya yakıldığında sertleşirler [29]. Killer (tane boyutu $<0,002$ mm), farklı oranlarda kil minerallerinin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Killer, göz ile ayırt edilemezler bu yüzden özel mikroskoplarla görüntülenmektedir. Plaka görünümünde olan kil tanelerinin kimyasal formülü mAl_2O_3 , $nSiO_2$, pH_2O dir ve kil mineralindeki m, n, p katsayıları alüminyum oksidin, silisyum oksidin ve suyun oranlarını göstermektedir [30].

Adsorpsiyon yönteminde kilin özellikleri, yapısı üzerindeki negatif yük ile ilişkilendirilmektedir ve bu negatif yük, boyalar gibi pozitif yüklü katyonların adsorpsiyonu ile nötrleştirilebilmektedir. Kil mineralleri yüksek adsorpsiyon kapasitesine katkıda bulunan $800\text{ m}^2/\text{g}$ 'ye kadar değişen geniş bir yüzey alanına sahip olduklarından dolayı su arıtma tesislerinde hayati öneme sahiptir. Bununla birlikte su ve atık sulardan zararlı maddelerin bertarafı için etkinliğini arttırmak üzere modifiye edilebilmektedirler [31]. Kil mineralleri çevre dostu ve ucuzdurlar. Kil mineralleri kaolinit, smektit ve illit grubu olmak üzere başlıca 3 gruba ayrılmaktadır.

- Kaolinit grubu killer; feldispat, mika ve kaolin içeriği yüksek magmatik kayalarda ve asidik ortamda kolaylıkla meydana gelmektedir.
- İllit grubu kil mineralleri; ana katyonu potasyum olan illit, kalıntı zeminlerde bulunmaktadır. Kristal yapısı düzgün bir şekile sahiptir.

- Smektit grubu kil mineralleri; silikanın bol bulunduğu ortamlarda gelişmektedir. Smektitler buharlaşmanın yağıştan daha fazla olduğu ve yıkamanın yetersiz olduğu kurak iklimlerin tipik mineralleridir.

Yukarıda bahsi geçen kil türlerinin tabakalı yapıları Şekil 2.1.'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir ve kil türlerinin sınıflandırılması Tablo 2.1.'de yapılmıştır.



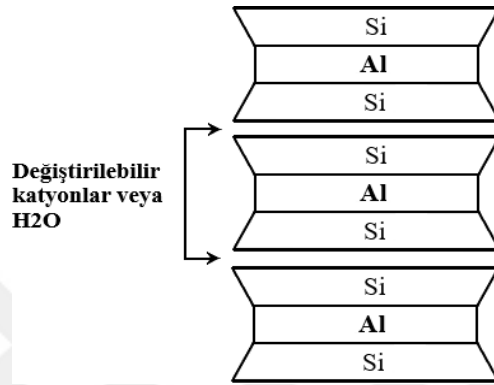
Şekil 2.1. Bazı kil türlerinin tabakalı yapıları [32].

Tablo 2.1. Kil türlerinin sınıflandırılması [32].

Tabaka Yapısı	Tabaka Cinsi	Şişme Özelliği	Kil Çeşitleri
1 : 1	Si : Al	Yok	Kaolin Grubu (Kaolinit, Hallosit, Diksit)
2 : 1	Si : Al : Si	Yok	İllit Grubu
2 : 1	Si : Al : Si	Var	Smektit Grubu (Montmorillonit, Biedelit, Nontronit)

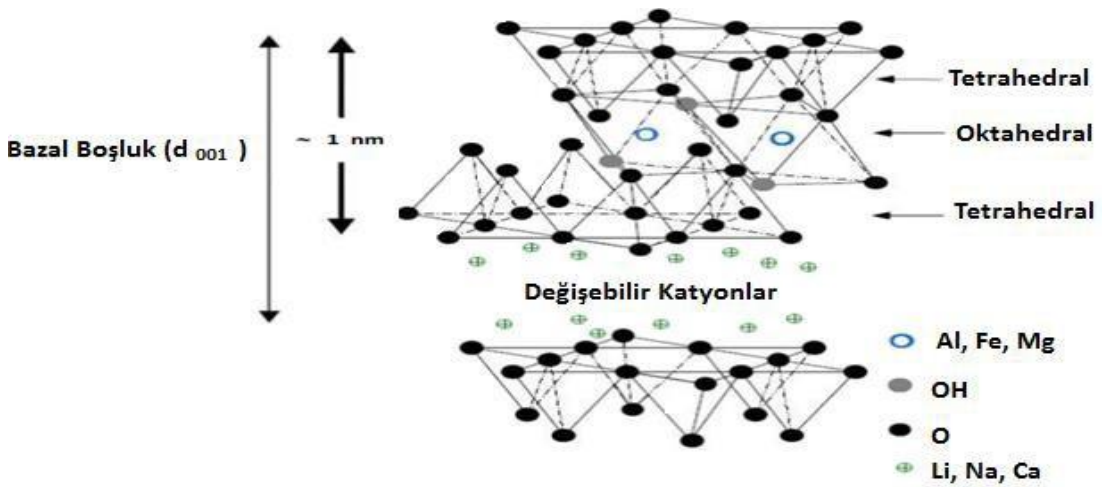
2.1.1. Montmorillonit ve özellikleri

Kil mineralleri arasında smektit grubunda en çok kullanılan montmorillonit (MO) mineralidir. Montmorillonit; smektite ait çok yumuşak ve 2:1 genişleyen kristal kafesi olan filosilikat mineralidir [33]. Montmorillonit'in şematik görünüm Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Montmorillonit'in şematik görünümü [34].

Katyonlar değiştirilebilir ve aktif hidroksil grupları ile sulu tabakalı bir alüminyum silikattan oluşmaktadır [35-36]. Kimyasal formülü $(OH)_4Si_8(Al_{3,34}Mg_{0,66})O_{20}$ olan montmorillonit kilinin atomik ve kristal yapısı Şekil 2.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Montmorillonit kilinin atomik ve kristal yapısı [32].

Doğada bol miktarda bulunan montmorillonit ucuzdur ve nanokompozit sentezi için yaygın şekilde kullanılan mineraldir [18]. Çok fazla kil türü vardır ve montmorillonit diğer killeri ile karşılaştırıldığında orta derece yük yoğunluğu, tabakalar arası şişme, büyük katyon değişim kapasitesi ve geniş yüzey alanına sahip olan bir kildir. Ayrıca en fazla emici kapasiteye sahip olduğu da gözlenmektedir [37].

2.1.2. Montmorillonit ve kullanım alanları

Montmorillonit; ilaç, kozmetik, kimya sektöründe, seramik, kağıt, boya endüstrisinde, sondaj ve dolgu çamurunda, zemin iyileştirmede, yağ rafine alanında ve adsorpsiyon gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Montmorillonit; düşük maliyetli adsorban olarak etki etme potansiyeline sahip mineraldir [38], ve atık sulardan kirletici maddelerin bertarafında mekanik ve kimyasal stabilitesinden dolayı adsorpsiyon miktarını arttırmak üzere montmorillonit modifiye edilebilmektedir [39]. Yüzeyi negatif yüklü olan montmorillonit, katyonik boyar maddeler ile iyi etkileşim göstermesinin yanında anyonik boyar maddelere az eğilim göstermektedir [40]. Bu nedenle polimerlerle montmorillonit modifikasyonu ile fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirmekte ve anyonik türler için eğilimi artmaktadır [41].

2.2. Nanopartiküller

Nanopartiküller boyutları 1-100 nm dalga boyuna sahiptir. Kuantum etkilerinden dolayı malzemenin hacimsel hali ile karşılaştırıldığında yeni fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir bu özelliğinden dolayı önemi gün geçtikçe artmaktadır. Nano boyutlu partiküller benzersiz özellikler göstermesi nedeni ile malzeme biliminde çok önemli hale gelmişlerdir ve araştırma alanlarında da önem kazanmaktadırlar. Nanopartiküllerin reaktiflikleri boyutlarına, şekillerine, yüzey atomik ve bileşimlerine dizilimlerine göre değişkenlik gösterir. Nanopartiküllerin yüzey/hacim oranlarının yüksek olmasından dolayı, yapıya üstün optik, manyetik, termal, mekanik ve çeşitli elektriksel özellikler kazandırmaktadır [42-43]. Çok farklı endüstrilerden kullanıldığından dolayı nanopartiküllere olan ilgi fazladır. Genellikle çok farklı

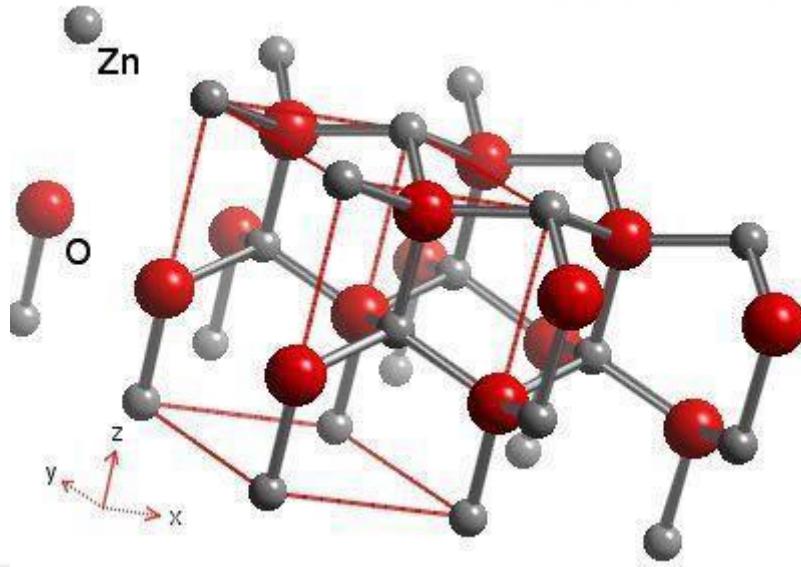
endüstrilerde kullanımının yanı sıra elektronik, ilaç taşıyıcı, katalizör, manyetik malzemeler, sensör, kimya veya makine endüstrisindeki süperiletkenler, pigment, yapısal ve elektronik malzeme uygulamaları sebebiyle kullanımı artmaktadır [44].

2.2.1. Çinko oksit (ZnO) özellikleri

Çinko oksit, , özgül ağırlığı 5,606, erime noktası 1975 °C’de olan kristal yapıda beyaz renkte tozudur. Çinko oksit, asitler ve bazlarda oldukça iyi çözünürken suda çözünmez. Çinko endüstride Zn metalinin havadaki oksijen ile oksitlenmesi ile üretilmektedir. Çinko oksit yüksek elektriksel iletkenliğe, görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve $10^{-3} - 10^{+2} \Omega \text{ cm}$ değerleri arasında bir elektriksel dirence sahip olduğu bilinmektedir [45-46]. ZnO son zamanlarda iyi performans gösterdiğinden dolayı güneş pillerinde, fotokatalizde, diyotlarda ve gaz sensörlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [47-50]. ZnO, kimyasal kararlılık ve yüksek elektrokimyasal olarak çok farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu bilinmektedir [51]. ZnO yüksek sıcaklık, büyük elektrik alanı ve yüksek güç operasyonlarına dayanabilir ve bu yüzden güneş pilleri, fotokataliz vb. uygulamalarda genellikle kullanılmaktadır [52].

2.2.2. Çinko oksit nanopartiküllerin özellikleri

Çinko oksit (ZnO) yakın gelecekte güneş pillerinde kullanılabileceği için yeni nesil malzeme olarak gösterilmektedir. Oda sıcaklığında optik dalga boyu aralığında geniş iletim bant aralığına, büyük bir bağlanma enerjisine ve yüksek geçirgenliğe sahiptir. Çinko oksit 60 meV gibi bir bağlanma enerjisi değerine sahiptir böylece radyasyon direnci, optik pompalama için düşük eşik değerine ve biyo-uyumluluğu özellikleriyle birçok cihazın yapımında kullanılmaktadır. Atom ağırlığı 81.408 g/mol, erime noktası 1975 °C, ısı kapasitesi 40,3 J/mol K ve yoğunluğu 5.606 g/cm³’dür. Hekzagonal kristal yapıdaki ZnO’nun şematik görünümü Şekil 2.4.’de verilmektedir [53-54].



Şekil 2.4. Hekzagonal ZnO yapısı [53].

ZnO nanoyapısının cildi tahriş edici olmaması ve toksik olmaması sebebi ile UV azaltıcı etkisi sayesinde güneş kremlerinde ve diğer insan sağlığı ile ilgili alanlarda kullanımına olanak sağlamaktadır. ZnO nanopartiküllerinin sıvı ve organik çözücüler içinde uyumlu davranması birçok malzemenin imalatında kullanımını sağlamaktadır. Bant aralığının geniş olması sebebi ile nano ölçekli optoelektronik ve piezoelektrik nanojenaratörlerle birlikte biyoteknolojide kullanılmaktadır [55].

2.3. Çinko Oksit Nano Yapıların Kullanım Alanları

Geniş bant aralığına sahip kararlılığı, yüksek bağlanma enerjisi, yüksek mekanik, termal ve kimyasal, ucuz, elektriksel, yarıiletkenliği, optoelektronik ve piezoelektrik özellikleri, uygun elementlerle depolandığında gösterdiği yüksek iletkenlik özellikleri çinko oksit nanoyapılarının çok geniş alanlarda ve endüstrilerde uygulama alanlarında kullanılmaktadır [56-57].

2.3.1. Elektronik sektörü

Çinko oksit nanoyapılarının elektronik sektörü içinde diğer nanoyapılara üstünlük sağlaması ile her geçen gün kullanımı artmaktadır. Elektronik sektöründeki uygulama alanlarından biri varistör yapımında ZnO nanopartiküllerinin kullanımlarıdır.

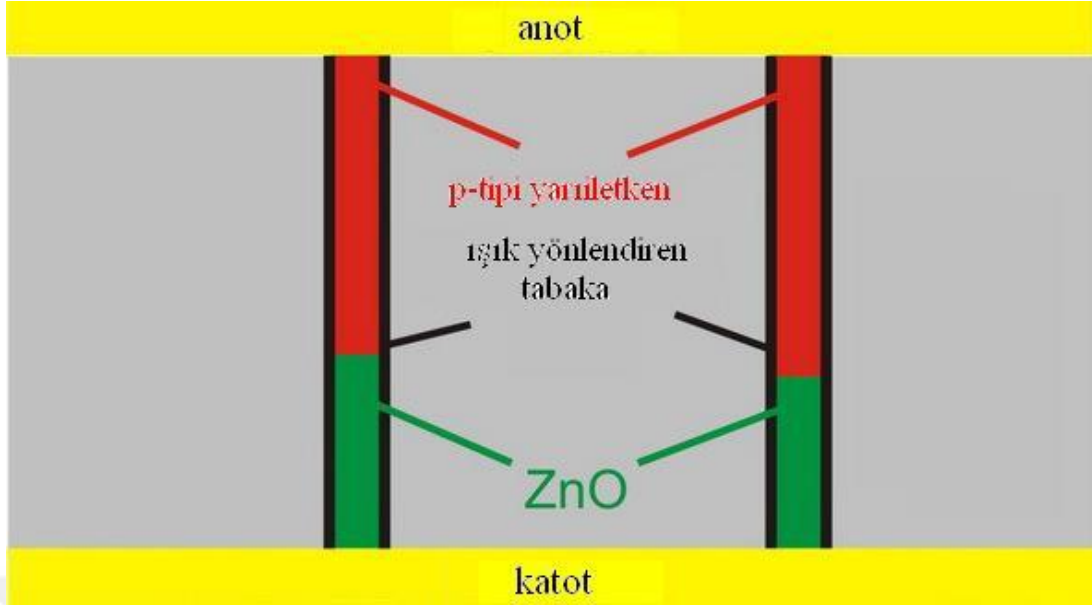
Varistörler ZnO esaslı olmalarına rağmen, bir veya birkaç farklı metal oksit ile (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO gibi) birlikte de kullanılmaktadırlar [58-59].

Çinko oksit partiküllerinin elektronik sektöründe diğer bir kullanımı ise biyosensör uygulamaları için üretilen elektrotlarda kullanılmasıdır [60].

Boya ile duyarlı hale getirilen ZnO güneş pillerinde elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kullanılan ZnO yüksek yük taşıma hareketliliğine, yarıiletken geniş bant aralığına sahip olmalı ve ışık toplayabilmek için büyük yüzey alanına ve boya duyarlılığına sahip olmalıdır. ZnO'nun bu üstün özellikleri boyaya duyarlı güneş pillerinin üretiminde kullanılmasına olanak sağlamaktadır [61].

Saydam iletken oksit filmlerin piyasaya sürümünü arttıran yakın zamanda geliştirin ucuz elektronik cihazların her geçen gün gelişmesidir. Gaz-sensör uygulamaları örnek olarak verilebilmektedir. ZnO filmler diğer oksit filmler ile karşılaştırıldığında çevreye karşı yüksek duyarlılığa sahip olması, mekanik ve yüksek kimyasal kararlılıklarının olmasıdır. Bununla beraber iletkenlik ve iyi optik özellik göstermesinden ötürü son zamanlarda önemi artan bir malzemedir [61-62].

Üstün fotoelektrik özelliklerine ve geniş bant aralığına sahip ZnO yarıiletkeni ışık yayan diyot uygulamalarında tercih edilmektedir. Eskiden beri, morötesi ışık yayan diyotların çoğu GaN'den pahalı buhar faz biriktirme yolu ile yapılmıştır ve pahalı yöntemin yanında ise, esnek ZnO mor ötesi ışık yayan diyot yapıları n tipi ZnO nanoçubukları üzerine p-tip malzeme konularak düşük sıcaklıkta çözelti bazlı elektrokimyasal biriktirme tekniğiyle hazırlanabilmektedir. Aşağıda verilen Şekil 2.5.'te gösterilmiştir [63].



Şekil 2.5. Nano yapıda ZnO'nun LED uygulaması [63].

ZnO nanoyapıların geniş bant aralığına, yüksek bağlanma enerjisine ve yüksek izoelektrik noktasına sahip olması gibi özelliklerinden dolayı elektronik sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.2. Kimya sektörü

Kimya sektörü göz önüne alındığında çinko oksit partikülleri antibakteriyel ve mantar önleyici ajanlar olarak yüzey boyalarına, dokumalara ve plastik gibi malzemelere katılmaktadırlar. Boya yapımında ZnO nano parçacıklarının kullanılması UV dalga boyu emici, boyaya koku önleyici ve antibakteriyel özellik kazandırmaktadır [64].

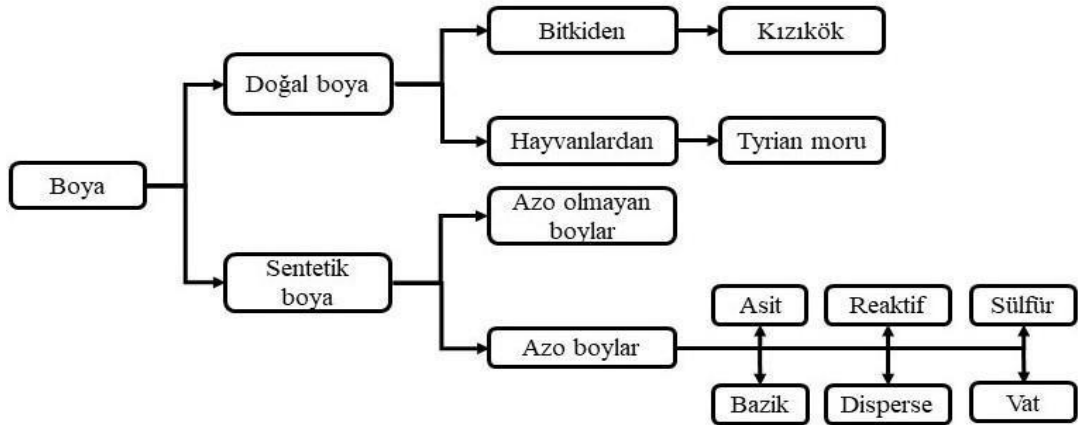
Çinko oksit nanopartikülleri bakteri ve mantarların gelişimini önlenmesinin yanında nano boyuta indiğinde şeffaf hale gelmesinden dolayı kozmetik uygulamalarda, UV-A ve UV-B ışınlarına karşı koruma özellikleriyle güneş kremleri ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılmaktadır [65].

Tekstil ürünlerinde ZnO nano partiküllerinin kullanılması UV ışınlarına karşı koruma sağlar ve renksiz olmasından dolayı insan gözüyle fark edilmez [64].

BÖLÜM 3. BOYAR MADDELER VE ADSORPSİYON

3.1. Boyar Maddeler ve Sınıflandırılması

Malzemeleri renkli hale getirmek için endüstrilerde kullanılan materyallere boyar madde denilmektedir. Tekstil, kağıt baskı, renkli fotoğrafçılık, boyama, ve diğer endüstrilerde yaygın şekilde kullanılmakta olan boyar maddeler doğal ve sentetik olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır [66]. Şekil 3.1.'de boyar maddelerin sınıflandırılması ayrıntılı olarak görülmektedir.



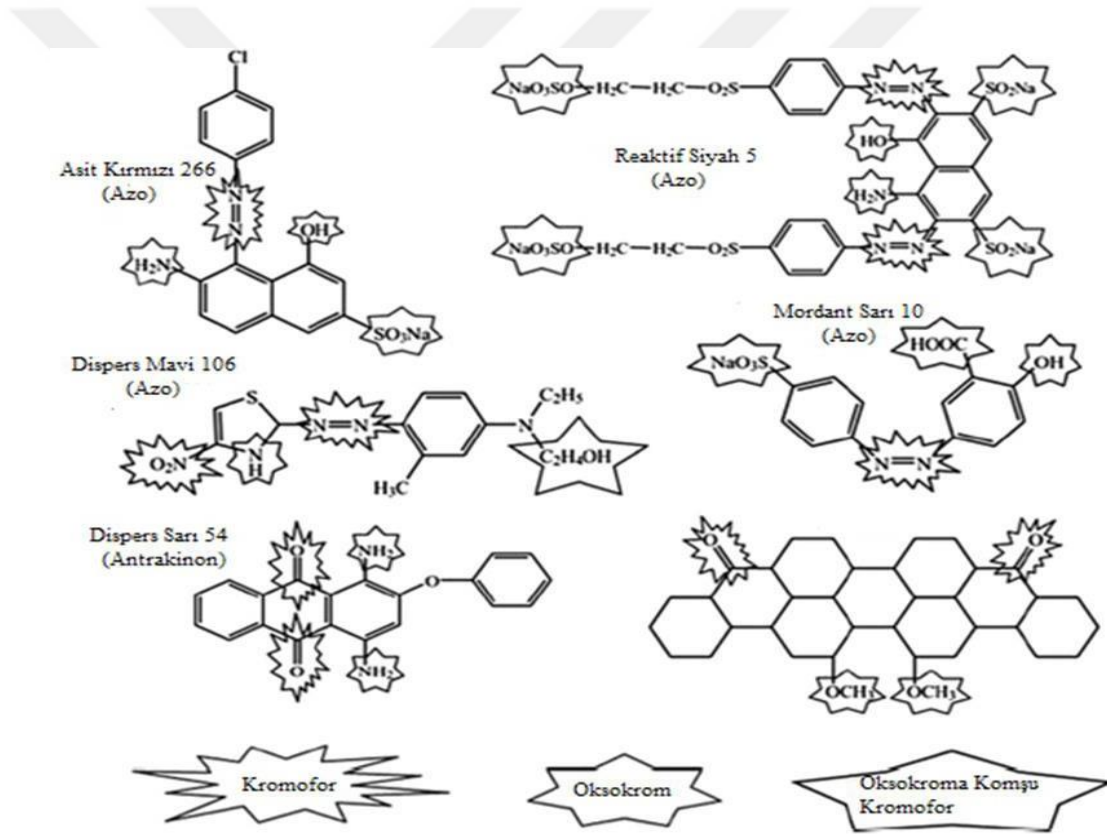
Şekil 3.1. Genel boya sınıflandırılması [67].

Doğal boyar maddeler; basit kimyasal işlemlerle bitkilerden, hayvanlardan, maya ve bakteri gibi mikroorganizmalardan elde edilmektedir [68].

Günümüzde kullanılan sentetik boyar maddelerin çoğunda çift bağ içeren benzen, naftalin ve antrasen vb. aromatik yapılar kullanılmaktadır [69]. Sentetik boyar maddeler tekstil, kağıt, kozmetik, ilaç ve gıda endüstrilerinde gittikçe önem kazanmaktadır ve bu bileşikler ciddi şekilde çevre kirliliğine sebep olan

kimyasallar olarak azo, antrakinon, heterosiklik, trifenilmetan veya ftalosiyanın boyaları olarak sınıflandırılabilir. Çoğu toksik, mutajenik ve kanserojendir. Ayrıca, bozulmaya karşı dirençlidirler ve çoğu toksik, mutajenik ve kanserojendir [70].

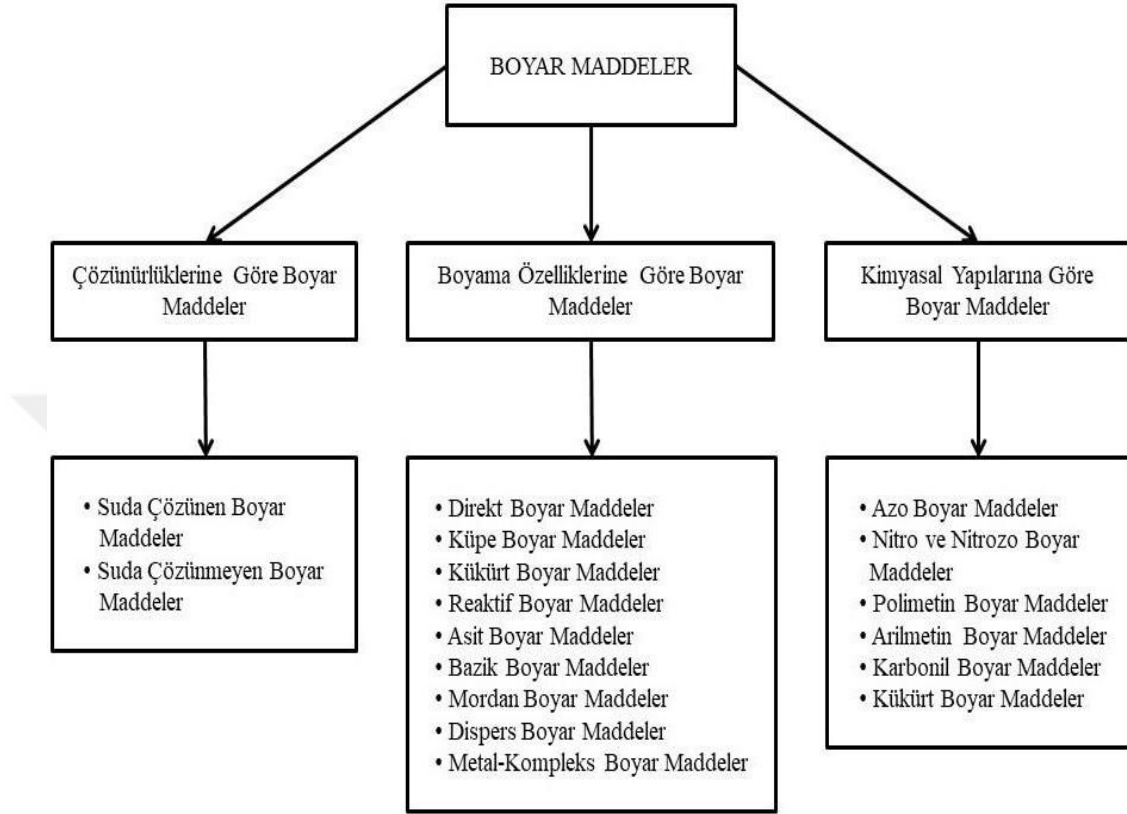
Boyar maddeler iki farklı yapıdan oluşmaktadırlar. Bunlar kromofor ve fonksiyonel gruplardır. Kromofor grup renk verici yapıdır, fonksiyonel grup ise boyayı cisme bağlayan yapı olarak bilinmektedir [68]. Kromofor grubuna göre sınıflandırılan sentetik boyalar, çeşitli renklendirme gereksinimlerini karşılamak için farklı ve stabil kimyasal yapılara sahiptir [71]. Şekil 3.2.'de bazı boyar maddelerin kromofor ve fonksiyonel gruplarının kimyasal yapıları şematik olarak görülmektedir [72].



Şekil 3.2. Bazı boyar maddelerin yapıları [72].

Boyar maddeler; konvansiyonel fiziksel ve kimyasal işlemlerle çoğu zaman bozunmamakta ya da bertaraf edilememektedirler. Bu boyalar; azo, antrakınon, triarilmetan gibi kromoforik gruplar ve vinil sülfon, klorotriazin, trikloropirimidin reaktif boyaları içermektedir [71]. Şekil 3.3.'te görüldüğü gibi boyar maddeler;

çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre gruplara ayrılmaktadır [68].



Şekil 3.3. Boyar maddelerin sınıflandırılması [68].

Tekstil endüstrisinde, direkt boyalar, dispers boyalar, kazan boyalar, asit boyalar, bazık boyalar ve reaktif boyalar gibi kullanılan boya çeşitleri bulunmaktadır. Dünya da üretilen tekstil ürünlerinin yaklaşık %45'i reaktif boyalarla boyanmaktadır [73]. Boyanacak malzemeye uygun olarak boyar maddenin seçimi için karakteristik özellikleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

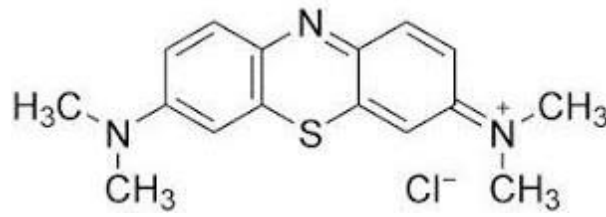
Tablo 3.1. Boyar maddeler hakkında genel bilgi.

Boyar Madde	Karakteristik
Asit	Suda Çözünebilir Anyonik Bileşikler
Bazik	Suda Çözülebilir, Parlak Renkli
Direkt	Suda Çözülebilir Anyonik Bileşikler
Dispers	Suda Çözülmez
Reaktif	Suda Çözülebilir Anyonik Bileşikler, En Geniş Sınıf
Kükürt	Kükürt İçeren Organik Bileşikler
Küp	Suda Çözünmez, Kompleks Yapılar

Tekstil endüstrisinde boyama prosesinde reaktif boyalar, uygulandığı kumaşa mikrobiyal saldırıya karşı direnç, yüksek fotolitik stabilite, üstün dayanıklılık, yüksek çözünürlük kazandırdığından dolayı kullanılmaktadır [74]. Anyonik reaktif boyalar, boyama endüstrisinde üretilen boyar maddelerin yaklaşık %30'unu oluşturabilmektedir. Fakat boyama işlemlerinden sonra boyar maddenin %10-50'si boya banyosu atıklarında kalmaktadır [75-76]. Reaktif boyaların genişletilmiş kullanımları ve aromatik aminler gibi reaksiyon ürünleri oldukça insan sağlığı açısından kanserojendir. Bu atık suların alıcı ortama boşaltılması sadece sucul yaşamı tehdit etmez böylece insanlara da fazlasıyla zarar vermektedir [77].

3.2. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddenin Özellikleri

Metilen mavisi katyonik bir boyar madde olup koyu yeşil renkte kristalleri bulunan toz halinde ve kokusuzdur. Metilen mavisinin kapalı formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ ($x:2-3$) ve molekül kütlesi 319,86 g/mol'dür. Tekstil endüstrisi ve pek çok sanayide en çok kullanılan boyar maddelerden biri olması ve yüksek adsorpsiyon kabiliyetinden ötürü çalışmamızda tercih edilmiştir. Metilen mavisi tekstil endüstrisinin yanında saç boyası, kumaş, kağıt boyama ve yün gibi bir çok farklı alanlarda da kullanılmaktadır. Metilen mavisinin kimyasal yapısı Şekil 3.4.'de gösterilmiştir [78].



Şekil 3.4. Metilen mavisinin kimyasal yapısı [78].

Yüksek derecede toksik özelliği olmamasına rağmen metilen mavisi bulunduğu takdirde nefes almada zorlanmaya yol açmaktadır. Ağız yoluyla alınması durumunda ise ağızda yanıcı bir his meydana getirir ve mide bulantısına, kalp atışında artışa, kusma, şok durumuna, gastrit, kuadripleji, ishal, sarılık, siyanoz, ve insanda hücre nekrozları gibi birçok zarara neden olabilmektedir [78].

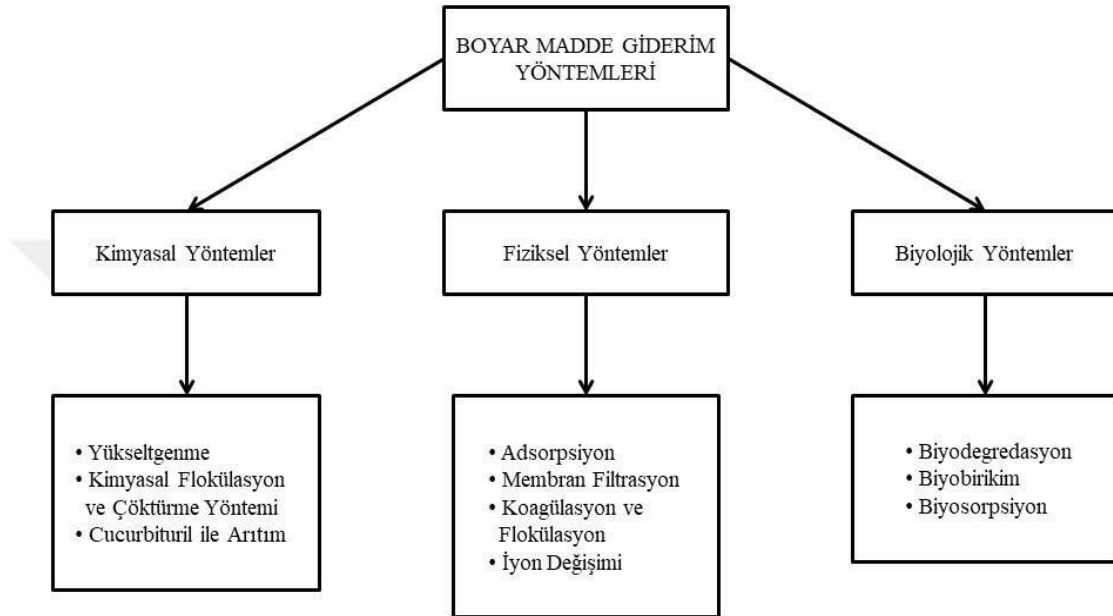
Tablo 3.2. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri [79].

Sınıflandırma numarası	52015
Suda çözünürlük	%3,55
Alkolde çözünürlük	%1,48
λ_{max}	665 nm
Molekül ağırlığı	373,9 g.mol ⁻¹
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

3.3. Boyar Madde Arıtım Yöntemleri

Boyar maddeler endüstri de çok geniş kullanım alanına sahiptir ve atıklarıyla birlikte çevrede kirlilik oluşturmaktadır. Boyar madde içeren atık suların arıtılmadan su kaynaklarına deşarjı oldukça kanserojen olup sucul organizmalar için toksik etkilere yol açar ve doğayı kirletmektedirler. Bu tip atık sular direkt deşarj edildiklerinde ışık geçirgenliği azaltarak ortamdaki oksijen miktarının azaltarak fotosentetik aktiviteyi engelleyip çevrede istenmeyen kokulara yol açması dolayısıyla su kirliliğine yol açmaktadır [80-81].

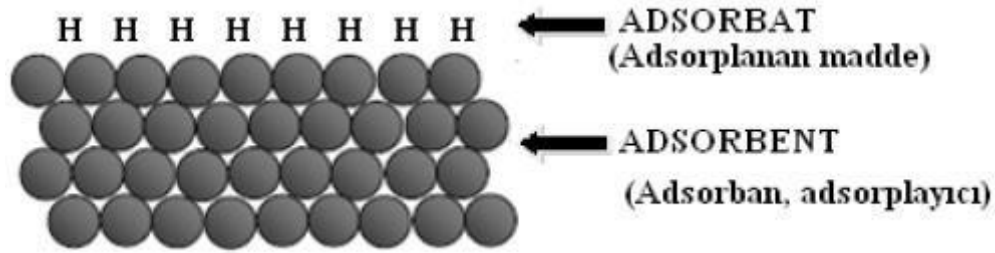
Boyar maddelerin atık sulardan arıtımında genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri kullanılmaktadır [82]. Fiziksel arıtım ile giderilemeyen kirlilikler kimyasal bir madde eklenerek kimyasal arıtım ile giderilirken, biyolojik arıtım da aerobik ve anaerobik şartlar ile giderim sağlanmaktadır. Şekil 3.5.'te boyar madde giderim yöntemleri ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 3.5. Boyar madde giderim yöntemleri

3.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin başka maddelerin yüzeyine tutunmasına dayanan transfer olayına denir. Ara yüzdeki sıvı fazdan giderilen yani yüzeyde adsorplanan maddeye adsorbat denilmektedir. Üzerine adsorpsiyonun gerçekleştiği, adsorbatın biriktiği katı, sıvı veya gaz fazı adsorbent yada adsorban olarak tanımlanmaktadır [83-84]. Şekil 3.6.'da adsorbat ve adsorbent arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Adsorbat ve adsorbent arasındaki ilişki [85].

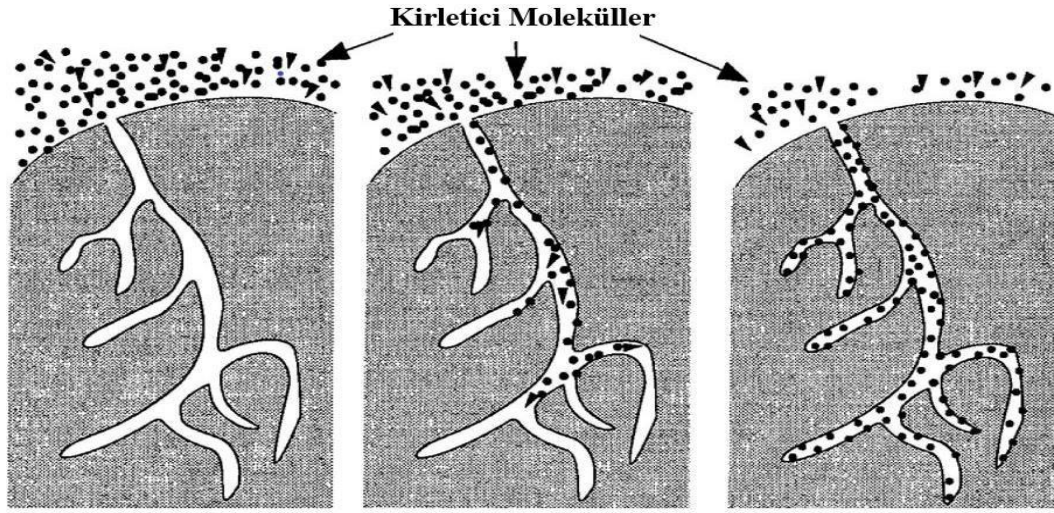
Adsorpsiyon, kimyasal ve fiziksel bir işlem veya sıvı-katı, gaz-katı, gaz-sıvı ve sıvı-sıvı gibi iki fazın ortak sınırında meydana gelenlerin birleşimi olabilirler [86]. Adsorpsiyon ilk olarak 1773’de C. W. Scheele tarafından gazlar için gözlenmiştir. 1785 yılında Lowitz tarafından gazlar için adsorpsiyon gözlemlemeye devam etmiştir. Günümüzde, adsorpsiyon, dünyadaki birçok enstitü tarafından aktif olarak çalışılmaktadır [87-88].

3.4.1. Adsorpsiyon mekanizması

Klasik adsorpsiyon mekanizması üç farklı olarak incelenmektedir. Bunlar;

- Adsorbatın adsorban yüzeye difüzyonu,
- Adsorban gözeneklerine güç,
- Adsorban üzerinde tek tabakalı adsorbat birikmesi.

Adsorbat yüzeyi ve adsorban arasındaki moleküller arası kuvvetler tarafından adsorban yüzeyinde difüzyon meydana gelmektedir. Daha sonra adsorbatın adsorban gözeneklerine taşınmasını içerir. Son olarak, adsorbatın partikülleri yüzey üzerinde ayrıştırıldığında ve gözeneklerin hacmini doldurduğunda, iyonların ve atomların tek tabakasını, reaksiyona giren moleküllerin, adsorbanın aktif bölgelerine biriktirir [88-89]. Şekil 3.7.’de üç adsorpsiyon mekanizması ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 3.7. Üç adsorpsiyon mekanizmasının adımı: a) Adsorbantın adsorban yüzeyine difüzyonu b) Adsorban gözeneklerine geçiş c) Adsorban üzerinde tek katmanlı adsorban birikimi

3.4.2. Adsorpsiyon çeşitleri

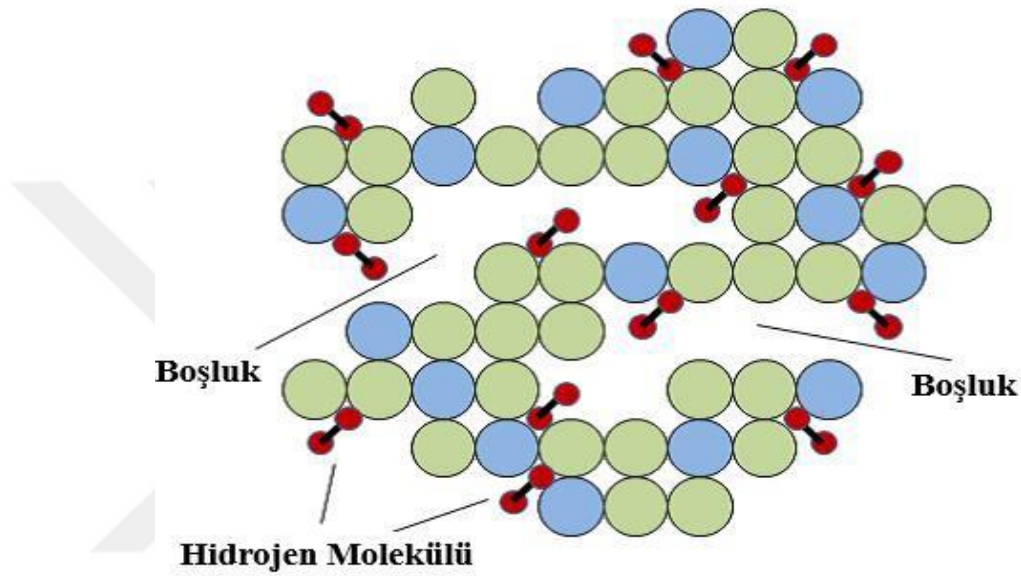
Adsorpsiyon 3 gruba ayrılmaktadır. Bunlar fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur. Bir tanecikte adsorblanmış moleküllerin fiziksel kuvvetlerle yüzeye bağlı olduğu ve birden fazla tabaka meydana geldiği gruba fiziksel adsorpsiyon denilmektedir. Adsorblanmış molekül ve tanecik arasında kimyasal bağlar oluşan ve tek tabakalı olan gruba kimyasal adsorpsiyon denir. Zıt yüklü yüzeylerde biriken iyonlar iyonik adsorpsiyonu oluştururlar. İyon yükünün artmasıyla adsorpsiyonda artar [84].

Adsorpsiyonun yapısı, adsorban ve adsorbatlar arasında hareket eden kuvvetlere bağlıdır. Adsorpsiyon kuvvetleri, adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal olmasıyla kilit bir faktördür. Bazen, belirli bir durumda ne tür bir adsorpsiyonun baskın olduğunu belirlemek karmaşıktır. Adsorpsiyon yapısı, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun birleşimi olabilir [86-90].

3.4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda moleküller yüzeye Van der Waals çekim kuvvetleri ile tutulur, tersinir ve hızlıdır. Bundan dolayı, etkileşim enerjisinin eksikliği örneğin ara

yüzün mekanik hareketi ile adsorban ve adsorbat arasındaki bağı bozabilir. Fiziksel adsorpsiyon için en önemli parametreler; gözeneğin büyüklüğü, yapısı, hacmi ve yüzey alanıdır. Fiziksel adsorpsiyon, düşük sıcaklıkta etkindir ve aktivasyon enerjisi 5-10 Kcal/mol'dür. Çok gözenekli malzemenin yüzeyinde bir hidrojen depolama mekanizması, Şekil 3.8.'de gösterilmiştir. Hidrojen molekülleri, gözenekli malzemenin yüzeyinde kimyasal olarak reaksiyona girmeden birikir [86].



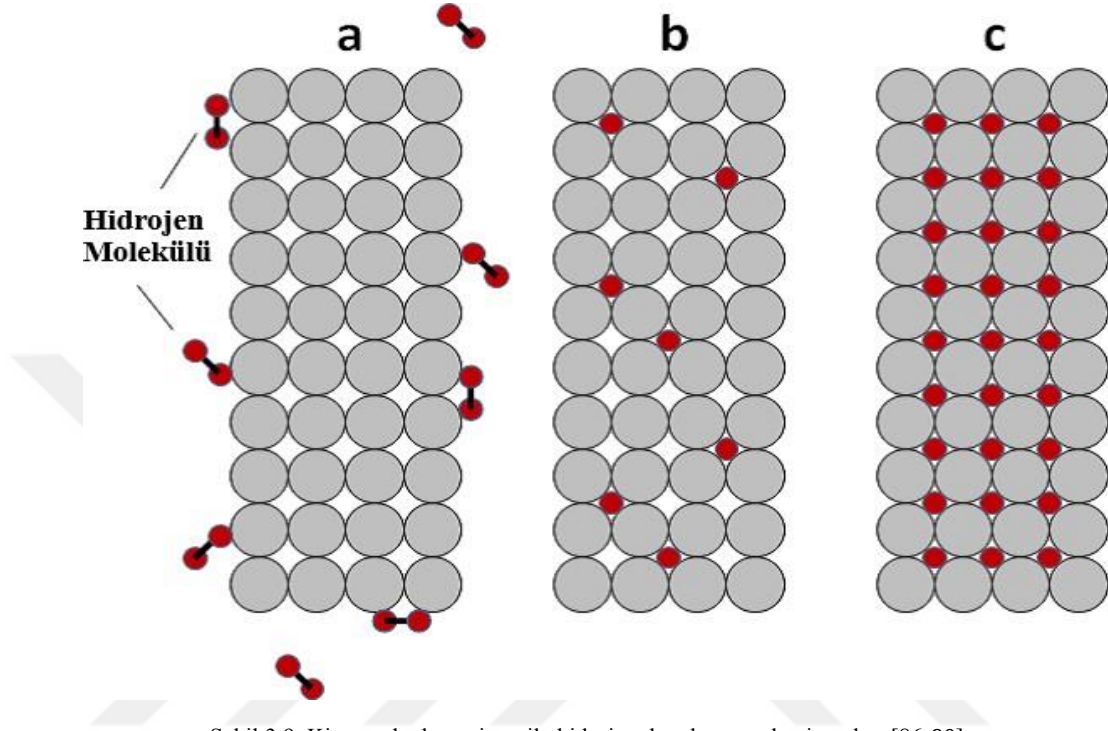
Şekil 3.8. Fiziki adsorpsiyon ile hidrojen depolama mekanizması [86].

3.4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Fazların spesifik bir yüzey alanı, aktif alan tipleri, sayısı ve stabilitesi ağırlıklı olarak kimyasal adsorpsiyon için önemlidir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbanın molekülleri ve atomları arasındaki kimyasal reaksiyonun bir sonucuyla oluşur. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal olarak adsorbe edilmiş moleküller ara yüzün yüzeyinde hareket edemeyecekleri için geri dönüşümlüdür. Kimyasal adsorpsiyonun avantajları, yüksek ayırma seçiciliği ve çok yavaş çözünen konsantrasyonlarını işleme yeteneğidir. Kimyasal adsorpsiyon, aktivasyon enerjisinin 10-100 Kcal/mol arasında değiştiği yüksek sıcaklıkta hızlanır [86-90].

Metal bir yüzey üzerinde kimyasal adsorpsiyon kullanılarak bir hidrojen depolama mekanizması örnek alınmıştır. Şekil 3.9.(a)'da malzemenin yüzeyine bağlı hidrojen

molekülleri bulunur. Moleküller ayrı atomlara bölünür (Şekil 3.9.(b)). Hidrojen atomları malzemenin yapısında rastgele dağılır (Şekil 3.9.(b)). Son olarak, hidrojen bileşikleri sıradan bir düzen ile metal atomlarıyla iyonik, kovalent veya metalik bağlar oluşturur (Şekil 3.9.(c)) [86-90].



3.4.3. Adsorpsiyona etki eden parametreler

Adsorban çözünürlüğü, adsorbentin yüzey alanı, adsorplanan maddenin miktarı, adsorbentin konsantrasyonu, pH, temas süresi, sıcaklık ve karıştırma hızı adsorpsiyona etki eden parametreler arasında yer alır.

3.4.3.1. Adsorbatın çözünürlüğü

Bir maddenin adsorpsiyonu ile adsorbatın çözünürlüğü ters orantılıdır. Çözünürlük arttıkça adsorbat ve çözelti arasındaki bağ kuvvetlenir. Lundelius kuralı olarak bilinen bu durum da adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacağı için adsorpsiyon azalır. [91-92].

3.4.3.2. Adsorbentin yüzey alanı ve adsorplanan madde miktarı

Adsorpsiyonun boyutu spesifik yüzey alanı ve adsorbentin geniş yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin gözenek hacmine, spesifik bir gözenek dağılımına, geniş bir yüzey alanına, ve partiküllü bir yapıya sahip olması istenir [93]. Yüzey alanı, maddenin parçacık boyutuna bağlıdır ve büyüdükçe adsorplanan madde miktarı da artmaktadır [94].

3.4.3.3. Adsorbentin konsantrasyonu

Çözünen maddenin adsorpsiyon derecesi, adsorban konsantrasyonundaki artışla birlikte artmasının sebebi adsorban konsantrasyonundaki artışın aktif olarak değiştirilebilir adsorpsiyon bölgelerine dönüşmesidir. Bununla birlikte, bir adsorbanın birim ağırlığı başına genel çözünme Emilimi, bir adsorbanın aktif bölgelerinin etkileşiminin neden olduğu girişimden kaynaklı adsorban konsantrasyonundaki artışın ardından azalır [95].

3.4.3.4. Temas süresi

Temas süresi, adsorpsiyon işlemini önemli ölçüde etkiler ve adsorpsiyon kinetiği ile birlikte işlemin ekonomik verimliliğini de etkileyebilir. Bu nedenle, adsorpsiyon süresinde temas süresi önemli bir performans faktörüdür [96].

3.4.3.5. pH

Ortamın pH'ı, Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetlice emildiğinden diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir ve bu gibi birçok nedenden dolayı adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Organik asitler daha düşük pH'da emilirken, organik bazlar daha yüksek pH'da daha iyi emilir [93].

3.4.3.6. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktördür. Adsorpsiyon, sıcaklık arttıkça artar ve sıcaklık azaldıkça azalır. Bununla beraber, eğer adsorpsiyon prosesi ekzotermik bir prosesteysen, adsorpsiyonun boyutu azalan sıcaklıkla artacaktır [95].

3.4.3.7. Karıştırma hızı

Adsorpsiyonun hızı ortamın karıştırma hızına bağlı olarak değişmektedir. Karıştırma hızı arttıkça, adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki etkileşim arttığı için adsorpsiyon da artar. Karıştırma hızı belli bir seviyeye geldiğinden adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki bağ bozulacağından adsorpsiyonda azalabilir. Maksimum adsorpsiyon olabilmesi için optimum karıştırma hızı belirlenmelidir [97-98].

3.4.3.8. Adsorplama süreci modelleme

Adsorpsiyon prosesi modellemesi, adsorbentin giderim verimliliğini belirlemeye yardımcı olur. Adsorpsiyon izotermi ve kinetik modeller kullanılarak deneysel verileri tanımlamak için uygulanır. Ayrıca, adsorpsiyon işlemini analiz etmek için zeta potansiyeli uygulanmaktadır [99].

3.4.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, belli bir sıcaklıkta çözelti konsantrasyonundan adsorbe edilen madde miktarına bağımlılığı gösterir. Adsorpsiyonun kapasitesi, adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak belirlenir ve sıvı fazda adsorpsiyon işlemlerinin modellenmesinde en yaygın kullanılan izotermi vardır. Bunların başlıcaları, Freundlich ve Langmuir izoterm modelleridir. Adsorpsiyon izotermi, bu izoterm modelleri gibi temelinde deneysel sistemin tasarlanmasına ve değerlendirilmesine ve deneysel veriler ile bu modeller arasında bir sapma bulunmasına yardımcı olur.

Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın yüzey işlemlerini, tek tabakalı veya çok tabakalı adsorbatın tipini ve adsorbanın kapasitesini tanımlamaya yardımcı olmaktadır [99-100].

Adsorbe edilen malzeme miktarı, belli bir sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak belirlenir ve izotermi adı verilir [101]. Denge izoterm modelleri; Langmuir, Freundlich ve Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) izotermidir.

3.4.4.1. Langmuir izoterm modeli

1916'da Irving Langmuir adlı bilim adamının kendi adını verdiği ve katı maddeler üzerine adsorbe edilen gazlar için yeni bir model izoterm literatüre girmiştir. Langmuir modeline göre adsorpsiyon, adsorbentin aktif taraflarında homojen bir şekilde meydana gelir. Bu izoterm, belirli bir sıcaklıkta kısmi basıncın bir fonksiyonu olarak bir adsorban üzerinde adsorbe edilen adsorbat miktarını ölçmek için kullanılan en basit ve en uygun yöntemdir [102].

Langmuir izotermi, moleküller arası etkileşim kuvvetleri azaldığından, katı yüzeyinden uzaklaştığında adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanmaktadır [68]. Hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonu tarif etmek için kullanılmıştır [103].

Langmuir izotermi, aşağıdaki varsayımlara dayanır;

- Tek tabakalı adsorpsiyon içerir.
- Adsorbe edilmiş moleküller hareketsiz olmalarına rağmen adsorbe ve desorbe edilmiş moleküller dengededir [104].
- Her aktif bölge, sadece bir adsorbe molekülü ile etkileşime girer.

- Adsorbent üzerindeki adsorpsiyon bölgelerinin tümü aynı enerjiye sahiptir ve bitişik adsorbe edilmiş moleküller arasında etkileşim yoktur. Bu nedenle adsorpsiyon ısı sabittir [103].
- Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılıdır.

3.4.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi, heterojen bir değişken özelliklere sahip yüzey üzerinde adsorpsiyona dayanan deneysel bir modeldir. Bu, çok katmanlı bir sorpsiyon işleminin yanı sıra ideal olmayan bir sorpsiyona uygulanabilir. Freundlich modeli aşağıdaki denklemde verilmiştir [99-100].

Freundlich izotermi, bir sıvı (sıvı veya gaz) ve katı bir madde arasındaki adsorpsiyon dengesi için matematiksel bir ifadedir. Freundlich denklemi, Freundlich (1909) tarafından ampirik bir ilişki olarak elde edilen katı bir malzemenin yüzeyine bir sıvının veya gazın adsorpsiyonunun izotermal varyasyonunu temsil eden ampirik bir ifadedir [106].

Freundlich izotermi, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının başlangıçta hızla artarak adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıdır ve ulaştıktan sonra daha yavaş bir artış göstermesidir [97].

Freundlich izotermi, heterojen yüzeylerde meydana gelen adsorpsiyon işlemlerine uygulanabilir ve yüzey hetorejenliğini ve aktif bölgelerin üssel dağılımını ve enerjilerini tanımlayan bir ifade verir [107].

Freundlich izotermi, aşağıdaki eşitlikle (Denklem 3.1) ifade edilmektedir [108]. Şekil 3.11.'de ise Freundlich izotermi grafiğiyle gösterilmektedir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.1)$$

Bu denklemde;

q_e : Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltildeki adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

n : Adsorpsiyon şiddetine bağlı Freundlich sabiti

K_F : Adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich sabiti (mg/g)

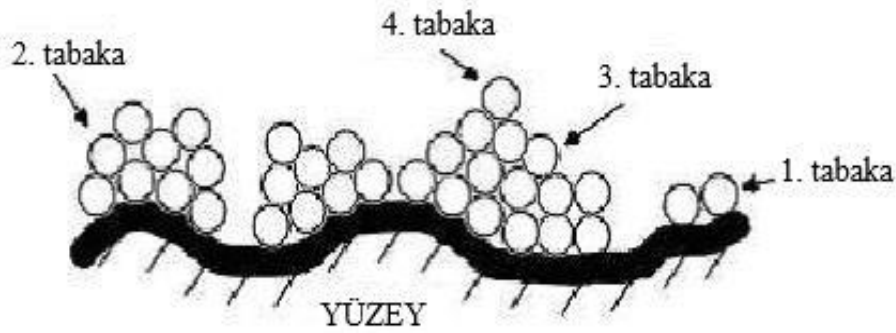
3.4.4.3. Brunauer- Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi

Brunauer- Emmett-Teller teorisi 1938’de Stephen Brunauer, Paul Emmett ve Edward Teller tarafından geliştirilmiştir. Her bir bilim adamının soyadının ilk harfi bu teoriyi isimlendirmek için alındı [109]. Bu teori, çok katmanlı bir adsorpsiyondur, BET izotermi, tek katmanlı adsorpsiyon olan Langmuir teorisinin bir uzantısıdır.

BET izotermi türetmek için kullanılan varsayımlar;

- Gaz molekülleri farklı adsorpsiyon katmanları etkileşime girmez sadece bitişik bir katmanla etkileşime girer. [104].
- Gaz molekülleri, fiziksel olarak katı bir ara yüze sonsuz bir şekilde tabakalar halinde adsorbe olur.
- Adsorbe edilmiş bir molekül hareketsizdir.
- Her bölgeye çoklu azot molekülleri adsorbe edilebilir.
- İkinci ve daha yüksek katmanlardaki azotun, sıvı gibi olduğu kabul edilir [109].
- Yüzey enerji olarak homojendir; yani, çıplak yüzeydeki tüm adsorpsiyon bölgeleri aynı adsorpsiyon enerjisine sahiptir [110].

Şekil 3.10.’da BET izotermine ait şematik görüntü verilmektedir.



Şekil 3.10. BET izoterminin şekil olarak gösterimi.

Spesifik yüzey alanı genellikle gaz adsorpsiyon izoterm verilerinden BET teorisi kullanılarak hesaplanır. BET izotermi aşağıdaki eşitlikle (Denklem 3.2) ifade edilmektedir [111].

$$q_e = \frac{BC_e Q_{max}}{(C_s - C_e) + (B+1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)} \quad (3.2)$$

Bu denklemde;

C_s : Çözünen doymuluk derişimi (mg/L)

B : Yüzeyle olan iç etkileşim enerjisi BET sabiti

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

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

Q_{max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

3.4.5. Adsorpsiyon kinetik modelleri

Kimyasal reaksiyonun kritik modelleri, reaksiyon hızının reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonlarına bağlı olduğunu göstermektedir. Kimyasal reaksiyonun kinetik denklemi, deneyde toplanan veriler kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, değerli bilgiler sağladığı ve reaksiyonun mekanizmasını açıkladığı için önemlidir [88].

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin genel oranını belirlemeye yardımcı olur. Adsorpsiyon işleminin mekanizması kinetik denklemlerle, örneğin sıfır, birinci ve ikinci dereceden, yalancı birinci (Denklem 3.3) ve ikinci (Denklem 3.4) dereceden araştırılır [100-112].

Yalancı sözde birinci dereceden denklem eşitliği;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (3.3)$$

q_e : Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir anda adsorbentin gram başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t : Temas süresi (dk)

k_1 : Hız sabiti ($\frac{1}{dk}$)

3.4.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik, son zamanlarda ara yüzey denge özelliklerini tanımlamak için klasik bir yöntem olan bir gaz karışımı ile katı bir adsorban arasındaki faz dengesinin hesaplanmasında kullanılmıştır ve bu termodinamiğin adsorpsiyona en önemli katkısıdır [113]. Termodinamik hesaplamalarının temeli, dış basıncın bir fonksiyonu olarak nanopolarlarda adsorbe edilen gaz miktarını veren adsorpsiyon izotermidir. Termodinamik sadece denge adsorpsiyon izotermi için geçerlidir ve denge, sabit sıcaklıktaki basıncı yükselterek (adsorpsiyon) veya düşürerek (desorpsiyon) iki yönden ulaşılabileceği anlamına gelir. Termodinamik, görünüşle ilgisi olmayan özelliklerle bağlantı kurma yeteneğine sahiptir. Örneğin, adsorpsiyon sıcaklık katsayısı, gaz da iki katı adsorbentin ısı tutumu ile doğrudan orantılıdır [114].

Sıcaklığın, adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi üzerinde belirgin bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon termodinamik parametreleri, sıcaklıklar ile adsorpsiyon denge sabitlerinden elde edilebilir. Bir adsorpsiyon işlemini termodinamik değerlendirmeleri işlemin kendiliğinden olup olmadığına karar vermek için gereklidir. Gibbs serbest enerji değişimi, ΔG° , bir kimyasal reaksiyonun doğal bir

göstergesidir. İşlemin Gibbs serbest enerjini belirlemek için hem enerji hem de entropi faktörleri göz önünde bulundurulmalı ve ΔG° negatif ise reaksiyonlar belirli bir sıcaklıkta kendiliğinden oluşur [115-116]. Termodinamik eşitlikleri aşağıdaki denklemlerde gösterilmektedir (Denklem 3.4), (Denklem 3.5), (Denklem 3.6), (Denklem 3.8) [117-118].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (3.4)$$

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

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

K: Denge sabiti (mg/L)

Denge sabiti olan K_c aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır (Denklem 3.6).

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (3.5)$$

K_c : Denge sabiti (mg/L)

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözültide kalan madde denge konsantrasyonu (mg/L)

$\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ Aşağıdaki denklemler ile belirlenmektedir (denklem 3.7).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.6)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

$\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin eğim ve kayma değerleri hesaplanarak ΔH° ve ΔS° değerleri bulunur (Denklem 3.7).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.7)$$

K_c : Denge sabiti (mg/L)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

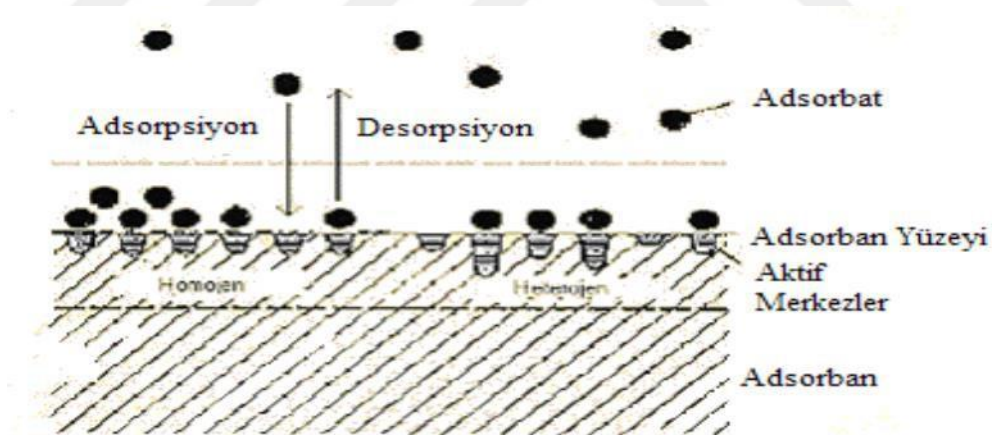
ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

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

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

3.4.7. Desorpsiyon

Adsorpsiyonda adsorplanan yani yüzeye tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması işlemine desorpsiyon denilmektedir. Adsorbant üzerinde adsorpsiyon gerçekleştirmiş olan molekül, kendisine kıyasla daha kuvvetli madde ile yer değiştirmesiyle desorpsiyon gerçekleşmiş olur. Desorpsiyonu gerçekleştirebilmesi için kuvvetli asit ve kuvvetli baz çözeltileri kullanılmaktadır [119]. Şekil 3.11.'de adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri gösterilmektedir.



Şekil 3.11. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon işlemleri.

BÖLÜM 4. ADSORPSİYON İÇİN ÖNERİLEN BULANIK MODEL

4.1. Yapay Zeka ve Bulanık Mantık

Günlük hayatın farklı alanlarında ürünler vermesinin yanında, doğadaki varlıkların akıllı davranışlarını yapay olarak üretmeyi amaçlayan [120-121] ve bu bağlamda işini mükemmel yapan canlı sistemlerini ve insan beynini model olarak kullanmayı amaçlayan bir alan olan yapay zeka çalışmaları yapılmaktadır. Bu çalışmalar tahmin, sınıflandırma, kümeleme gibi amaçlar içinde kullanılmaktadır. Yapay zeka teknolojileri olarak, bulanık mantık, uzman sistemler, yapay sinir ağları, genetik algoritmalar, makine öğrenmesi gibi teknikler genel olarak verilmektedirler. Bu tekniklerin yanında doğayı taklit etme amacıyla da canlılar incelenmektedir ve benzeri akıllı yöntemler önerilmektedir. Karınca kolonisi, parçacık sürü ve yapay arı gibi algoritmalar, yapay zeka optimizasyon teknikleri olarak kullanılmaktadır. Genel anlamda yapay zeka, insan zekasının, sinir sistemi, gen yapısı gibi fizyolojik ve nörolojik yapısının ve doğal olayların modellenerek makinelere (bilgisayar ve yazılımlara) aktarılmasıdır [122].

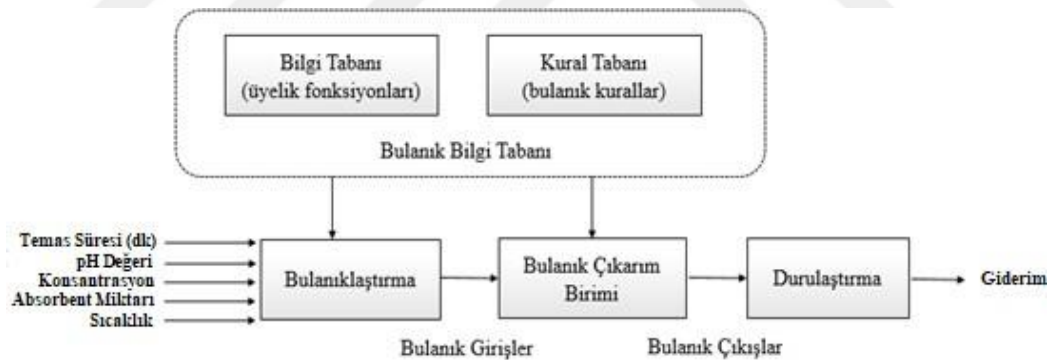
Yapay zekanın bir alt konusu olarak kabul edilen Bulanık mantık, kesin çıktılar elde edebilmek için ilgili modelin girdi olasılıklarının seviyeleri üzerinde çalışır. Küme ve alt küme temel mantığına dayanan bu yapay zeka modelinde klasik yaklaşımında “Bir nesne bir kümenin ya elemanıdır ya da değildir.” Matematiksel olarak ifade edildiğinde nesne küme ile olan üyelik ilişkisi bakımından kümenin elemanı ise "1", kümenin elemanı değilse "0" değerini alır. Klasik kümelerin aksine bulanık kümelerde elemanların (nesnelerin) üyelik dereceleri $[0, 1]$ aralığında sonsuz sayıda değişebilir. Bunlar üyelik derecelerinin devamlı ve aralıksız bütünüyle bir kümedir.

Literatürdeki kimya alanındaki çalışmalar incelendiğinde yapılan deneyler ve test verilerinin daha efektif ve az maliyetlerle tasarımı ve gerçekleştirimi için özellikle

bulanık mantık esasına dayalı çalışmalar olduğu gözlemlenmiştir. Bu kapsamda bu tez çalışmasında da ZnO adsorbsiyon giderimi için bir bulanık model sistemi önerilmiştir.

4.2. Önerilen Bulanık Model Sisteminin Tasarımı

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli değişkenler çözeltinin pH'ı, adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklığıdır. Bu çalışmanın literature katkılarından birisi de laboratuvar ortamında deney ve malzeme miktarını azaltarak gerçek sonuçlara daha hızlı ve efektif erişebilmek amacıyla adsorpsiyon giderimi için geliştirilen bulanık modeldir. Bu geliştirilen bulanık model “jfuzzyLogic” kütüphanesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 5 giriş ve 1 çıkıştan oluşan bu modelde laboratuvar ortamında elde edilen deneysel verilere göre girişlerin ve çıkışların üyelik fonksiyonları hesaplanmıştır. Önerilen sistem Şekil 4.1.’deki gibi bir adet bulanıklaştırma birimi, bulanık bilgi tabanı, kural tabanlı bulanık çıkarım birimi ve durulaştırma birimi olmak üzere 4 bölümden oluşmuştur.



Şekil 4.1. ZnO/MMT adsorbsiyon giderimi için önerilen bulanık model sisteminin genel görünümü

Bulanık sistemin tasarımı sırasında;

- Giriş ve çıkış değişken aralıklarının belirlenmesi:
Sistemin geliştirilmesinde önemli bir adımdır. Girdi ve çıktı değişkenlerinin aralıklarını belirlemektir.

- Bulanıklaştırma birimi:

Bulanıklaştırma, daha önce tanımlanan kurallar ve mevcut bilgilerden yararlanarak aralarında bağlantı kurma ve bu bağlantılar sayesinde bulanık değerlere sahip kümeleri meydana getirme süreci olarak tanımlanabilir. Bulanıklaştırma aşamasının ardından talep edilen veya beklenen sonuç bilgisinin bulanık hali elde edilir.

- Bulanık çıkarım süreci:

Bulanık çıkarım süreci insanların karar verme süreci ile aynı kabul edilebilir. Yani, bir önceki aşama olan bulanıklaştırma sürecinin ardından oluşturulan sözel ifadeler, kural tabanındaki önermelerle karşılaştırılır ve yine sözel yargı sonuçlarına varılır. Ardından sonuçlar için oluşturulan üyelik dereceleri ile de bu sonuçların hangi oranda doğru olduğu saptanır. Dolayısıyla bu aşamaya bulanık karar verme süreci de denilebilir.

- Durulaştırma birimi:

Bir önceki aşama olan bulanık çıkarım sürecinin ardından elde edilen sözel ifadeler ve üyelik dereceleri ile bu ifadelerin doğruluk dereceleri bulanık çıkışlar olarak bilinir. Bu bulanık çıkışların sözel ifadelerden sayısal değerlere çevrilmesi süreci netleştirme veya durulama aşaması olarak adlandırılır. Elde edilen sayısal değerler arasında üyelik fonksiyonlarına göre en iyi noktaya karşılık gelen değer o problemin çözümü olduğu söylenir.

- Karar verme kuralları:

Çıkışın net değeri, karar vermeye dayalı olarak ortam hava kalitesi seviyesini belirlemek için kullanılır.

BÖLÜM 5. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Banat ve arkadaşları 2006 yılında yayınladıkları makalede, Zeytinyağı pres endüstrisinin katı atıklarından üretilen çözücü ekstraksiyonu ve odun kömürünün bir kombinasyonu ile metilen mavisi (MM) boyanın atık sistemlerinde sulu çözeltilerden uzaklaştırılması incelenmiştir. Metilen mavisi boyanın sulu maddesinden giderilmesinde zeytin püresi ve odun kömürü çözeltileri kesikli süspansiyon ve paketli yatak toplu süspansiyon testleri ile metilen mavisi alımının artan zeytin prina konsantrasyonu ile arttığını ve dengeye 7 saat içinde ulaştığını gözlemlemişlerdir. Uygulanan sorpsiyon işlemi endüstriyel olarak uygulanabilir [124].

Ren ve arkadaşları 2019 yılında yayınladıkları makalede, atık sulardan adsorban olarak manyetik kompozit adsorban (MEL Fe-C) ile Asit mavisi 80 (AB-80) ve Metilen Mavisi (MM) giderimi için çalışmalarda bulunmuşlardır. Hazırlanan MEL Fe-C adsorbanının karakterizasyonu için ilk olarak MEL Fe ve karbon numunelerinin X-ışını kristalografisi (XRD) ve Brunauer- Emmett-Teller (BET) izoterm modelleri ile karakterize edildi. MEL Fe-C kompozitinin adsorpsiyon kapasitesinin spesifik yüzey alanı ile orantılı olduğu ve adsorpsiyon için uygun olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon deneyleri, MEL Fe-C ve metilen mavisi boyar maddeleri için paralel şekilde uygulanmıştır. MEL Fe-C kompozit adsorbanın hazırlanması basit ve maliyeti düşüktür. Adsorban tekrar kullanılabilir ve pilot ölçekli üretim ve diğer ticari uygulamalarda kullanılabilir [125].

Dotto ve arkadaşları 2016 yılında yayınladıkları makalede, atık sulardan iki farklı boyar maddelerini bertarafı için kitosan/bentonit hibrid kompozit geliştirmişlerdir. Bu boyar maddeler anyonik (Amaranth Kırmızı (AR)) ve katyonik (Metilen Mavisi (MM)) dir. Boyar maddelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki kinetik, denge ve termodinamik etkilerini araştırmışlardır. Desorpsiyon ve tekrar kullanım çalışmalarını yapmışlardır ve kitosan/bentonit hibrid kompozitin, adsorpsiyon sonrası

faz ayrılmasını kolaylaştıran, iyi mekanik ve şişme özelliklerine sahip heterojen bir yapı sunduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyonda, Amaranth Kırmızı için asidik ortam (pH 2) ve metilen mavisi için bazik ortam (pH 10) tercih etmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitelerini Amaranth Kırmızı için 362.1 mg/g ve metilen mavisi için 496.5 mg/g olarak bulmuşlardır. Bu sonuçlar, kitosan / bentonit hibrid kompozitinin, kolay faz ayrılması, anyonik ve katyonik boya ları bertaraf etme kabiliyeti ve yeniden kullanım potansiyeli gibi avantajları olan gelişmiş bir adsorban olduğunu sonucuna ulaşmışlardır [126].

Cottet ve arkadaşları 2014 yılında yayınladıkları makalede, metilen mavisi (MM) boya adsorbanı olarak kullanmak için demir oksit (MtMIO) ile modifiye edilmiş yapısal karakterizasyonunu, alan emisyonu, SEM, enerji dağılım spektroskopisi, yüzey alan ölçümleri, zeta potansiyel analizi ve FTIR spektroskopisi ile yapılmış montmorillonite kil hazırlamışlardır. Freundlich ve Langmuir izoterm modellerini araştırıp en iyi sonucu 333 K'de 71,12 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Langmuir izoterm modeli aracılığıyla elde etmişlerdir. Deney sel verilerine en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modelinin uyduğunu ifade etmişlerdir [127].

Xin ve arkadaşları 2011 yılında yayınladıkları makalede, heksadetil trimetil amonyum (HDTMA) mikro emülsiyonu ile modifiye edilmiş organoksil sentezlemişlerdir. Bu organoksil montmorillonitten oluşan yeni bir kildir ve o-nitrobenzoik asidin sulu çözeltiden giderilmesi için bir adsorban olarak kullanmışlardır. Fourier Transformer Spektrofotometresi (FTIR), X-ışını kristalografisi (XRD) ve Brunauer- Emmett-Teller (BET) izotermi yüzey alanı tanımlamanın sonucu, HDTMA moleküllerinin montmorillonitin ara katmanının içine girmekte olduğunu belirlemişlerdir. o-nitrobenzoik asidin adsorpsiyon izotermelerinden en iyi Langmuir modeline ve adsorpsiyon kinetiklerinden ise yalancı ikinci mertebe denkleme uyum sağladığını belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuç larla, HDTMA mikro emülsiyonu ile modifiye edilmiş montmorillonitin, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve düşük maliyeti nedeniyle o-nitrobenzoik asit için adsorban olarak kullanılabileceğini ifade etmişlerdir [128].

Pereira ve arkadaşları 2017 yılında yayınladıkları makalede, kitosan/KSF-montmorillonit taneciklerini, çapraz bağlama maddesi olarak sodyum tripolifosfat içeren kil mineralinin ve biyopolimerin reaksiyonuyla ağırlıkça %1-25 oranlarında hazırlamışlardır. Sentezledikleri biyo-kompozitleri, CHN elementel analiz, Fourier Transformer Spektrofotometresi (FTIR), X-ışını kristalografisi (XRD), ^{13}C NMR Nükleer manyetik rezonans, termogravimetri, SEM, TEM ve sıfır şarj noktası (pHpzc) ölçümleriyle değerlendirmişlerdir. Kinetik ve denge sorpsiyon parametrelerini kullanarak yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye denklemlerini ve Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini kullanarak değerlendirmişlerdir. Araştırmada kullanılan sorbentler ile, asidik ortamda bile atık sudan anyonik boyaların giderilebileceğini ifade etmişlerdir [129].

Davidson ve arkadaşları 2019 yılında yayınladıkları makalede, Çinko oksit-ACOR montmorillonit kompozitini sentezleyerek sulu ortamdan kurşun iyonlarının bertarafını sağlamışlardır. Montmorillonitin çinko oksit ile kaplanması adsorpsiyonu önemli ölçüde arttırmıştır. Adsorpsiyonun sentez aşamasında 450 °C'de ACOR montmorillonitin çinko oksit ile kaplanması sağlanmıştır. Oluşan partikül ile yapılan difüzyon sadece montmorillonit ile yapılan difüzyondan daha yüksek bir değer almıştır. Katı konsantrasyona dayalı reaksiyonlar kompleksler oluşturdu. Adsorpsiyon kapasitesindeki değişiklik Pb^{+2} (10-40 mg/L) , katı konsantrasyonlar için (2-10 g/L) olarak bulundu. Parametre olarak ise spesifik yüzey alanı indirgeme, parçacık boyut artışı, mineral agregasyonu ve konsantrasyon gradyan etkisi, adsorpsiyondaki karmaşık değişiklikler vb kullanıldı [130].

Chawla ve arkadaşları 2016 yılında yayınladıkları makalede, çinko peroksit nanometaryalinin bir adsorban olarak kullanılmasıyla atık sulardan Kongo kırmızısının giderilmesini sağlamışlardır. Atık sulardan Kongo kırmızısının giderilmesinde ZnO_2 nanomalzemesinin Kongo kırmızısının (CR) giderilmesinde oldukça verimli bulunmuştur. Adsorpsiyon için en uygun pH 6,5-7,5 aralığında bulunmuştur. İzlenen adsorpsiyon verileri ikinci derece kinetik ve Freundlich izotermine uygundur. Deneyler de Fourier Transformer Spektrofotometresi (FTIR), X-ışını kristalografisi (XRD) ve TEM analizleri kullanılmıştır. XRD analizi ile ZnO_2 ve ZnO-CR boyutları kristalit boyutları sırasıyla 6,7 ve 7,8 nm olarak bulunmuştur.

Kongo kırmızısının (CR) çıkarılmasını spektroskopik ve mikroskopik tekniklerle doğrulanmıştır [131].

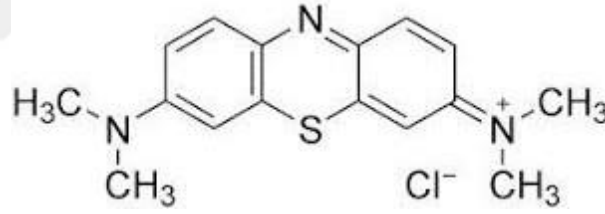
Bulanık mantık ile yapılmış çalışma olmadığı için literatür çalışmaları bölümünde bu konu hakkında literatür taraması verilememiştir.



BÖLÜM 6. MATERYAL VE METOT

6.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çalışmada kullanılan Montmorillonit minerali Alya Mineral İlaç Ürt. Paz. San. ve Tic.(Ordu) firmalarından temin edilmiştir. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KOH, NaOH, HCl Merck (Germany) şirketinden temin edilmiştir. Katyonik boyar madde olan Methylene blue (MB) Merck (Germany) firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta olup ekstra saflaştırma işlemi yapılmamıştır. $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S})$ molekül formülüne ve $319.85 \text{ g mol}^{-1}$ molekül ağırlığı olan MB'nun kimyasal yapısı Şekil 6.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı [78].

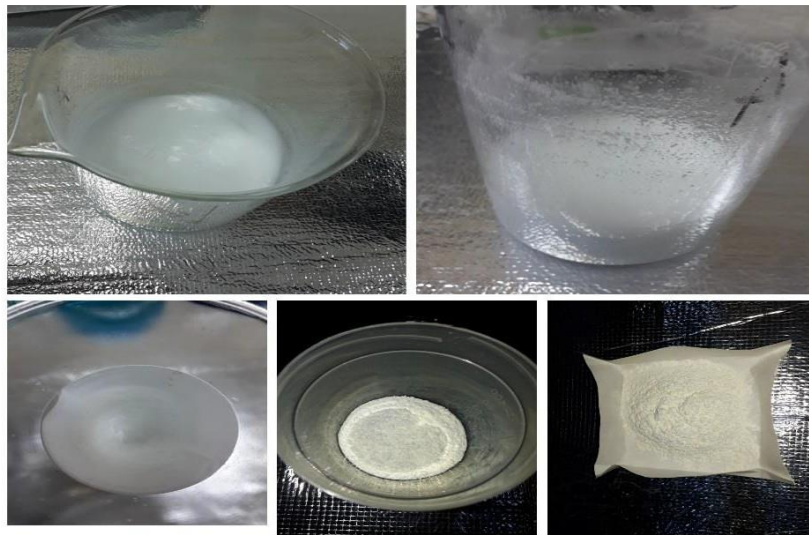
6.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmada, Nüve (model no: NS112) marka distile su cihazı, pH metre (Mettler Toledo Seven Compact) marka, Precisa (model no:XB 220A) marka hassas terazi, Ika-Werke GmbH & Co.kG (model no:KS 501) marka magnetik karıştırıcı, mavi ve beyaz bantlı süzgeç kâğıdı (Macherey-Nagel), Shimadzu (model no:2401) marka UV-Vis Spektrofotometre, Blulab (model no: BKHS) marka etüv, Perkin Elmer Spektrum Two marka FTIR cihazları kullanılmıştır. Bunlara ek olarak Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendislik Fakültesi Laboratuvar'ında elde

edilen ürünlerin JEOL JSM (model no: 6060LV) marka SEM taramalı elektron mikroskobu ve RIGAKU (model no: D/Max 2200 PC) marka XRD X-Işını Difraktometresi ile ölçümleri yapılmıştır.

6.3. ZnO/MMT Hammaddesinin Hazırlanması

Bu çalışmada $\text{Zn}(\text{NO}_3)\text{-KOH}$, montmorillonit ile kaplanarak kullanılmıştır. Kaplama işleminde $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KOH ve montmorillonit çözeltileri ayrı ayrı hazırlanıp daha sonra birleştirilmiştir. İlk olarak 1M $\text{Zn}(\text{NO}_3)$ çözeltisinden 100 ml, 2M KOH çözeltisinden 180 ml hazırlanmıştır. Bu iki çözelti karıştırılmıştır. İkinci olarak 0,2 g montmorillonit tartılıp hazırlanan çözeltiliye eklenmiştir. 5-10 dk çözelti içinden azot gazı geçirilmiştir. Ardından çözeltilide oluşan beyaz çökelti etil alkolle yıkanmıştır. Yıkanan çökelti süzildükten sonra fırında $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saatte yakılmıştır. Hazırlanan $\text{Zn}(\text{NO}_3)\text{-MO}$ öğütülerek ağzı kapalı kaplarda hava almayacak şekilde muhafaza edilmiştir. Laboratuvarında deneysel olarak $\text{Zn}(\text{NO}_3)\text{-MO}$ adsorbentinin hazırlanması Şekil 6.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Laboratuvarında $\text{Zn}(\text{NO}_3)\text{-MO}$ adsorbentinin hazırlanması

6.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneyisel çalışma için başlangıç olarak 1000 ppm'lik (mg/L) stok MM çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan MM stok çözeltisinden, destile su ile seyreltilerek 1, 2, 3, 4, 5, 10 mg/L derişimlerde kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Deneyde kullanılacak olan boyar madde çözeltileri ise 50, 100, 150, 200 mg/L olarak hazırlanmıştır.

6.5. Karakterizasyon

SEM/EDS analizi, JEOL JSM-6060 LV model cihaz ile 20 kV'de yüksek vakum altında çalışılmıştır. MB adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan fonksiyonel grupların analizi için Fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi (SHIMADZU IR Prestige 21) kullanılmıştır. Fonksiyonel grupların absorbans değerleri 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında analiz edilmiştir. X Işını Kırınım Yöntemi (XRD), benzersiz atom dizisine bağlı olarak her kristal fazda X ışınlarının kırılmasına dayanır. X ışını kırınım (XRD) desenleri, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1.5406$ Å) kullanılarak (RIGAKU D/Max2200 XRD ile oda sıcaklığında elde edildi. Numuneler 2 θ açısı arasında bulunan noktalarda 10 - 80° aralığında analiz edilmiştir. Absorbans ölçümleri Shimadzu UV-2700 marka spektrofotometre cihazı kullanılarak 400–800 nm aralığında gerçekleştirildi. MB için ölçüm dalga boyu 665 nm olarak belirlenmiştir. Çözücü olarak deiyonize su ve ölçüm kabı olarak kuvars küvetler kullanılmıştır.

6.6. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli değişkenler çözeltinin pH'ı, adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklığıdır. Metilen mavisi (MB) stok çözeltisi 1000 mg L^{-1} 'lik bir konsantrasyonda hazırlanmıştır. Standart çözeltiler (1-10 mg L^{-1}) ve çalışma çözeltileri (50-400 mg L^{-1}), deiyonize su (kimyasal direnç: 18 M Ω cm) ile seyreltilerek stok çözeltilerden hazırlanmışlardır. Çözeltinin pH'ı 1 M HCl veya 1 M NaOH ile ayarlanmıştır. Temas süresi (5-150

dakika), başlangıç boyar madde konsantrasyonu ($50-400 \text{ mg L}^{-1}$), adsorban dozu ($0.05 - 0.5 \text{ g}$), pH değerleri ($4- 12$) ve işlem sıcaklığı ($298-318 \text{ K}$) gibi parametrelerin etkileri ayrı ayrı belirlendi. Daha sonra adsorpsiyon deneyleri sırasındaki optimum değerler belirlenmiştir.

Adsorpsiyon işlemi dengeye ulaştığında, adsorban materyalin birim kütlesi tarafından adsorbe edilen materyal miktarı, sıcaklığının, konsantrasyonunun, basıncının veya denge basıncının bir fonksiyonudur. ZnO-MMT tarafından adsorbe edilen boyar madde (q_e) miktarı ve boyar madde giderim verimliliği ($\%R$) kullanılarak hesaplanmıştır. Denklemler sırasıyla 6.1 ve 6.2 eşitlikte gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (6.1)$$

$$Removal (\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (6.2)$$

Denklemden q_e , adsorban tarafından adsorbe edilen MB miktarıdır (mg g^{-1}). Sırasıyla C_o ve C_e , denge zamanında çözeltideki MB'nin başlangıç ve denge (mg/L) konsantrasyonudur. V , boyar madde çözeltisinin hacmidir (L) ve m , ZnO-MMT'ün toplam miktarı (g), dır.

6.7. Geri Kazanım Çalışmaları

Adsorbatın yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında öncelikle adsorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi için boyarmadde çözeltileri (100 mg L^{-1} , pH 10.0) 0.1 g adsorban dozu ve 150 rpm 'de 60 dakika karıştırılmıştır. Her adsorpsiyon çalışmasının tamamlanmasından sonra, sıvı kısımdan ayrılan katı kısım, bir sonraki desorpsiyon çalışması için $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de etüvde gece boyunca kurutulmadan önce damıtılmış su ile yıkandı. Desorpsiyon işleminde NaOH ve HCl olmak üzere iki farklı çözücü için beş farklı konsantrasyonda çalışmalar yapıldı. 100 mL $0.1-0,5 \text{ M}$ NaOH ve $0,1-0,5 \text{ M}$ çözeltileri içerisine ayrı ayrı 0.1 g adsorbe edilmiş ZnO-MMT alınarak 298 K sıcaklıkta ve 150 rpm çalkalama hızında 60 dakika çalkalama

gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneler filtre edildi ve bir UV spektrofotometre kullanılarak ölçüldü. Adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri karşılaştırılmıştır (Wang vd., 2016). Desorpsiyon miktarı (% D), denkleme 3 göre adsorbe edilen miktara (C_a ; mg g^{-1}) ve desorbe edilen miktar C_d 'ye (mg g^{-1}) göre hesaplanır. Elde edilen en iyi sonucun döngü çalışması yapılmıştır.

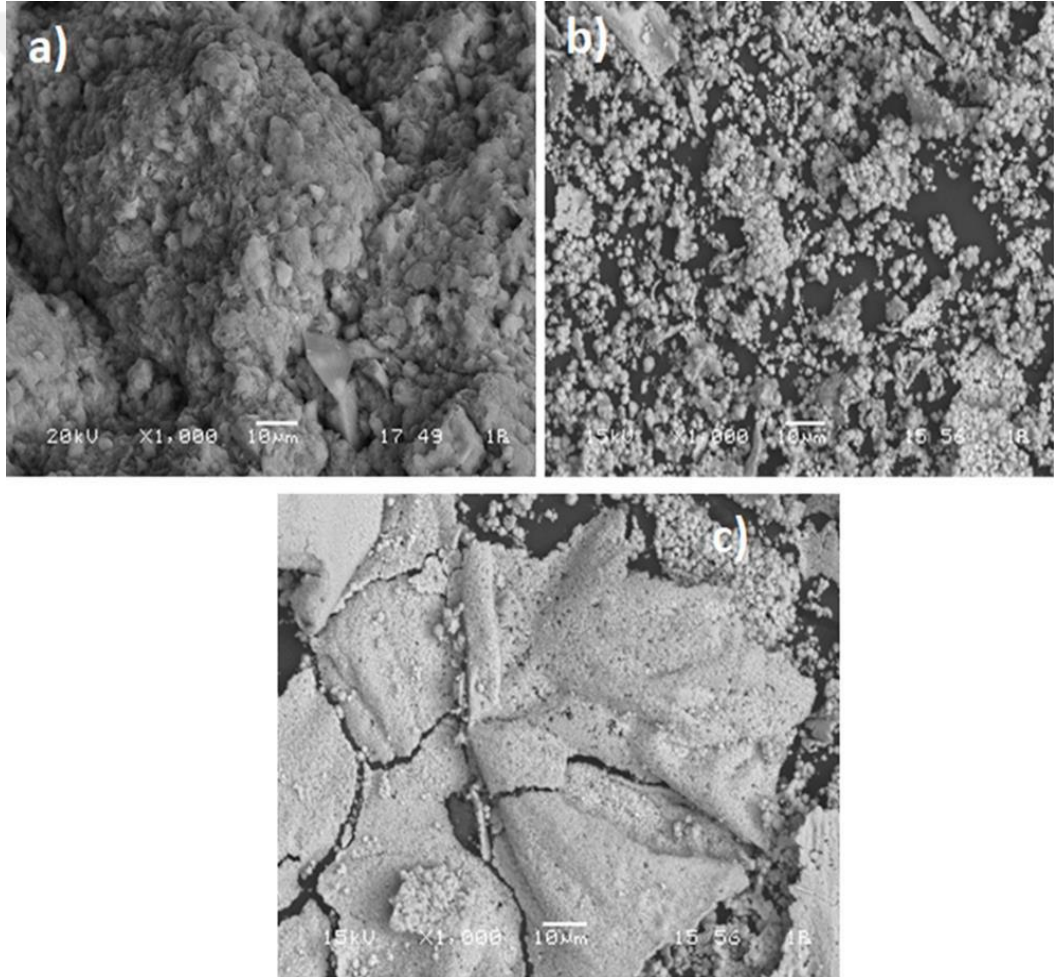
$$\text{Desorption (\%)} = \frac{C_d}{C_a} \times 100 \quad (6.3)$$



BÖLÜM 7. SONUÇLAR

7.1. Karakterizasyon Sonuçları

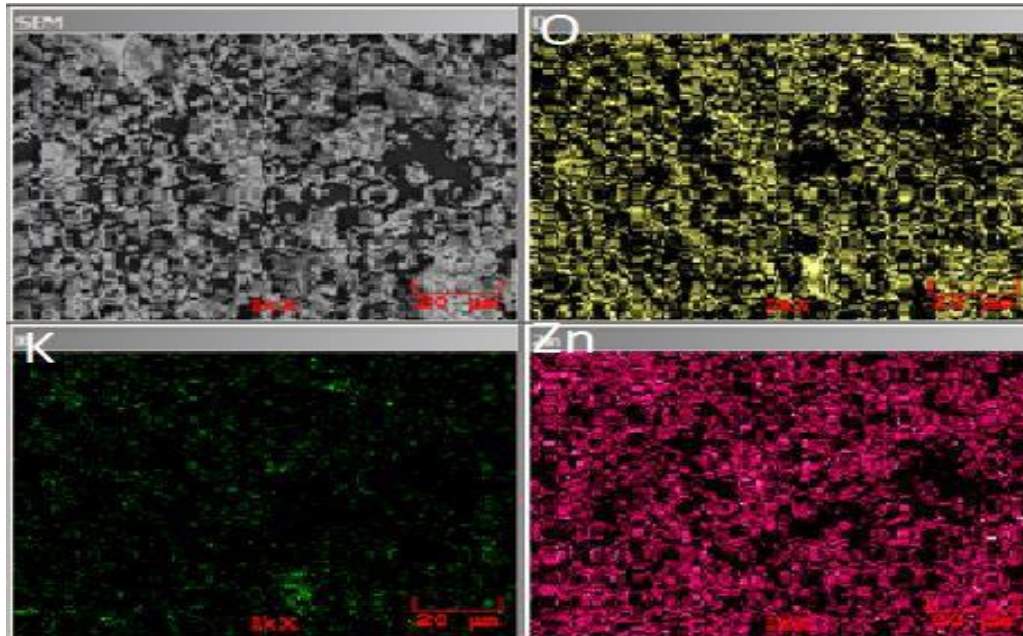
Montmorillonitin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobisi ile yapıldı, Montmorillonitin SEM görüntüleri Şekil 7.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 7.1. (a) MMT (b) Adsorpsiyon öncesi ZnO/MMT kompozit (c) Adsorpsiyon sonrası ZnO/MMT kompozit SEM sonuçları

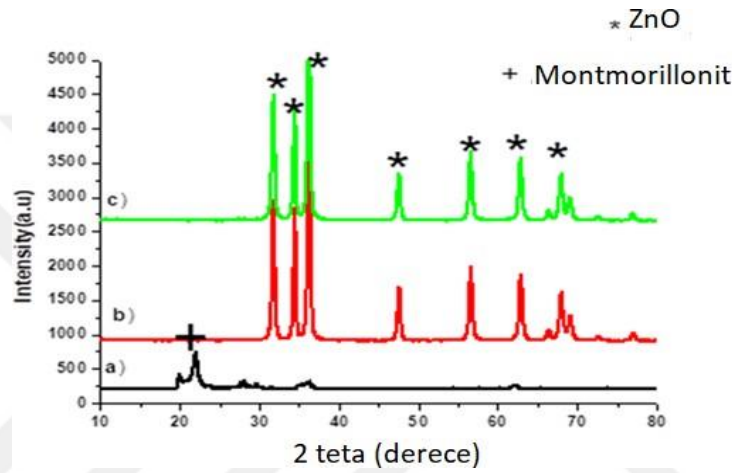
Montmorillonitin SEM fotoğraflarında (Şekil 7.1.(a)), gözenekli ve katmanlı, ancak tekdüze olmayan dokusal yüzeyini açıkça görülmektedir. Parçacık boyutu bir şekilde tekdüze değildir. Büyük çatlaklar ve kanallar belirgindir. Katmanlı yüzey net bir şekilde görülebilir. SEM fotoğrafları ZnO kaplı montmorillonit kilinin (Şekil 7.1.(b)), gösterilmektedir. Bu ZnO kaplandıktan sonra fotoğrafta yüzeydeki çatlakların ve kanalların mevcut olduğu belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca daha büyük gözenekli katmanlı yapı görülebilir. Dokusal homojen olmama her iki büyütmede de belirgindir. ZnO'nun montmorillonit yüzeyindeki görüntüsü orijinal montmorillonit ile karşılaştırıldığında tek tip boyutta görünmesi ZnO'nun yüzeyde düzgün dağıldığını ve tüm yüzeyde dolayısıyla başarıyla bağlandığını göstermektedir. Şekil 7.1.(c)'de ise adsorpsiyon sonrası ZnO/MMT adsorbentinin SEM görüntüsü görülmektedir. Bu fotoğraf ZnO/MMT yüzeyinde Metilen Mavisi kaplandığını göstermektedir. Bu bize ZnO/MMT sorbentinin MM gideriminin başarılı olabileceğini göstermektedir.

ZnO/MMT nanocompositinin element yapısını elde etmek için SEM görüntüsünden yararlanılarak EDS analizi yapılmıştır. ZnO/MMT sorbent için elde edilen SEM/EDS görüntüsü Şekil 7.2.'de verilmiştir.



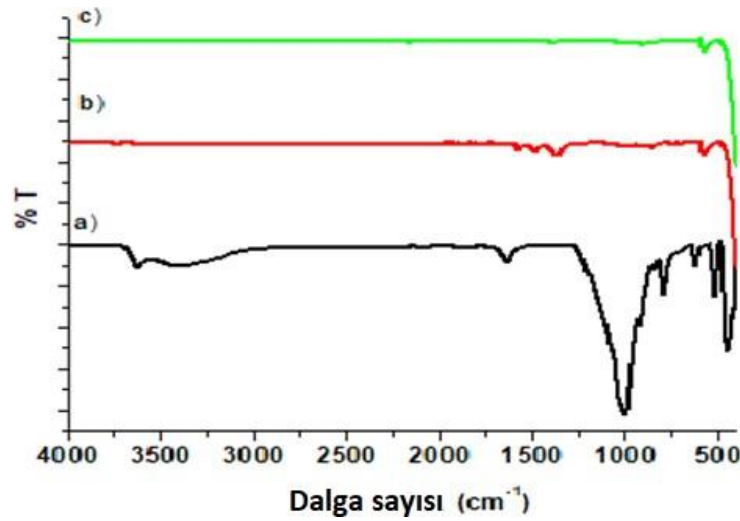
Şekil 7.2. EDS haritalama analiz alanı ve elemental haritalanması (a) ZnO / MMT, (b) O, (c) K, (d) Zn, EDS nokta tarama analiz alanının ZnO/MMT kompoziti için temel haritalaması

Şekil 7.2.'de ki EDS haritalamasından yapıda K, O ve Zn bulunmaktadır. K montmorillonitin yapısından kaynaklanmaktadır. O ve Zn ise ZnO'ten kaynaklanmaktadır. Montmorillonite ZnO kalandığı Şekil 7.2.'den açıkça görülmektedir. MMT, Metilen Mavisi adsorpsiyon öncesi ve sonrası ZnO/MMT ait toz halindeki numunelerin kristal yapısını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 7.2.'de MMT ve adsorpsiyon öncesi ve sonrası ZnO/MMT nanokompozitlerinin XRD modeli gösterilmektedir.



Şekil 7.3. (a) MMT (b) Adsorpsiyon öncesi ZnO / MMT nanokompozit (c) Adsorpsiyon sonrası ZnO / MMT nanokompozit kompozitin XRD kırınım modelleri

ZnO için karakteristik kırınım pikleri 31.84° , 34.52° , 36.33° , 47.63° , 56.71° , 62.96° , 68.13° ve 69.18° dir [132, 133]. Bizim çalışmamızda da bu pikler görülmektedir. Bu pikler ZnO'ün altıgen wurtzit fazı olarak indekslenmiştir. Şekil 7.3.'de gösterilen XRD desorpsiyon sonrasında yapıda bulunan türleri piklerinin şiddeti azalmaktadır. Bu durum adsorpsiyon sonrası için beklenen bir durumdur.

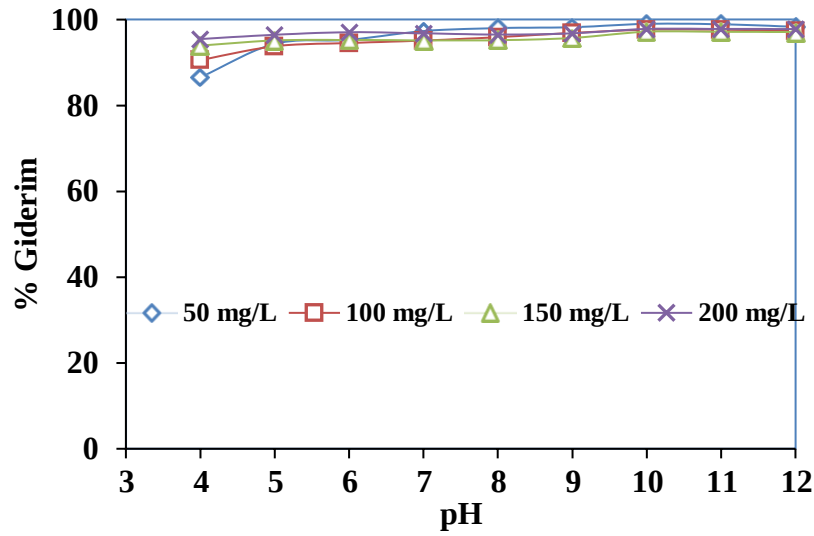


Şekil 7.4. (a) MMT (b) Adsorpsiyon öncesi ZnO/MMT nanokompozit (c) Adsorpsiyon sonrası ZnO/MMT nanokompozit FTIR spektrumları

Bir maddenin yapısı hakkında bilgi edinmek için FTIR analizleri yapılmaktadır. FTIR spektroskopi analizi 4000-400 cm^{-1} aralığında yapıldı. Montmorillonit, adsorpsiyon öncesi ve sonrası ZnO nanopartiküllerinin FTIR modelleri Şekil 7.4.'de gösterilmektedir. 3550 cm^{-1} civarında gözlemlenen geniş tepe pik O-H bağının titreşimine karşılık gelir [134]. Nispeten daha az yoğun bir pik olan 1630 cm^{-1} ise adsorbe edilmiş suyun O-H gerilmesini temsil eder. ZnO'nun titreşimleri 400- 600 cm^{-1} aralığındadır. 548 cm^{-1} 'deki bant oksijen ile bağlantılıdır ve ZnO'da bulunan oksijen boşluğunu ifade eder [135].

7.2. PH ve Adsorban Dozajının MB'nin ZnO/MMT Üzerine Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkileri

PH, boyar maddenin katı yüzeylerdeki partiküllere adsorpsiyonunu kontrol eden en önemli parametrelerden biridir. pH, yalnızca adsorbanların iyonlaşma derecesini değil, aynı zamanda adsorbanların yüzey yüklerini de etkiler [136]. PH etkisinin (%) ZnO/MMT sorbent üzerindeki etkisini araştırmak için 4.0 ile 12.0 arasında değişen başlangıç pH değerlerinde, 50-200 mg/L konsantrasyonunda ve 298 K sıcaklıkta MB çözeltileri hazırlanmıştır. pH'daki değişikliğin MM'nin giderilmesi üzerindeki etkisi Şekil 7.5.'te gösterilmektedir.

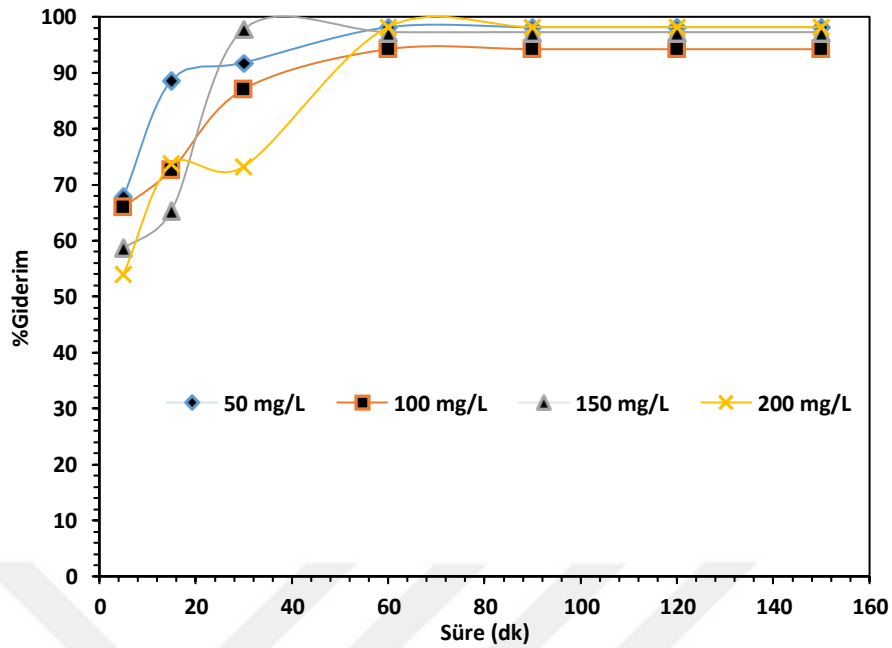


Şekil 7.5. Metilen Mavisinin adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi (MM başlangıç konsantrasyonu: 50-200 mg/L, Sıcaklık: 298 K, Temas süresi: 60 dakika, Adsorban dozu: 0,1 g/L)

Çözelti pH'ı arttıkça MM'nin adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür. Bunun nedeni muhtemelen ortamdaki fazla OH^- iyonu ve boyarmaddenin katyonik yapısıdır [137]. Çalışmamızda bütün konsantrasyonlar için optimum pH değeri 10 olarak bulunmuş ve sonraki bütün çalışmalarda bu değer kullanılmıştır.

7.3. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Kirlilik içeren çözeltilerin arıtılmasında denge süresi, en önemli parametrelerden biridir [138]. Temas süresinin MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Şekil 7.6.'da gösterilmiştir. Deneyler, pH 10 da ve 50-200 mg/L arasında dört farklı başlangıç konsantrasyonu ile optimum dozaj ile yapılmıştır.



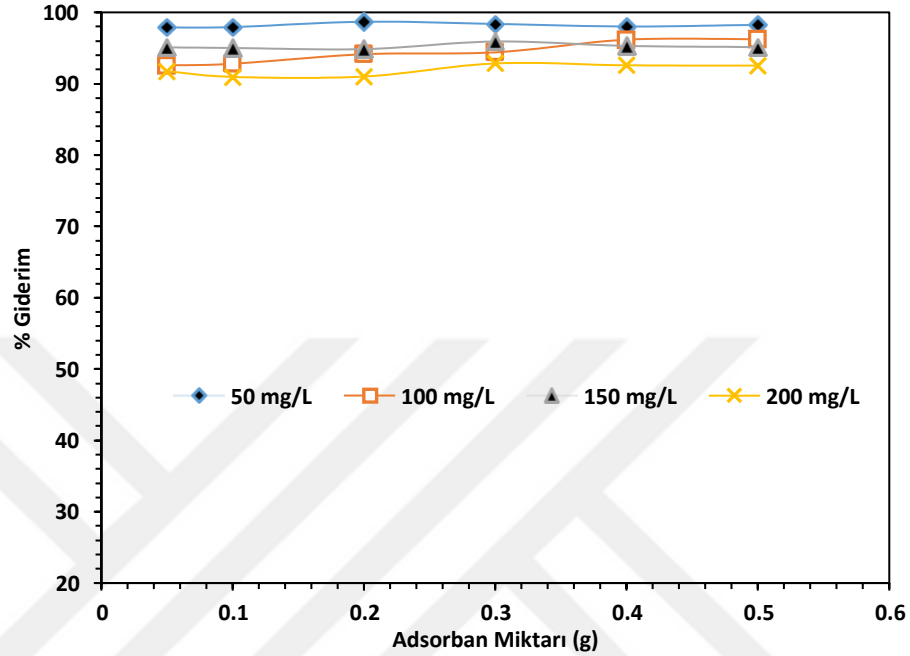
Şekil 7.6. Karıştırma süresinin MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi (MM konsantrasyonu: 50-200 mg/L, Sıcaklık: 298 K, Adsorban dozajı: 0,1 g/L).

Şekil 7.6.'da deneysel verilerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda dört farklı başlangıç konsantrasyonu için % giderim ve temas süresi grafiği görülmektedir. Temas süresi arttıkça % giderim artmış ve belirli bir süre sonra boyarmadde tutma oranı dengeye gelmiştir. İlk 60 dakikaya kadar % giderim artmış ve 60 dakika sonunda değer sabitlenmiştir. Bütün bu bilgiler ışığında dört farklı başlangıç konsantrasyonu için optimum süre 60 dakika olarak bulunmuştur. Daha sonra yapılan çalışmalarında optimum süre olan 60 dakikada ile devam edilmiştir.

7.4. Adsorban Doz Etkisinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Çözeltiye eklenecek adsorban miktarı adsorbe edilen boyarmadde miktarının verimini etkileyen önemli faktörler arasındadır. Kullanılacak adsorban miktarının daha düşük olması oluşacak maksimum adsorpsiyon verimini düşebilir. Çözeltiye eklenen adsorban miktarının artması durumunda ise çözeltide flokülasyon meydana gelir ve adsorpsiyon verimini olumsuz etkileyebilir [139]. MM'nin ZnO/MMT ile adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi, 50-200 mg/L arasında dört farklı başlangıç boyar madde derişiminde, 298 K sıcaklıkta, pH 10, 60 dakika temas süresinde ve 150

rpm çalkalama hızında incelenmiştir. Adsorban miktarı, 0,05- 0,5 g/mL aralığında değiştirilmiştir. Adsorban miktarının ZnO/MMT nanokompozitlerinin MM adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir.



Şekil 7.7. Metilen mavisi uzaklaştırma verimine adsorban doz etkisi (sıcaklık: 298 K ve pH: 10.0)

Dört farklı konsantrasyon için verim %90.94 ile 98.67 arasında değişmektedir. Bütün konsantrasyonlara bakıldığında miktar çok fazla değişkenlik göstermemektedir. Bizde az miktarda boyarmadde kullanmanın daha ekonomik olacağını düşündüğümüzden 0,1 gramı optimum miktar olarak aldık ve çalışmamızın devamında bu miktar ile devam ettik. Aynı zamanda düşük miktarda boyar maddelerin, daha düşük konsantrasyonda boyar madde adsorpsiyonu için adsorban yüzey üzerinde daha aktif bölgelere sahip olmasıdır. Daha yüksek boyar madde konsantrasyonlarında, boya molekülleri ile bağlanma noktalarının doygunluğundan dolayı uzaklaştırma yüzdesi daha düşüktür [140].

7.4.1. Adsorpsiyon izotermi

ZnO/MMT adsorplayıcısı ile MM adsorpsiyonunun izoterm modellerini belirleyebilmek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterminden

faydalanılmıştır. Adsorpsiyon izotermi hem teorik hem de pratik olarak çok önemlidir [141, 142]. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerinden doğrusal şekli kullanılmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterminin denklemi eşitliklerde gösterilmiştir.

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

Burada q_{max} , adsorbanın (mg g^{-1}) tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi b ise Langmuir adsorpsiyon sabitidir (L mg^{-1}).

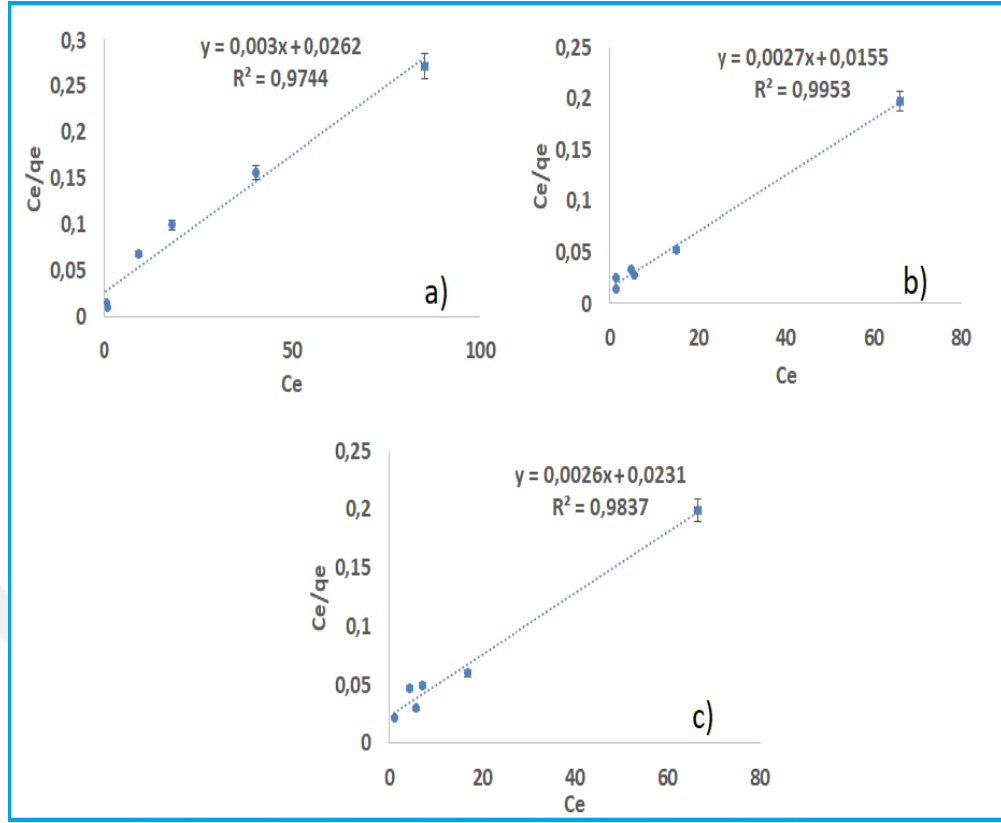
Freundlich model:

$$\log [q_e] = \log [K_F] + 1/n \log [C_e]$$

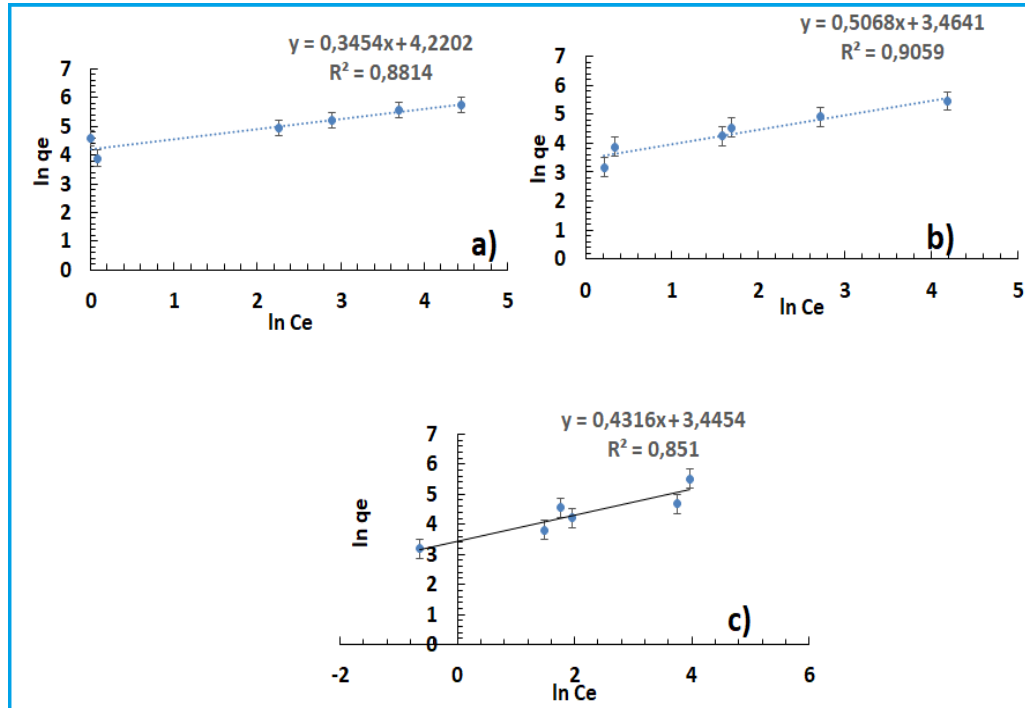
KF ve n , sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon yoğunluğunu temsil eden Freundlich sabitleridir.

Bu denklemlerde q_e , adsorban tarafından adsorbe edilen MB miktarıdır (mg/g) ve C_e , dengede MM konsantrasyonunu (mg/L) gösterir.

Buna ilaveten izotermilerin uygulanabilirliği izoterm denklemleri ile deneysel verilerin korelasyon katsayıları (R^2) kullanılarak değerlendirilmiştir. Deneylerde üç farklı sıcaklık için denge çalışması yapılmıştır. Farklı sıcaklıklar için elde edilen sonuçlar Tablo 7.1.'de verilmiştir. Dengeye ulaşılan durumda adsorpsiyon verilerinin analizi, adsorpsiyon işleminin optimizasyonu için önemlidir.



Şekil 7.8. Metilen mavisinin ZnO/MMT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 10, Sıcaklık: K, Adsorban dozajı: 0,1 g/L)



Şekil 7.9. Metilen mavisinin ZnO/MMT üzerine adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterm grafikleri (pH:10, Sıcaklık: 298-318 K, Adsorban dozu: 0,1 g/L)

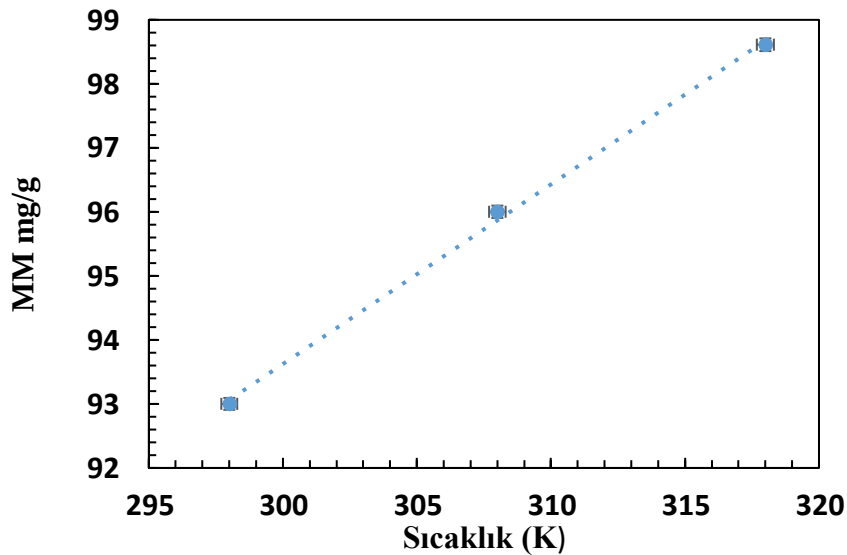
Tablo 7.1. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri 298, 308 ve 318 K.

Temperature (K)	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n (l/mg)	R^2
298	333,33	0,11	0,99	31,95	1,97	0,91
308	370,37	0,17	0,99	68,047	2,90	0,88
318	384,62	0,11	0,98	31,36	2,31	0,85

Her iki denklem için hesaplanan tüm korelasyon katsayıları ve diğer izoterm sabitleri Tablo 7.1.'de listelenmiştir. q_{max} değeri sıcaklık arttıkça artmıştır. Tek tabakalı Langmuir modeline göre üç farklı sıcaklık için MM boyarmaddesi için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 333,33, 370,37 ve 384,62 mg/g'dır. Şekil 7.8. ve 7.9.'da üç farklı sıcaklık için R^2 değerleri incelendiğinde ZnO/MMT adsorbantı için Langmuir modelinin daha fazla uyum gösterdiği görülmektedir.

7.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Sıcaklığın (298-318 K) MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, 0,1 g ZnO/MMT adsorbenti ve 100 mg/L konsantrasyonunda MB çözeltileri kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 7.10. Metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 7.10.'da, sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. Sıcaklık arttıkça ZnO / MMT üzerine adsorbe edilen MB miktarının arttığı görülmektedir. Bu olay düşük sıcaklıklarda daha kararlı olan büyük hacimli MM moleküllerinin sıcaklığa bağlı olarak hareketindeki artıştan kaynaklanmaktadır [143]. Bu sonuç, MB adsorpsiyonunun endotermik olduğunu gösterir [144].

7.6. Adsorpsiyonun Termodinamik Parametreleri

298 ile 318 K arasında Mm adsorpsiyonu üzerindeki sıcaklığın etkisi, 100 mg/L konsantrasyonunda 0,1 g ZnO / MMT ve MM çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Sıcaklığın ZnO/MMT adsorbenti ile adsorpsiyona etkisini belirleyebilmek için; adsorpsiyon entalpisi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) termodinamik parametreleri denklem 6-8 yardımıyla hesaplanmıştır [145].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L$$

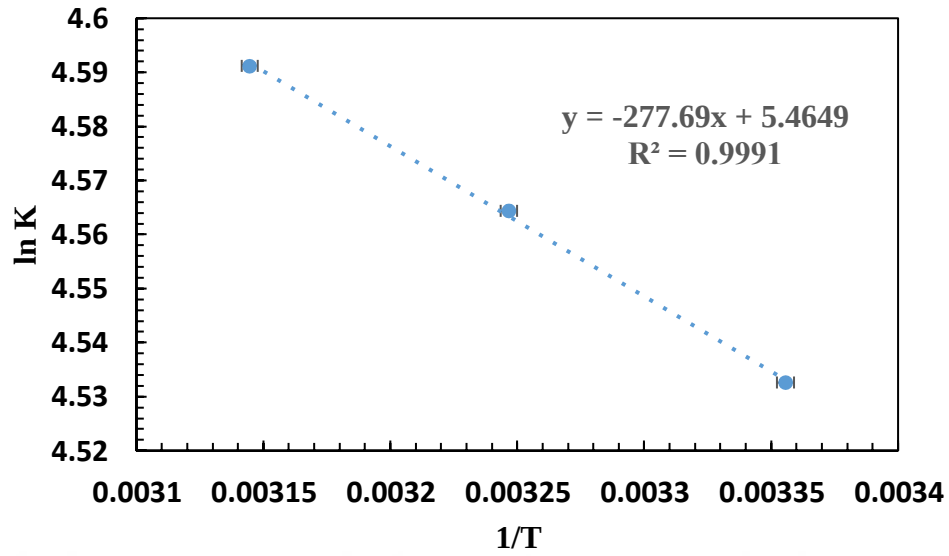
R, gaz sabitidir (8.314 J/mol.K), T sıcaklıktır (K), K_L ise adsorpsiyon işleminin termodinamik denge sabitidir ve dengede katı ve sıvı fazlar arasındaki boyarmadde dağılımını yansıtır. Denge sabiti (K_L) şu şekilde hesaplanır.

$$K_L = \frac{q_e}{C_e}$$

Van't Hoff eşitliğine göre:

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

ΔH° (kJ/mol) ve ΔS° (J/mol.K) değerleri van't Hoff grafiklerinin (Şekil 7.11.) eğiminden ve kesişiminden hesaplanmıştır [146, 147].



Şekil 7.11. 1 / T ye karşı ln K_d grafiği

MM'nin adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° , ΔS°) Tablo 7.2.'de verilmiştir.

Tablo 7.2. Metilen mavisinin adsorpsiyonu ZnO / MMT için hesaplanan termodinamik parametreleri.

Örnek	T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol. K)	ΔH° (kJ/mol)
ZnO/MMT	298	-11,03	0,045	2,155
	308	-11,49		
	318	-11,94		

Adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığı (ΔG°) Gibbs serbest enerjisine bağlıdır [148]. Hesaplanan termodinamik parametrelerde ΔG° , değerinin tüm sıcaklıklarda negatif varlığı adsorpsiyonun spontan olduğunu gösterir. Entalpi değeri 2,155 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon entalpisinin (ΔH°) pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔS° değeri katı-sıvı arayüzünde düzensizliğin arttığını göstermektedir [149].

7.7. Adsorpsiyon Kinetikleri

ZnO/MMT ile MM adsorpsiyonunun kinetiğini inceleyebilmek için, sözde-birinci ve ikinci derece kinetik model eşitliklerinden yararlanılmıştır [150]. Adsorpsiyon

mekanizmasını incelemek için denge verilerine sözde-birinci ve ikinci derece model [151] uygulanmıştır. Lagergre denkleminin doğrusal formu denklemde aşağıdaki gibi yazılmıştır:

Sözde birinci dereceden denklemdeki eşitlik;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.308} t$$

Burada, q_e : Denge anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), q_t : t anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), t: Contact time (min), k_1 : birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (1/dak)

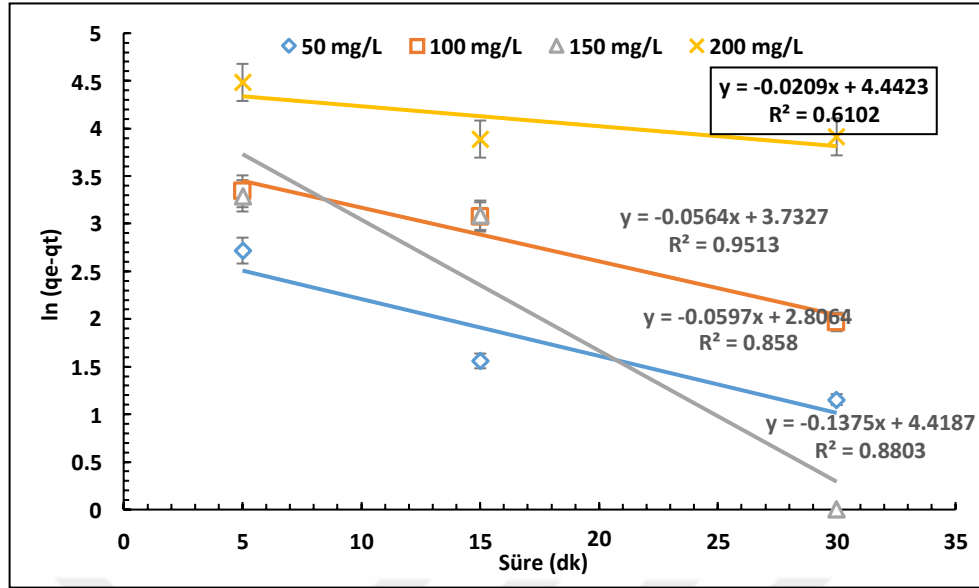
50, 100 ve 150 mg/L başlangıç MM konsantrasyonu için sözde birinci derece modellemeden elde edilen kinetik veriler Tablo 7.3. ve Şekil 7.12.'de gösterilmektedir. MB adsorpsiyonunun ZnO/MMT kompozit üzerine kinetik mekanizması, aşağıda tanımlanan sözde ikinci derece model denklemi kullanılarak araştırılmıştır.

Equation in the sözde second-order equation;

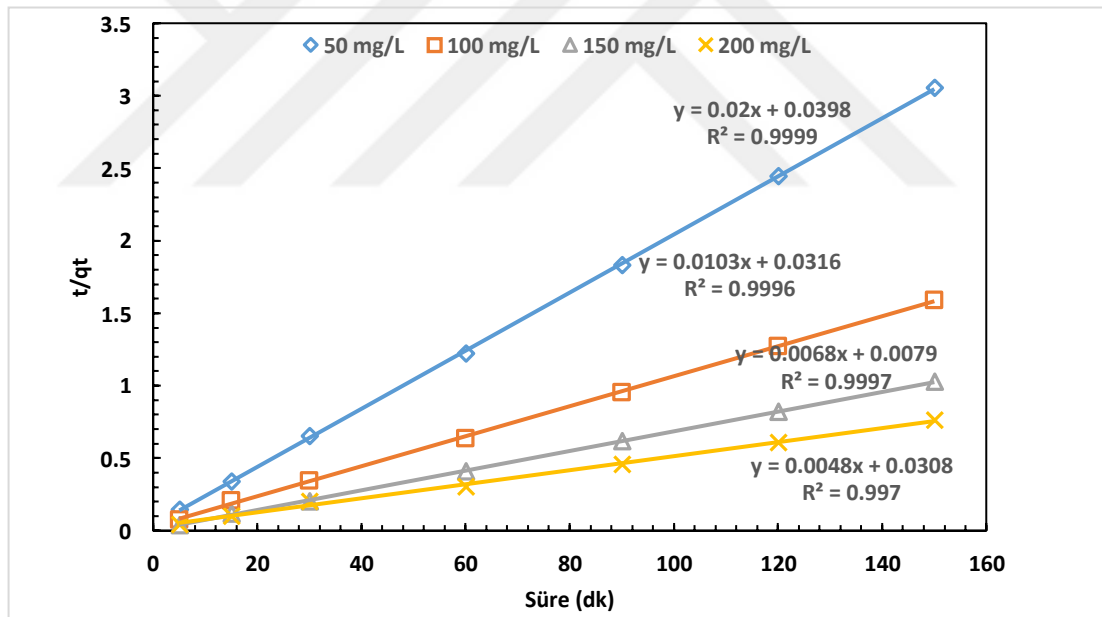
$$\frac{t}{qt} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \left(\frac{1}{q_e} \right) t$$

Burada, q_e , dengede adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), q_t , t anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), k_2 , Sözde birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (g/(mg.dak)), t, Temas süresi (min).

50, 100, 150 ve 200 mg L⁻¹ başlangıç MM konsantrasyonu için sözde ikinci derece modellemeden elde edilen kinetik veriler Tablo 7.3. ve Şekil 7.13.'de gösterilmektedir.



Şekil 7.12. ZnO / MMT kompozit üzerine MM adsorpsiyonu için elde edilen sözde birinci derece kinetik modelleme sonuçları (Başlangıç MM konsantrasyonu: a) 50, b) 100 c) 150 d) 200 mg / L, Adsorban dozu: 0,1g / 100 mL, PH: 10.0, Sıcaklık: 298K).



Şekil 7.13. ZnO / MMT kompozit üzerine MM adsorpsiyonu için elde edilen sözde ikinci derece kinetik modelleme sonuçları (Başlangıç MB konsantrasyonu: a) 50, b) 100 c) 150 d) 200 mg / L Adsorban dozu: 0,1g / 100 mL, PH: 10.0, Sıcaklık : 298 K).

Adsorpsiyon sistemi için kinetik modelin doğrusallığı, hangi modelin uygun olduğuna karar vermede çok önemlidir. Adsorpsiyon kapasitesi birincil adsorpsiyon aşamasında temas süresi ile kademeli olarak arttı ve 60 dakika sonra bir denge noktasına ulaştı. Elde edilen kinetik parametrelerin yanı sıra korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 7.3.'de

özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, dört farklı konsantrasyonda daha yüksek korelasyon (R^2) katsayısı, deneysel olarak hesaplanan (q_e , deneysel) ve modelden hesaplanan (q_e , teorik) değerlerinin uyumlu olmasından dolayı sözde 2. derece kinetik modelleme uygun olduğu görülmektedir.

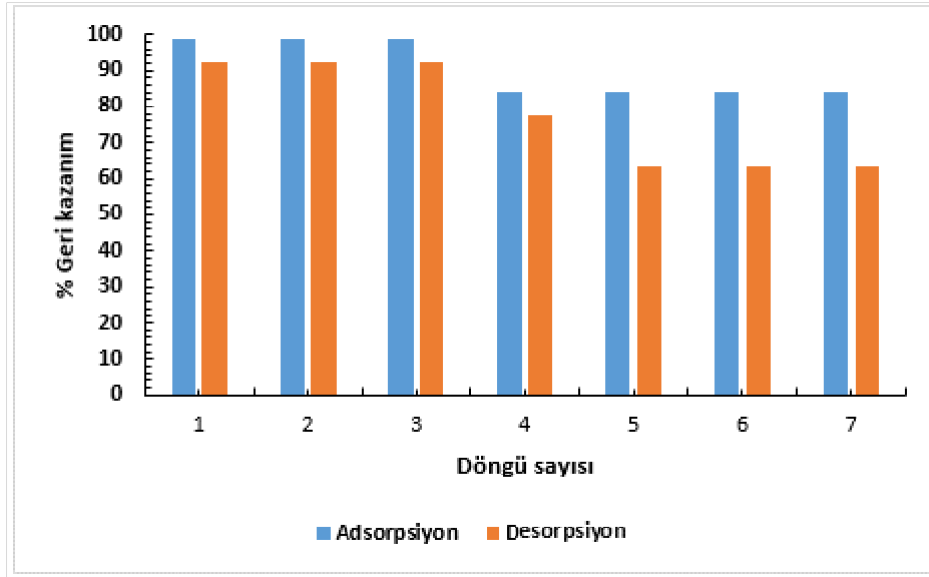
Tablo 7.3. Metilen mavisi adsorpsiyonu için sözde birinci dereceden ve sözde ikinci dereceden parametreler

Sözde 1 st derece				Sözde 2 nd derece			
C_0	q_e	k_1, dk^{-1}	q_e teorik	R^2	k_2	q_e teorik	R^2
(mg/L)	(deneysel)		(mg/g)		(g/mg.dk)	(mg/g)	
50	49,67	0,056	16,55	0,86	0,5	50	0,99
100	94,23	0,056	41,79	0,95	0,33	97,08	0,99
150	145,88	0,13	82,26	0,88	0,26	151,51	0,99
200	196,36	0,021	84,96	0,61	0,16	208,33	0,99

Sonuç olarak dört farklı başlangıç konsantrasyonunda yapılan analiz sonuçlarına göre, ZnO/MMT adsorpsiyonu sözde-ikinci derece model ile sözde-birinci derece kinetik modelden daha iyi tanımlandığı söylenebilir.

7.8. ZnO/MMT Sorbentten Adsorbe Edilmiş MM'nin Rejenerasyonu

Adsorbanın kullanımını azaltmak için adsorbanın yeniden kullanılabilir bir yapıya sahip olması gerekir. ZnO/MMT üzerinde MM adsorpsiyonundan sonra, yeniden kullanılabilirliği ve döngüsel desorpsiyon araştırıldı. 0,1-0,5 M NaOH için kantitatif desorpsiyon verimleri sırasıyla % 92,28, 78,91, 72,67, 67,42 ve 58,27 olarak bulunmuştur. 0,1-0,5 M HCl için ise sırayla %72, 28, 65,37, 62, 48, 61,72 ve 53,33 olarak bulunmuştur. İki farklı çözücü için on farklı konsantrasyon kıyaslandığında en iyi çözücü 0, 1M lık NaOH çözelti olarak hesaplanmıştır. Döngü çalışmasına 0,1 M'lık NaOH ile devam edilmiştir. Döngü çalışması Şekil 7.14.'de gösterilmiştir.



Şekil 7.14. Hazırlanan ZnO / MMT adsorbentinin geri dönüşüm verimliliği (Sıcaklık: 298 K, Adsorban miktarı: 0,1 g / 100 mL, Karıştırma hızı: 150 rpm, Temas süresi: 60 dak, PH: 10.0).

Şekil 7.14. incelendiğinde ilk 3 döngü sırasında adsorpsiyon veriminde yalnızca yaklaşık % 15 azalma meydana geldi ve desorpsiyon verimi neredeyse sabit olmasına rağmen 6. döngüden sonra yaklaşık %21'e ulaştı. Desorpsiyonun bir sonucu olarak, MM'nin % 79'u geri kazanıldı ve bu da yeniden kullanıma uygun olduğunu gösterdi. Bileşik adsorbanın adsorpsiyon kapasitesindeki azalma, döngü işlemi sırasında adsorpsiyon citlerinin kısmen deaktivasyonundan kaynaklanabilir. Sonuç olarak, geliştirilen ZnO/MMT kompozit adsorban, MM'nin sulu çözeltilerden giderilmesinde yeniden kullanım açısından yüksek performans gösterdiği görülmektedir.

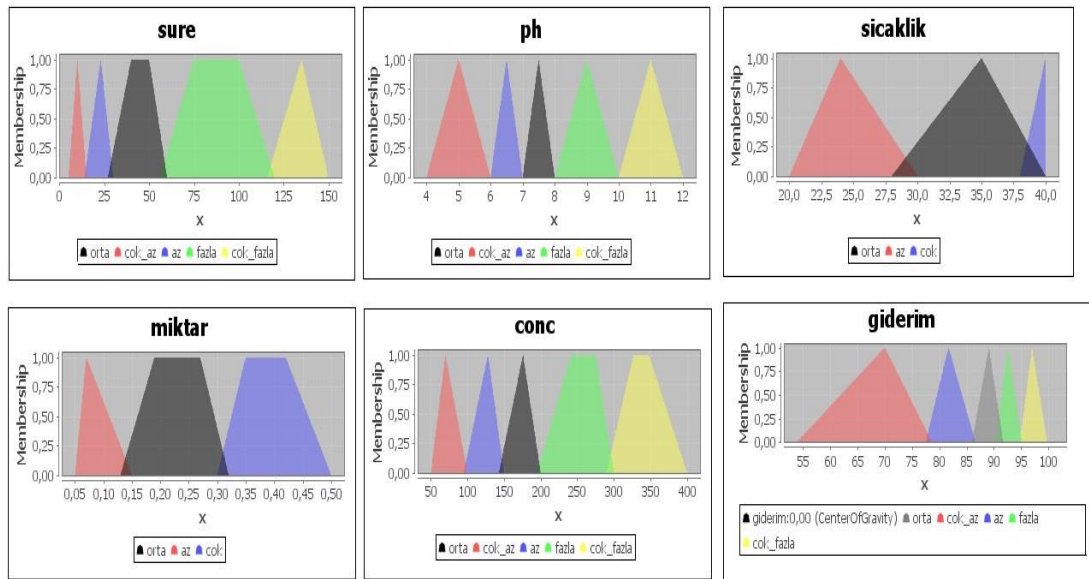
7.9. Önerilen Bulanık Modelin Sonuçları

Bu çalışmada her bir girişin ve çıkışın üyelik fonksiyonları belirlenirken kullanılan sözel değerler ve bulanık aralıkları Tablo 7.4.'de gösterilmiştir. “Temas süresi”, “pH değeri”, “Konsantrasyon değeri”, “Abdorbent miktarı” girişleri çok fazla, fazla, orta, az, çok az olarak ifade edilirken, “Sıcaklık” girişi az, orta ve fazla olarak sınıflandırılmıştır. Sunulan aralıklar, yapılan deneyler ve literatür araştırması neticesinde belirlenmiştir.

Tablo 7.4. ZnO/MMT adsorpsiyon giderimi için önerilen bulanık modelin giriş ve çıkış parametreleri

	Üyelik Fonksiyonları	Çok Az	Az	Orta	Fazla	Çok Fazla
Giriş	Temas Süresi (dk)	5-15	15-30	30-60	60-120	120-150
	pH Değeri	4-6	6-7	7-8	8-10	10-12
Parametreleri	Konsantrasyon	50-100	100-150	150-200	200-300	300-400
	Adsorbent Miktarı	0.05-0.1	0.1-0.2	0.2-0.3	0.4-0.5	>0.5
	Sıcaklık	-	20-30	30-40	>40	-
	Giderim	53.96-73.81	78.64-86.53	87.08-91.74	92.53-95.14	95.31-99.06

Çalışmada ZnO adsorpsiyon giderimi için önerilen bulanık modelin girdi ve çıktı parametreleri üyelik fonksiyonlarının grafiksel gösterimi Şekil 7.15.'de verilmiştir. Giderim sonuçlarının tespit edilebilmesi için sistemin tüm girdilerinin sözel ifadeleri birbirleriyle çaprazlama kurallar-if Then- oluşturularak yazılmıştır. Toplam 1125 kuralın yazıldığı bulanık sistemdeki kuralların özet görüntüsü Şekil 7.16.'da verilmiştir.



Şekil 7.15. ZnO/MMT adsorpsiyon giderimi için önerilen bulanık model sisteminin girdi ve çıktılarının grafiği


```

package sametbulanikmodel;
import java.net.URISyntaxException;
import java.util.Scanner;
import net.sourceforge.jFuzzyLogic.plot.JFuzzyChart;
import net.sourceforge.jFuzzyLogic.FIS;

public class SametBulanikModel {
    public static void main(String[] args) throws URISyntaxException {
        Scanner in = new Scanner(System.in);
        System.out.print("Ph Derecesi (4-12):");
        double ph = in.nextDouble();
        System.out.print("Miktar (0-0.5):");
        double miktar = in.nextDouble();
        System.out.print("Deney Süresi (5-150dk):");
        double sure = in.nextDouble();
        System.out.print("Ortam Sıcaklığı (0-40):");
        double sıcaklik = in.nextDouble();
        System.out.print("Konstrasyon (50-400):");
        double conc = in.nextDouble();
        KimyaDeney r = new KimyaDeney(ph, miktar, sure, sıcaklik, conc);
        System.out.println(r);
    }
}

```

Şekil 7.17. ZnO/MMT adsorpsiyon giderimi için önerilen modelin ana sınıf yapısı

```

package sametbulanikmodel;
import java.io.File;
import java.net.URISyntaxException;
import net.sourceforge.jFuzzyLogic.FIS;
import net.sourceforge.jFuzzyLogic.FunctionBlock;
import net.sourceforge.jFuzzyLogic.plot.JFuzzyChart;

public class KimyaDeney {
    private double ph;
    private double miktar;
    private double sure;
    private double sıcaklik;
    private double conc;
    private FIS fis;
    private FIS functionBlock;

    public KimyaDeney(double ph, double miktar, double sure, double sıcaklik, double conc) throws URISyntaxException {
        this.ph = ph;
        this.miktar = miktar;
        this.sure = sure;
        this.sıcaklik = sıcaklik;
        this.conc = conc;

        File dosya = new File(getClass().getResource("model.fcl").toURI());
        fis = FIS.load(dosya.getPath(), true);
        FunctionBlock fb = fis.getFunctionBlock(null);
        fis.setVariable("pH", ph);
        fis.setVariable("amount_of_Absorbent", miktar);
        fis.setVariable("contactTime", sure);
        fis.setVariable("Temperature", sıcaklik);
        fis.setVariable("conc", conc);
        fis.evaluate();

        JFuzzyChart.get().chart(fis.getVariable("pH"), true);
        JFuzzyChart.get().chart(fis.getVariable("amount_of_Absorbent"), true);
        JFuzzyChart.get().chart(fis.getVariable("contactTime"), true);
        JFuzzyChart.get().chart(fis.getVariable("Temperature"), true);
        JFuzzyChart.get().chart(fis.getVariable("conc"), true);
        JFuzzyChart.get().chart(fis.getVariable("Removal"), true);
    }

    public String toString() {
        String cıktı = "Ph Derecesi: " + ph + "\nMiktar: " + miktar + "\nDeney Süresi: " + sure + "\nOrtam Sıcaklığı: " + sıcaklik + "\nK";
        return cıktı;
    }

    FIS getModel() {
        return fis;
    }
}

```

Şekil 7.18. ZnO/MMT adsorpsiyon giderimi için önerilen modelin işlem sınıf yapısı

7.11. Hazırlanan ZnO/MMT ile MM giderilmesi için Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Literatürde kullanılan farklı adsorbanlarla MM giderilmesinde elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılmasına ait veriler tablo 7.5.'de gösterilmiştir.

Tablo 7.5. MM giderimi için geliştirilen adsorbanın diğer adsorbanlarla adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması

Adsorbent	pH	Temas Süresi (dk)	Sıcaklık (K)	Adsorpsiyon Miktarı (mg/ g)	Referanslar
Kitosan/Montmorillonit	9	8	298	276,03	[152]
Fe ₃ O ₄ -CTMAC/SEIA-Mt	-	20	-	246,00	[153]
Kayısı çekirdeği kabuğu	12	240	298	33,67	[154]
BK (Biyo-Kömür)	-	1440	298	27,13	[147]
TiO ₂ /Biyo-kömür (BK-T)	-	1440	298	87,26	[147]
TiO ₂ /MgO/ZnO/(BC-TMZ)	-	1440	298	114,42	[147]
Rektorit/Fe ₃ O ₄ /ZnO	6	120	298	2,20	[155]
CHS-ECH/ZL kompozit	9	120	323	156,01	[156]
ZnO-NPs	7	60	298	12,78	[156]
IRKC	8	360	303	240,4	[156]
SBLP	8	120		60,97	[157]
ZnO / MMT	10	60	318	384,62	Bu çalışma

Bizim çalışmamızda sentezlediğimiz ZnO/MMT adsorbanının sulu çözeltilerden MM adsorpsiyonu için maximum adsorpsiyon kapasitesi 318 K'de 384 mg/g olarak bulunmuştur. Tablo 7.5. incelendiğinde literatürde farklı adsorbenlerin adsorpsiyon kapasitelerinin ve adsorpsiyon parametrelerinin karşılaştırılması görülmektedir. Tablo 7.5.'de verilen sonuçlar göz önüne alındığında bizim çalışmamızda kullandığımız ZnO/MMT adsorbanının diğer çalışmalardaki adsorbanlardan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca çalışmamız süre ve pH açısından diğer çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı çalışmamızda kullandığımız ZnO/MMT adsorbanının sulu çözeltilerden MM gideriminde etkili bir adsorbant olduğu düşünülmektedir.

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışma da tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Metilen Mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi amaçlanmıştır. Bu amaçla ZnO/MMT'nin adsorpsiyon özellikleri incelenerek ZnO'nun adsorpsiyon verimliliğini arttırmadaki etkisini açıklığa kavuşturmaya çalışılmıştır. Çinko oksit nanoparçacıkları (ZnO-NP), sırasıyla çinko nitrat ve sodyum alginat kullanılarak yeşil sentez ve basit ısı yöntemiyle montmorilloniti kapladı. Elde edilen verilerle termodinamik, kinetik ve denge çalışmaları yapılmıştır.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Öncelikle, elde edilen ZnO/MMT nanopartiküllerinin, adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR, XRD, SEM-EDS analiz teknikleri ile farklılıkları yorumlanmıştır.
- Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH 10 olarak bulunmuştur.
- Farklı konsantrasyondaki çözeltilerde yapılan çalışmalarda optimum karıştırma süresi 60 dakika, adsorban dozajı 0,1 g/100 mL ve sıcaklık 318 K olduğu belirlenmiştir.
- Kinetik çalışmalardan ZnO/MMT üzerine MM adsorpsiyonunu en iyi tanımlayan modelin sözde ikinci derece kinetik model olduğu görülmüştür.
- Üç farklı sıcaklık için R^2 değerleri incelendiğinde ZnO/MMT adsorbanı için Langmuir modelinin daha fazla uyum gösterdiği görülmektedir. Langmuir

izoterm verilerinden ZnO/MMT üzerine MM adsorpsiyonunda en yüksek maksimum adsorpsiyon kapasitesi 318 K de 384,62 mg/g olarak bulunmuştur.

- Termodinamik parametreleri olan entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerjisinin (ΔG°) değişen değerleri belirlenmiştir. Entalpi değeri 2,155 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon entalpisinin (ΔH°) pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔS° değeri katı-sıvı arayüzünde düzensizliğin arttığını göstermektedir, adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔS° 'nin pozitif değeri ise adsorpsiyon sırasında çözelti-adsorban arayüzünde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Negatif bir ΔG° değeri ise adsorban üzerindeki çözüldüden MB giderimiin spontan olarak gerçekleştiğini göstermektedir.
- Ayrıca deney sayısı ve laboratuvar ortamında kullanılan malzeme miktarı azaltılarak doğru deneysel sonuçlar elde etmek için çalışmada bulanık bir model önerilmiştir. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen gerçek deneysel veriler, geliştirilen bulanık modele test verileri olarak eklenmiş ve ZnO/MMT adsorpsiyonunun $\%95 \pm 0.01$ 'in üzerinde giderilme oranında benzerlik bulunmuştur.

Bütün bu sonuçlardan yola çıkarak hazırlanan ZnO/MMT nanokompozitin uygun maliyetli ve kolay kullanım avantajlarına sahip olmasından dolayı sulu çözeltilerden boyar madde giderilmesinde kullanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Türkiye İstatistik Kurumu, Türkiye İstatistik Yıllığı, 2012.
- [2] Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manage.* 92, 407–418.
- [3] Meena, A.K., Mishra, G.K., Rai, P.K., Rajagopal, C., Nagar, P.N., 2005. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 122, 161–170.
- [4] Y. Liu, H. Huang, D. Gan, L. Guo, M. Liu, J. Chen, F. Deng, N. Zhou, X. Zhang, Y. Wei, 2018. A facile strategy for preparation of magnetic graphene oxide composites and their potential for environmental adsorption, *Ceram* 44, 18571–18577.
- [5] J. Zhou, F. Zhao, Y. Wang, Y. Zhang, and L. Yang., 2007. Sizecontrolled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties,” *Journal of Luminescence*, 122-123, 1-2, 195–197.
- [6] Manav, E. 2014. Ürolitik Karışık Mikroorganizma Kültürü ile Reaktif Boyar Maddelerin Biyosorpsiyonu. Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [7] Khedr S. A., Shouman M. A., Attia A. A. 2012. Adsorption studies on the removal of cationic dye from shrimp shell using chitin., 3(1): 507-519.
- [8] Nešić A. R., Velic’kovic’ S. J., Antonovic’ D. G. 2013. Modification of chitosan by zeolite A and adsorption of Bezactive Orange 16 from aqueous solution. *Composites Part B* 53: 145-151.
- [9] Zollinger, H. 2001. *Color Chemistry: Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments.* 3. Cilt, Wiley- VCH, Weinheim -Federal Republic of Germany.
- [10] Vandevirere, P. C., Bianchi, R., Verstraete, W. 1998. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 72(4): 289-302.

- [11] Burns, G.P., Lynn, S., Hanson, D.N., 1979. "Energy reduction in phenol recovery systems", Report no: LBL 9176, Lawrence Berkeley Laboratory.
- [12] Treybal, R.E., 1963. "Liquid Extraction", New York, McGraw Hill, p.48.
- [13] Greminger, D.C., Burns, G.P., Lynn, S., Hanson, D.N., King, C.J., 1982. "Solvent Extraction of phenols from water", *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*, 21, 51-54.
- [14] C. Djelloul, A. Hasseine., 2013. Ultrasound-assisted removal of methylene blue from aqueous solution by milk thistle seed, *Desalination and Water Treatment*, 51, 5805-5812.
- [15] P. R. Gadade, M.D. Sardare, A.R. 2013. Chavan, Studies of extraction of methylene blue from synthetic waste water using liquid emulsion membrane technology, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91(1), 84-89.
- [16] F. Akbal., 2005. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder, *J. Colloid Interface Sci.*, 286(2), 455-458.
- [17] Bekçi, Z., Özveri, C., Seki, Y., Yurdakoç, K., Sorption of malachite green on chitosan bead. *J. Hazard. Mater.*, 154(1–3): 254–261, 2008.
- [18] Hua, C., Zhu, P., Cai, M., Hu, H., Fu Q. 2017. Comparative adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) on chitosan saturated montmorillonite: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 143:320-326.
- [19] Mechichi, T., Mhiri, N., Sayadi, S. 2006. Remazol Brilliant Blue R decolourization by the laccase from *Trametes troglia*. *Chemosphere*, 64: 998-1005.
- [20] Dzombak DA, Morel F., 1990. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. Wiley, New York, p 416.
- [21] W. Wu, Q. Jiang, *Mater. Lett.* 60, 2006, 2791.
- [22] N. Jones, B. Ray, K.T. Ranjit, A.C. Manna, *FEMS Microbiol. Lett.* 279, 2008, 71.
- [23] M. Das, S. Patil, N. Bhargava, J.-F. Kang, L.M. Riedel, S. Seal, J.J. Hickman, *Biomaterials* 28, 2007, 1918.
- [24] J. Chen, S. Patil, S. Seal, J.F. McGinnis, *Nat. Nanotechnol.* 1, 2006, 142.
- [25] A. Jain, P. Sagar, R. Mehra, *Mater. Sci. Poland* 25, 2007, 233.

- [26] S. Jäger, B. Szyszka, J. Szczyrkowski, G. Bräuer, *Surf. Coat. Technol.* 98 1998, 1304.
- [27] H. Cao, X. Qian, Q. Gong, W. Du, X. Ma, Z. Zhu, *Nanotechnology* 17, 2006, 3632.
- [28] M. Heinlaan, A. Ivask, I. Blinova, H.-C. Dubourguier, A. Kahru, *Chemosphere*, 71, 2008, 1308.
- [29] Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nazli, Z. H., Bhatti, H. N., Nouren, S. 2018. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256: 395-407.
- [30] Ünver, E. 2015. Problemlü Kil Zeminlerin Uçucu Kül ile İyileştirilmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği, Geoteknik Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [31] Murray, H. H. 2006. *Applied Clay Mineralogy, Volume 2: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays*, 1. Baskı, Elsevier Science, 188.
- [32] Çankaya, N., Sökmen, Ö. 2015. Kitosan-Kil Biyonanokompozitleri. *Journal of Polytechnic*, 19(3): 283-295.
- [33] Adeyemo, A. A., Adeoye, I. O., Bello, O. S. 2017. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*, 7: 543-568.
- [34] Başer, O. 2009. Stabilization of Expansive Soils Using Waste Marble Dust. Middle East Technical University, The Graduate School of Natural And Applied Sciences, The Degree of Master of Science in Civil Engineering, Master Thesis.
- [35] Jaber, M., Georgelin, T., Bazzi, H., Costa-Torro, F., Lambert, J. F., Bolbach, G., Clodic, G. 2014. Selectivities in adsorption and peptidic condensation in the (arginine and glutamic acid)/montmorillonite clay system. *J. Phys. Chem. C.*, 118(44): 25447-25455.
- [36] Jaber, M., Komarneni, S., Zhou, C. H. 2013. Synthesis of some clay minerals, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.). *Handbook of Clay Science Fundamentals*, Elsevier B.V., 5: 223–242.
- [37] Xin, X. D., Wang, J., Yu, H. Q., Du, B., Wei, Q., Yan. L. G. 2011. Removal of o-nitrobenzoic acid by adsorption on to a new organoclay: montmorillonite modified with HDTMA microemulsion. *Environmental Technology*, 32(4): 447-454.

- [38] Wang, L., Wang, A. 2007. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3): 979-985.
- [39] Espantaleon, A., Nieto, J., Fernandez, M., Marsal, A. 2003. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Applied Clay Science*, 24(1): 105-110.
- [40] Wang, L., Zhang, J., Wang, A. 2008. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322(1-3): 47-53.
- [41] Monvisade, P., Siriphannon, P. 2009. Chitosan intercalated montmorillonite: preparation, characterization and cationic dye adsorption. *Appl. Clay Sci.*, 42: 427–431.
- [42] Gürmen, S., Stopic, S. and Friedrich, B., 2006, Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis, *Materials Research Bulletin*, 41, 1882-1890.
- [43] Yao, T. and Hong, S., 2009. *Oxide and Nitride Semiconductors*, Springer, Berlin.
- [44] Okuyama, K. and Lenggoro, I., 2003. Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science*, 58, 537-547.
- [45] Akçalı, G.S., 1999, Zenginleştirilmiş Çinko Cevherinden Çinko Oksit Üretimi İçin Yeni Bir Metodun Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 14.
- [46] Muller, J., Weibenrieder, R. S., 1997, Conductivity Model for Sputtered ZnO thin Films Gas Sensors, *Thin Solid Films*, Volume 300, Issues 1–2, Pages 30–41.
- [47] Crossay, A., Buecheler, S., Kranz, L., Perrenoud, J., Fella, C.N., Romanyuk, Y.E., Tiwari, A.N., 2012, Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101, 283–288.
- [48] Lee, Y.S., Leeb, S.N., Parka, I.K., 2013, Growth of ZnO hemispheres on silicon by a hydrothermal method, *Ceramics International*, 39,3043–3048.
- [49] Lupan, O., Pauporte, T., Viana, B., Aschehoug, P., 2011, Electrodeposition of Cu-doped ZnO nanowire arrays and heterojunction formation with p-GaN for color tunable light emitting diode applications, *Electrochimica Acta*, 56, 10543– 10549.

- [50] Eskizeybek, V., Sari, F., Gülce, H., Gülce, A., Avcı, A., 2012, Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, *Appl. Catal. B*, 119-120, 197-206.
- [51] N. Jayarambabu, B.S. Kumari, K.V. Rao, Y. Prabhu, *Int. J. Multidiscip. Adv. Res. Trends* 2 (2015) 273.
- [52] M.A. Rauf, M. Owais, R. Rajpoot, F. Ahmad, N. Khan, S. Zubair, *RSC Adv.* 7 (2017) 36361.
- [53] Singh, P., Kumar, A., Deepak and Kaur, D., 2007. Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Crystal Growth*, 306, 303-310.
- [54] Jagadish, C. and Pearton, S., 2006. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier, China.
- [55] Padmavathy, N. and Vijayaraghavan, R., 2008. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles- an antimicrobial study, *Science and Technology of Advanced Materials*, 035004, 1-7.
- [56] Romeo, R., Leinen, D., Dalchiele, E. A., Ramos-Barrado, J.R. and Martin, F., 2006. The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray Pyrolysis, *The Solid Films*, 5151, 1942-1949.
- [57] Ergin, B., Ketenci, E. and Atay, F., 2009. Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5249-5254.
- [58] Toplan, H. Ö. and Karkas, Y., 2000. ZnO Varistörlerin Mikroyapısal ve Elektriksel Özellikleri, *Metalurji Dergisi*, 125, 19-23.
- [59] Singhal, M., Chhabra, V., Kang, P. and Shsh, D.O., 1996. Synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-substituted aerosol of microemulsion, *Materials Research Bulletin*, 32, 239-247.
- [60] Kumar, S. and Chen, S., 2008. Nanostructured zinc oxide particles in chemically modified electrodes for biosensor applications, *Analytical Letters*, 41, 141-158.
- [61] Mende, L. and Driscoll, J., 2007. ZnO nanostructures, defects and devices, *Materials Today*, 10, 40-47.

- [62] Yüksel, B. and Özkan, T.O., 2006. Molce % 0,5 ve 2 B₂O₃ katkısının ZnO'ın elektiriksel özelliklerine ve mikroyapısına etkisi, 13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 46.
- [63] Liu, J. and Huang, X., 2006. A low-temperature synthesis of ultraviolet-lightemitting ZnO nanotubes and tubular whiskers, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 843-848.
- [64] Çeliker, G., 2008. Boya ve kimya sektörü nanoteknoloji, Nanoteknolojide Ürüne Dönüştürülebilir Araştırma ve Ticarileştirme Konferansı, İstanbul.
- [65] Lines, M.G., 2007. Nanomaterials for practical functional uses, *Journal of Alloys and Compounds*, 449, 242-245.
- [66] Sathishkumar, P., Arulkumar, M., Palvannan, T. 2012. Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR). *Journal of Cleaner Production*, 22: 67-75.
- [67] Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.-M. 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 145-157.
- [68] Arslanoğlu Işık, H. 2012. Çeşitli Yöntemlerle Tarımsal Atıklardan Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Boyar Madde Giderimine Uygulanması. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- [69] Kodal, S. P. 2010. Değişik biyosorbentlerle tekli ve ikili yüzey aktif madde ve boyarmadde biyosorpsiyonunun incelenmesi ve yüzey aktif maddenin boyarmadde biyosorpsiyonu üzerine etkilerinin araştırılması. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- [70] Mechichi, T., Mhiri, N., Sayadi, S. 2006. Remazol Brilliant Blue R decolourization by the laccase from *Trametes trogii*. *Chemosphere*, 64: 998-1005.
- [71] Ergene, A., Ada, K., Tan, S., Katırcıoğlu, H. 2009. Removal of Remazol Brilliant Blue R Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and Kinetic Modeling Studies. *Desalination*, 249(3): 1308–1314.
- [72] Verma, A. K., Dash, R. R., Bhunia, P. 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1): 154-168.

- [73] Ahmad M., Herawan S., Yusof A. 2014. Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Remazol Brilliant Blue R Dye Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Pinang Frond, Hindawi Publishing Corporation ISRN Mechanical Engineering, 3: 1-7.
- [74] Xie, K., Cheng, F., Zhao, W., Xu, L. 2011. Micelle dyeing with low liquor ratio for reactive dyes using dialkyl maleic acid ester surfactants. *Journal of Cleaner Production*, 19(4): 332-336.
- [75] Almeida, V. C., Costa, W. F., Nozaki, J., Oliveira, C. C. 2006. Spectrophotometric determination of blue procion HEGN in effluents of textile industry exploiting the dye aggregation effect and flow injection analysis. *Analytical Sciences*, 22: 445-448.
- [76] Janaki, V., Vijayaraghavan, K., Ramasamy, A. K., Lee, K. J., Oh, B. T., Kamala- Kannan, S. 2012. Competitive adsorption of Reactive Orange 16 and Reactive Brilliant Blue R on polyaniline/bacterial extracellular polysaccharides composite - a novel eco-friendly polymer. *Journal Hazardous Materials*, 241-242: 110-117.
- [77] Ahmad, M. A., Alrozi, R. 2011. Optimization of rambutan peel based activated carbon preparation conditions for Remazol Brilliant Blue R removal. *Chemical Engineering Journal*, 168: 280–285.
- [78] Kayacan, S., 2007. Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. *Anakara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans*, 84s, Ankara.
- [79] Kertmen, M. 2006. Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş*, 15.
- [80] Gireesh, K. M. P. 1996. Chemical treatment of waster for agricultural and industrial usage. *The Maharaja Sayajirao University of Baroda, Department of Chemistry, Faculty of Science, Doctoral Thesis*.
- [81] Rizwan, M., Ali, S., Rizvi, H., Ahmad, R., Shahid, M. J., Siddique, K. 2017. *Textile Wastewater Treatment Options. Enhancing cleanup of environmental pollutants*, Springer, 183-207.
- [82] Correia, V. M., Stephonson, T., Judd, S. J. 1994. Characterisation of Textile Wastewaters: A Rewiev. *Environmental Technology*, 15(10): 917-929.
- [83] Metcalf & Eddy. 2004. *Wastewater engineering, treatment and reuse*. 4. Baskı. McGraw-Hill yayını, Singapur, 1196-1197.

- [84] Samsunlu, A. 2011. Atıksuların Arıtılması. Birsen Yayınevi, 160-164.
- [85] Bolat, M. 2015. Kitosan İle İmmobilize Edilmiş Atık Biyokütle Üzerine Asit Kırmızı 1 (Ak1) Biyosorpsiyonu. Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [86] Fomkin, A. 2009. Nanoporous Material and Their Adsorption Properties. Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry. Russian Academy of Sciences, 45(2): 133-149.
- [87] Dabrowski, A. 2001. Adsorption - from theory to practice, Advances in Colloid and Interface Science. 93(1-3): 135-224.
- [88] Iakovleva, E., Sillanpää, M. 2013. The Use of Low Cost Adsorbents for Wastewater Purification in Mining Industries. Environmental Science and Pollution Research, 20(11): 7878-7899.
- [89] McKay, G. 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. CRC Press, Inc. Hong Kong, 40-43.
- [90] Sharma, Y. 2013. A Guide to the Economic Removal of Metals from Aqueous Solutions. Wiley (Scrivener), 31-43.
- [91] Kayacan, S. 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [92] Onaran, M. 2018. Demir ile Kaplanmış Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [93] Zaker, Y., Hossain, M. A., İslam, T. S. 2013. Effect of Various Factors on the Adsorption of Methylene Blue on Silt Fractionated from Bijoypur Soil. Bangladesh, International Research Journal of Environment Sciences, 2(6): 1-7.
- [94] Mukhopadhyay R., Datta, S. 2007. Engineering chemistry, New Age International (P) Ltd. Publishers, 145-148.
- [95] Iftekhar, S., Srivastava, V., Ramasamy, D. L., Asif, M. B., Sillanpää, M. 2018. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. Chemosphere, 204: 413-430.
- [96] Srivastava, V., Sharma, Y. C., Sillanpää, M. 2015. Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater. Ceramics International, 41(5): 6702-6709.

- [97] Öden, M. K. 2015. Renkli Atıksulardan Endüstriyel Atık Malzeme (Liç Atığı) Kullanılarak Adsorpsiyon Sisteminde Boya Giderimi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- [98] Orman, F. 2019. Boyar Madde Gideriminde Biyosorbent Olarak Doğal Malzemelerin Kullanılabilirliği. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- [99] Repo, E. 2011. EDTA- and DTPA- Functionalized Silica Gel and Chitosan Adsorbents for the Removal of Heavy Metals From Aqueous Solutions, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Thesis.
- [100] Willis, T.P. 2009. Sorbents: Properties, Materials and Applications. Nova Science Publishers, Inc. New York, 52-104.
- [101] Metcalf & Eddy. 2004. Wastewater engineering, treatment and reuse. 4. Baskı. McGraw-Hill yayını, Singapur, 1196-1197.
- [102] Latour, R. A. 2015. The Langmuir isotherm: a commonly applied but misleading approach for the analysis of protein adsorption behavior. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 103(3), 949-958.
- [103] Sahu, O., Singh, N. 2019. Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater, The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology. 1. Baskı, Woodhead Publishing, 367-416.
- [104] Nagy, E. 2019. Membrane Gas Separation. Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer, 2. Baskı, Elsevier, 457-481.
- [105] Özer, Ç. 2014. Yeni Fonksiyonel Polimerlerle Cd(I), Cu(I), Ni(I) Ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- [106] Van der Bruggen, B. 2015. Freundlich Isotherm. Chemistry and Materials Science, Springer.
- [107] Ayawei, N., Ebelegi, A. N., Wankasi, D. 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. Journal of Chemistry, 1-11.
- [108] Ranjith, R., Rajam, P. S. 2017. Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption on Mesoporous TiO₂-SiO₂ Nanocomposite. Journal of Nanoscience and Technology, 3(3): 273-280.
- [109] Hwang, N., Barron, A. R. 2011. BET Surface Area Analysis of Nanoparticles. OpenStax-CNX, 11.

- [110] Park, S., Seo, M. 2011. Interface Science and Composites. Interface Science and Technology, 18(1): 1-143.
- [111] Savcı, S., 2005. Basic Blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *myriophyllum spicatum* tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [112] Wolkersdorfer, C. 2013. From Ground Water to Mine Water. Workshop on Mine Water Management and Remediation. Lappeenranta University of Technology, Conference. Finland. Mikkeli, 8-11.
- [113] Pan, G., He, G., Zhang, M. 2011. Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases. İtechopen, 1-918.
- [114] Myers, A. L. 2002. Thermodynamics of adsorption in porous materials. AIChE Journal, 48(1): 145-160.
- [115] Ho, Y. S., Chiang, T. H., Hsueh, Y. M. 2005. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. Process Biochemistry, 40(1): 119-124.
- [116] Ho, Y. S., Ofomaja, A. E. 2005. Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution. Process Biochemistry, 40(11): 3455-3461.
- [117] Cebeci, M. S., Güler, Ü. A. 2012. Doğal ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur kullanılarak metilen mavi boyasının biyosorpsiyonu; denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. DEÜ Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 13(41): 13-28.
- [118] Köylü, E., Gönen, F., Önalın, F. 2015. Asidik boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularından adsorpsiyon yöntemi ile renk giderilmesi. AÜ Bilim ve Teknoloji Dergisi Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik, 16(2): 145-153.
- [119] Erdoğan, Y. 2005. Atıksulardan Çeşitli Adsorbanlarla Arsenik Giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [120] Charniak, E. ve McDermott, D. (1985). Introduction to Artificial Intelligence. Boston, MA, USA: Addison-Wesley Series in Computer Science.
- [121] Nabiyev, V. V. (2012). Yapay Zekâ. Ankara: Seçkin Yayıncılık.
- [122] Balaban, M. E. ve Kartal, E. (2015). Veri Madenciliği ve Makine Öğrenmesi. İstanbul: Çağlayan Kitabevi.

- [123] Doç. Dr. Şakir Kocabaş www.sakirkocabas.com, www.yapayzeka.com, Erişim tarihi:05.11.2020.
- [124] F. Banat, S. Al-Asheh, R. Al-Ahmad, F. Bni-Khalid, 2006. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, Available online 8.
- [125] Park, S., Seo, M. 2011. Interface Science and Composites. Interface Science and Technology, 18(1): 1-143.
- [126] Dotto, G. L., Rodrigues, F. K., Tanabe, E. H., Fröhlich, R., Bertuol, D. A., Martins, T. R., Foletto, E. L. 2016. Development of chitosan/bentonite hybrid composite to remove hazardous anionic and cationic dyes from colored effluents. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(3): 3230-3239.
- [127] Cottet, L., Almeida, C. A. P., Naidek, N., Viante, M. F., Lopes, M. C., Debacher, N. A. 2014. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. Applied Clay Science, 95: 25-31.
- [128] Xin, X. D., Wang, J., Yu, H. Q., Du, B., Wei, Q., Yan. L. G. 2011. Removal of o-nitrobenzoic acid by adsorption on to a new organoclay: montmorillonite modified with HDTMA microemulsion. Environmental Technology, 32(4): 447-454.
- [129] Pereira, F. A. R., Sousa, K. S., Cavalcanti, G. R. S., França D. B., Queiroga, L. N. F., Santos, I. M. G., Fonseca M. G., Jaber M. 2017. Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye Removal. Journal of Environmental Chemical Engineering, 5: 3309-3318.
- [130] Davidson E. Egirani, Nanfe R. Poyi, Napoleon Wesley, 2019. Synthesis of zinc oxide–montmorillonite composite and its effect on the removal of aqueous lead ions, Acta Geochim, 38(1):120–130.
- [131] Sneha Chawla, Himani Uppal, Mohit Yadav, Nupur Bahadur, Nahar Singh, 2016. Zinc peroxide nanomaterial as an adsorbent for removal of Congo red dye from waste water, Academy of Scientific and Innovative Research (AcSIR), India Ecotoxicology and Environmental Safety 135, 68–74.
- [132] Y. Liu, H. Huang, D. Gan, L. Guo, M. Liu, J. Chen, F. Deng, N. Zhou, X. Zhang, Y. Wei, 2018. A facile strategy for preparation of magnetic graphene oxide composites and their potential for environmental adsorption, Ceram 44, 18571–18577.

- [133] Z. M. Khoshhesab, M. Sarfaraz, and M. A. Asadabad, 2011. Preparation of ZnO nanostructures by chemical precipitation method, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, vol. 41, 7, 814–819.
- [134] K. Iman, M. Shahid, M.S. Khan, M. Ahmad, F. Samac, 2019. Topology, Magnetism and Dye Adsorption Properties of Metal Organic Frameworks (MOFs) Synthesized from Bench Chemicals, vol. 21, 5299-5309.
- [135] G. Xiong, U. Pal, J.G. Serrano, K.B. Ucer, R.T. Williams, 2006. Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective, *Phys. Status Solidi* 3, 3577-3581.
- [136] Myers, A. L. 2002. Thermodynamics of adsorption in porous materials. *AIChE Journal*, 48(1): 145-160.
- [137] Naiya, T.K.; Bhattacharyaa, A.K.; Mandal, S.; Das, S.K. 2009. The Sorption of Lead (II) Ions on Rice Husk Ash, *J. Hazard.Mater.* 163, 1254–1264.
- [138] D. Lee, R.E. Cohen, M.F. Rubner, 2007. Heterostructured Magnetic Nanotubes, *Langmuir* 23, 123–129.
- [139] Tsai, T., Lai, C. W. and Su, T. Y. 2006 Adsorption of Bisphenol-A from Aqueous Solution onto Minerals and Carbon Adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 134, 1–3, 169-175.
- [140] H. Karaca, E. Altıntig, D. Türker, M. Teker, 2018. An evaluation of coal fly ash as an adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic studies, *J. Disper. Sci. Technol.*, 39(12), 1800-1807.
- [141] Mende, L. and Driscoll, J., 2007. ZnO nanostructures, defects and devices, *Materials Today*, 10, 40-47.
- [142] N. Jayarambabu, B.S. Kumari, K.V. Rao, Y. Prabhu, *Int. J. Multidiscip. Adv. Res. Trends* 2 (2015) 273.
- [143] M.A. Rauf, M. Owais, R. Rajpoot, F. Ahmad, N. Khan, S. Zubair, *RSC Adv.* 7 (2017) 36361.
- [144] Mechichi, T., Mhiri, N., Sayadi, S. 2006. Remazol Brilliant Blue R decolourization by the laccase from *Trametes troglia*. *Chemosphere*, 64: 998-1005.
- [145] Dzombak DA, Morel F., 1990. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. Wiley, New York, p 416.

- [146] Y. Liu, H. Huang, D. Gan, L. Guo, M. Liu, J. Chen, F. Deng, N. Zhou, X. Zhang, Y. Wei, 2018. A facile strategy for preparation of magnetic graphene oxide composites and their potential for environmental adsorption, *Ceram* 44, 18571–18577.
- [147] Lin L, Zhai SR, Xiao ZY, Song Y, An QD, Song XW. 2013. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. *Bioresource Technol.* 136: 437–443.
- [148] H. Karaca, E. Altıntığ, D. Türker, M. Teker, 2018. An evaluation of coal fly ash as an adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic studies, *J. Disper. Sci. Technol.*, 39(12), 1800-1807.
- [149] Khedr S. A., Shouman M. A., Attia A. A. 2012. Adsorption studies on the removal of cationic dye from shrimp shell using chitin., 3(1): 507-519.
- [150] Gupta, S.S.; Bhattacharyya, K. 2011. Kinetics of Adsorption of Metal Ions on Inorganic Materials: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 162, 39–58.
- [151] D. Lee, R.E. Cohen, M.F. Rubner, 2007. Heterostructured Magnetic Nanotubes, *Langmuir* 23, 123–129.
- [152] S.M. El-Kousy, H. G. El-Shorbagy, M.A. Abd El-Ghaffar, 2020. Chitosan/montmorillonite composites for fast removal of methylene blue from aqueous solutions. *Mat. Chem. Phy.* 254: 123236.
- [153] S. Rahmani, B. Zeynizadeh, S. Karami, 2020. Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anionic-cationic modified montmorillonite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *App. Clay. Sci.* 184: 105391.
- [154] O.O. Namal, Kalipci E. 2020. Adsorption kinetics of methylene blue removal from aqueous solutions using potassium hydroxide (KOH) modified apricot kernel shells. *Int. J. Environ. An Ch.* 100 (14): 1549-1565.
- [155] Wang G, Yang L, Jiang L, Shi M, Wei Z, Zhong W, Li S, Cui J, Wei W. 2016. Simple combination of humic acid with biogenic hydroxyapatite achieved highly efficient removal of methylene blue from aqueous solution. *RSC Adv.* 6: 66888-67897.
- [156] Jawad AH, Mohammed IA, Abdulhameed AS. 2020. Tuning of Fly Ash Loading into Chitosan-Ethylene Glycol Diglycidyl Ether Composite for Enhanced Removal of Reactive Red 120 Dye: Optimization Using the Box–Behnken Design. *J Polym Environ.* 28:2720-2733.

- [157] Khodabandehloo A, Rahbar-Kelishami A, Shayeste H. Methylene blue removal using *Salix babylonica* (Weeping willow) leaves powder as a low-cost biosorbent in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *J Mol Liq.* 244:540-548.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Samet BALTA

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Anorganik Kimya	Devam ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya	2014
Lise	Adapazarı Atatürk Lisesi	2005

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2017-Halen	TÜRASAS	Memur
2013-2017	Sakarya Adliyesi	Zabıt Katibi

YABANCI DİL

İngilizce