T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAFLAŞTIRILMIŞ SEPİYOLİT İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN MONO AZO BOYAR MADDE BAZİK MAVİ 41 (BB41) ADSORPSİYON KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hilal Asya KARABULUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Şubat, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAFLAŞTIRILMIŞ SEPİYOLİT İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN MONO AZO BOYAR MADDE BAZİK MAVİ 41 (BB41) ADSORPSİYON KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hilal Asya KARABULUT tarafından hazırlanan tez çalışması 06.02.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN, Üye
Eskişehir Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Saflaştırılmış Sepiyolit ile Sulu Çözeltilerden Mono Azo Boyar Madde Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiklerinin İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Hilal Asya KARABULUT

İmza

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmamı yaparken aynı dönemlerde çalışıyor olmam nedeniyle bana anlayışla yaklaşan ve bana yardımcı olan tez danışmanım Doç.Dr. Yasemen Kalpaklı'ya teşekkürlerimi sunarım. Tüm eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan sevgili aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Hilal Asya KARABULUT

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 3
2 SEPİYOLİT 4
2.1 Killer 4
2.2 Sepiyolitin Yapısı ve Türleri 5
2.3 Sepiyolitin Özellikleri 7
2.3.1 Mineralojik Özellikleri 7
2.3.2 Fiziksel Özellikleri 8
2.3.3 Termal Özellikleri 8
2.3.4 Sorptif Özellikleri 9
2.4 Sepiyolitin Kullanım Alanları 10
2.5 Sepiyolitin Dünya'daki ve Türkiye'deki Rezerv Durumu 11
3 BOYAR MADDELER 12
3.1 Boyar Maddeler Hakkında Genel Bilgi 12
3.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması 14
3.3 Boyar Maddelerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkisi 14
3.4 Atıksu Deşarj Standartları 16
3.5 Bazik Mavi 41 Boyar Maddesi (BB41) 17
3.6 BB41 Boyar Maddesi ile Yapılan Literatür Çalışmaları 18
4 ATIK SU ARITIM YÖNTEMLERİ 26
4.1 Biyolojik Prosesler 27
4.2 Fizikokimyasal Prosesler 28
4.3 İleri Oksidasyon Prosesleri 29

5 ADSORPSİYON YÖNTEMİ **31**
5.1 Adsorpsiyon Türleri ... 31
5.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon ... 31
5.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon ... 31
5.1.3 Değişim Adsorpsiyonu (İyonik) ... 32
5.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler ... 33
5.3 Adsorpsiyon İzoterm Tipleri ve Giles Sınıflandırması ... 34
5.4 Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri ... 39
5.4.1 Langmuir İzoterm Modeli ... 39
5.4.2 Freundlich İzoterm Modeli ... 40
5.4.3 Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli ... 41
5.4.4 Temkin İzoterm Modeli ... 41
5.4.5 Sips İzoterm Modeli ... 42
5.5 Adsorpsiyon Kinetiği ... 43
5.5.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Model ... 44
5.5.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model ... 45
5.5.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli ... 45
5.6 Termodinamik Çalışmalar ... 46
6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR **49**
6.1 Kullanılan Malzemeler ... 49
6.2 Sepiyolitin Saflaştırılması ... 49
6.3 Deneysel Yöntem ... 51
6.4 Karakterizasyon Çalışmaları ... 53
7 DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ **55**
7.1 Sepiyolitin Karakterizasyonu ... 55
7.2 Optimum Koşulların Belirlenmesi ... 62
7.2.1 pH Etkisi ... 62
7.2.2 Adsorban Dozu ve Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi ... 69
7.2.3 Temas Süresi ve Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi ... 72
7.2.4 Sıcaklık Etkisi ... 75
7.3 Adsorpsiyon İzotermleri ... 76
7.3.1 Langmuir İzotermi ... 76
7.3.2 Freundlich İzotermi ... 78
7.3.3 Dubinin-Raduschkevich (D-R) İzotermi ... 79
7.3.4 Temkin İzotermi ... 80

7.3.5 Sips İzotermi 81
7.4 Adsorpsiyon Kinetiği 83
7.4.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Model 84
7.4.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model 85
7.4.3 Difüzyon Modeli 86
7.5 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi 89
8 SONUÇ VE ÖNERİLER **92**
KAYNAKÇA **97**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **110**

SİMGE LİSTESİ

m	Adsorban miktarı
q_m	Adsorpsiyon kapasitesi
E_a	Aktivasyon enerjisi
Å	Angstrom
C_0	Başlangıç konsantrasyonu
q_t	Belirli bir zamandaki adsorpsiyon kapasitesi
R_L	Boyutsuz Faktör
V	Çözelti hacmi
C_e	Çözeltinin dengedeki konsantrasyonu
Kc	Denge sabiti
K_T	Denge sabiti
q_e	Denge zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi
K_{D-R}	Dubinin-Raduschkevich izoterm sabiti
K_F	Freudlich denge sabiti
n	Freudlich izoterm sabiti
R	Gaz sabiti
pH_{IEP}	İzoelektronik nokta (Isoelectronic point)
χ^2	Ki-kare
R^2	Korelasyon katsayısı
K_L	Langmuir izoterm sabiti
λ_{max}	Maksimum dalga boyu
E	Ortalama adsorpsiyon enerjisi
ε	Polanyi sabiti

pH_{PZC}	Sıfır yük noktası (Point of zero charge)
C	Sınır tabaka kalınlığı
T	Sıcaklık
q_{ms}	Sips izotermi maksimum adsorpsiyon kapasitesi
K_S	Sips izoterm sabiti
m_s	Sips model katsayısı
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
B_T	Temkin izoterm sabiti
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
$t^{0.5}$	Yarılanma zamanı

KISALTMA LİSTESİ

BB41	Bazik Mavi 41 boyar maddesi (Basic Blue 41)
BET	Branuer-Emmet-Teller
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BR46	Bazik Kırmızı 46 boyar maddesi (Basic Red 46)
BY28	Bazik Sarı 28 boyar maddesi (Basic Yellow 28)
BW	Bor Atığı (Boron Waste)
DR23	Direk Kırmızı 23 (Direct Red 23)
D-R	Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi (Energy Dispersive Spectrometry)
EPA	Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Kurumu)
FTIR	Fourier Transform Infra Red (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KDK	Katyon Değişim Katsayısı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MB	Metilen Mavisi (Methylene Blue)
MBW	Modifiye Bor Zenginleştirme Atığı (Modified Boron Waste)
MSDS	Malzeme Güvenlik Bilgi Formu (Material Safety Data Sheet)
MTA	Maden Tetkik ve Arama
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
SEP	Sepiyolit
TOT	Tetrahedral-Octahedral-Tedrahedral tabaka

UV	Ultraviyole (Morötesi)
PID	Partikül İçi Difüzyon
WB	Tuğla Atığı (Waste Brick)
WHO	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
XRD	X-Işını Difraktometrisi (X-Ray Diffraction Analysis)
XRF	X-Işını Floresans Spektrometresi (X-Ray Fluorescence)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Sepiyolitin tünel yapısı 6

Şekil 2.2 Sepiyolitin kullanım alanları 10

Şekil 3.1 Örnek bir azo boyar maddesinin kimyasal yapısı 13

Şekil 4.1 Atık su arıtımında kullanılan arıtım yöntemleri 26

Şekil 5.1 Adsorpsiyon izoterm modelleri 34

Şekil 5.2 Giles izoterm tipleri ve alt grupları 35

Şekil 5.3 6 tip adsorpsiyon izotermi 37

Şekil 5.4 Adsorpsiyon aşamaları (a) film difüzyonu (b) gözenek difüzyonu (c) bağlanma 44

Şekil 6.1 Bazik mavi 41 boyar maddesinin kimyasal yapısı 49

Şekil 6.2 Sepiyolitin saflaştırma prosedürü 50

Şekil 6.3 Deneysel prosedür 52

Şekil 7.1 Sepiyolit BB41 XRD spektrumu 55

Şekil 7.2 Saflaştırılmış Sep ve Sep-BB41 FTIR grafiği 57

Şekil 7.3 Çeşitli fonksiyonel grupların adsorplandıkları frekans aralıkları 58

Şekil 7.4 N-H, C-H, O-H gerilme bölgesi 58

Şekil 7.5 (a) Saflaştırılmış sepiyolitin SEM görüntüleri, (b) sep-BB41 SEM görüntüleri, (c) saflaştırılmış sepiyolitin EDS görüntüsü, (d) sep-BB41'in EDS görüntüsü 60

Şekil 7.6 pH'ın adsorpsiyon kapasitesi ve verimi üzerine etkisi 62

Şekil 7.7 pH'ın adsorpsiyon kapasitesi ve çıkış konsantrosyonu üzerine etkisi 62

Şekil 7.8 pH'ın 10, 11 ve 12 değerlerindeki görüntüsü 64

Şekil 7.9 Sepiyolit numunesine ait proton bağlama eğrisi (a), sepiyolit numunesi için zeta potansiyeli eğrisi (b) 65

Şekil 7.10 Adsorban dozu ve konsantrasyonun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi 69

Şekil 7.11 Artan adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel çalışma örnekleri 70

Şekil 7.12 Artan temas Süresi ve başlangıç konsantrasyonunun (a) verim üzerine etkisi, (b) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi 72

Şekil 7.13 80 ppm başlangıç konsantrasyonunda artan sıcaklığın ve temas süresinin (a) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi, (b) verim üzerine etkisi 75

Şekil 7.14 Langmuir izoterm eğrisi 76

Şekil 7.15 Freundlich izoterm eğrisi 78

Şekil 7.16 D-R izoterm eğrisi 79

Şekil 7.17 Temkin izoterm eğrisi 80

Şekil 7.18 Sips izoterm eğrisi 81

Şekil 7.19 Yalancı birinci derece kinetik model (25°C ve 40 °C) 84

Şekil 7.20 Yalancı ikinci derece kinetik model (25°C ve 40 °C) 85

Şekil 7.21 Difüzyon modeli (25°C ve 30-120 ppm) 87

Şekil 7.22 Termodinamik eğriler 90

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Sepiyolitin kimyasal bileşeni 7

Tablo 3.1 Boyar maddenin sınıflandırılması 14

Tablo 3.2 Bazı ülkelerin renk parametresi için alıcı ortama atıksu deşarj kriterleri veya su kaynaklarında/içme sularında olması gereken kalite değerleri 16

Tablo 3.3 BB41 boyar maddesinin özellikleri 17

Tablo 5.1 Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması 32

Tablo 7.1 Saflaştırılmış sepiyolitin %kimyasal bileşimi 55

Tablo 7.2 Ana piklerin bazal boşlukları 56

Tablo 7.3 Farklı başlangıç konsantrasyonlarında boyutsuz faktör 77

Tablo 7.4 Farklı izoterm modellerinin parametre değerleri 82

Tablo 7.5 Kinetik modellerin 25 °C ve 40 °C sıcaklıktaki değerleri 83

Tablo 7.6 Difüzyon modeli parametreleri (25 °C ve 30-80 ppm) 88

Tablo 7.7 Difüzyon modeli parametreleri (25 °C ve 100-120 ppm) 88

Tablo 7.8 Termodinamik parametre sonuçlarının karşılaştırılması 90

ÖZET

Saflaştırılmış Sepiyolit ile Sulu Çözeltilerden Mono Azo Boyar Madde Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiklerinin İncelenmesi

Hilal Asya KARABULUT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

Su kirliliği, günümüzün en dikkat çeken konularından biridir. Dünya genelinde yapılan birçok çalışma atık suları etkili ve verimli şekilde arıtmaya yöneliktir. Atık sulardan kirleticileri arındırmanın birçok yolu vardır. Ancak günümüzde önemli olan, bilimsel çalışmalar sonucu en ekonomik ve en etkili yolu bulmaktır. Su ayak izi, tüketilen suyun miktarını ve türünü gösteren bireylerin, toplumun ve sanayilerin tükettiği suyun karşılığıdır.

En çok su tüketen endüstriler dolayısıyla en çok atık su üreten endüstrilerdir. Bunların başında tekstil, kozmetik, plastik, kağıt vb. endüstriler yer alır. Tekstil endüstrisinde kullanılan sentetik boyalar (örneğin; BB41 boyar maddesi) atık suların arındırılmasını zor bir hale getirir. Kullanılan birçok arıtma yöntemi vardır ancak bir çoğu tek başına yeterli olmaması, ekonomik olmaması, uygulanabilirliğinin zor olması veya deşarjının mümkün olmaması gibi dezavantajlara sahiptir. Atık su arıtım yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon ise daha uygun maliyette adsorban malzeme ile ulaşılabilir ve uygulanabilir olması gibi birçok avantaja sahiptir.

Sepiyolit kil mineralinin tünelli ve gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanına sahip olması, aktif sorpsiyon bölgeleri ile adsorban malzeme olarak kullanımı, Türkiye'deki bol rezervi, kolay ulaşılabilir ve ucuz olması bu çalışmada kullanılmasının nedenidir.

Bu çalışmanın amacı, sepiyolitle atık sularda bulunan BB41 boyar maddesini etkili ve ekonomik bir şekilde adsorplamaktır. Bu doğrultuda sepiyolitin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. XRF ve XRD analizleri birbirini doğrular niteliktedir ve sepiyolitin yapısında dolomit bileşiğine rastlandığı görülmüştür. FTIR analizi bağlanma mekanizması hakkında bilgi vermiştir. SEM analizi sonucu sepiyolit yüzeyinin lifli, pürüzlü yüzey yapısı ve EDS analizi sonucu boyar maddenin yapısında bulunan moleküllerin sepiyolit yapısına katıldığı görülmüştür. Adsorpsiyonun optimum çalışma koşullarını belirlemek amaçlı pH, adsorban dozu, temas süresi, sıcaklık parametreleri ile deneyler yapılmıştır. Optimum pH değeri 9, adsorban dozu 0.03 g, temas süresi 80 dk, sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir. En uygun izoterm modeli D-R, en uygun kinetik model yalancı ikinci derece kinetik model olarak belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar sonucu adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atık su arıtımı, sepiyolit, BB41 boyar maddesi, adsorpsiyon karakteristikleri

ABSTRACT

Investigation of Adsorption Characteristics of Mono Azo Dyestuff Basic Blue 41 (BB41) from Aqueous Solutions by Using Purified Sepiolite

Hilal Asya KARABULUT

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yasemen KALPAKLI

Water pollution is one of the most notable issues today. Many studies around the world are aimed at treating wastewater effectively and efficiently. There are many ways to remove pollutants from wastewater. However, the important thing today is to find the most economical and most effective way as a result of scientific studies. The water footprint is the equivalent of the water consumed by individuals, society and industries, showing the amount and type of water consumed.

The industries that consume the most water are therefore the industries that produce the most wastewater. The main ones are textiles, cosmetics, plastics, paper, etc. industries take place. Synthetic dyes used in the textile industry (for example; BB41 dyestuff) make it difficult to purify waste water. There are many treatment methods used, but many of them have disadvantages such as not being sufficient by themselves, not being economical, being difficult to implement or not being possible to discharge. Adsorption, which is one of the wastewater treatment methods, has many advantages such as being accessible and applicable with a more affordable adsorbent material.

The tunneled and porous structure of the sepiolite clay mineral, its high surface area, its use as an adsorbent material with active sorption zones, its abundant reserves in Turkey, its easy accessibility and cheapness are the reasons for its use in this study.

The aim of this study is to adsorb BB41 dye found in wastewater with sepiolite in an effective and economical way. In this direction, characterization studies of sepiolite were carried out. XRF and XRD analyzes confirm each other and it was observed that dolomite compound was found in the structure of the sepiolite. FTIR analysis gave information about the binding mechanism. As a result of SEM analysis, it was observed that the surface of the sepiolite has a fibrous, rough structure and as a result of the EDS analysis, the molecules in the structure of the dyestuff were added to the sepiolite structure. In order to determine the optimum working conditions of adsorption, experiments were carried out with pH, adsorbent dose, contact time and temperature parameters. The optimum pH value was 9, the adsorbent dose was 0.03 g, the contact time was 80 minutes, and the temperature was 25 °C. The most suitable isotherm model was determined as D-R, the most suitable kinetic model was determined as pseudo-second order kinetic model. As a result of thermodynamic studies, it was concluded that adsorption occurs spontaneously and exothermically.

Keywords: Wastewater treatment, sepiolite, BB41 dyestuff, adsorption characteristics

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Gelecek nesillere yaşanabilir bir dünya bırakabilmek için hızla artan kirliliğe karşı bir önlem alınmak zorundadır. Bu alınacak önlemler olabildiğince uygulanabilir, sürdürülebilir, ekonomik ve çevre dostu olmalıdır. Bu doğrultuda yapılan birçok çalışma su kirliliğini ve küresel ısınmayı azaltmaya yöneliktir. Doğanın atık arıtma kapasitesi çok yüksek olsa da artan nüfus ve sanayileşmeden dolayı bu kapasite sınırları aşılmaktadır. Yeterli ve kaliteli suyun varlığı, tatlı su ekosistemlerinin ve dolayısıyla sürdürülebilir yaşamın temel gereksinimidir. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre (WHO), sağlıksız çevre koşullarından dolayı her yıl yaklaşık 12,6 milyon küresel ölüm söz konusudur [1].

Su ayak izi değerlendirmesi, bir sürecin, ürünün, üreticinin veya tüketicinin su ayak izinin boyutunu, yerini ve zamanlamasını ölçer. Hem su tüketim hacmini hem de kirliliği hesaba katar [2]. Üç farklı türde sınıflandırılır: Mavi su ayak izi, tüketilen yüzey ve yeraltı suyunu ifade eder [3]. Gri su ayak izi, bir kirlilik ölçüsüdür ve ortam su kalitesi standartlarını karşılamak için kirletici yükünü özümsemek için gereken su hacmi olarak ifade edilir. Yıllık bazda en büyük asimilasyon hacmini gerektiren kirletici "kritik kirletici" olarak adlandırılır ve gri su ayak izini hesaplamak için kullanılır. Yeşil su ayak izi, bitkiler tarafından buharlaşarak aktarılan veya hasat edilen ürüne dahil edilen toplam yağış veya toprak nemi veya her ikisini ifade ettiği tarım ve orman ürünleri (ekinlere veya oduna dayalı ürünler) ile ilgilidir [53]. Bu su ayak izi ölçümleri, tatlı su kaynaklarının doğrudan ve dolaylı kullanımlarının göstergelerini sağlar [3].

Su kirliliği; fiziksel (bulanıklık, sıcaklık, renk vs.), kimyasal (organik, inorganik maddeler vs.) veya biyolojik (alg, bakteri, mantar gibi mikroorganizmalar) olarak sınıflandırılabilir [4]. Atık sularda bulunan asitler, bazlar, ağır metaller, boyar maddeler, yağlı malzemeler, çözünmüş organik ve inorganik kimyasallar vb. birçok kirletici su kaynaklarını kirleterek insan ve çevre sağlığını ciddi anlamda

etkilemektedir [5]. Boyar maddeler su kirliliğinde majör rol oynayan, başta tekstil endüstrisi olmak üzere kozmetik, kağıt, plastik gibi sektörlerin de içinde bulunduğu büyük bir atık kaynağıdır [6, 7, 8]. Su tüketimi ve atık su üretimi konusunda Tekstil endüstrisi sıranın başındadır. Ürün başına 45–450 m^3/ton aralığında boyama ve terbiye işlemleri için oldukça fazla atık su üretir [9]. Boyar maddeler, deşarj edilmeden su kaynaklarına doğrudan ya da dolaylı şekilde bırakılırsa toksik, mutajen, kanserojen olması nedeniyle insan sağlığına, suyun pH'ını değiştirerek, ışık geçirgenliğini azaltarak ve kimyasal oksijeni artırarak suda yaşayan organizmalara zarar verebilir. Görsel olarak da olumsuz sonuçlar verir [6, 10]. Bu nedenle atık suların geri dönüşümü özellikle son zamanlarda araştırmacıların bu konu üzerine ekonomik ve verimli yöntemler ile çalışmalarını sağlamıştır. Fiziksel-fizikokimyasal yöntemler, biyolojik yöntemler ve ileri oksidasyon prosesleri atık sulardan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerdir [8, 10]. Adsorpsiyon fiziksel arıtım yöntemlerinden biridir ve ekonomik olması, kolay kullanımı, enerji ihtiyacının az olması, çevre dostu olması gibi özellikleri ile diğer yöntemlere göre tercih edilen bir yöntemdir [11]. Kil mineralleri doğal olarak bol miktarda bulunur ve çevresel olarak sürdürülebilir adsorptif maddelerdir. Ayrıca ucuz ve kolay ulaşılabilir olması onları daha cazip bir hale getirmektedir [12]. Sepiyolit, bentonit, klorit, illit, kaolinit, laterit, montmorillonit, alofan, pirofilit gibi kil mineralleri atıklardan uzaklaştırmak istenilen maddeleri adsorbe etmek için kullanılabilecek uygun adsorbanlardır [13]. Adsorbanların kapasitesi yöntemin kullanılabilirliği için çok önemlidir [5]. Bu sebeple yüksek yüzey alanı, lifli yapısı, büyük gözenek hacmi, düşük maliyet ve yüksek rezerv miktarı ile sepiyolit uygun bir adsorban olarak görülmektedir. Sepiyolit kil minerali en çok İspanya'da olmak üzere Türkiye ve Çinde de önemli rezervlere sahiptir [13]. Dünya'da sepiyolit rezervinde İspanya birinci sıradadır, Türkiye ise ikinci sırada yer almaktadır [14, 15].

1.2 Tezin Amacı

Ülkemizde yüksek rezerv miktarına sahip sepiyolit kili ile günden güne artan su kirliliğine ekonomik ve etkili çözümler bulabilmek amacıyla adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Saflaştırılmış sepiyolit adsorbanı ile atık sularda bulunan Bazik mavi 41 (BB41) boyar maddesini adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırmak, sepiyolitin yapısını karakterizasyon yöntemleri ile anlamak amaçlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasını ve doğasını incelemek amacıyla izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmanın **özgün yanı**, daha önce BB41 boyar madde adsorpsiyonunun doğal bir kil minerali olan sepiyolit ile çalışılmamış olmasıdır. Yapılacak olan tez çalışmasında sepiyolit ile atık sularda ciddi sorun teşkil eden BB41 boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerine çalışarak literatüre katkıda bulunmak hedeflenmiştir.

Atık sulardan kirletici maddelerin adsorpsiyonu için birçok literatür çalışması bulunmaktadır. Her geçen gün artan nüfus ile beraber artan tüketim ve üretim süreçleri Dünyadaki su miktarını tehlikeye sokmaktadır.

Tekstil endüstrisi %19,3 oranı ile Dünya'da en fazla su kullanan endüstrilerden biridir [16]. Tekstil endüstrisindeki ana problemlerden biri de boyama prosesinden kaynaklanan tehlikeli boyar maddelerin suya karışmasıdır. Suyun tekrar kullanılabilirliği için doğal yöntemler ile arıtım günümüzün önemli konularından biridir.

Bu nedenle yapılan birçok çalışma suyu arıtmaya yöneliktir. Ancak önemli olan ekonomik ve verimli bir yöntemle suyu kirliliklerden arındırmaktır. Bu doğrultuda adsorban malzeme olarak sepiyolitin seçilmesinin nedeni Türkiye'de ve Dünya'da bol rezerve sahip olması, ucuz olması ve yüksek adsorplama kapasitesi ile bize istediğimiz sonucu verebilecek olmasıdır.

2
SEPİYOLİT

2.1 Killer

Killer ve kil mineralleri su tutma kabiliyeti yüksek olan, çok önemli endüstriyel minerallerdir. Kil malzemelerinin yüzden fazla belgelenmiş endüstriyel uygulaması vardır. Killer proses endüstrilerinde, tarımsal uygulamalarda, mühendislik ve inşaat uygulamalarında, çevre iyileştirmede, jeolojide ve diğer birçok çeşitli uygulamada kendine yer edinmiştir. Kil, inanılmaz çeşitlilikte kullanım alanına sahip bol bir hammaddedir. Kil yapısı ve bileşimi dışında, bir kilin özelliklerini ve uygulamalarını belirlemede önemli olan birkaç ek faktör vardır. Bunlar kil olmayan minerallerin bileşimi, organik maddenin varlığı, değiştirilebilir iyonların ve çözünür tuzların türü ve miktarı ve dokusudur [17, 18].

Kil mineralleri, maden kütlelerinin ve taşların parçalanması ile oluşan ince taneli bir kayaçtır. Oluşum yerlerine ve birikme esnasındaki kimyasal koşullara göre çeşitli killer vardır [19].

Kil mineralleri tedrahedral ve oktahedral tabakaların farklı dizilimleri ile oluşan yapılardır. Farklı bölgelerdeki oluşumları ile yapısındaki kimyasal bileşimlere göre genelde beyaz ya da açık sarı renklerin dışında gri, mavi, pembe ve kahverengi renklerde de olabilirler [17].

Kil olmayan mineral bileşimi de önemlidir çünkü çoğu durumda kil olmayan mineraller bir kil malzemesinin özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. Değiştirilebilir iyonlar ve çözünür tuzlar, bir kil malzemesinin fiziksel özelliklerini etkiler. Kalsiyum montmorillonit, sodyum montmorillonitten çok farklı viskozite ve jelleşme özelliklerine sahiptir. Çözünür tuzların mevcudiyeti, kilin işlenmesinde sorun teşkil eden topaklaşmaya neden olabilir [18].

Kilin fiziksel ve kimyasal özellikleri, yapısı ve bileşimi ve kil ürününün zenginleştirilmesi için kullanılan işlem türü ile ilgilidir. Kaolinlerin, simektitlerin ve paligorskit-sepiyolitin yapısı ve bileşimi, temel yapı taşları, yani tetrahedral ve oktahedral tabakalar benzer olmasına rağmen çok farklıdır. Bununla birlikte, oktahedral ve tetrahedral tabakaların düzeni ve bileşimi, belirli bir kil mineralinin uygulamalarını kontrol eden fiziksel ve kimyasal özelliklerdeki büyük ve küçük farklılıkları hesaba katar. Ayrıca, kil olmayan minerallerin türü ve miktarı da önemlidir. Kil mineralleriyle yaygın olarak ilişkilendirilen kil olmayan mineraller arasında kuvars, feldispat, mika, kalsit, dolomit ve diğer eser mineraller bulunur [18].

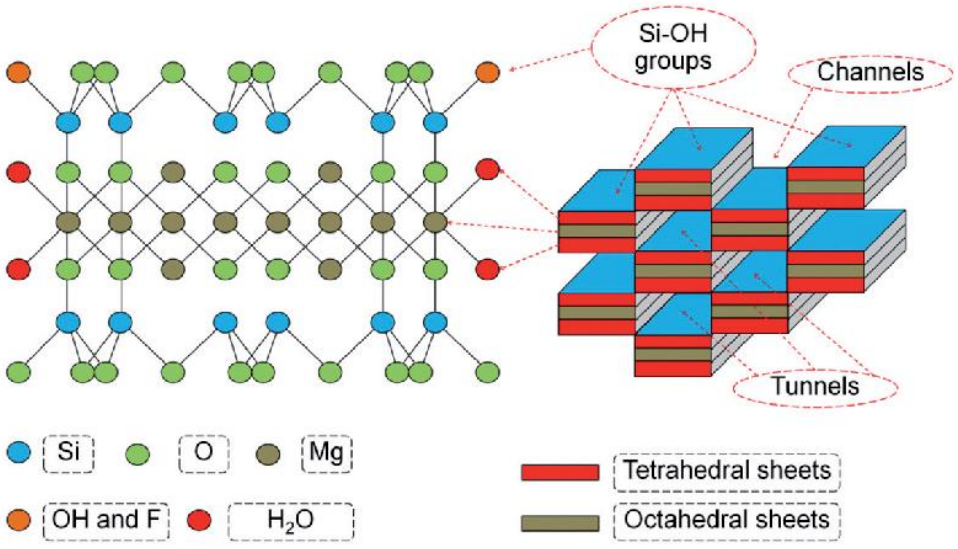
Kil mineralleri tetrahedral (T) ve octahedral (O) olmak üzere iki tipte atomik kristal yapıdan oluşmaktadır [17]. TOT'un 2:1 kil minerali tabakalarının yapısı, iki Si^{4+} T tabakası arasına sıkıştırılmış bir O tabakasından (Al^{3+}, Fe^{3+} veya Mg^{2+} katyonlarından oluşur) oluşur. TO yapısının (örneğin kaolinit) aksine, TOT yapılarının OH gruplarının (örneğin pirofillit) tümü iç OH gruplarıdır. Al^{3+} katyonları O tabakasındaki oktahedral boşlukların merkezini işgal ettiğinde, TOT veya TO katmanına dioktahedral denir. O tabakası Mg^{2+} katyonları ile doldurulursa, TOT veya TO tabakasına trioktahedral denir [20].

2.2 Sepiyolitin Yapısı ve Türleri

Sepiyolit kelimesi Yunancada "mürekkep balığı" anlamına gelir ve ilk kez 1847 yılında Glocker tarafından kullanılmıştır [1]. Sepiyolit ($Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(OH_2)_4.8H_2O$), magnezyum açısından zengin merkezi bir oktahedral tabaka ve bunu çevreleyen iki silika tedrahedral tabakadan oluşan bloklu (2:1), lifli yapıya sahip doğal bir kil mineralidir (Şekil 2.1). Dış silikat tabakalarının süreksizliğinden dolayı sepiolitin yüzeyinde bazı silanol grupları (Si-OH) mevcuttur. Sepiyolitin tetrahedral tabakalarında Si^{4+} yerine Al^{3+}'nın izomorfik ikameleri, elektrik yükünü telafi etmek için gerekli olan değişebilir katyonlardan sorumludur [21]. Sepiyolit, diğer tüm killere göre daha yüksek yüzey alanına sahip, büyük gözenekli, şişmeyen ve bu özellikleriyle çok değerli uygulamalara sahip bir mineraldir [22, 23].

Bunun yanı sıra, sepiyolitin yapısında farklı yerlerde konumlanmış dört çeşit su molekülü vardır.

- **Higroskopik su:** Kilin yüzeyinde bulunan fiziksel olarak absorbe olan su molekülleridir.
- **Zeolitik su:** Sepiyolitin tetrahedral tabakada oksijen atomları ile veya diğer su molekülleri ile hidrojen bağı yapan su molekülleridir.
- **Kristal/Bağlı/Koordine su:** Oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülleridir.
- **Hidroksil/Bünye suyu:** Oktahedral tabakanın merkezinde magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülleridir [24, 25].



Şekil 2.1. Sepiyolitin tünel yapısı [26]

Sepiyolitin ana iki türü vardır bunlardan biri doğada amorf yapıda, masif yumrular şeklinde olan, ülkemizde en çok Eskişehir bölgesinde bulunan ve Lületaşı, diğer adıyla α-sepiyolit, olarak adlandırılan ve ticari olarak kullanımı tercih edilmeyen genellikle takı, süs eşyası, biblo yapımında kullanılan bir türüdür. Diğer sepiyolit türü ise küçük, yassı partiküller halinde veya amorf halde olabilen ve sedimentar sepiyolit, diğer adlarıyla tabakalı sepiyolit, sanayi sepiyoliti ve ß -sepiyolit, olarak adlandırılan kullanım amacı α-sepiyolitten farklı diğer türüdür [23].

2.3 Sepiyolitin Özellikleri

Sepiyoliti diğer killerden ayıran birçok özellik vardır. Bunlar genel olarak mineralojik, fiziksel, termal ve sorptif özellik başlıkları ile incelenir [25].

2.3.1 Mineralojik Özellikleri

Genellikle saflık derecesi %90'ın üzerinde olan sepiyolitler tabakalar halinde bulunur. Sepiyolitin yapısında ikincil mineraller ve az miktarda safsızlıklar da bulunmaktadır. Bunlar genelde dolomit ya da smektit grubu killerdir. Ayrıca karbonatlı mineraller dışında feldspat, kuvars ve fosfat içeren safsızlıklar da bulunabilir. %10'un altında sepiyolite koyu renk veren organik maddelere de rastlamak mümkündür. Sepiyolit kil minerali yüksek oranda dolomit içeriğine sahiptir. %50'nin altında sepiyolit içerdiği durumlarda sepiyolitli dolomit olarak tanımlanır [15].

Sepiyolitin minerolojik içeriği bulunduğu bölgeye göre farklılık göstermektedir. Tablo 2.1'de farklı bölgelere ait sepiyolitin kimyasal yapısı gösterilmektedir [24].

Tablo 2.1 Sepiyolitin kimyasal bileşimi

Bileşim (%)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
SiO_2	69.52	52.78	68.147	38.58	30.70	31	63.160	53.65	49.77	63.10
Al_2O_3	2.89	0.91	0.140	2.59	4.20	4	6.181	2.06	1.19	1.08
CaO	0.38	4.57	3.514	31.78	18.25	18	2.867	1.48	0.12	0.49
MgO	24.71	23.75	27.420	25.65	17.95	18	23.958	22.83	21.89	23.80
Fe_2O_3	1.59	0.49	0.724	1.40	1.01	1	2.637	1.12	0.48	0.27
Kızdırma Kaybı	-	17.30	-	-	27.75	28	-	18.16	-	-

(1) Balıkesir, Türkiye [27], (2) Eskişehir, Türkiye [15], (3) Eskişehir, Türkiye [10], (4) Incheon, Güney Kore [28], (5) Eskişehir/Sivrihisar, Türkiye [19], (6) Eskişehir, Türkiye [29], (7) Eskişehir/Sivrihisar, Türkiye [30], (8) MCM Geology Turkey [31], (9) Türkiye [32], (10) Vallecas/Madrid, İspanya [18]

2.3.2 Fiziksel Özellikleri

Sepiyolit genelde beyaz, krem, açık sarı, pembe renklerinde ince taneli kaygan bir görünüme sahip doğal oluşumlu bir kil mineralidir. İçeriğindeki organik madde miktarına göre rengi gri ya da siyaha yakın olabilir. Sepiyolitin en önemli özelliklerinden biri sahip olduğu boşluklu tünel yapısıyla yüksek özgül yüzey alanıdır (300 m^2/g). Yapısındaki silikat tabakası önemli bir negatif yüke sahip değildir bu sebeple katyon değişim kapasitesi oldukça düşüktür. Küçük uzun sepiyolit parçacıklarının ortalama uzunluğu 1 μm ile 2 μm arasında, genişliği 0.01 μm'dir ve partikül ekseni boyunca uzanan 3,6 Å x 10.6 Å boyutlarında açık kanallar içerir. Bu parçacıklar, yüksek gözeneklilik ve geniş boşluklarla sepiyolitin neden hafif olduğunu açıklamaktadır [22]. Mikropor çapı 15 Å, yoğunlukları genelde 2-2.5 g/cm^3, kuruma sıcaklığı 40 °C, erime sıcaklığı ise 1400-1450 °C değerlerindedir [33]. Sepiyolitin kendine özgü yapısı sayesinde son derece yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıyla, kendi ağırlığının üzerinde su tutma özelliği vardır. Sepiyolit şişmeyen bir kildir ve tanecikleri sıvılarla doyduğunda bile ayrışmaz [1]. Sepiyolit yüksek yüzey alanına, büyük gözenek hacmine, tünelli bir yapıya, hafif, şişmeyen ve doğal bir yapıya sahip olması nedenleriyle çok kıymetli bir kildir.

2.3.3 Termal Özellikleri

Sepiyolitin yapısında bulunan koordine, zeolitik, higroskopik ve hidroksil su moleküllerine ısıl işlem uygulandığında farklı sıcaklıklarda yapıdan ayrılarak her birifarklı termal davranış sergiler. Suların yapıdan uzaklaşmasıyla sepiyolitin mineralojik yapısında ve morfolojisinde değişimler meydana gelir. Bu değişimleri incelemek amacıyla kullanılan genellikle iki yöntem vardır. Bunlar Diferansiyal Termik Analiz (DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz yöntemleridir. Bu yöntemler ile birçok çalışmanın ortak sonucu olarak belirlenen sıcaklık değerleri arasında, yapıdaki değişimler aşağıda verilen reaksiyonlarla açıklanabilir [19, 24].

- 20-200 °C (higroskopik ve zeolitik su kaybı)

  $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.8H_2O \longrightarrow Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 + 8H_2O$

- 200-400 °C (kristal suyun yarısının kaybı)

  $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \longrightarrow Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_2 + 2H_2O$

- 400-700 °C (kristal suyun diğer yarısının kaybı)

  $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_2 \longrightarrow Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4 + 2H_2O$

- 700 °C > (dehidroksilasyon)

  $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4 \longrightarrow 8MgSiO_3 + 4SiO_2 + 2H_2O$

2.3.4 Sorptif Özellikleri

Sepiyolit sorptif özelliği yüksek kendine özel yapısı ile organik ve inorganik iyonların yapısına girmesine izin verir. Bu özelliği ile sepiyolit adsorban olarak endüstriyel atık sudan boyaların uzaklaştırılması için büyük bir potansiyele sahiptir [6]. Çok yüksek sıcaklıklar, sepiyolitin sorpsiyon özelliğini, gözeneklerinde çökmeye neden olmasından dolayı olumsuz etkilemektedir [34].

Sepiyolitin aktif sorpsiyon bölgeleri 3 çeşittir;

- Silika tabakadaki oksijen (O) atomları. (Adsorbat malzeme ile Van der Waals etkileşimi gibi zayıf bağlar oluşturabilirler).
- Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (Bu moleküller adsorbe olacak madde ile hidrojen bağı oluşturabilir.)
- Lif ekseni boyunca uzanan Si–OH grupları (bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si–O–Si bağlarının kırılması sonucunda oluşurlar. Organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturabilirler [34].

2.4 Sepiyolitin Kullanım Alanları

Sepiyolitin endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılması, reolojik, katalitik özelliklerinden ve güçlü adsorpsiyon özelliğinden kaynaklanmaktadır [21]. Sepiyolit kullanımı ile ilgili önemli özellikler, gözenek yapısı, yüzey alanı, tünelli yapısı ve kendine has diğer fiziksel ve kimyasal özellikleridir [25]. Ticari sepiyolit sahip olduğu bu özellikler sayesinde Şekil 2.2'de belirtilen alanlarda kullanılmaktadır [35].

Sepiyolit kararlı yapısıyla, diğer bileşenlerle reaksiyona girmeme, antitoksik olma, mikrobiyolojik güvenlik ve saflığa sahip olma, renk ve koku özellikleri ile kozmetik ve ilaç sanayisinde kendine yer edinmiştir. Yüksek sıvı emme özelliği ve koku giderici özelliği ile hayvan altlığı olarak kullanımı mevcuttur [24]. Sepiyolit, farklı polimerik matrislere sahip nanokompozitler, süperhidrofobik kaplamalar, katalizör desteği ve elektro reolojik sıvılar üzerine çok çeşitli sistemler ve uygulamalar için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [36].



Şekil 2.2. Sepiyolitin kullanım alanları [24]

2.5 Sepiyolitin Dünya'daki ve Türkiye'deki Rezerv Durumu

Sepiyolit dünyada bol miktarda bulunan, ucuz, kolay ulaşılabilir doğal bir kil mineralidir. Başta İspanya olmak üzere, Türkiye, Somali Ceelbuur ve Güney Orta Çin'de önemli yataklara sahiptir [13].

Türkiye'nin Eskişehir ve Konya bölgelerinde kaliteli α-sepiyolit (lületaşı) türü bulunmaktadır. β-sepiyolitin (sedimanter sepiyolit) ise Eskişehir, Kütahya, Bursa, Çanakkale, Isparta bölgelerinde rezervleri vardır. Eskişehir rezerv bakımından oldukça önemli bir potansiyele sahiptir. Eskişehirde sepiyolit için toplam rezerv yaklaşık 17.000 tondur. 1,5 milyon ton civarı saf, dolomitli ve tabakalı sepiyolit İç Anadolu Bölgesinde belirlenmiştir [18]. Türkiye'deki Beta sepiyolitin miktarı MTA'nın 2013 raporuna göre 13,5 milyon ton civarındadır ve Dünya'daki toplam rezervin %16'sını oluşturmaktadır [15, 23].

İspanya sepiyolit rezervi sayesinde Dünya'daki yıllık üretim miktarının %95'ini karşılamaktadır. 2010 senesinde bir yıldaki sepiyolit miktarı 850.000 ton olarak tahmin edilmektedir [18]. Dünya'da sepiyolit rezervinde İspanya birinci sırada, Türkiye ikinci sıradadır ve bu ülkeleri sırasıyla Çin ve ABD takip eder [17]. Dünya'daki toplam sepiyolit rezervinin 350 milyon ton dolaylarında olduğu düşünülmektedir [15]. Dünya Sağlık Örgütünün (WHO) kriterlerini bazı ülkelerdeki sepiyolitler karşılamamaktadır. Düşük reolojik özellik ve yapısal farklılık sebebiyle bazı ülkelerde (genelde Afrika bölgesinde) sepiyolit basit sorptif amaçlı kullanılabilmektedir [37].

3
BOYAR MADDELER

3.1 Boyar Maddeler Hakkında Genel Bilgi

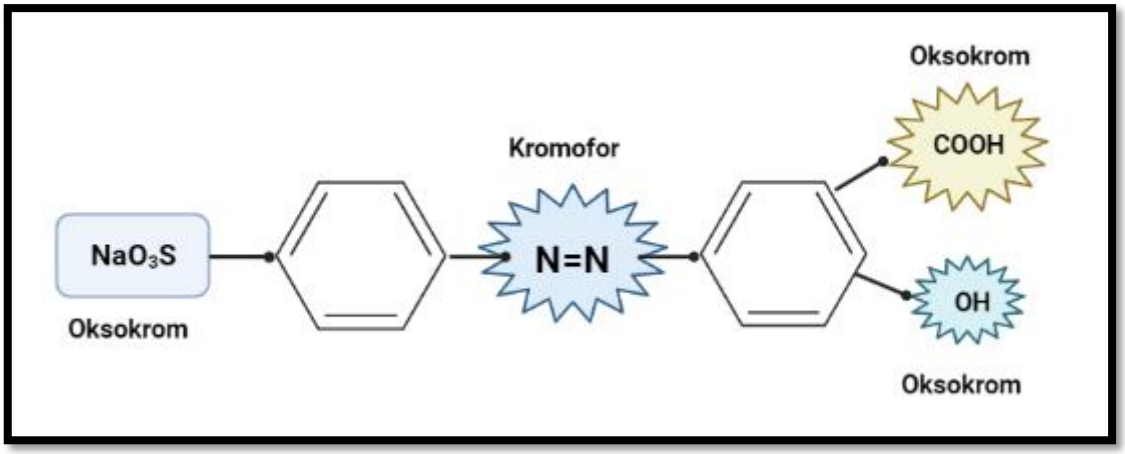
Boyar madde ve pigmentler en çok tekstil endüstrisi olmak üzere kağıt, kozmetik, deri ve gıda gibi sanayi kollarında oldukça fazla kullanılan, uygulandığı malzemeye kalıcı bir şekilde renk veren bileşiklerdir [38]. Boyar madde ve pigment birbirinden suda çözünebilirlikleri yönünden farklıdır. Boyalar substratta çözünür ve moleküler düzeyde dağılırken, pigmentler çözünmez ve parçacıklar halinde dağılır [39]. Boyar maddelerin doğal ve sentetik (yapay) türleri vardır. 1856'da sentetik boyar maddelerin keşfine kadar doğal boyar maddeler kullanılmıştır. [40]. Doğal boyar maddeler bitkisel (kök boya, cehri, muhabbet çiçeği, böğürtlen, çivit otu vs.) ve hayvansal kökenli (lak böceği) olup indigo, safran, kök boya ilk boyar maddelerdir [38, 40]. Bunlar, boyama maddesinin veya tekstilin özel ön işleme tabi tutulmasını gerektirmeden doğal lifleri renklendirebilen doğrudan boyaların veya önemli boyaların ilk örnekleridir. Bununla birlikte, boyama prosedürü basit olsa da, çok sayıda yıkama veya güneşe maruz kalma sonrasında kumaşın renk haslığı veya renk değişimine karşı direnci zayıf kalmıştır. Daha sonra gelişmiş haslık ile renkler oluşturabilen daha karmaşık boyalar ve yenilikçi boyama yöntemleri oluşturulmuştur [39].

Boyar maddelerin birçoğu, petrokimya kaynaklı veya kömür temelli materyallerden elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanmaktadır [38].

Doğal boyalar yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir oldukları için kendi içlerinde sürdürülebilirdir. Sentetik boyar maddelerle karşılaştırıldığında çevre kirliliğine yol açmazlar, daha az toksik ve alerjeniktirler [39, 40].

Şekil 3.1'de, kromofor ve oksokrom gruplarından oluşan organik boyalara ait bir örnek görsel verilmiştir. Elyafa bağlanmayı sağlayan ve kromofor gruplarının özelliklerini arttıran gruba oksokrom grubu denir. Başlıca kromofor (renk oluşturucu) gruplar; Nitro (-NO_2), Azo (-N=N-), Metil (-CH=) ve Karbonil (-C=O) gruplarıdır. Oksokrom gruplar; Amin (-NH_2 veya -NHR), Karboksil (-COOH), Sülfonat (-SO_3H) ve Hidroksil (-OH) gruplarıdır. Antioksokrom grupları ise Azotmonoksit (-NO) grubudur [4, 40].

Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler ile boya elyafa bağlanmaktadır. En kuvvetli bağlanma zıt yüklerin olduğu elektrostatik etkileşimler ile kovalent bağ sonucu oluşmaktadır [4].



Şekil 3.1. Örnek bir azo boyar maddesinin kimyasal yapısı [4]

3.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler kimyasal yapı, çözünürlük, boyama özellikleri, kullanım yerleri gibi farklı özelliklerine göre sınıflandırılmaktadırlar [4].

Tablo 3.1 Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyama özelliklerine göre	Çözünürlüklerine göre	Kimyasal yapılarına göre
Küp	Suda çözünen; -Anyonik -Katyonik -İyonik olmayan	Azo
Dispers		Nitro ve nitrozo
Reaktif		Kükürt
		Aza (18) annulen
Direkt	Suda çözünmeyen	Polimetin
Alkali		Arilmetin
Asit		Karbonil

3.3 Boyar Maddelerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkisi

Su, bir toplum için sürdürülebilir tarım, endüstriyel ve ekonomik faaliyetlerin temel bir gereksinimidir [41]. Su kıtlığı ve kirliliği, hızlı nüfus artışı ve kentleşmenin buna bağlı olarak artan gıda ve ürün talebinin karşılanması için üretim miktarının artmasının bir sonucudur [2, 41]. Bu nedenle su kaynaklarının doğru yönetimi yoksulluğu azaltmak, sudan kaynaklı hastalıkları azaltmak ve suyun güvenliğini sağlamak için hayati öneme sahiptir [2].

Suyun rengi, berraklığı, sıcaklığı gibi fiziksel özelliklerin, suya organik ve inorganik kirliliklerin bulaşması ile kimyasal özelliklerinin ve bakteri, mantar ve alg gibi mikroorganizmaların varlığı ile biyolojik özelliklerinin bozulması su kirliliğine neden olan başlıca üç kirlilik kategorisidir [38, 42].

Su kirliliği tüm yaşayan organizmaları etkileyen önemli bir husustur. Maalesef su kaynakları bilinçsizce kullanılmakta ve insanlar tarafından kirletilmekte ve gelecek nesilleri tehdit etmektedir. Su kirlendiğinde tehlikeli veya toksik maddeler ve hastalığa neden olan bakteri ve organizmalar içerdiğinden su tüketimi güvensiz bir hal alır [42].

Boyalar ve pigmentler, yüksek kaliteli temiz suyun en büyük tüketicisi olan ve önemli kirlenmeye neden olan tekstil endüstrisi tarafından yayılan en yaygın kirleticilerdir. Tekstil malzemelerinin oluşturulmasında tekstil, hazır giyim ve boyama sektörü yaklaşık 700.000 ton çeşitli renk ve 8000'in üzerinde kimyasal madde tüketmektedir [39].

Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) göre, tekstil şirketleri, zararlı toksik atıklar, organik boyalar ve çevreyi kirleten inorganik elementler ve bileşikler içeren %17-20 oranında bir paya sahiptir. Toksik reaktif boyalar ve bunların koyu renkleri, klor kalıntıları, kalıcı organik kirleticiler, ağır metaller, pestisitler ve dioksinlerin tümü, önemli çevresel sonuçlara yol açabilen tekstil ve kumaş işleme endüstrilerinden gelen suda bulunur [39].

Sularda bulunan ağır metaller, mikroorganizma, parazit ve toksik maddeler insan sağlığını etkileyebilecek önemli unsurlardandır. Bunların yanı sıra kimyasal maddeler insan sağlığı üzerinde kronik, kanserojenik, akut veya fizyolojik etkilere de sahiptir. Boyar maddelerde bulunan kanserojen maddelerin nitro bileşikleri, polisiklik hidrokarbonlar ve benzeri diğer bileşikler olduğu kanıtlanmıştır. Boyar maddelere direkt temas halinde cilt kanserine sebep olabilmektedir ayrıca kurşun içeren boyar maddelerin uzun süreli teması kurşun zehirlenmesine yol açabilmektedir [4, 6].

Boyar maddelerin fotosentetik aktiviteyi azaltmalarının temel sebebi ise güneş ışınını absorblamalarıdır. Temel problemlerin bir diğeri boyar maddelerin neden olduğu renk tabakasının ışık geçirgenliğini azaltmasıdır. İnsan, hayvan, bitki ve çevre sağlığını önemli derecede etkilediği için atık suların deşarjı zorunludur. İnsan sağlığı için potansiyel olarak toksik, kanserojen ve hatta mutajenik etkilere sahip olabilirler ve bulantı, kanama, alerjik dermatit, cilt ülseri ve solunum yollarının şiddetli tahrişi gibi birçok hastalığa neden olabilirler [4].

3.4 Atıksu Deşarj Standartları

Atık sularda bulunan boyar maddeler estetik açıdan kötü bir görünümün yanısıra toksik veya mutajenik etkilerinden dolayı belirlenen deşarj kriterleri arasında olmalıdır. Yüksek su tüketimini önlemek ve atık suların tekrar kazanmak için ülkelerin atıksu deşarj kriterlerini belirlemesi çok önemlidir. Büyük miktarda üretim kapasitesine sahip, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) su sistemleri standardını kullanmaktadır, AB ülkeleri EN ISO 7887 Standardını ve Çin Ulusal Entegre Su Deşarj Standardını (Integrated Water Discharge Standard) kullanmaktadır. Ülkelerin birçoğu kendi durumlarına göre belirlediği standartları kullanmaktadır. Bazı ülkeler ise renk deşarj kriteri henüz belirlemiştir. Renk deşarj kriterinde belirlenen standartlarda birim farklılıkları vardır. Değerleri karşılaştırma açısından bu durum zorlayıcı olmaktadır [4].

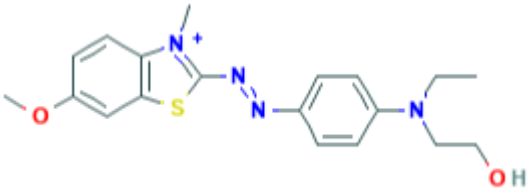
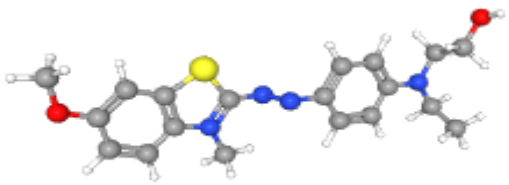
Tablo 3.2 Bazı ülkelerin renk parametresi için alıcı ortama atıksu deşarj kriterleri veya su kaynaklarında/içme sularında olması gereken kalite değerleri

ÜLKELER	DEŞARJ / SU ORTAMI	Parametreler			
		pH	Sıcaklık (°C)	Renk	COD (mg O_2/L)
ÇİN [43]	I. Sınıf sularda (su kaynağı olarak kullanılan) su kalitesi	6-9	-	50/80(k)	60-90
HİNDİSTAN [44]	Alıcı ortama atıksu deşarjı	6.5-8.5	-	400 hz birimi	250
İSPANYA [45]	Arıtma tesislerine deşarj	6-10	40°C	-	1750
TÜRKİYE [66]	Alıcı ortama atık su deşarjı	6.5-9	<40°C	-	4000
ALMANYA [45]	Alıcı ortama atıksu deşarjı	-	-	7 m^{-1} (436 nm; yellow) 5 m^{-1} (525 nm; red) 3 m^{-1} (620 nm; blue)	160
İTALYA [45]	Yeryüzü sularına deşarj	5.5-9	30	1:20 dilüsyondan sonra	160
AMERİKA [45]	Her tür endüstriye uygulanan, kamuya ait arıtma tesislerine deşarjlar	5.5-11	60	-	-

3.5 Bazik Mavi 41 Boyar Maddesi (BB41)

Bazik mavi 41 (BB41), tekstil endüstrisinde geniş kullanım alanına sahip, katyonik mono azo boyar maddesidir. Kanserojenik, mutajenik, toksik, tahriş edici etkileriyle tehlikeli bir boyar maddedir. Üstelik düşük konsantrasyonlarda bile oldukça güçlü bir renge sahiptir [11, 47]. BB41, 482.6 g/mol molekül ağırlığına ve $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$ kapalı formülüne sahiptir [48]. Malzeme Güvenlik Bilgi Formu'nda (MSDS) yer alan bilgiler Tablo 3.3'te özetlenmiştir [49].

Tablo 3.3 BB41 boyar maddesinin özellikleri [49]

BB41 Boyar Maddesinin Özellikleri	
Molekül Formülü	$C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$
Molekül Ağırlığı	482.6 g/mol
IUPAC Adlandırılması	2-[*N*-ethyl-4-[(6-methoxy-3-methyl-1,3-benzothiazol-3-ium-2-yl) diazenyl] anilino] ethanol; methyl sulfate
Molekül Yapısı (2D) (3D)	 
Güvenlik ve Tehlike Durumu	Tahriş edici ve çevre için zararlı 
Sınıfı	Katyonik Azo Boyar Madde

3.6 BB41 Boyar Maddesi ile Yapılan Literatür Çalışmaları

Literatürde BB41 boyar maddesi ile yapılan birçok çalışma vardır. Bu çalışmalarda yer alan adsorban malzeme, optimum koşullar, karakterizasyon çalışmaları ve sonuçları özetlenmiştir.

S. Afshin ve arkadaşları [50], çalışmalarında ucuz adsorban olarak tarımsal atıklarda bulunan filamentli alglerden türetilen aktif karbon (AAC) tarafından Bazik Mavi 41 (BB41) boyasının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Aktif karbon, büyük özgül yüzey alanı, yüksek gözenekliliği, yeniden kullanılabilirliği ve termal stabilitesi açısından atık sudan kirletici maddelerin uzaklaştırılması için adsorban olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Filamentli algler, sulama akarsularında yaygın olarak büyür ve su akış hızının düşmesine neden olur ve hayvanlar tarafından bile yenilmez, bu nedenle tarımsal atık olarak kabul edilir. Bu çalışmada başlangıç boya konsantrasyonu (50–200 mg/L), boya solüsyonunun pH'ı (3–9), adsorban dozu (0.25–2 g/L) ve temas süresi (5–200 dakika) verileri değerlendirilmiştir. 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, pH 9, adsorban dozu 1 g/L ve temas süresi 90 dakika iken aktif karbon ile %94 boya giderimi sağlanmıştır. İzoterm ve kinetik verileri, deneysel verilerin Langmuir ve yalancı ikinci mertebeden modellere uyduğunu göstermiştir. Optimum koşullar altında, Langmuir modelinde AAC'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 125 mg/g olarak geliştirilmiştir. Deneysel verilere göre, filamentli algler aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olarak değerlendirilmiştir.

Humelnicu I. ve arkadaşları [7], çalışmalarında Bazik Mavi 41 (BB41) tekstil boyasının sulu çözeltilerden bir zeolit tüf (Nereju Romanya) üzerine adsorpsiyonunu kesikli modda incelemişlerdir. Tüf örneklerinin karakterizasyonu için BET, FTIR, SEM, EDS teknikleri uygulanmıştır. Çözeltinin başlangıç pH'ı, boya konsantrasyonu, adsorban ile boya arasındaki temas süresi, bileşimleriyle ilişkili olarak tüfün sıcaklığı ve partikül boyutunun etkileri araştırılmıştır. Kinetik çalışmaları, adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetiği takip ettiğini göstermiştir. Deneysel veriler Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine göre analiz edilmiştir ve en iyi Langmuir izotermi ile tanımlanmıştır. Ortalama 0.085 mm çapa sahip zeolitlerin, ortalama 0.9 mm çapa sahip zeolitlerden daha iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği görülmüştür. Sıcaklığın 8 °C'den 50 °C'ye

arttırılması adsorpsiyonu olumlu etkilemiştir. Bazik tekstil boyası için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 0.085 mm'lik ortalama çaplı partikül tüfü için 50 °C'de, pH 5'te 192,31 mg/g olarak ölçülmüştür. Adsorpsiyon süreci için pozitif entalpi değişikliği, adsorpsiyonun endotermik doğasını ve serbest enerji değişimi sürecin kendiliğinden olduğunu doğrular. Zeolitler ve zeolit bakımından zengin tüfler, son derece düşük adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle anyonik boyaların çıkarılması için uygun değildir. 0.085 mm'lik parçacıklar için 12.49 m^2/g özgül yüzey alanı (SBET) ve 10.10 m^2/g dış yüzey alanı elde edilmiştir. %95,7'lik maksimum adsorpsiyon pH 8'deyken gerçekleşmiştir. Boya çözeltisinin pH 10'da kararsız hale geldiği görülmüştür. Bazik Mavi 41 (BB41) boyasının alkali boyama koşulları için kararsız olduğu ve alkali koşullar altında görünür fiksasyonun kromofor bozunmasının bir sonucu olarak düşük olduğu, ancak asidik boyama koşulları altında sentetik liflere verimli bir şekilde sabitlendiği bilgisini vermişlerdir. Bundan dolayı bu boyar madde için diğer tüm adsorpsiyon çalışmaları pH 5'te iken gerçekleştirilmiştir.

Muslu N. ve arkadaşları [51], çalışmalarında bir tarım atığı olan fındık çotanağı ile Bazik Mavi 41 (BB41) boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimini amaçlamışlardır. Adsorpsiyona pH, karıştırma süresi, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi araştırılarak BB41 adsorpsiyonu için optimum şartlar belirlenmiştir. Fındık çotanağı Sakarya ili Karasu ilçesi Ardıçbeli köyünden fındık hasadı zamanı alınmıştır. Fındık zurufları iyice yıkandıktan sonra 105 °C'de kurutulmuştur. Havanda öğütüldükten sonra elenerek 0,3 mm ile 1,3 mm aralığı alınarak çalışmalarda kullanılmıştır. Adsorpsiyonda ilk olarak pH etkisi üzerine çalışılmıştır ve çözeltinin orijinal pH'ta maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı görülmüştür. Bundan sonraki aşamalarda BB41 boyar maddesinin sulu çözeltisinin orijinal pH 5.1'de çalışılmıştır. Optimum doz miktarı ise 0,5 g olarak seçilmiştir. Karıştırma süresi artırıldığında adsorpsiyonun arttığı fakat 120 dakikadan sonra adsorpsiyonun dengeye geldiği gözlemlenmiştir. Optimum karıştırma süresi 120 dakika olarak alınmıştır. Başlangıç konsantrasyonu ile ilgili olarak, konsantrasyonun artmasıyla % adsorpsiyon değerleri azalmakta fakat adsorplanan miktar artmaktadır. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır. BB41 boyar maddesinin sulu çözeltisinden adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyduğu görülmüştür. Fındık çotanağının BB41 boyar maddesi için adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden 90,90 mg/g olarak

bulunmuştur. Yapılan deney esnasında fındık zuruflarından hazırlanan adsorbanın çözeltiye sarımtırak renk verdiği gözlemlenmiştir. Bu şekilde doğal adsorban olarak fındık zuruflarının kullanılması için bu problemin çözümlenmesi gerektiği tespit edilmiştir.

Regti A. ve arkadaşları [52], çalışmalarında iki tip aktif karbon kullanarak kesikli bir sistemde Bazik Mavi 41 (BB41) ve Bazik Sarı 28 (BY28) boyar maddelerinin bireysel ve eşzamanlı karışımlarının adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Adsorban madde olarak Persea Americana fındık karbonu (C-PAN) ve Ziziphus Mauritiana fındık karbonu (C-ZMN) kullanılmıştır. İkili sistemdeki her boyanın çıkarılma verimliliğinin yüzdesi, saf halleriyle karşılaştırılmıştır. Yüzde uzaklaştırılma verimi pH, sıcaklık ve adsorban tipine bağlı olabilir. Deneylerde her bir boyanın 25 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 30 dk denge için uygun ajitasyon süresi ve 0.2 g/L adsorban miktarı gibi diğer değişkenler sabit tutulmuştur. C-PAN ve C-ZMN adsorbanlarının SEM görüntüleri, yüzeylerinin nispeten pürüzsüz olduğunu ve boya moleküllerinin etkili adsorpsiyonunu sağlayacak birçok gözenek içerdiğini göstermektedir. BET analizi sonucunda elde edilen C-PAN ve C-ZMN adsorbanlarının yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri sırasıyla 1593 m^2/g, 1.053 cm^3/g ve 480 m^2/g, 0.73 cm^3/g olarak bulunmuştur. İki katyonik boya arasında rekabetçi bir adsorpsiyon gözlenmiştir ve BB41'in daha iyi adsorplandığı görülmüştür. Tek ve ikili sistemlerde iki boyanın da kinetiğinin, iyi bir korelasyona sahip (0.99'dan yüksek) yalancı ikinci mertebeden kinetik modelini takip ettiği bulunmuştur. Genel olarak Langmuir izotermi, korelasyon katsayısı açısından incelenen tüm adsorpsiyon verileri için daha iyi bir uyum göstermiştir. İkili adsorpsiyon rekabetçi olduğu için, genişletilmiş Langmuir modelleri ikili bileşen izotermini iyi tahmin edememiştir. Langmuir izoterm modeline göre, BB41 boyar maddesinin C-PAN üzerine adsorpsiyonu 250 mg/g, C-ZMN üzerine adsorpsiyonu ise 217.39 mg/g olarak hesaplanmıştır. Genişletilmiş Langmuir izoterm modeline göre ise BB41 ve BY28 boyar madde karışımının C-PAN üzerine adsorpsiyonu 218.66 mg/g, C-ZMN üzerine adsorpsiyonu 190.83 mg/g olarak hesaplanmıştır. İkili boya karışımında, BB41'in saf durumuna göre adsorpsiyon yüzdesi artmıştır, BY28'in ise saf durumuna göre çıkarma yüzdesi azalmıştır. Adsorpsiyon, C-PAN adsorbanının C-ZMN adsorbanı ile karşılaştırıldığında tekstil atık sularındaki BB41 ve BY28 boyar maddelerinin adsorpsiyonu için etkili bir yöntemdir.

Mahmoodi N.M. ve arkadaşları [53], çalışmalarında MIL-101(Fe)/fosfotungstik asit (PA) kompozitlerini sentezlemeyi ve bu kompozitler ile Bazik Mavi 41 (BB41) ve Metilen Mavisi (MB) boyar maddelerinin giderimini amaçlamışlardır. Malzeme Enstitüsü Lavoisier (MIL-101 (Fe)) kompozitleri, metal-organik çerçeveler (MOFs) olarak 0, 0.347, 0.694 ve 1.042 mmol PA ile sentezlenmiştir ve sırasıyla MIL, MP-1, MP-2 ve MP-3 olarak adlandırılmıştır. Sentezlenen malzemeler FTIR, SEM, XRD ve UV görünür spektrofotometre analizleri ile karakterize edilmiştir. MIL'in yapısı, daha önce yayınlanan makale tarafından onaylanan oktahedral yapıdır. SEM görüntülerine göre sentezlenen kompozitler MIL morfolojisini korur. Bununla birlikte, MP-1, MP-2 ve MP-3'ün oktahedral morfolojileri PA'nın kapsüllenmesinden sonra kaybolmamıştır ancak kompozit numunelerin yüzeyi kapsüllemeden sonra MIL'den daha pürüzlü olmuştur. Sentezlenen malzemelerin yüzeyi gözenekli bir çerçeve ve baskın bir yapı göstermiştir. MP-1 ve MP-2 (konum ve yoğunluğun ana zirveleri) dahil olmak üzere kompozitlerin XRD'sinde önemli değişiklikler görülmemiştir. MP-3'ün ise MIL-101'den farklı bir modele sahip olduğu XRD grafiğinde gösterilmektedir. PA anyonunun MIL yapısı ile güçlü etkileşiminin sonucu olarak kristal yapısının değişmesi nedeniyle yapının çökmesine veya bozulmasına yol açtığı söylenebilir. Adsorban dozunun adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi diğer parametreler (boya çözeltisi: 100 mL, kirletici konsantrasyonu: 20 mg/L, pH: 6.5'de 30 dakika boyunca) sabit tutularak incelenmiştir. Çeşitli dozlarda adsorban (BB için 0.001, 0.002, 0.003 ve 0.004 g ve MB için 0.003, 0.004, 0.005 ve 0.006 g) kullanılmıştır. Deneyler sonucunda MP-2 kompoziti, BB41 için 714 mg/g ve MB için 244 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ile en yüksek boya çıkarma kabiliyetine sahiptir. PA, hidrofilik bir metal-okso küme malzemesidir. MIL'in hidrofilik-hidrofobik özelliği, üzerine PA yüklenerek modüle edilmiştir. Ek olarak, kompozite yüklenmiş negatif yüklü PA, daha yüksek miktarda pozitif boya molekülünü adsorbe eder. MP-3 kompoziti, yüksek PA yüklemesi ile MIL yapısının değişmesine neden olduğundan düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip (BB41 için 16 mg/g, MB için 200 mg/g) bir adsorbent olmuştur. İşlem süresi, kirletici arıtma yöntemleri için etkili bir faktördür. Sonuçlar, temizleme etkinliğinin temas süresi ile arttığını ve denge süresine ulaştığını göstermektedir. Bu çalışmada denge süresi 30 dakikadır. Boya adsorpsiyon yüzdesi, kirletici konsantrasyonu ile azalır, çünkü kirletici konsantrasyonu arttığında adsorpsiyon alanı azalmaktadır.

Kinetik ve izoterm modeli çalışmaları sonucu kompozitlerin boyar madde uzaklaştırmada, Langmuir izotermine ve yalancı ikinci derece kinetiğine uyduğu görülmüştür. Sentezlenen malzemeler tarafından adsorpsiyonun spontane ve endotermik bir süreç olduğu gözlemlenmiştir. Kirletici madde giderme verimliliği, reaksiyonun endotermik doğası nedeniyle sıcaklığın artması ile artmıştır. Çok bileşenli boya çıkarma verileri, sentezlenmiş MIL-101 (Fe) / fosfotungstik asit (PA) kompozitlerinin, renkli atık suyu arıtmak için etkili adsorbanlar olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Ek olarak, sentezlenen MOF'ların geri dönüştürülebilir ve yenilenebilir adsorbanlar olduğu bildirilmiştir.

Gubta V.K. ve arkadaşları [54], çalışmalarında nano-kil bazlı bor zenginleştirme atıkları (BW) ve melas ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atıkları (MBW) kullanarak sulu çözeltilerden katyonik boyaların, Bazik Kırmızı 46 (BR46) ve Bazik Mavi 41 (BB41) ' in çıkarılmasını kesikli sistemde ve sabit yataklı kolon sisteminde incelemişlerdir. pH, temas süresi, ilk çözelti konsantrasyonu, adsorban dozu, parti çalışma sıcaklığının her iki boyanın alımı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bor atığı (BW), Türkiye'de bor fabrikalarından kolaylıkla temin edilebilecek, uleksit, kalsit ve biraz kil içeren bir maddedir. Killerin potansiyel iyon değişimi ve adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği bilinmektedir. Bu malzemelerin yeni bir adsorban türü oluşturmak için kombinasyonu, bir şekilde optimal özellikler üretebilir. Melas ise şeker endüstrisinin bir yan ürünüdür, hem ekonomik hem de kolayca ulaşılabilirdir. BW'nin XRD modelinde başlıca uleksit, kalsit, kolemanit ve zeolit pikleri görülmüştür. Bu maddelerin BW'de bulunması bazik veya katyonik boyaların sulu çözeltilerden adsorpsiyonu destekler niteliktedir. BW ve MBW'nin BET yüzey alanları sırasıyla 30.15 ve 85.42 m^2/g olarak hesaplanmıştır, bu da melas moleküllerinin interkalasyonundan sonra yüzey alanının arttığını göstermiştir. SEM analiz sonuçlarına göre BW'nin yüzey morfolojisi melas modifikasyonundan sonra önemli ölçüde değişmiştir. Melas modifikasyonundan sonra parçacıklar arasındaki boşlukların kaybolduğu, beyaz ve düzgün bir tabaka oluşturduğu gözlemlenmiştir. pH incelemeleri 2-12 aralığında incelenmiştir ve en iyi adsorpsiyon kapasitesi pH 9'da gözlemlenmiştir. Çözeltinin pH'ındaki artış, negatif bir zeta potansiyeli ile sonuçlanır. Bu durum, negatif yüklü yüzey ile pozitif yüklü katyonik boyalar arasındaki elektrostatik etkileşimin artmasına neden olur. MBW'nin farklı sıcaklıklarda temas süresinin etkisi incelenmiştir ve her iki boyar madde için de 90

dakika optimum temas süresi olarak seçilmiştir. Sıcaklık 25-55 °C arasında incelenmiştir ve artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin artığı görülmüştür. Çalışmalar, adsorpsiyon modellerinin Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre oluştuğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre, MBW'nin boya çıkarma kapasitesi BW'ninkinden daha yüksektir. İki boyanın adsorpsiyonu doğada spontan ve ekzotermiktir. İzoterm çalışmaları pH 9.0'da ve 0.6 g/L adsorban konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Katyonik boyaların adsorpsiyonu, sırasıyla BR46 için 250 mg/L ve BB41 için 300 mg/L'ye kadar artan başlangıç boya konsantrasyonları ile artmıştır. Sabit yataklı kolon testlerinden elde edilen atılım eğrileri, kolon adsorpsiyon kapasitelerinin, sulu çözeltilerden bazik boyaların uzaklaştırılmasının teknolojik uygulamaları için nano-kil potansiyeline dair güçlü kanıtlar sağladığını göstermiştir.

Kooli F. ve arkadaşları [55], tuğla atığının fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek için asit (H_2SO_4) veya baz (NaOH) çözeltileri ile modifikasyon çalışmaları yapmışlardır. Tuğla atıklarının asitle modifikasyonu, bazik mavi 41 (BB41)'in adsorpsiyon kapasitesinde etkili olmamıştır. Ancak, tuğla atığının bazla modifikasyonu, adsorpsiyon kapasitesini iki kat arttırmıştır. Kimyasal analiz sonucu tuğla atığının ana bileşeninin silika %54.60 olduğu ve %17.57 alümina, %9.42 demik oksit, %7.40 CaO ve %4.48 MgO gibi küçük miktarlarda oksitler içerdiği bildirilmiştir. Tuğla atığının özgül yüzey alanı 1 m^2/g, gözenek hacmi 0.001 cm^3/g olarak hesaplanmıştır. Asit aktivasyonundan sonra yüzey alanı ortalama 20 m^2/g artmıştır. Gözenek hacmi ve boyutları da asit konsantrasyonuna bağlı olarak artmıştır. Ancak yüzey alanındaki ve gözenek hacmindeki artış BB41'in adsorpsiyonunu olumlu yönde etkilememiştir. Bununla birlikte, NaOH ile modifikasyon, elde edilen materyalin morfolojisini değiştirmemiştir ve kompakt bir görünüme sahip yığılmış trombositler gözlenmiştir. Bu tür bir düzenleme azot moleküllerinin erişilebilirliğini sınırlar ve daha düşük bir yüzey alanı ve gözenek hacmi oluşturur. Başlangıç boya çözeltisinin pH'ı 2 ile 4 arasındaki değerlerde adsorpsiyon kapasitesini etkilemiştir, ancak daha yüksek pH değerlerinde değişim gözlenmemiştir. pH = 10'un üzerinde, BB41 boyar maddesi sodyum hidroksit ile reaksiyona girerek kahverengi bir çökelti oluşturmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve kullanılan tuğla atığı kütlesindeki artışla artmıştır. İşlenmemiş tuğla atıklarının parçacık boyutu da çıkarma kapasitesini

etkilemiştir; aynı başlangıç boya konsantrasyonlarında daha küçük bir parçacık çapı ile daha fazla boya adsorpsiyonu gözlemlenmiştir. Elde edilen deneysel denge verileri Langmuir izotermi ile uyumlu çıkmıştır ve kinetik veriler de yalancı ikinci dereceden modele daha iyi uyum sağlamıştır. BB41 boyar maddesinin maksimum adsorpsiyonu 60 mg/g olarak hesaplanmıştır.

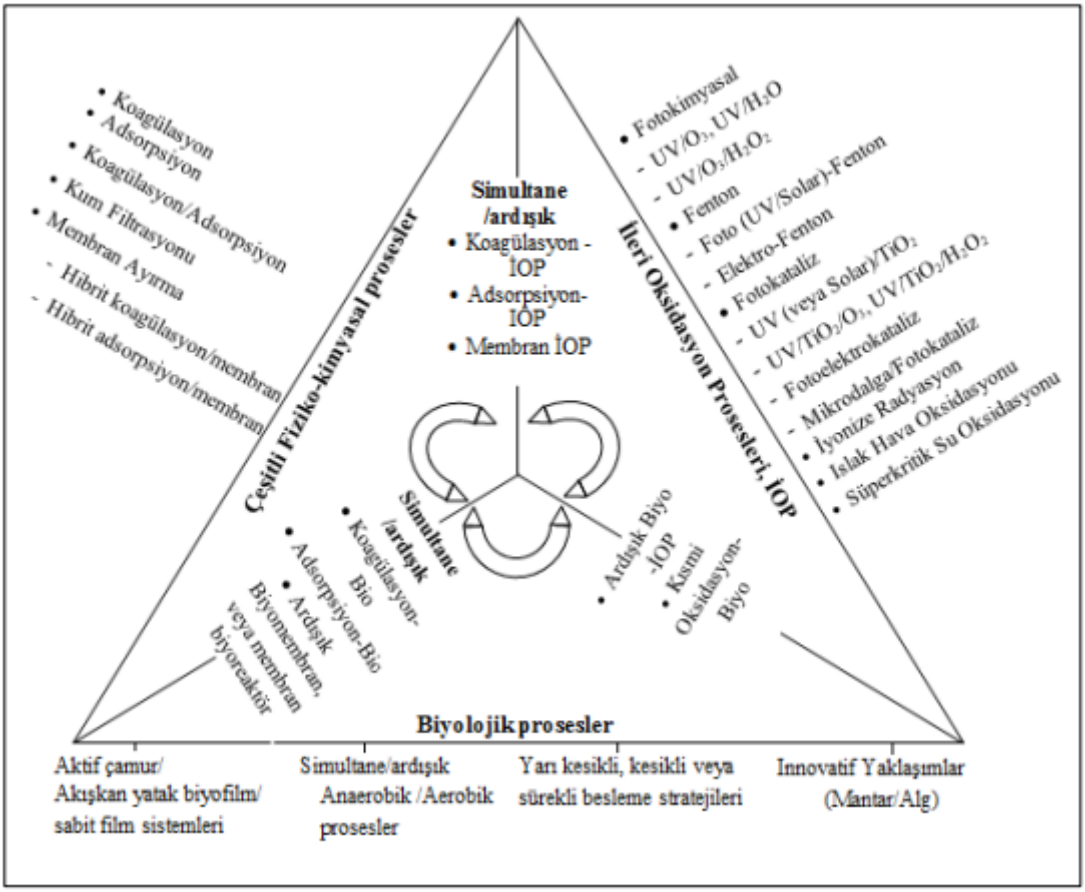
Tüzün E. ve arkadaşları [56], çalışmalarında yeşil ve düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabilecek Salda çamuru ile (SM) sulu çözeltilerden Bazik Mavi 41 (BB41) boyar maddesinin ultrason destekli adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Boya adsorpsiyonundan önce ve sonra SM'nin morfolojisini ve fonksiyonel gruplarını belirlemek için BET, FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Ayrıca, BB41'in başlangıç boya konsantrasyonu (6.25 - 50 mg/L), SM dozu (0.05 - 0.2 g), pH (3-10) ve sonikasyon süresi (400 - 3600 s) gibi parametreler optimum deney koşullarını değerlendirmek için incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, izotermler ve hata modelleri de incelenmiştir. SEM sonuçları, adsorpsiyon öncesi SM'nin düzensiz ve heterojen gözenekli bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra SM'nin yüzeyi BB41 boyası ile kaplanmıştır ve kısa sürede pürüzsüz hale gelmiştir. Sonuçlara göre, SM yüzeyinde fiziko-kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiği varsayılmıştır. Bu sonucun UV ve FTIR sonuçları ile desteklendiği bildirilmiştir. Adsorpsiyon kapasite değerinin 25 °C'de artan başlangıç boya konsantrasyonu (6.25-50 mg/L) ile arttığı gözlemlenmiştir ve maksimum denge adsorpsiyon kapasiteleri; 6.25 mg/L, 12.5 mg/L, 25 mg/L ve 50 mg/L konsantrasyonları için sırasıyla 233 mg/g, 828 mg/g, 1862 mg/g ve 4699 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, SM'nin aktif yüzey bölgelerine adsorbe edilen BB41 moleküllerinin miktarına bağlı olarak başlangıç boya konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı varsayılmıştır. Ultrason ışınlamasının, BB41'in sulu ortamdan SM yüzeyine 1 saatlik sonikasyon süresiyle adsorpsiyonunda önemli bir faktör oynadığını belirlenmiştir. Sonuçlar, ultrasonik adsorpsiyon işleminin sinerjik mekanizması nedeniyle sonikasyon süresinin adsorbentin qe değerini artırdığını göstermiştir. Adsorban dozu inceleme sonuçlarına göre, düşük SM dozunda adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu görülmüştür (0.05 g SM için %93.97). pH incelemeleri sonucu, maksimum adsorpsiyon yüzdesi pH 7'de ölçülmüştür. pH değerlerinin daha düşük olduğu durumlarda, elektrostatik itme kuvveti, pozitif yükler nedeniyle adsorpsiyon verimliliği üzerinde olumsuz bir

etkiye sahiptir. 1 saatlik sonikasyon süresinde, 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesi %94 olarak bulunmuştur. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, en uygun kinetik modelin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ve izoterm denklemlerinden de Freundlich modeline uyduğu gösterilmiştir. Sonuç olarak, SM'nin yeşil, umut verici ve etkili bir adsorban olduğunu ve BB41 boyasının adsorpsiyonu için çevresel uygulamalarda kullanılabileceğini bildirilmiştir.

Mehrizi M.Z. ve arkadaşı [57], çalışmalarında nano-gözenekli silika (NPS) kullanarak Bazik Mavi 41 (BB41) boyar maddesinin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Ortalama gözenek çapı 2.4 nm ve yüzey alanı 1030 m^2/g olan NPS, asidik koşullar altında yapı yönlendirme maddesi (SDA), etil silikat 40 (ETS-40) ve nonil fenol etoksile edilmiş desileter (NP-10) kullanılarak sentezlenmiştir. NPS parçacıklarının morfolojisi SEM analizi ile incelenmiştir ve pürüzlü bir yüzeye sahip birkaç mikrometrelik aglomere parçacıkları olduğu görülmüştür. BB41'in NPS üzerine adsorpsiyonunun denge çalışması, farklı başlangıç boya konsantrasyonları (20-60 mg/L) ile gerçekleştirildi. Artan başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve 60 dakika içerisinde kararlı duruma ulaşıldığı görülmüştür. Kinetik veriler, adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci mertebeden modelin doğrusal formunu takip ettiğini ortaya koymaktadır. Adsorpsiyon izotermi Langmuir verilerine iyi uyum sağlamıştır. Adsorbanın tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 345 mg/g olarak bulunmuştur. NPS'nin negatif yüklü yüzeyi, elektrostatik çekim kuvveti ile katyonik boya moleküllerini adsorbe ettiği bildirilmiştir.

4
ATIK SU ARITIM YÖNTEMLERİ

Günümüzde yapılan birçok çalışma atık sulardan boyar madde, organik ve inorganik madde, petrol, yağ, asitler vb. kirleticileri uzaklaştırmak için yapılan bilimsel araştırmalara yöneliktir. Atık su arıtım yöntemleri genellikle üç başlık altında sınıflandırılır: biyolojik artım yöntemleri, fiziko-kimyasal arıtım yöntemleri ve ileri oksidasyon prosesleri. Bu arıtım yöntemlerini özetleyen şema Şekil 4.1'de gösterilmektedir [4].



Şekil 4.1. Atık su arıtımında kullanılan arıtım yöntemleri [4]

4.1 Biyolojik Prosesler

Arıtma yöntemlerinden biyolojik arıtma yöntemi fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemlerine göre daha düşük maliyetli olması, az çamur oluşturması, çevre dostu olması gibi avantajlara sahiptir. Tekstil, kağıt, deri, gıda vb. endüstrilerden kaynaklı atıksularda yüksek oranda bir renk unsuru vardır [4].

Biyolojik prosesler atık sulardan boyar madde gideriminde kullanılan renk içeren maddelerin (örneğin; melas, lignin, boyar madde, melanoidin), mikrobiyal faaliyetlerle başka bir ürüne dönüşmesi prensibine dayanan bir arıtma yöntemidir. Bakteriler, mantarlar ve algler en yaygın kullanılan mikroorganizmalardır. Boyaların kimyasal yapısı özellikle sentetik boya sınıfından azo boyar maddelerin doğal yapısı genellikle oksijen varlığında (aerobik) bakteriyel biyodegradasyona dirençlidirler. Son zamanlarda bazı bakteri türleri geliştirilerek aerobik koşullarda azo boyayı indirgeyebilen çeşitli bakteri grupları bulunmuştur. Oksijensiz ortamda (anaerobik) ise azo boyar maddeler indirgenmekte ve renk giderimi sağlanabilmektedir. Bu nedenle anaerobik arıtım yöntemi boyar madde içeren atık sularda daha çok tercih edilmektedir. Beyaz çürükçül mantarlar bilimsel çalışmalarda yaygın olarak kullanılan kompleks yapıya sahip boyar maddelerin biyolojik ayrışmasını sağlarlar. İki ve üç aşamalı proseslerle yüksek KOİ ve renk giderimi elde edilen çalışmalar da mevcuttur. Algler ise sülfonatlı aromatik aminlerin yanı sıra birçok aromatik amini de parçalayabildiği raporlanmıştır. Ancak renk gideriminde yeterli olmadığından tavsiye edilen bir arıtım yöntemi değildir. Tekstil atıksularının boyar madde gideriminde biyolojik yöntem kullanılacaksa ardışık anaerobik-aerobik ortam şartlarının oluşturulabildiği uygun reaktör tipinin seçilmesi önemlidir [4].

4.2 Fizikokimyasal Prosesler

Fizikokimyasal yöntemler koagülasyon-flokülasyon, çökeltim, elektrokoagülasyon, membran, adsorpsiyon alt başlıkları ile atık sulardan renk gideriminde etkili bir şekilde kullanılır. Bunlardan bazıları fazla enerji ve kimyasal gerektirebilmektedir [58].

Koagülasyon/flokülasyon yönteminde fazla miktarda çamur oluşmakta ve bazı çözünebilir boyaların gideriminde etkili olamamaktadır. Bu yöntemin kullanılması hedeflendiğinde pH, koagülan dozu, karıştırma süresi gibi parametrelerin optimum koşullarının belirlenmesinin yanı sıra atık suyun özelliğine ve kullanılan boyaların özelliğine göre uygun koagülanın seçilmesi de kritik öneme sahiptir [4]. Tekstil endüstrisnin gelişmesiyle beraber atıksulardaki arıtımı çeşitli kompleks yapıdaki boyar maddelerin artmasıyla daha zor hale gelmiştir. Yapılan bazı çalışmalar elektrokoagülasyon yöntemi ile KOİ, bulanıklık ve çözünmüş katı maddelerin gideriminde etkili sonuç vermiştir [59].

Boyar maddeler atıksularda önemli kolloit kaynaklarının başında gelir. Elektrokoagülasyon yöntemi ise kolloitlerin atık sulardan gidrilmesinde kullanılan önemli bir arıtma yöntemidir. En büyük dezavantaj çamur oluşturması ve bu çamurun bertaraf edilmesidir ancak bu yöntem ile yüksek verimler de elde edilmektedir [58, 60].

Elektrokoagülasyonun temeli adsorpsiyon, çöktürme, flotasyon ve koagülasyon proseslerinin biri veya birkaçına dayanmaktadır. Genellikle çözünür ve çözünemeyen boyaların gideriminde etkili iken reaktif boyaların gideriminde bu prosesde zorlanılmaktadır. Yüksek elektrik maliyeti ve elektrotlardan suya salınabilecek çözünmüş metaller ile ikincil bir kirlilik oluşturması bu yöntemin diğer dezavantajlarıdır. [61].

Membran filtrasyon yöntemi ise boya içeren atıksuların arıtımında oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Bunun en büyük nedeni ise suyun tekrar kullanılabilir özellikte olmasının yanı sıra boya ve tuzun geri kazanımının mümkün olmasıdır. Üretimde kullanılabilir nitelikte suyun elde edilebilmesi, boyanın ve tuzun geri kazanımı maliyeti azaltıcı bir yöntem olarak görülmektedir [62].

Membran prosesi, istenmeyen maddelerin fiziki bir ayırım ile uzaklaştırılmasıdır. Temelde basınca ve molekül büyüklüğüne bağlı bir ayırma yöntemidir [62].

Adsorpsiyon yöntemi fizikokimyasal arıtım yöntemleri içinde yer alan temelde absorlanacak maddenin yüzeye tutunması ile gerçekleşen bir arıtım yöntemidir. Bu yöntemin etkili olması için adsorban malzeme ile absorbat malzeme arasındaki ilişki çok önemlidir. Ekonomik, çevre dostu, kolay ulaşılabilir, ikincil bir kirlilik oluşturmayan, kurulum maliyeti düşük, az enerji gerektiren, etkili ve verimli bir adsorpsiyon prosesi oluşturabilmek mümkündür. Son zamanlarda ekonomik absorbanlar kullanılarak atık sulardan boyar madde, metal, florür, kanserojen madde vb. kirliliklerin arıtımı üzerine birçok çalışma yapılmaktadır [7, 10, 13, 48, 56].

Atık sulardan adsorpsiyon yöntemi ile arıtım **Bölüm 5**'te ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

4.3 İleri Oksidasyon Prosesleri

Atık su arıtımında fizikokimyasal yöntemler sıkça kullanılsa da yüksek KOİ, düşük BOİ ve yoğun renk içeren atıksularda yetersiz kalmaktadır [4]. En yaygın kullanım alanına sahip İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP), hidrojen peroksit (H_2O_2) varlığında UV ışıma, Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}), Fotofenton ($UV/H_2O_2/Fe^{+2}$), ozonlama (O_3), Ozon varlığında UV ışıma ve ticarileşme potansiyeli olan ultrases yöntemleridir. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP), yüksek reaktif özellikli hidroksil radikalleri (OH•) oluşturarak organik bileşiğin parçalanmasında etkilidir [63].

Fenton oksidasyonu Fe^{+2} ve H_2O_2'nin sulu karışımını tanımlar. Fe^{+2} ve organik madde içeren sulu bir çözeltiye H_2O_2 eklenirse asidik şartlarda ($2<pH<5$) hidroksil radikalleri başta olmak üzere pekçok radikal türü meydana getirir. Oluşan radikaller organik maddeye saldırır ve CO_2 ve su gibi son ürünlere kadar parçalar [63]. Oksidasyon basamağıyla renk gideriminin, koagülasyon basamağıyla da KOİ gideriminin sağlandığı bu yöntem iki aşamalı arıtma etkisine sahiptir [4].

Ultrasesin etkisi kavitasyon olayına dayanmaktadır. Elektrik enerjisini ses dalgasına dönüştüren jeneratör, transdüktör ve ceketli reaktörden oluşan bir sisteme sahiptir. Reaksiyonun gerçekleştiği ortamın sıcaklığı, çözünmüş gazların varlığı, ışınlanma şiddeti, çözücünün fiziksel özellikleri, verilen frekans renk gideriminde önemli

özelliklerden birkaçıdır. Katalizör varlığında (ZNO, TiO_2, demir, bakır bileşikleri vb.) Ultrases, UV gibi etkin bir ışınlama kaynağı ile organik bileşikleri CO_2 ve su'ya kadar parçalamak mümkündür [4, 63].

5
ADSORPSİYON YÖNTEMİ

"Adsorpsiyon" kelimesi ilk kez Heinrich Kayser tarafından 1881 yılında kullanılmıştır. Temelde bir maddenin parçacık yüzeyine tutunması anlamına gelmektedir [64].

5.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon yönteminde bağlanma mekanizmalarına göre sınıflandırılmış üç ana tür vardır: Fiziksel, Kimyasal ve Değişim (İyonik) Adsorpsiyonu.

5.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban malzeme ile adsorbe edilen moleküller arasında zayıf bağların (Van der Waals, hidrojen bağı vs.) etkili olduğu adsorpsiyon türüdür. Oluşan bağlar kimyasal adsorpsiyondan çok daha zayıftır. Çok tabakalı ve tersinir proseslerden oluşur. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir ve sıcaklık, basınç koşullarının uygun olması halinde adsorbanın tüm yüzeyinde gerçekleşir [65]. Fiziksel adsorpsiyonda oldukça hızlı bir reaksiyon gerçekleşir. Sıcaklıktaki artış fiziksel adsorpsiyon miktarını azaltır. Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için neredeyse hiç aktivasyon enerjisi gerekmez [64]. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Molekül başına 5-10 kcal gibi düşük bir adsorpsiyon ısısı ile gerçekleşir [66].

5.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin adsorbanların adsorpsiyon bölgelerinde adsorbe edildiği tek katmanlı adsorpsiyon sürecini dikkate alır [67]. Kimyasal adsorpsiyon elektriksel olarak doymamış yüzeylerde meydana gelir, çünkü bu tür yüzeyler, adsorbe edilmiş atomlar veya moleküller ile kimyasal bağlar oluşturma eğilimindedir [68]. Elektron değişimi/paylaşımı ile moleküllerin birbirine bağlanması kimyasal adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlü bir bağ ile bağlandığını gösterir. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez bir reaksiyondur. Adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den fazladır. Sıcaklık fiziksel adsorpsiyon ile ters, kimyasal adsorpsiyon ile doğru orantılıdır [66].

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun özellikleri Tablo 5.1'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.1 Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Çok tabakalı	Tek tabakalı
Zayıf bağlar (Van der Waals, Hidrojen bağı)	Kimyasal bağlar (Elektron değişimi/paylaşımı: kovalent bağ, iyonik bağ)
Düşük adsorpsiyon ısısı (<10 kcal/mol)	Yüksek adsorpsiyon ısısı (>40 kcal/mol)
Tersinir reaksiyon	Tersinmez reaksiyon
Aktivasyon enerjisi sıfıra yakındır	Yüksek aktivasyon enerjisi gerekir
Artan sıcaklıkla reaksiyon hızı düşer	Artan sıcaklıkla reaksiyon hızı artar
Hızlı reaksiyon gerçekleşir	Yavaş reaksiyon gerçekleşir

5.1.3 Değişim Adsorpsiyonu (İyonik)

Elektriksel çekim kuvvetine dayanan değişim adsorpsiyonu, adsorbe edilen madde ile adsorban yüzeyi arasında gerçekleşir. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada adsorbat ve adsorban yüzeyin birbirini çekmesi ve zıt yüklere sahip olması önemlidir. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon türlerine rağmen, adsorpsiyon sürecini tek tip adsorpsiyonla açıklamak zordur. Adsorpsiyon hızı ve miktarı, adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Adsorbe olacak maddenin yapısına, çözeltideki konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon farklı sonuçlar verir [65].

5.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorban maddenin yüzey alanı: Adsorban maddenin yüzey alanı ne kadar büyükse adsorbat malzeme ile daha fazla temas edebilecek alan olduğundan adsorpsiyon daha fazla gerçekleşir [69].

Sıcaklık: Kimyasal adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artarken fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda daha iyi sonuç verir. Çoğu adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermiktir (ΔH negatif) [70].

Çözelti pH'ı: pH adsorban ve adsorbat yüzeyindeki yükü etkilediğinden en önemli parametrelerden biridir. pH genellikle optimum koşullar belirlenirken ilk optimum değerin belirlendiği parametredir [66].

Çözücünün etkisi: Adsorbatın kolay çözündüğü çözücülerde adsorpsiyon daha kolay gerçekleşir [66].

Başlangıç adsorbat derişimi: Adsorpsiyon hızı çözünen adsorbat derişimi ile orantılıdır [69].

Temas süresi: Adsorban malzeme ile adsorbat arasında dengeye ulaşana kadar artan temas süresi ile moleküllerin birbirine daha çok çarpışma olasılığı olduğundan adsorpsiyon artar [71].

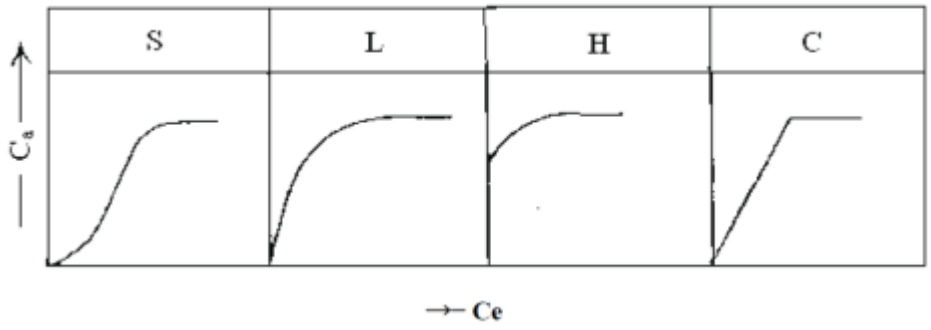
Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri: Adsorpsiyon, çözücü ve çözünene ait bağların çözünürlük arttıkça artmasından dolayı azalmaktadır. Çözünme özelliği olan bileşikler çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olmaktadırlar. Çözünen madde ve çözünürlük arasındaki ilişki “Lendelius” kuralı ile açıklanmıştır. Bu kurala göre sıvı fazdaki çözünürlük ile çözünen maddenin adsorpsiyon hızı arasında ters orantı bulunmaktadır [71].

5.3 Adsorpsiyon İzoterm Tipleri ve Giles Sınıflandırması

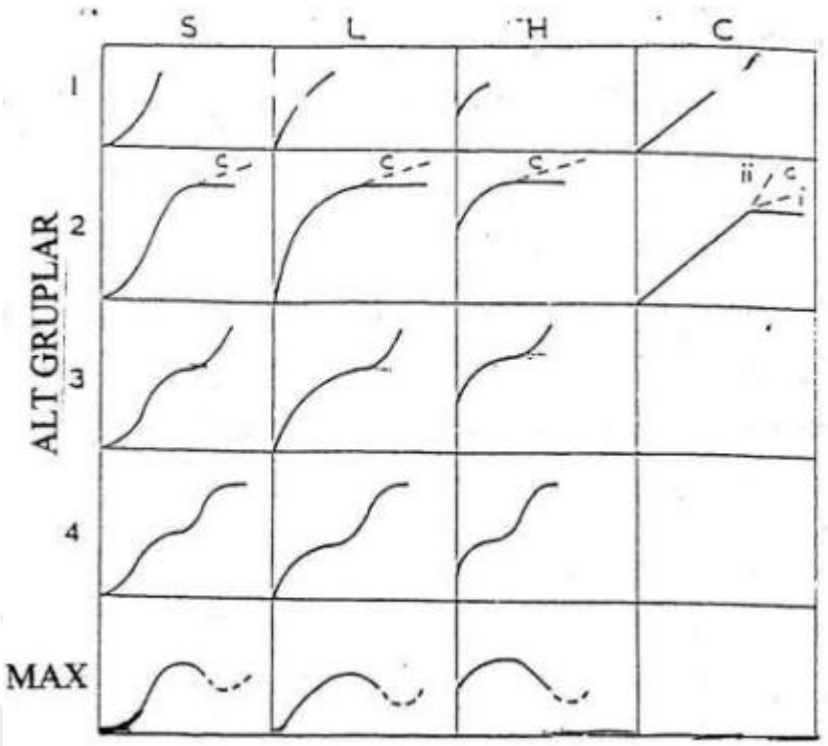
Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzemektedir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltideki adsorplanan maddenin derişimi denge konumuna erişinceye kadar azalır. Diğer bir deyişle çözeltideki çözünenler, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar, çözeltiden yüzeye adsorpsiyon sürer. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz [69].

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişim ile değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir [69].

Giles adsorpsiyon izotermleri sınıflandırması adsorpsiyonu çeşitli tiplerde ele almaktadır; S, L, H ve C tipleri ve alt grupları y eksenine olan uzaklıkları, eğimleri bakımından farklı yorumlanmaktadır (Şekil 5.1 ve Şekil 5.2) [65, 72].



Şekil 5.1 Adsorpsiyon izoterm tipleri [65]



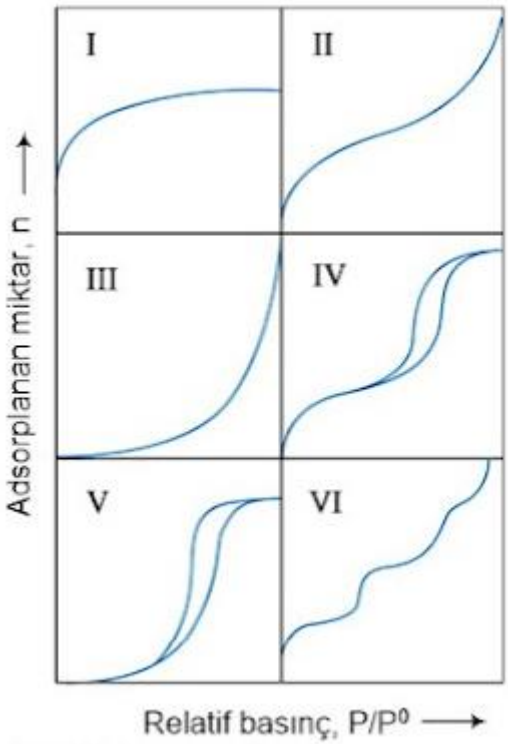
Şekil 5.2 Giles izoterm tipleri ve alt grupları

S- Tipi: Böyle bir izoterm, yatay eksene dışbükeydir ve çözücü güçlü bir şekilde adsorbe edildiğinde, adsorbe edilmiş tabakada güçlü bir moleküller arası etkileşim olduğunda ve adsorban tek işlevli olduğunda meydana gelir [65]. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu ifade eder. BET izotermi bu sınıftadır. BET kuramına göre ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da dolmaktadır [72]. Giles sınıflandırma sisteminin S eğrilerinde, başlangıçtaki eğrilik yönü, konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonun kolaylaştığını göstermektedir. Uygulamada, S eğrisi genellikle üç koşul yerine getirildiğinde ortaya çıkar; (i) tek işlevlidir, (ii) orta derecede moleküller arası çekime sahiptir, bu da onun adsorbe edilmiş katmanda düzenli bir dizide dikey olarak paketlenmesine neden olur ve (iii) çözücü moleküllerinden substrat bölgeleri için güçlü rekabeti karşılar. Adsorban-adsorbat kuvvetlerinin zayıflığı, düşük konsantrasyonlarda alımın küçük olmasına neden olur, ancak bir molekül adsorbe edildikten sonra, adsorbat-adsorbat kuvvetleri, izotermin dışbükey hale gelmesi için başka moleküllerin adsorpsiyonunu (bir işbirlikçi süreç) destekler [73].

L-Tipi: Apsis eksenine doğru içbükey olan Langmuir tipi bir izotermdir. Çözücüde güçlü bir rekabet olmadan oluşur. Bu tipte, çözelti içindeki maddenin konsantrasyonu ile başlangıç eğimi artmaz [65]. L tipi en yaygın görünen, (Langmuir) izotermine uygun ve y eksenine yakın bir başlangıç eğrisi sergiler. L eğrisinin ilk eğimi, kirleticinin yüzey için yüksek bir afiniteye sahip olduğunu gösterir. Adsorbandaki bölgeler dolmaya başladıkça çözünen molekülün boş bir bölge bulması giderek daha zor hale gelir. Diğer izotermler çok tabakalı adsorpsiyonu gösterirken L tipi tek tabakalı adsorpsiyonu gösterir [72].

H- Tipi: Çok seyreltik bir çözeltide bile, adsorban ile adsorbat arasında yüksek bir afinite vardır. Başlangıç noktası, özellikle kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat arasındaki güçlü afinite nedeniyle ordinat üzerindeki bir noktadır [65]. H eğrisi, L eğrisinin özel bir durumudur, burada kirletici madde katıya öyle bir afiniteye sahiptir ki tamamen adsorbe edilir veya en azından çözeltide ölçülebilir bir miktar kalmaz. Bu nedenle izotermin başlangıç kısmı dikeydir. Az rastlanan bir izoterm tipidir [72].

C- Tipi: Düz bir çizgide orijinden geçer. Bu durumda adsorbe edilecek maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir. Konsantrasyon ve adsorpsiyon oranı arasında sabit bir oran vardır [65]. C eğrisi, mümkün olan maksimum adsorpsiyona kadar çözünenin çözelti ve katı arasında sabit olarak bölünmesiyle karakterize edilir. Doğrusallık, adsorpsiyon için bölge sayısının sabit kaldığını gösterir [72].



Şekil 5.3 6 tip adsorpsiyon izotermi [69]

Adsorpsiyon izotermleri sabit sıcaklıkta adsorbat kütlesinin basınç ya da derişim ile değişimini gösteren eğrilerdir. 6 tip adsorpsiyon izoterm eğrisi tanımlanmaktadır.

Tip I: Gözenekler tipik olarak mikro gözeneklidir ve açıkta kalan yüzey neredeyse yalnızca mikrosporların içinde bulunur ve bir kez adsorbatla doldurulduğunda daha fazla adsorpsiyon için çok az dış yüzey bırakır veya hiç dış yüzey bırakmaz. Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi, Tip I eğrisine benzemektedir. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri mono moleküler olarak kaplandığında gözenekler tümü ile dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Bu izoterm ile mikrogözenekli katıların, kimyasal olarak adsorpsiyonu tanımlanmaktadır. [69, 74].

Tip II: En sık olarak, gözeneksiz tozlar veya mikro gözenekleri aşan çaplara sahip tozlar üzerinde adsorpsiyon meydana geldiğinde bulunur. Bükülme noktası, ilk adsorbe edilmiş tek tabakanın tamamlanmasına yakın bir yerde meydana gelir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu temsil etmektedir ve sık rastlanılan bir izotermdir [69, 74].

Tip III: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır. Adsorpsiyon ısılarının sıvılaşmanın adsorbat ısısından daha düşük olmasıyla karakterize edilen adsorpsiyon, adsorplanan tabaka ile adsorbat etkileşimi, adsorban yüzeyi ile etkileşimden daha büyük olduğu için ilerler [69].

Tip IV: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalması ile açıklanabilir. Genellikle mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır [69].

Tip V: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu tip eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tip eğrilere benzemektedir [69].

Tip VI: Basamaklı olan bu tip izotermlere az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleride bu tip eğrilere benzemektedir [69].

5.4 Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

Adsorpsiyon izoterm modellerinin araştırılması, boyaların adsorban üzerine adsorpsiyonunun doğasının ve adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Bir adsorpsiyon izotermi, adsorban üzerinde adsorbe edilen adsorban miktarları ile denge halinde sıvıdaki çözünmüş adsorbat konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi tanımlar [75]. Adsorpsiyon izotermi, bir adsorbanın yüzeyinde çözünen bir maddenin denge konsantrasyonunu, sıvıdaki çözünen maddenin konsantrasyonuna bağlayan bir eğridir [75, 76]. Yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Sepiyolit kil minerali üzerine BB41 boyar maddesinin adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich (D-R), Freundlich, Langmuir, Temkin ve Sips izotermleri ile çalışılmıştır.

5.4.1 Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modeli, aktif noktaların adsorbat moleküllerine karşı eşit afiniteye sahip olduklarını kabul eden, adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini ileri süren bir modeldir [77]. Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaşıldığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır. Adsorpsiyon hızı, moleküllerin yüzeyden desorpsiyon hızına eşit olduğunda dengeye ulaşılır [75, 76]. Bu izoterm dengedeki katı sıvı fazdaki madde derişimleri arasındaki ilişkiyi açıklamada sıklıkla kullanılır [76].

Eşitlik 5.1'de Lineer Langmuir denklemi verilmiştir [8].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \times \frac{1}{C_e} \tag{5.1}$$

Burada, Ce çözeltinin dengedeki konsantrasyonu (mg/L), qe dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K_L Langmuir sabiti (L/mg) ve qm maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) göstermektedir. Lineer denklem kullanılarak çizilen, 1/Ce'ye karşı 1/qe grafiğinin kesim noktasından q_m değeri, daha sonra eğiminden K_L değeri hesaplanabilir. Langmuir sabiti, uygun alanın varyasyonu ve adsorbanın gözenekliliği ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, geniş yüzey alanı ve gözenek hacminin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile sonuçlanacağı anlamına da gelir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \tag{5.2}$$

Ayrıca, Langmuir izoterminin önemli özelliklerini tanımlamak için, R_L boyutsuz faktörü (Eşitlik 5.2) kullanılabilir.

Bu değer;

R_L>1 ise adsorpsiyon uygun değildir,

R_L=1 ise doğrusaldır,

R_L=0 ise proses tersinmezdir,

0 < R_L < 1 ise adsorpsiyon uygundur.

5.4.2 Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izoterm modeli, yüzey enerjisinin heterojen olduğunu kabul eden ve adsorpsiyonun çok tabakalı gerçekleştiğini söyleyen bir modeldir. 1909'da Freundlich, birim katı adsorban kütlesi tarafından basınçla adsorbe edilen bir miktar gazın adsorpsiyonunun izotermal değişimini temsil eden bir denklem oluşturmuştur [76].

Lineer Freundlich izoterm denklemi Eşitlik 5.3'te gösterildiği gibidir:

$$logq_e = logK_F + \frac{1}{n} logC_e \quad (5.3)$$

Bu denklemde yer alan K_F ((mg g^{-1}) (L mg^{-1}) $^{1/n}$) ve n, sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunlukla ilgili Freundlich sabitleridir. "n" değeri logCe'ye karşılık logqe grafiğinin eğiminden, K_F sabiti ise doğrunun kesim noktasından hesaplanabilir. Freundlich izoterm modeli ayrıca adsorpsiyon fizibilitesi hakkında bir fikir verir [8]. Prosesin tipi n parametresi ile belirlenir. n=1 ise, proses doğrusaldır [67]. Eğer "n" değeri 1 ile 10 arasında ise adsorpsiyonun elverişli olduğu, adsorbanın adsorpsiyon için uygun olduğu söylenebilir [8, 9, 48]. 1/n'in 0 ile 1 arasında olması yüzey heterojenliğini ve adsorpsiyonun yatkınlığını ifade etmektedir. "n" değerinin sıfırın altında olması adsorbanın fazlasıyla heterojen olduğunu göstermektedir [11, 78].

5.4.3 Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli

D-R izoterm modeli, adsorpsiyonun fiziksel mi, kimyasal mı yoksa iyon değişimi yoluyla mı gerçekleştiğini belirlemek için yaygın olarak kullanılır [8]. D-R modeli, heterojen bir yüzey üzerindeki potansiyel değişim teorisine dayanır [79]. Polanyi'nin teorisine ve adsorbandaki gözeneklerin dağılımının Gauss enerji dağılımını takip ettiği varsayımına göre geliştirilmiştir [67].

D-R izoterm parametreleri Eşitlik 5.4, 5.5, 5.6 ve 5.7'deki denklemler kullanılarak hesaplanır.

$$q_e = q_m \exp\left(-K_{DR}[RT\left(1+\frac{1}{C_e}\right)]^2\right) \quad (5.4)$$

$$lnq_e = lnq_m - K_{DR}\varepsilon^2 \quad (5.5)$$

$$\varepsilon = RTln\left[1+\frac{1}{C_e}\right] \quad (5.6)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (5.7)$$

Burada, R, gaz sabitini (8.314 J/(molK)), qm, adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), $K_{DR,}$ izoterm sabitini, T, mutlak sıcaklığı (K), ε, Polanyi potansiyelini, E ortalama adsorpsiyon enerjisini (kj/mol) gösterir. E değeri adsorpsiyonun fiziksel mi, kimyasal mı yoksa iyon değişimi yoluyla mı gerçekleştiği hakkında fikir verir. Eğer E < 8 kj/mol ise adsorpsiyon fiziksel, eğer E değeri, 8-16 kj/mol arasında ise adsorpsiyon iyon değişimi, eğer E>16 kj/mol ise adsorpsiyon kimyasal olarak karakterize edilebilir [8, 11, 77].

D-R izoterm parametrelerini belirleyebilmek için lineer denklem (Eşitlik 5.4) kullanılarak, potansiyel enerjinin karesine (ε^2) karşılık lnq_e grafiği çizilir ve doğrunun eğiminden K_{DR}, kesim noktasından ise teorik adsorpsiyon kapasitesi (q_m) hesaplanabilir.

5.4.4 Temkin İzoterm Modeli

Temkin izoterm modeli, adsorpsiyonun çok katmanlı bir süreç olduğunu varsayar [80]. Adsorban yüzey molekülleri ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimlerin adsorpsiyon izotermleri üzerindeki etkisini dikkate alır ve yüzeydeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeydeki kaplama derecesi ile doğrusal olarak azalacağı varsayımına dayanır. Adsorbat sıvı fazdaki aşırı yüksek ve düşük

konsantrasyon değerleri göz ardı edilir. Yang [81], Temkin izotermi için istatistiksel mekanik ifadeyi türetmiş ve elde edilen denklemi Clapeyron-Clausius denkleminde ikame etmiştir, artan kapsama ile adsorpsiyonun diferansiyel ısısının lineer azaldığını doğrulamıştır [8, 67].

Temkin izoterm modeli için denklem, Eşitlik 5.8 ve 5.9'da verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b} lnK_T + \frac{RT}{b} lnC_e \quad (5.8)$$

$$q_e = B_T lnK_T + B_T lnC_e \quad (5.9)$$

Burada, B_T = RT/b'dir. R, gaz sabiti (8.314 J/(molK)), T, mutlak sıcaklık (K), b, adsorpsiyon ısısı ile bağlantılı Temkin izoterm sabiti ve K_T, denge bağlanma sabitidir (L/g).

Temkin izoterm sabitlerini belirlemek için lnC_e'ye karşı q_e grafiği çizilir ve doğrunun eğiminden B_T, kesim noktasından ise K_T değeri hesaplanabilir.

5.4.5 Sips İzoterm Modeli

Sips (1948), heterojen adsorpsiyon sistemini tahmin etmek ve konsantrasyondaki artışla adsorbe edilen miktardaki sürekli artışın Freundlich izoterm modeliyle ilişkili dezavantajının üstesinden gelmek için Langmuir ve Freundlich modellerinin birleşimi olan bir hibrit modelle Freundlich denklemine benzer bir formül sunmuştur [67, 82, 83].

Sips izoterm modeli için denklem, Eşitlik 5.10'da verilmiştir.

$$q_e = \frac{q_{ms} K_S C_e^{n_s}}{1 + K_S C_e^{n_s}} \quad (5.10)$$

Burada; Ks, model sabiti (L g^{-1}); q_{ms} maksimum sorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}); Ce, denge konsantrasyonu (mg L^{-1}); m_s, model katsayısı; q_e, adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1}) tanımlamaktadır [84].

Sips izotermi, yüksek konsantrasyonlarda tek tabakalı adsorpsiyonu destekleyen Langmuir modeline, düşük konsantrasyonlarda ise heterojen yüzeyde adsorpsiyonun gerçekleştiğini savunan Freundlich izotermine benzemektedir. n_s=1 olduğunda Langmuir modeline dönüşür. Sips modeli düşük C_0 değerlerinde Henry yasasını karşılamaz [67, 84].

5.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, sabit bir basınçta veya konsantrasyonda zamana göre adsorplama kapasitesinin ölçüsüdür ve adsorbanın gözeneklerdeki difüzyonunu gözlemlemek için kullanılır. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılmasıyla, adsorbat ve adsorban arasındaki etkili temas süresinin belirlenmesi adsorpsiyon sürecinin hızını etkileyen adsorpsiyon adımlarının anlaşılmasında önemli bir adımdır [75].

Mevcut kinetik araştırmalar, çeşitli deneysel koşullar altında reaksiyon koşullarını ölçmek, konsantrasyon ve sıcaklığın reaksiyon koşulları üzerindeki etkisini analiz etmek ve adsorpsiyon işlemi sırasında dengenin sağlanması için gereken süreyi belirlemek için gerçekleştirilir. Adsorpsiyon kinetiği, belirli bir adsorban miktarında, sıcaklıkta, akış hızında ve pH'da bir çözünenin sulu bir ortamdan katı faz arayüzüne tutunmasını tanımlayan bir eğridir [76].

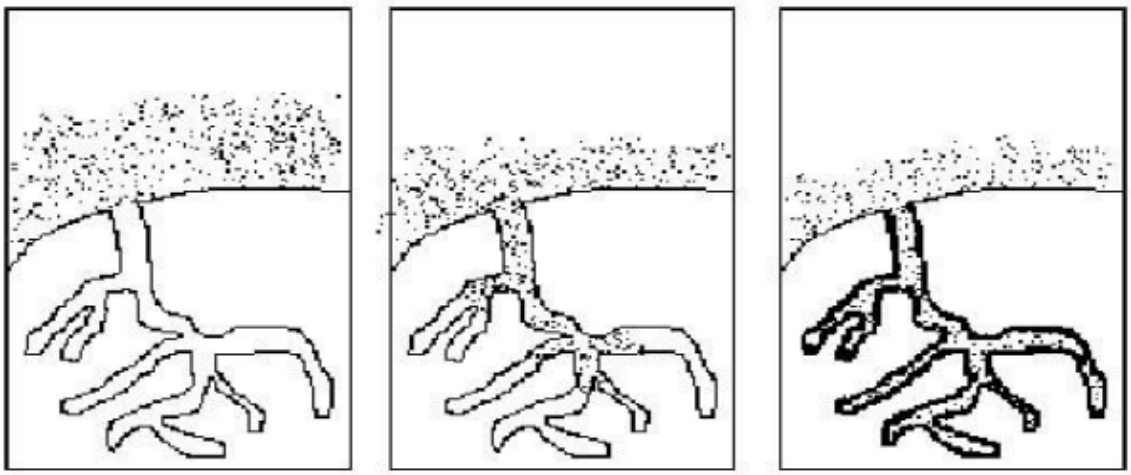
Çözeltideki adsorban tarafından adsorbe edilen adsorbat için üç ana adım vardır (Şekil 5.4):

• **Film difüzyonu:** Gaz veya sıvı fazdaki adsorbe edilen madde, adsorbanın yüzeyine doğru hareket ederek adsorbanı örten bir yüzey tabakası oluşturur.

•**Gözenek difüzyonu:** Adsorban malzemenin gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezi yönüne doğru moleküllerin ilerlemesidir.

•**Bağlanma:** Son adımda, adsorbat, adsorbanın gözenek yüzeylerine tutunur [66].

Adsorbanın fazı sabitlenmişse, ilk adım en yavaş adım olabilir ve adsorpsiyon oranını belirleyebilir. İkinci ve üçüncü adım, hızın belirleyicileridir, çünkü son adım çok hızlıdır. İkinci aşama adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında meydana gelirken üçüncü aşama ise adsorpsiyon işleminin kalan sürecinde meydana gelmektedir. Adsorpsiyon oranını tamamen etkileyen adımın üçüncü adım olduğu söylenebilir [75].



Şekil 5.4 Adsorpsiyon Aşamaları (a) Film Difüzyonu (b)Gözenek Difüzyonu (c)Bağlanma [66]

5.5.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Model

Yalancı (pseudo) birinci dereceden hız denklemi, birim zamanda giderimin değişim hızı, doyma konsantrasyonundaki fark ve zamanla katı alım miktarı ile doğru orantılı olduğu varsayımına dayanmaktadır; bu, genellikle bir adsorpsiyon işleminin ilk aşamasında uygulanabilir. Adsorpsiyon ara yüzeyden difüzyon yoluyla gerçekleştiğinde kinetiğin bu Lagergren yalancı birinci dereceden oran denklemini izlediği yaygın olarak görülmektedir. Yalancı birinci derece kinetik model denklemi, k_1 (hız sabitini) bulmak için Langergren ve Svenska tarafından 1998 yılında türetilmiştir [77, 84].

Eşitlik 5.11'de sınır koşullarda integrasyon alınırsa Eşitlik 5.12 denklemi elde edilir.

$$\frac{d_{qt}}{d_t} = k_1 \times (q_e - q_t) \tag{5.11}$$

$$\ln(qe - qt) = \ln qe - \frac{k_1}{2.303} t \tag{5.12}$$

burada qe ve qt, sırasıyla dengede ve t (dk) zamanında adsorpsiyon kapasitelerini (mg g^{-1}) ve k_1 yalancı birinci dereceden hız sabitini (dk^{-1}) ifade etmektedir. Lineer denklemden (Eşitlik 5.12) hız sabiti, k_1, ln (qe-qt) ile t arasındaki grafiğin eğiminden hesaplanabilir.

5.5.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

Yalancı ikinci derece kinetik model, Ho ve Mckey tarafından adsorbat ile adsorban arasında kimyasal sorpsiyonun gerçekleştiğini savunur [84].

Yalancı ikinci dereceden denklem Eşitlik 5.13'te verilmiştir.

$$\frac{d_{qt}}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \tag{5.13}$$

Burada k_2, ikinci derece hız sabitini (g mg^{-1} dk^{-1}) ifade eder. Sınır koşullarına göre denklem düzenlendiğinde Eşitlik 5.14 elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \tag{5.14}$$

Denklem lineer hale getirildiğinde Eşitlik 5.15 elde edilir.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{5.15}$$

burada k_2 yalancı ikinci derece hız sabiti ve denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e), t/q_t'ye karşı t grafiğinin eğiminden ve kesişim noktasından hesaplanabilir.

5.5.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli

Weber ve Morris tarafından önerilen partikül içi difüzyon modeli (PID), adsorpsiyon kinetiğinin analizi için yaygın olarak uygulanmıştır. Kademeli denge sistemlerinde, hız değişimini açıklamak amacıyla kullanılan ve hangi adımın daha etkili olduğunu gösteren bir modeldir [76].

Hız basamaklarını kontrol etmek amacıyla önerilen bu model partikül sınır tabakasına film difüzyonu veya adsorbanın iç yüzeyine doğru partikül içi difüzyonu gibi birkaç basamakla olabilmektedir. Genellikle ilk ve son adım çok hızlıdır. Partikül içi difüzyon adımı film difüzyonu adımından daha yavaş gerçekleşir. Adsorplanan miktar temas süresiyle doğru orantılı değişmektedir. Partikül içi difüzyon hız sabiti, Weber-Morris hız sabiti de olarak adlandırılan, k_i (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$) Eşitlik 5.16'da verilen lineer denklem kullanılarak çizilen eğrinin eğiminden hesaplanır [84].

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C \tag{5.16}$$

$t^{1/2}$'e karşı çizilen q_t eğrisinin eğimi k_i değerini verirken, kesim noktası sınır tabakanın kalınlığını gösterir. Sayı değerinin büyük olması film difüzyonunun yüksek etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Çizilen grafikte ilk keskin eğri film difüzyonunu, ikinci bölüm ise partikül içi difüzyonu göstermektedir. Fick kanunu (Eşitlik 5.17) ise partikül içi difüzyon katsayısını bulmak için kullanılır [84].

$$F(t) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D^2 t}{{r_0}^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.17)$$

5.6 Termodinamik Çalışmalar

Sistem dengeye ulaştığında, adsorpsiyon prosesi ile ilişkili enerji değişimlerini, adsorpsiyon prosesinin doğasını ve uygulanabilirliğini araştırmak ve adsorpsiyon prosesinin tipini (fiziksel, kimyasal veya endotermik, ekzotermik) belirlemek için termodinamik çalışmalar yapılır [8].

Termodinamik, adsorpsiyon sırasındaki enerji değişimi ile ilgilidir. Enerji yayılması, enerji dönüşümleri fiziksel ve kimyasal reaksiyonlarla meydana gelmektedir. Termodinamik, meydana gelen bu enerji ilişkilerini inceler [66].

Entalpi (H), termodinamik bir sistemdeki enerjinin ölçümüdür. Tepkimenin entalpi değişimi ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farktır. Termodinamik olarak, adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyon işlemi sırasında salınan veya emilen ısıyı ifade etmektedir. ΔH° pozitif ise sistem dışardan ısı alır (endotermik), negatif ise sistem ısı verir (ekzotermik) [66, 84].

Entropi (S), sistemin düzensizliğini gösterir ve adsorpsiyonda adsorban malzemenin adsorbat malzemeye karşı afinitesi hakkında bilgi verir. ΔS°'in negatif değeri çözünen-çözelti (bir başka deyişle adsorban-sıvı faz) arayüz adsorplanan derişiminde azalmayı göstermekte olup aynı zamanda katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını belirtmektedir. ΔS°'in pozitif değeri ise katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artığını işaret etmektedir [85]. Termodinamikte mutlak entropiler belirlenemez bu nedenle entropi değişimi incelenir. Entropi bir belirsizlik ölçütüdür ve işe dönüşmeyen enerji olarak ifade edilir. Adsorpsiyon olayında adsorban malzeme üzerine madde birikimi arttığından yani daha düzenli

hale geçildiğinden entropi azalır. Adsorpsiyon ile düzensizliğin azalması entropi değerinin negatif olması anlamına gelmektedir [66, 84].

Gibbs serbest enerjisi (G), reaksiyondaki itici güçtür ve ΔG° ile ifade edilir. Negatif Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir [66]. ΔG° değerinin hesaplanabilmesi için ilk olarak denge sabiti hesaplanır. Denge sabiti (dağılım katsayısı), Eşitlik 5.18'de gösterilen denklem ile hesaplanmaktadır [84].

Denge sabiti;

$$K_c = \frac{(C_i - C_e)}{C_e m} V \qquad (5.18)$$

C_i : başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e : denge konsantrasyonu (mg L^{-1})

V : çözelti hacmi (mL)

m : adsorban miktarı (mg)

Denge sabitinin (Kc) sıcaklıkla değişimi;

$$\Delta G° = -RT\ln K \qquad (5.19)$$

R : gaz sabiti (8.314 J mol^{-1} K^{-1})

T : mutlak sıcaklık (K)

ΔG° : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1} K^{-1})

Gibbs serbest enerji değişimi ile entalpi ve entropi değişimleri arasındaki ilişki;

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad (5.20)$$

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

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/molK)

T: Mutlak sıcaklık (K)

Eşitlik 5.19 ve 5.20'nin birleşimiyle **Van't Hoff** eşitliği olarak bilinen Eşitlik 5.21 elde edilir.

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (5.21)$$

1/T'ye karşı lnK grafiği çizilir, doğrunun eğimi ΔH° değerini ve kesim noktası da ΔS° değerini verir.

Aktivasyon Enerjisi: Arrhenius denklemi, birçok fiziksel ve kimyasal reaksiyon için reaksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi tanımlar. Bir tepkimenin başlayabilmesi için reaksiyona giren bileşenler için bariyer görevi gören enerji miktarıdır [84]. Aktivasyon enerjisi terim olarak ilk kez 1889 senesinde Svante Arrhenius tarafından kullanılmıştır [86]. Aktivasyon enerjisini belirleyebilmek için Eşitlik 5.22'de verilen Arrhenius denklemi kullanılır.

$$k = A\, exp\, (\frac{-E_a}{RT}) \quad (5.22)$$

k: Adsorpsiyon hız sabiti

A: Reaksiyon için frekans faktörü

E_a: Aktivasyon enerjisi (J/mol)

R: Gaz sabiti (8.314 J mol^{-1} K^{-1})

T: Mutlak sıcaklık (K)

Eşitlik 5.22' de verilen denklem lineer hale getirilirse Eşitlik 5.23'te verilen denklem elde edilir.

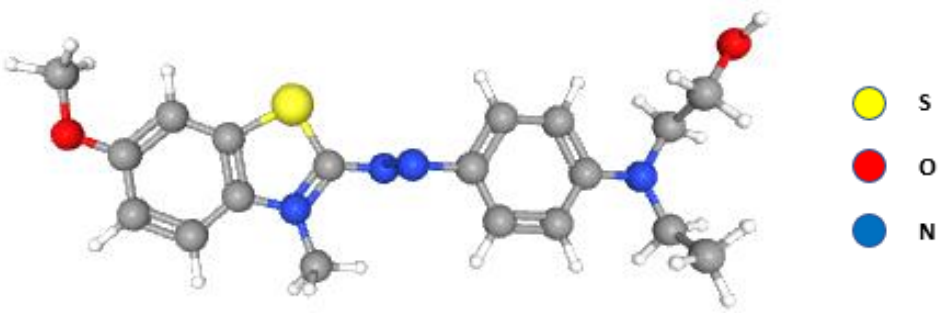
$$lnk = \ln(A) - \frac{Ea}{RT} \quad (5.23)$$

Bu denklemde 1/T'ye karşı lnk grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Düşük aktivasyon enerjisi değerleri (5-40 kj/mol) adsorpsiyonun fiziksel olduğunun bir göstergesidir. Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorpsiyon sıcaklık ile genellikle azalır [87]. Daha yüksek enerji değerleri (40-800 kj/mol) adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiğini göstermektedir [84]. Denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleşmesine göre değişir. Eğer adsorpsiyon endotermik ise artan sıcaklıkla denge sabiti değeri artar, eğer adsorpsiyon ekzotermik ise artan sıcaklıkla denge sabiti değeri azalır [87].

6
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmada kullanılan adsorban malzeme, sepiyolit ($Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(OH_2)_4.8H_2O$), ESSAN/Eczacıbaşı firması tarafından temin edilmiştir ve Eskişehir, Türkiye bölgesine aittir. Adsorbat malzeme olarak kullanılan Bazik Mavi 41 (BB41) boyar maddesi Alptekin Boya A.Ş.'den temin edilmiştir. BB41, katyonik mono azo boyar madde sınıfına ait kanserojen, mutajenik, alerjik ve toksik etkiye sahip, koyu mavi renkli, tehlikeli bir boyar maddedir. Molekül ağırlığı 482,57 g/mol'dür ve molekül formülü Şekil 6.1'de gösterilmektedir [88].

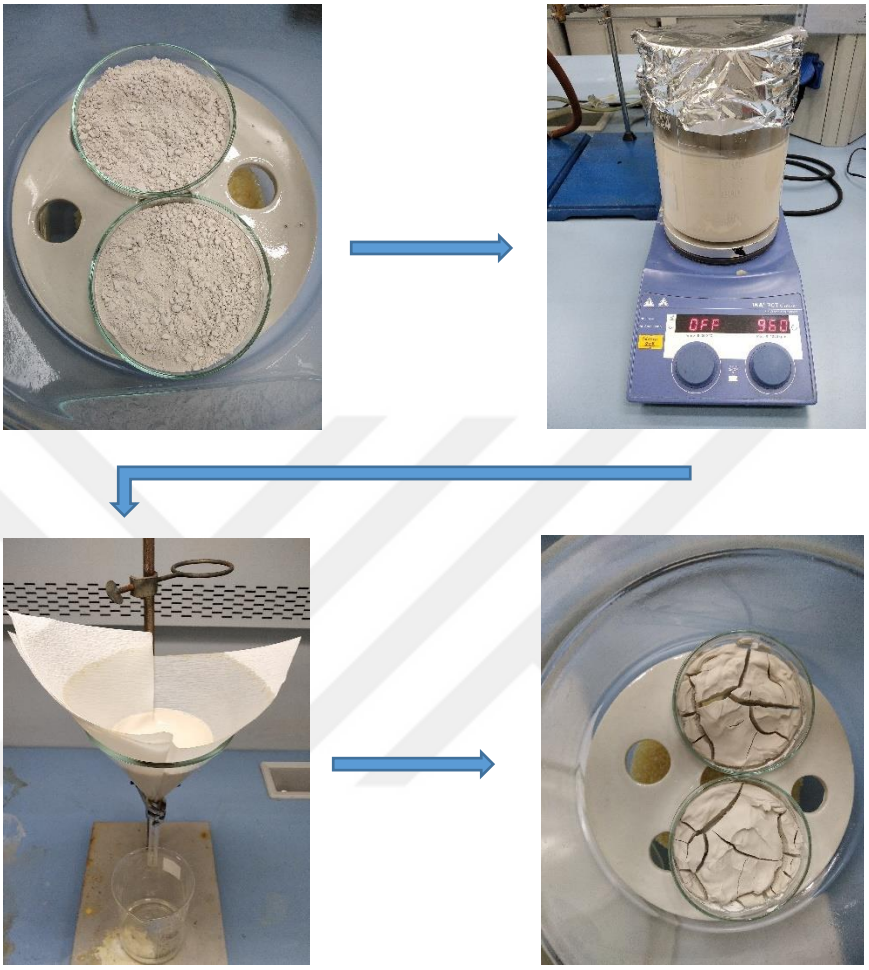


Şekil 6.1 Bazik mavi 41 boyar maddesinin kimyasal yapısı [58]

6.2 Sepiyolitin Saflaştırılması

Sepiyolit mineralini safsızlıklardan arındırmak ve daha yüksek kapasiteli bir adsorban haline getirmek için saflaştırma prosedürü uygulanmıştır. Saflaştırma işlemi için ilk aşamada sepiyolit porselen havanda öğütülmüş ardından 100 µm altı tanecik boyutu elde etmek için elenmiştir. İkinci aşamada, 0,1 g/ml (40 g sepiyolit/400 ml saf su) eluat kriterlerinde hazırlanan, sepiyolit-saf su karışımı 24 saat boyunca 960 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Üçüncü aşamada, sepiyolit kaba filtre kağıdı ile süzüldükten sonra 100 °C sıcaklıktaki etüvde 8 saat kurutulmuştur. Ardından tekrar 100 µm elekle elenmiştir. Deneylerde kullanılmak

üzere desikatörde muhafaza edilmiştir. Deneylere başlamadan önce yapılan saflaştırma işlemine ait bazı görseller Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2 Sepiyolin saflaştırma prosedürü

6.3 Deneysel Yöntem

Sepiyolit kil minerali ile BB41 boyar madde adsorpsiyonu için kesikli çalışma metodu kullanılmıştır. Saflaştırılmış sepiyolit numunesi iki haftada bir deneylerden önce 100 °C etüvde neminden arındırılmıştır. 250 ml'lik erlenlere belirlenen miktarda sepiyolit tartıldıktan sonra pH'ı ayarlanan (0.1N NaOH ve 0.1N HNO_3 çözeltileriyle) BB41 çözeltisinden 45 ml alınarak reaksiyon başlatılmıştır. Erlenler hava almayacak bir şekilde kapatılmıştır. Reaksiyon 140 rpm sabit çalkalama hızında, çalışılacak temas süresinde, Wise Shake marka orbital çalkalayıcıda oda sıcaklığında gerçekleşmiştir. Çalkalayıcıdan alınan erlenler, 50 ml'lik santrifüj tüplerine koyularak 1000 rpm ve 15 dakikada NF 400 marka santrifüj cihazı ile ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işleminden sonra sıvı kısım deney tüplerine aktarılmıştır. Katı kısım ise analizler için kilitli poşette saklanmıştır. Adsorpsiyon sonrasında çözeltideki boyar madde çıkış konsantrasyonunu belirlemek için Uv-Vis spektrofotometrik (λmax=610 nm dalga boyunda Perkin Elmer marka Lamda 35 model spektrofotometre) cihazı kullanılmıştır. Beer Lambert yasası (Eşitlik 6.1), bir çözeltiden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde katettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, absorplanan ışık miktarı ile doğru orantılıdır [89].

$$log\frac{I_0}{I} = \varepsilon.c.d = A \qquad (6.1)$$

Burada; I geçen ışının şiddeti, I_0 gelen ışının şiddeti, k adsorpsiyon katsayısı, c konsantrasyon, d ışık yolu, ε adsorpsiyon katsayısıdır.

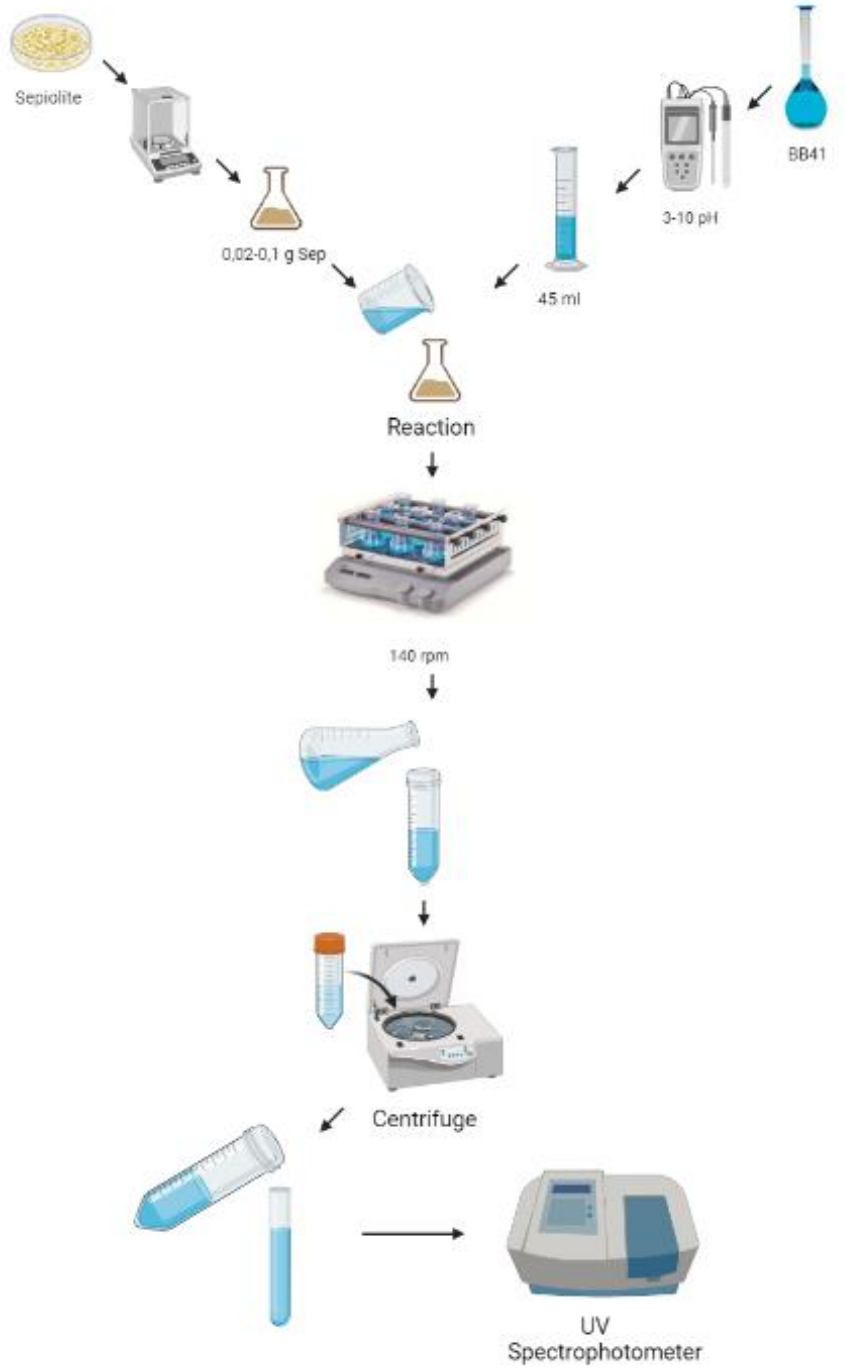
Şekil 6.3'te deneysel yöntem şeması verilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen veriler yardımıyla adsorpsiyon yüzdesi (R%), dengede adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve belirli sürelerdeki adsorpsiyon kapasitesi (qt) Eşitlik 6.2, 6.3 ve 6.4'te verilen denklemlere göre hesaplanmıştır.

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} x\ 100 \qquad (6.2)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) x \frac{V}{m} \qquad (6.3)$$

$$q_t = (C_0 - C_t) x \frac{V}{m} \qquad (6.4)$$

Burada, C_o ve C_e BB41 boyar maddesinin başlangıçtaki ve dengedeki konsantrasyon (mg/L) değerleridir. q_e ve q_t sırasıyla dengedeki ve belirli zamandaki (t), adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) değerleridir. V, boyar madde çözeltisinin hacmini (L) ve m, adsorban miktarını (g) ifade eder.



Şekil 6.3 Deneysel prosedür

6.4 Karakterizasyon Çalışmaları

Sepiyolit kil minerali XRF, XRD, FTIR, BET, SEM ve Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) analizleri ile karakterize edilmiştir. Sepiyolitin yüzey kimyasını karakterize etmek için adsorpsiyon öncesi ve sonrasında XRD, FTIR ve SEM analizleri incelenmiştir.

6.4.1 XRF

Materyallerin temel bileşimlerini belirlemek için XRF (X-ışını Floresans Spektrometresi) analizi sepiyolit adsorbanı için İstanbul Merkez Laboratuvarında yapılmıştır.

6.4.2 XRD

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), bir malzemenin kristalografik yapısını belirlemek için malzeme biliminde kullanılan bir tekniktir. Adsorpsiyon öncesi sepiyolit numunesinin XRD analizi, İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Bölümü laboratuvarında bulunan Bruker AXS markalı XRD cihazında yapılmıştır. Adsorpsiyon sonrası için ise Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan PANalytical X'Pert PRO cihazı ile yapılmıştır.

6.4.3 FTIR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) analizi, bir katı, sıvı veya gazın kızılötesi absorpsiyon veya emisyon spektrumunu elde etmek için kullanılan bir kimyasal analitik yöntemidir. Kızılötesi radyasyonun neden olduğu titreşim türü (gerilme veya bükülme), bağdaki atomlara bağlıdır. Farklı bağlar ve fonksiyonel gruplar farklı frekansları absorbe ettiğinden, farklı moleküller için iletim modeli farklıdır. Sepiyolitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası Fourier Kızılötesi spektrumları (FTIR), Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında 16 cm^{-1} çözünürlüğe sahip bir Jasco ATR PRO ONE modülü ile donatılmış bir Shimadzu spektrometresinde, 4000 cm^{-1} 'den 450 cm^{-1}'e kadar olan dalga sayısı bölgesinde, oda sıcaklığında ölçülmüştür.

6.4.4 SEM-EDS

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için odaklanmış yüksek enerjili elektron ışını kullanır. Enerji Dispersiv Spektrum (EDS) analizi ise, nano karakterizasyonu gerçekleştirmek ve parçacıkların boyutlarını ve temel bileşimlerini belirlemek için kullanılan kimyasal analiz yöntemidir. Sepiyolitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri SEM (Scanning Electrone Microscope) ve EDS (Enerji Dağılım Spektroskopisi) analizleri ile Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Zeiss EVO® LS 10 cihazı ile incelenmiştir.

6.4.5 BET

Sepiyolitin yüzey alanı ve gözenek yapısı, BET (Brunauer–Emmett–Teller) analiz yöntemi ile, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez laboratuarında bulunan Quantachrome marka Autosorb Automated Gas Sorption System modeli kullanılarak yapılmıştır.

7
DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

7.1 Sepiyolitin Karakterizasyonu

7.1.1 XRF Analizi

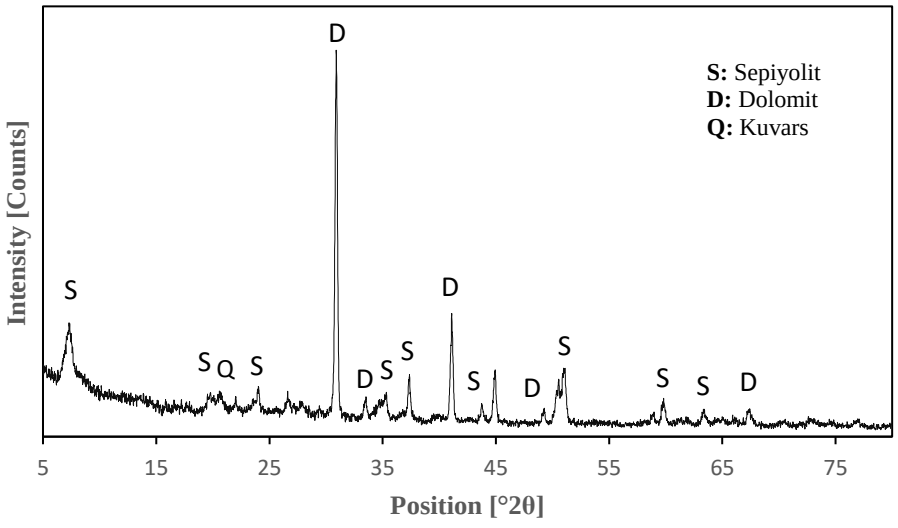
ESSAN/Eczacıbaşı firmasından temin edilen sepiyolit kil minerali Eskişehir yöresine aittir ve kimyasal analiz sonucu Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1 Saflaştırılmış sepiyolitin %kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşim (%)	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	AZ*
Sepiyolit	37,66	14,15	13,49	2,62	0,845	0,58	0,21	0,129	30,270

* Ateş Zayiatı

7.1.2 XRD Analizi



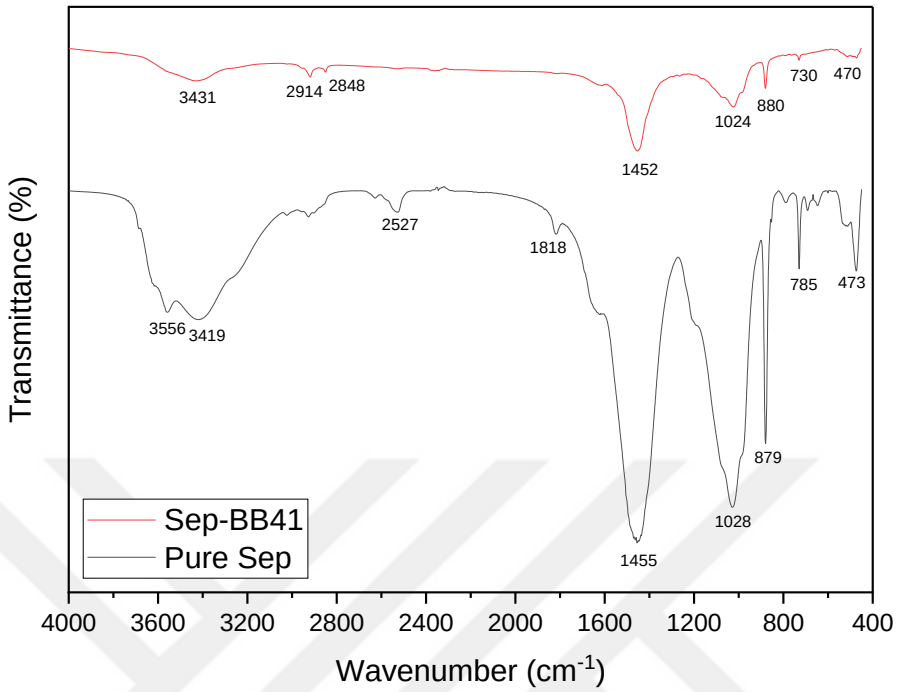
Şekil 7.1 Sepiyolit-BB41 XRD Spektrumu

Adsorban malzemede bulunan kristalli bileşenler hakkında bilgi almak için genellikle XRD analizi kullanılır. Şekil 7.1'de görülen adsorsiyon sonrası sepiyolitin XRD spektrumunda meydana gelen kırınımlardan 2Θ° = 7.32, 19.80, 24.06, 26.60, 37.33, 44.95, 50.54, 59.84, 63.37 sepiyolite, 2Θ°= 30.82, 33.51, 43.18, 44.95 ve 49.27 dolomite, 2Θ°= 26.60 ise kuvarsa ait kırınımlardır. Bragg's yasasına ($n\lambda = 2d \sin\theta$) dayanan bazal boşluk değeri kil mineralinin ara tabakalarına giren boya molekülleri nedeni ile artmıştır (Tablo 7.2) [19, 90]. Tablo 7.1'de XRF analizi sonucu sepiyolitin kimyasal kompozisyonunda yüksek oranda CaO (%14,15) ve MgO (%13,49) bileşenlerinin olduğu belirlenmiştir. Yüksek oranda CaO ve MgO, sepiyolitin dolomitli ($CaMg(CO_3)_2$) yapıya sahip olmasının da kanıtıdır. Dolomit Ca ve Mg mineralleri bakımından zengin bir mineraldir ve içeriğindeki $MgCO_3$ oranına göre kalsitten ayrı bir kristal yapıya sahiptir. Ayrıca adsorpsiyon özelliğinden dolayı bir adsorban olarak literatürde ağır metal giderimi ve fosfat giderimi gibi adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır [91, 92]. Bu doğrultuda XRD ve XRF analizi birbirini destekler niteliktedir.

Tablo 7.2 Ana piklerin bazal boşlukları

Adsorpsiyon Öncesi		Adsorpsiyon Sonrası	
2Θ°	Bazal Boşluk	2Θ°	Bazal Boşluk
7.334	12.043	7.326	12.067
30.995	2.882	30.829	2.897

7.1.3 FTIR Analizi



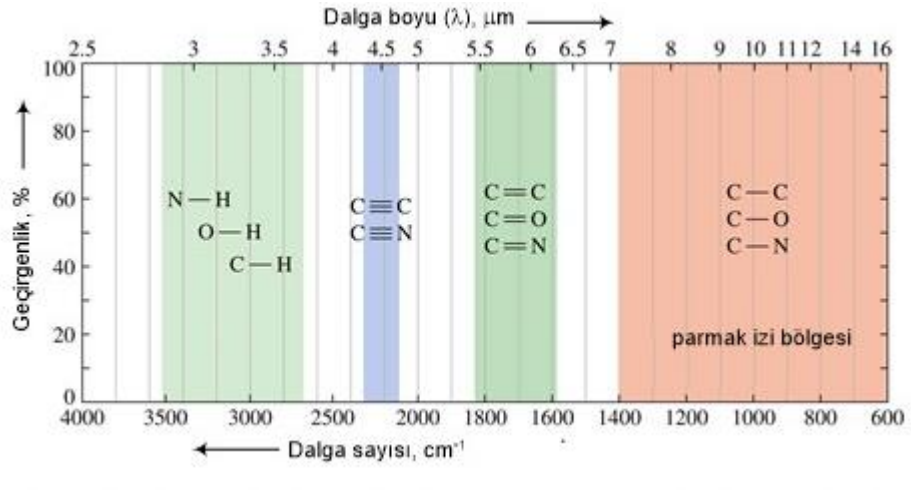
Şekil 7.2 Saflaştırılmış Sep ve Sep-BB41 FTIR grafiği

Saflaştırılmış sepiyolit kil minerali üzerine BB41 boyar madde adsorpsiyonu 4000-450 cm^{-1} frekans aralığında incelenmiştir. Sepiyolit yapısında bulunan su molekülleri ile fonksiyonel gruplara ait gerilme ve eğilme/bükülme pikleri yorumlanmıştır.

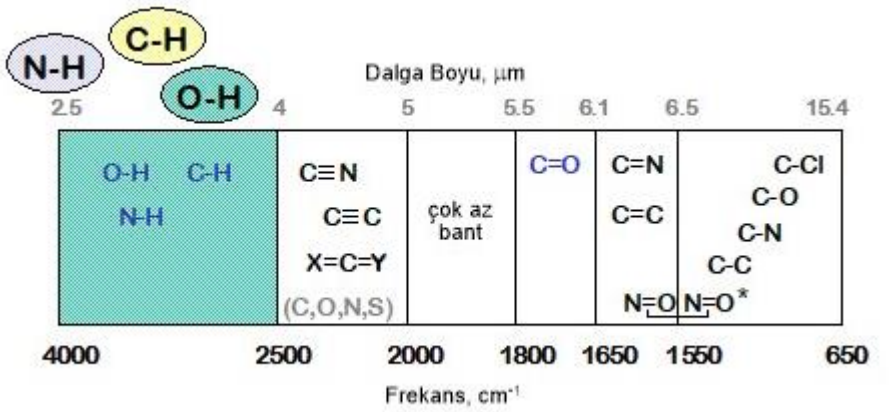
FTIR sonuçları (Şekil 7.2) incelendiğinde, saf sepiyolit spektrumları sırasıyla oktahedral tabakadaki Mg-OH germe titreşimini temsil eden 3556 cm^{-1}'de bir tepe ile bağlı ve zeolitik suyun OH germe titreşimini temsil eden 3419 cm^{-1}'de bir tepe oluşturmuştur. Ayrıca, dolomitik yapıdan kaynaklı C-O germe titreşimini temsil eden 2527 cm^{-1} ve 1455 cm^{-1}'de iki tepe incelenmiştir. 1818 cm^{-1}, bağlı sudan kaynaklı OH bükülme titreşimini ifade ederken, 1028 cm^{-1}'de tetrahedral tabakada bulunan Si-O-Si bağlarından kaynaklı Si-O germe titreşimleridir. 879-645 cm^{-1} bant aralığında görülen tepelerin ise Mg-OH eğilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 473 cm^{-1}'deki tepe ise Si-O-Si eğilme titreşimini temsil etmektedir [10, 27, 93, 94, 95].

BB41 boyar maddesinin FTIR analizi incelendiğinde (şekil verilmedi), 1650-1550 cm^{-1} bantı amin ve amid gruplarının varlığını, 1500-1400 cm^{-1} N=N, C=N titreşimlerini, 1372, 1328 ve 1268 cm^{-1} pikleri simetrik C-O germe titreşimlerini, 1114 cm^{-1} S=O germe titreşimini, 987 cm^{-1} alken ve aromatiklere ait titreşimleri, 950-780 cm^{-1} bant aralığı C-H bükülme titreşimini ve 800-400 cm^{-1} bant aralığındaki titreşimler aromatik bileşiklerin varlığını ifade eder [96, 97].

Şekil 7.2'de gösterilen BB41 adsorpsiyon sonrası spektrumu incelendiğinde;



Şekil 7.3 Çeşitli fonksiyonel grupların adsorplandıkları frekans aralıkları [98]



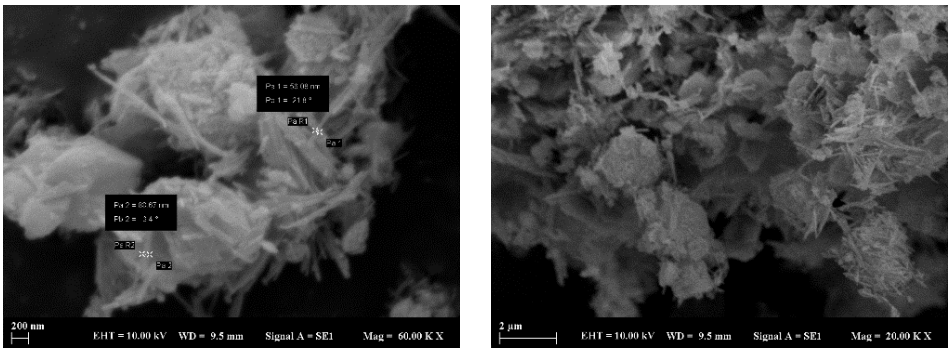
Şekil 7.4 N-H, C-H, O-H gerilme bölgesi [98]

N-H ve O-H gerilme titreşimleri, 3700-3100 cm^{-1} bölgesindeki adsorpsiyon pikleri ile tanımlanır (Şekil 7.3). O-H'a ait olan pikler daha yüksek dalga sayısında bulunma eğilimi göstermektedir. O-H bantları daha geniş ve sadece seyreltik, polar olmayan çözeltilerde gözlenmektedir. Hidrojen bağı oluşumu, piklerin genişlemesine sebep olur ve daha az dalga sayısına kaydırmaktadır [98].

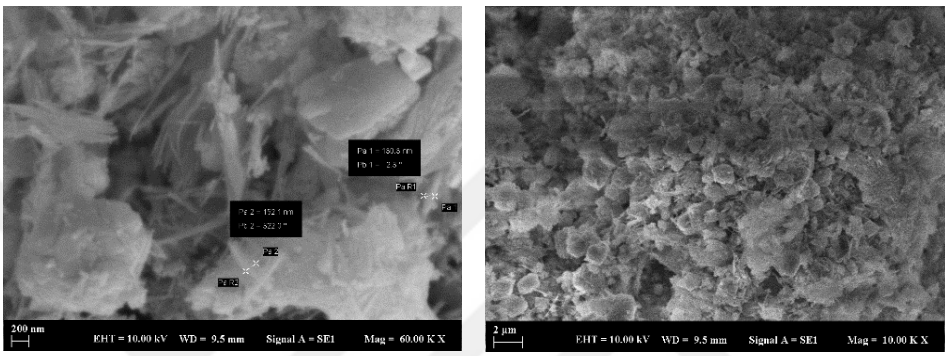
Alifatik C-H titreşimleri ise 3000-2850 cm^{-1} aralığında bulunan bölgede yer alır (Şekil 7.4). Bu bileşiklerin bir çoğunda kuvvetli bir pik verebilecek kadar fazla sayıda C-H bağları yer alır. C-H bağının kuvvetini etkileyebilecek herhangi bir yapısal oluşum, pikin maksimumunu kaydırmaktadır [98].

BB41 boyar maddesinin 2500-4000 cm^{-1} gerilme bölgesinde adsorplandığı düşünülmektedir. Saf sepiyolitin tüm karakteristik FTIR spektrumlarının adsorpsiyon öncesi ve sonrası karşılaştırmalı incelemesiyle adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği yönünde karar verilmiştir.

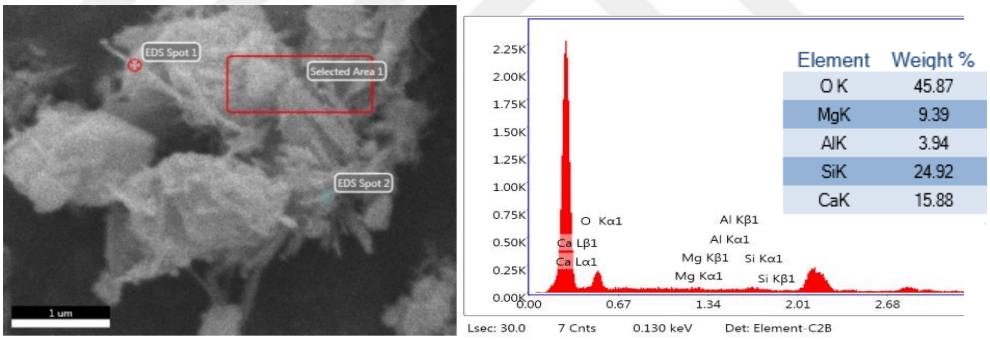
7.1.4 SEM-EDS Analizi



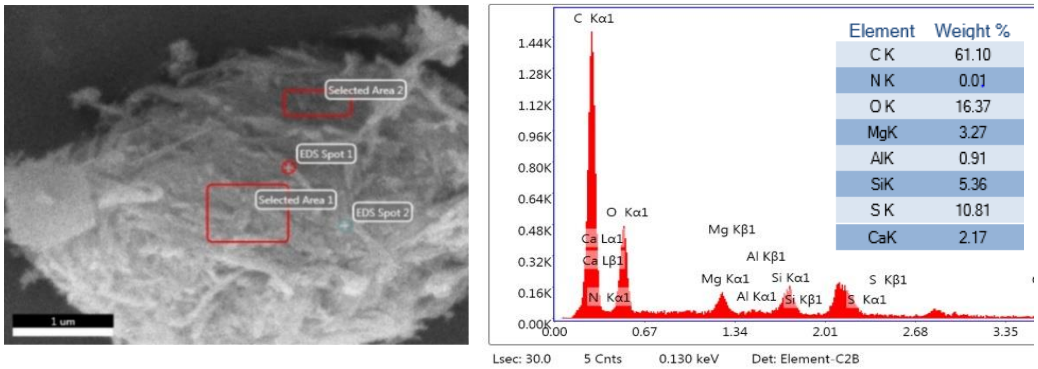
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 7.5 (a) Saflaştırılmış sepiyolitin SEM görüntüleri, (b) Sep-BB41 SEM görüntüleri, (c) Saflaştırılmış sepiyolitin EDS görüntüsü, (d) Sep-BB41'in EDS görüntüsü

Saflaştırılmış sepiyolitin adsorsiyon öncesi ve BB41 boyar madde adsorpsiyonu sonrası yüzey yapısı ve morfolojik özellikleri, SEM görüntüleriyle değerlendirilmiştir. Şekil 7.5-a ve b de adsorpsiyon öncesi ve sonrasına dair görüntüler sunulmuştur. Adsorpsiyon öncesi sepiyolit kil mineralinin doğası gereği lifli, düzensiz, gözenekli ve heterojen bir yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 7.5-a). Sepiyolitin pürüzlü yüzeyi boya molekülleri için geniş bağlanma alanları sağlamıştır. Adsorpsiyon sonrası görüntüler BB41 boyar maddesinin sepiyolit yüzeyini kapladığını, yüzey pürüzlülüğünde azalmaya neden olduğunu göstermiştir (Şekil 7.5-b). Bu durum, boyar maddenin adsorbanın yüzeyini ve gözeneklerini doldurduğu anlamına gelmektedir.

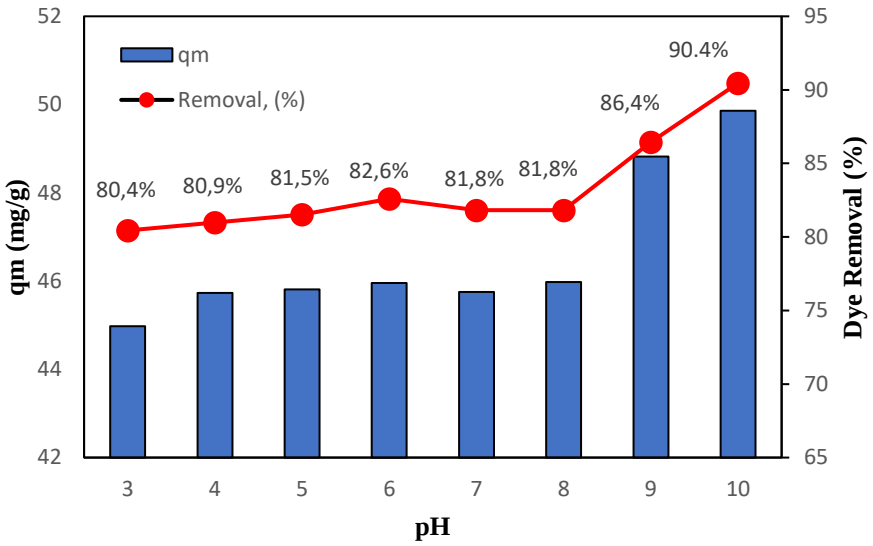
Adsorpsiyon öncesi örneklerin Enerji Dağıtıcısı Spektroskopisi (EDS) analizi incelendiğinde, sepiyolitin Silisyum (Si), Oksijen (O), Kalsiyum (Ca), Magnezyum (Mg) elementlerinden oluştuğunu (Şekil 7.5-c), adsorpsiyon sonrasında ise bu elementlere ek olarak BB41 yapısında bulunan Karbon (C), Kükürt (S), Azot (N) elementlerinin de olduğu saptanmıştır (Şekil 7.5-d.). Bu sonuçlar, saflaştırılmış sepiyolit üzerine BB41 adsorpsiyonunu kanıtlamaktadır.

Katyon değişim kapasitesi (KDK), toprağın pozitif yüklü iyonları tutma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Katyon değişiminde her bir pozitif yük, bir negatif yük tarafından nötralize edilir. Kilin miktarı ve cinsi, organik madde içeriği KDK değerini etkilemektedir. Bu çalışmada kullanılan sepiyolit kil mineralinin katyon değişim kapasitesi 24,65 meq/100 g olarak ölçülmüştür. Nitrojen adsorpsiyonuna dayanan BET analiz sonuçlarına göre sepiyolitin yüzey alanı 114.9 m^2/g olarak bulunmuştur. Yüksek yüzey alanı ve içyapıyı teşkil eden mikro gözenek ve zeolitik kanallar; sepiyolitin adsorpsiyon ve/veya absorpsiyona dayalı uygulamalarında önemli rol oynar.

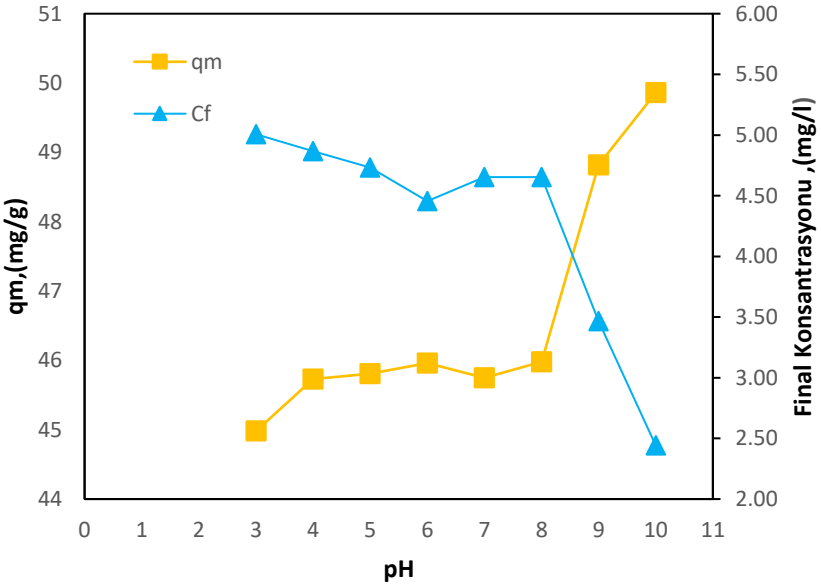
7.2 Optimum Koşulların Belirlenmesi

Adsorpsiyonun en verimli şekilde gerçekleşmesi için optimum koşullar belirlenmiştir. Bu nedenle en önemli parametrelerden pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

7.2.1 pH Etkisi



Şekil 7.6 pH'ın adsorpsiyon kapasitesi ve verimi üzerine etkisi

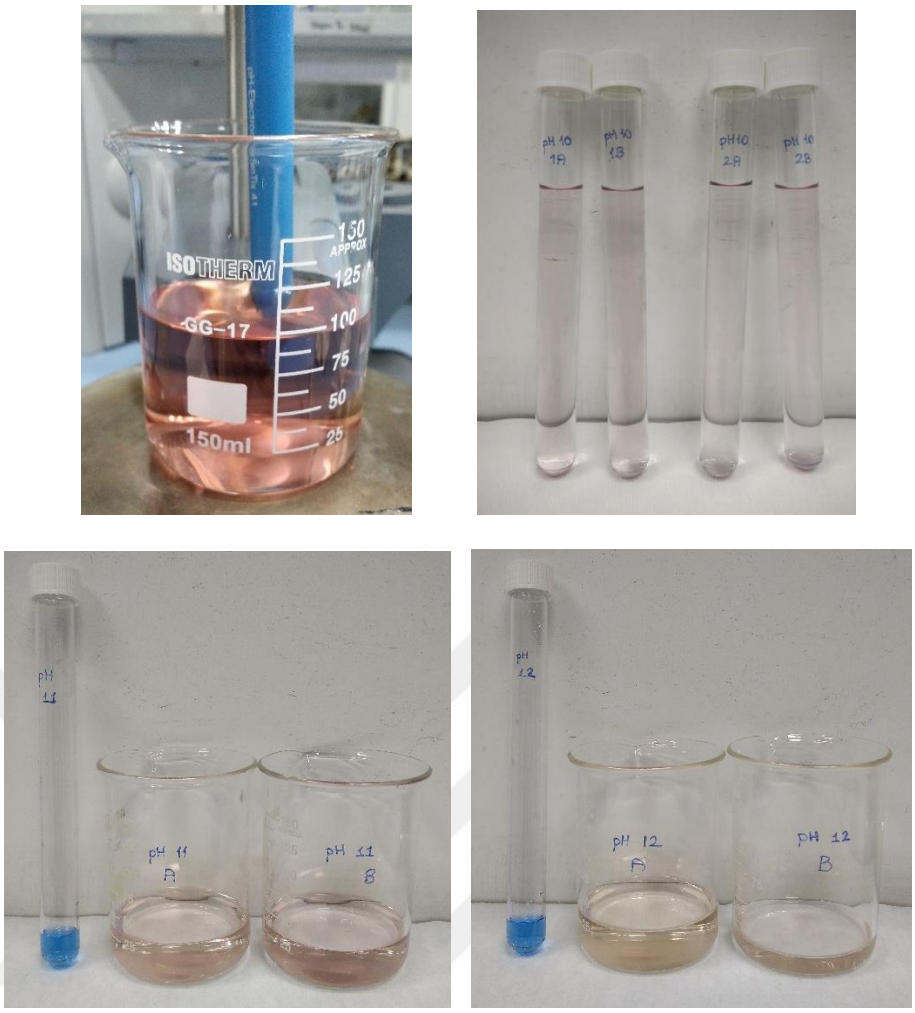


Şekil 7.7 pH'ın adsorpsiyon kapasitesi ve çıkış konsantrasyonu üzerine etkisi

Adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli özelliklerden biri çözeltinin pH değeridir. BB41 boyar maddesinin sepiyolit kili üzerine adsorpsiyonunun pH etkisini incelemek için pH değeri 3-10 değerleri arasında diğer parametreler sabit tutularak (30 ppm, 0.02 g, 25 dk, 25 °C) çalışılmıştır.

Sepiyolit yüzeyinde bulunan Mg iyonlarıyla koordine olan su molekülleri ve Si-OH grupları, aktif sorpsiyon bölgelerini oluşturmaktadır. Şekil 7.6'de verilen pH 3-10 arasında değişen değerlerle birim adsorban başına adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve % adsorpsiyon verimi incelendiğinde en düşük adsorpsiyon kapasitesi ve verimi pH 3'te sırasıyla 44,98 mg/g ve %80,44 olarak elde edilmiştir. Artan pH değeri ile adsorpsiyon kapasitesi ve verimi artmıştır. pH 7 ve 8 değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinde ve veriminde hafif bir azalma gözlemlenmiştir ve sonrasında pH 9'da ciddi bir artış görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve verimi ph 10'da sırasıyla 49,86 mg/g ve %90,46 olarak elde edilmiştir. Ancak pH 10, 11 ve 12 değerlerinde ortamda bulunan OH^- iyonlarının fazlalığı pozitif yüklü BB41 iyonları ile etkileşime girerek mavi renkli çözeltiyi pembe rengine çevirmiştir (Şekil 7.8). Kooli F. ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada, pH 10'un üzerindeki değerlerde BB41 boyar maddesinin ortamdaki hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek beherin dibinde kahverengi bir çökelti oluşturduğunu bildirmişlerdir [55]. pH 3'ün altındaki değerlerde ortam çok asidik olduğundan sepiyolitin kristal yapısı tahrip olabilir. Literatürdeki bazı çalışmalarda yüksek konsantrasyonlu asit muamelesi işlemlerinde sepiyolitin yapısının bozulduğu bildirilmiştir [25, 30]. Tüm bu bilgiler göz önünde bulundurularak pH inceleme aralığı 3-10 arasında seçilmiş ve elde edilen sonuçlar yorumlarıyla birlikte açıklanmıştır.

Şekil 7.7'de artan pH değeri ile çıkış konsantrasyonu BB41'in sepiyolit üzerine adsorplanması sonucu azalmıştır.

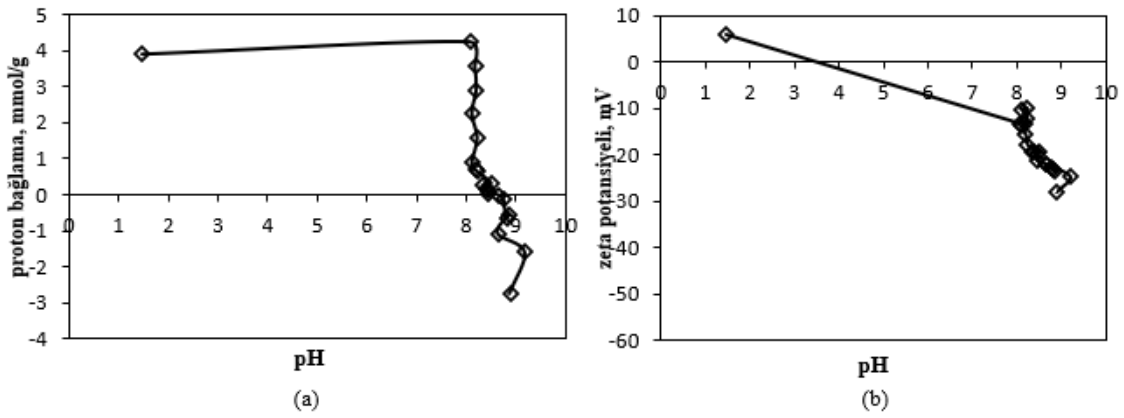


Şekil 7.8 pH'ın 10-11 ve 12 değerlerindeki görüntüsü

Sepiyolit ile BB41 boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerine pH etkisi elektrokinetik davranış ile açıklanabilir. Sıfır yük noktası (point of zero charge) bir parçacığın toplam yükünün sıfır olduğu pH değeridir. Bu çalışmada "sıfır yük noktası" Şekil 7.9-a'da verilen pH değerlerine karşılık çizilen proton bağlama değerlerinin x eksenini kestiği noktaya denk gelen pH değeri yani 8.46 olarak bulunmuştur. Tanecik yüzeyi, pH < PH_{PZC} pozitif, pH > PH_{PZC} olduğundaysa negatiftir. Bu değerin altında (pH<8.46) sepiyolitin yüzey yükü pozitiftir ve anyonik gruplarla daha kolay etkileşime girebilir. Sıfır yük noktası değerinin üzerinde (pH>8.46) ise sepiyolit yüzey yükü negatif yükle yüklenir ve katyonik gruplara karşı çekiciliği fazladır. Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'de görüldüğü üzere sıfır yük noktası değeri ile pH etkisi sonuçları uyumludur. pH 8'in altındaki değerlerde adsorpsiyon kapasitesi ve verimi çok az farklarla değişirken, pH 9 değerinde ani bir çıkış gözlemlenmiştir. Bu nedenle optimum pH

değeri 9 olarak seçilmiştir ve bundan sonraki deneylerde çözelti pH 9 değerine ayarlanarak devam edilmiştir.

İzoelektronik nokta ise, pH değerlerine karşı zeta potansiyelinin çizildiği grafikte apsisi kesen noktadır ve bu noktada katı sıvı arasında kalan ara yüzeyi yüksüzdür. İzoelektrik noktadan büyük pH değerleri için ara yüzey negatif, küçük pH değerlerindeyse ara yüzey pozitif yüklüdür. Bu iki pH değerinin aralarındaki fark yüzey yük dağılımının ölçümünü vemektedir. Bu fark ne kadar büyükse dış yüzey iç yüzeyden daha fazla negatif yük içerir, fark az olduğunda ise yük dağılımının homojen olduğu sonucuna varılır [99]. Şekil 7.9-b'de pH değerlerine karşı çizilen zeta potansiyeli değerlerinden izoelektrik nokta 3.5 olarak belirlenmiştir. Sıfır yük noktası ve izoelektrik nokta arasında oluşan fark (pH_{PZC} - pH_{IEP}) 4.96 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.9 Sepiyolit numunesine ait proton bağlama eğrisi (a), sepiyolit numunesi için zeta potansiyeli eğrisi (b)

Literatürde çeşitli adsorbanlar kullanılarak BB41 gideriminde pH'ın etkisini araştıran çalışmalar mevcuttur. Örneğin, Şentürk İ. ve arkadaşları [48], antep fıstığı kabuğu ile BB41 boyar madde adsorpsiyonu üzerine pH etkisini 2-10 pH değerleri arasında incelemişlerdir ve pH'ın 2'den 9'a artması ile adsorpsiyon veriminin ve kapasitesinin arttığı sonucuna varmışlardır. Saravanan P. ve arkadaşları [100], çalışmalarında hindistan cevizi kabuğundan türetilen biyokütle (CSB) ile BB41 adsorpsiyonu üzerine pH etkisini 3-8 pH değerleri arasında incelemişlerdir ve pH değeri 3'ten 8'e arttırıldığında BB41 boyar maddesi için adsorpsiyon veriminin %64.54'ten %79.38'e yükseldiği sonucuna varmışlardır. Gupta V.K. ve arkadaşları [54], çalışmalarında bor zenginleştirme atığı (BW) ve melas modifiye bor

zenginleştirme atığı (MBW) bazlı nanokiller kullanarak BB41 katyonik boyasınının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını 2-12 pH değerleri arasında incelemişlerdir ve pH 2'den 12'ye adsorpsiyon kapasitesinde artış olduğunu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 9'da gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Kooli F. ve arkadaşları [55], çalışmalarında BB41 boyar maddesini sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için tuğla atığı (WB) kullanımını pH 2-9 aralığında incelemişlerdir ve herhangi bir ön işlem uygulanmamış tuğla atığı ile pH değeri 2'den 4'e çıktığında adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlemlenmiştir. pH'daki daha fazla artış önemli bir değişiklik oluşturmamıştır. 4 M sülfürik asit ile muamale edilmiş tuğla atığı (A4-WB) kullanıldığı durumda ise, pH 9'da %80 olarak maksimum BB41 giderme verimi elde edilmiştir.

Ayrıca literatürde sepiyolit kil minerali ile hem katyonik hem de anyonik boya giderimi ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Largo F. ve arkadaşları [10], çalışmalarında sepiyolit ile sulu ortamlardan katyonik bir boyar madde olan Metilen Mavisi (MB) ile anyonik bir boyar madde olan Direk Kırmızı 23 (DR23) maddelerinin adsorpsiyon davranışını 4-12 pH aralığında incelemişlerdir. Hem MB hem de DR-23 boyar maddeleri, sırasıyla adsorban yüzey yükünü etkileyen sulu faz pH'ındaki değişikliklere karşı yüksek hassasiyet göstermiştir. pH çalışmaları sonucunda, katyonik boyanın uzaklaştırma yüzdesi asidik pH'da önemli ölçüde azalmıştır ve bazik pH'da artmıştır. Tam tersi, anyonik boyanın uzaklaştırılma yüzdesi asidik pH'da önemli ölçüde artmıştır ve bazik pH'da azalmıştır. Adsorpsiyon veriminin maksimuma ulaştığı optimum pH değerleri, MB için pH = 4 ve DR-23 için pH = 12'dir.

Moreira M.A. ve arkadaşları [101], yaptıkları çalışmalarda fonksiyonelleştirici ajan olarak (3-aminopropil) trietoksisilan (APTES) kullanarak lifli kil minerallerini (paligorskit ve sepiyolit) modifiye etmiştir ve bu adsorban malzemeleri sulu çözeltilerden anyonik ve katyonik boyaların (metanil sarısı-MY ve metilen mavisi-MB) adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Her iki lifli hibrit kil minerali (Sep-APTES ve Pal-APTES), anyonik (MY) ve katyonik (MB) boyaların uzaklaştırılması maksadıyla adsorban olarak etkin bir biçimde kullanılmıştır.

Marrakchi F. ve çalışma arkadaşları [102], çalışmalarında sepiyolit ve kitosanı epiklorohidrin ile birlikte çapraz şekilde bağlayarak kitosan/sepiyolit kompoziti olarak hazırlamışlardır. Sepiyolit ve kitosan kil kompozitlerinin çeşitli ağırlık oranı

yüzdeleri içerisinde hem reaktif turuncu 16 (RO 16) hem de metilen mavisi (MB) için en iyi adsorban olarak CS50SP50 kompoziti (yarı yarıya) seçilmiştir ve pH'ın etkisini görmek için 3-11 aralığında çalışılmıştır. RO 16 adsorpsiyonunun az pH'da (pH 3) daha yüksek olduğu, ancak yüksek ve nötr pH'da daha az olduğu gözlemlenmiştir, MB için ise durum tam tersine sonuç vermiştir. MB adsorpsiyonu pH 3'te çok düşük sonuç vermiştir ancak pH 9'a kadar doğrusal olarak artmıştır ve sonrasında sabit kalmıştır. Santos S.C.R. ve arkadaşları [33], çalışmalarında Direct Blue 85 (DB) ve Basic Red 46 (BR) katyonik ve anyonik azo boyalarını sulu çözeltilerden sepiyolit kil minerali ile adsorplamayı amaçlamışlardır. pH 2-10 değerleri arasında incelenmiştir ve adsorpsiyon kapasitesinde pH 2'den pH 7'ye ufak bir artış (%27) meydana gelmiştir. En görünür artış ise optimum giderimlerin sağlandığı 7-8 başlangıç pH'larından 9-10 pH'lara kadar olmuştur. DB boyası ile alakalı olarak, adsorbe edilen miktar, pH'ın 4'ten 10'a artmasıyla açıkça azalmıştır.

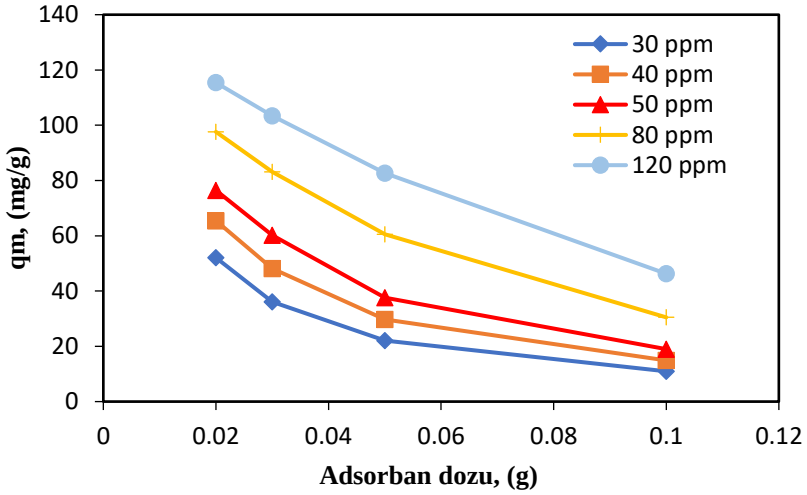
Literatürde yapılan çalışmalarda adsorpsiyon davranışı üzerine pH etkisi elektrokinetik davranış ile açıklanmıştır [9, 10, 47, 48, 54, 55, 100, 101, 102, 103, 104, 105]. Zeta potansiyeline göre belirlenen "sıfır yük noktası (point of zero charge)" bir yüzeyin adsorpsiyon kabiliyetini belirleyen önemli bir faktördür [13]. Sıfır yük noktası (pHpzc/ point of zero charge) belirlenen adsorbanların, sıfır yük noktasının altındaki pH değerlerinde (pH < pHpzc) adsorban yüzeyinin pozitif yüklü olduğunu, sıfır yük noktasının üstündeki değerlerde (pH > pHpzc) ise adsorban yüzeyinin negatif yüklü olduğunu bildirmişlerdir [10, 100, 101, 103, 104]. Böylece, $pH<pH_{PZC}$ durumunda anyonik boyaların, $pH>pH_{PZC}$ durumunda ise katyonik boyaların yüksek verimde adsorpsiyonu gerçekleşebilir [10, 48]. Düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyinde protonasyon meydana gelir ve ortamda katyonik boyaların pozitif gruplarıyla rekabet eden ve adsorpsiyonu azaltan H^+ iyonlarının sayıca üstünlüğü vardır [47]. Alkali koşullar altında ise adsorban yüzeyi negatif yükle yüklenir ve bu durum, negatif yüklü yüzey ile pozitif yüklü katyonik boyalar arasında elektrostatik etkileşimin artmasına neden olur [54]. Largo F. ve arkadaşlarının 2018 yılında yapmış oldukları çalışmada, sepiyolit kil minerali ile sulu ortamlardan katyonik bir boyar madde olan Metilen Mavisi (MB) ile anyonik bir boyar madde olan Direk Kırmızı 23 (DR23) maddelerinin adsorpsiyon davranışını incelemişlerdir. "Sıfır yük noktası (point of zero charge)", 6.4 olarak belirlenmiştir. pH incelemesi sonucunda; asidik ortamda (pH = 4), pH sıfır yük

noktasından ($pH<pH_{PZC}$) daha düşük olduğu için sepiyolit yüzeyinin pozitif olarak yüklendiğini, bununla birlikte, sepiyolit yüzeyinde protonlanmış $Si\text{-}OH^{2+}$ ve $Mg\text{-}OH^{2+}$ grupları ile pozitif yüklü MB boyası arasında elektrostatik itme gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, asidik pH'da, çözeltide yüksek konsantrasyonda bulunan hidronyum iyonları (H^+) ile pozitif yüklü boya molekülleri arasında sepiyolitin aktif adsorpsiyon bölgeleri için rekabet meydana geldiğini, bunun da asidik pH'ta katyonik boyanın düşük adsorpsiyonu ile sonuçlandığını açıklamışlardır. Sulu çözeltinin pH'ı ($pH>pH_{PZC}$) arttıkça, negatif yüklü sepiyolit yüzey gruplarının yoğunluğu artmıştır, bu da çekici etkileşimlerle katyonik boyaların adsorpsiyonunu teşvik etmiştir. DR-23 adsorpsiyonu ile ilgili olarak, çözeltinin pH'ı (pH>pHPZC) arttığında, yüzey gruplarının (Si-OH ve Mg-OH) deprotonasyonu nedeniyle sepiyolit yüzey yükü negatif olur, dolayısıyla elektrostatik itme nedeniyle anyonik boyanın (DR-23) adsorpsiyonu düşük verimle sonuçlanır. Ayrıca, bazik pH'da artan OH^- konsantrasyonu ile DR-23 boyasının negatif yükleri arasında sepiyolitin aktif sorpsiyon bölgeleri için rekabet meydana gelir [10].

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde farklı lokasyonlara ait sepiyolit içeriklerinin point of zero charge noklalarının da değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Örneğin, Largo F. ve arkadaşlarının 2018 yılında yapmış oldukları çalışmada, ham sepiyolitin "sıfır yük noktası (point of zero charge)", 6.4 olarak hesaplanmıştır [10]. Moreira M.A. ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları çalışmada, ise saf sepiyolit için sıfır yük noktası 7.2 olarak hesaplanmıştır [101]. Santos S.C.R. ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları çalışmada ise sepiyolitin sıfır yük noktası pH 10 olarak belirlemişlerdir [9].

7.2.2 Adsorban Dozu ve Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

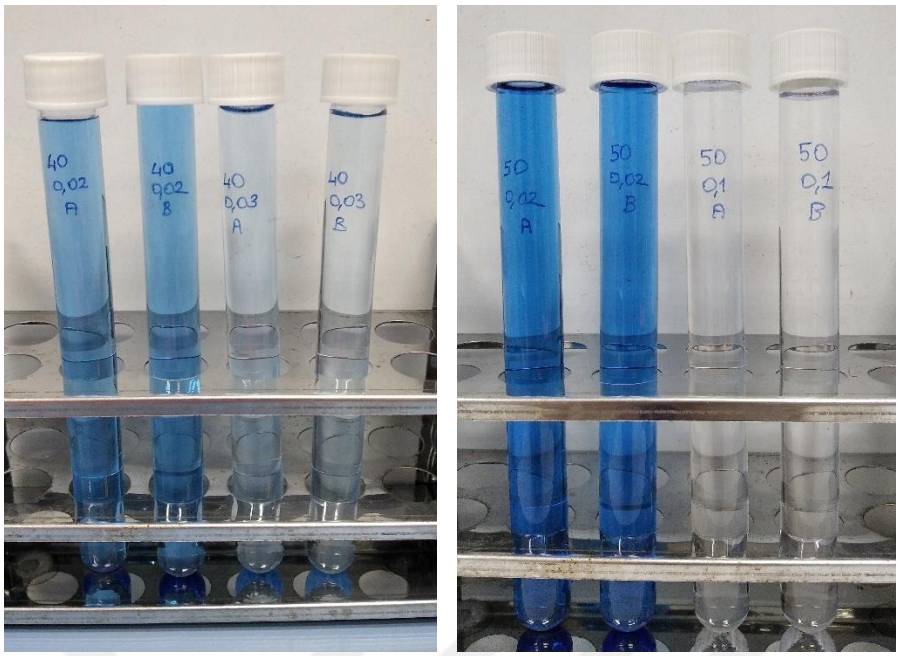
BB41 adsorpsiyonuna adsorban miktarının ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini görmek için adsorban dozu 0.02-1 g arasında ve başlangıç konsantrasyonu 30-120 ppm değerleri arasında diğer parametreler sabit tutularak (pH 9, 25 dk, 25 °C, 140 rpm) çalışılmıştır.



Şekil 7.10 Adsorban dozu ve konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (pH 9, 30-120 ppm, 25 dk, 25 °C)

Şekil 7.10'da başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki çarpışma olasılığının artması nedeniyle adsorban yüzeyine tutunabilen BB41 miktarının arttığı belirlenmiştir. Ancak düşük adsorban miktarı ile yüksek verim hedeflenmektedir. Bu nedenle optimum adsorban miktarı 0.03 g olarak belirlenmiştir ve bundan sonraki denemelere bu adsorban dozu ile devam edilmiştir.

Optimum adsorban miktarının belirlenmesi adsorban kapasitesi hakkında bilgi verdiği için önemlidir. Böylelikle söz konusu kirlilik parametresini uygun verimle uzaklaştırmak mümkün olabilmektedir.



Şekil 7.11 Artan adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini gösteren deneysel çalışma örnekleri (40 ppm ve 50 ppm)

Literatürde bulunan araştırma sonuçları ile deneysel sonuçlar uyumlu olarak başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, giderim veriminin ise azaldığı sonucuna varılmıştır (Şekil 7.11).

Şentürk İ., ve arkadaşı 2020 yılındaki çalışmalarında [48], kesikli ve sürekli sistemler kullanmışlardır. Tekstil atık sularından 40–320 mg/L konsantrasyon aralığında bazik mavi 41 boyasının (BB41) uzaklaştırılması için adsorban olarak 0,5–1,5 g/75 mL miktar aralığında fıstık kabuğu kullanmışlardır. Diğer tüm parametreleri sabit tutarak adsorpsiyon sürecini incelemişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin büyük ölçüde adsorban yüzeyindeki mevcut bölgelerle ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Artan boya konsantrasyonu ile boya-fıstık kabuğu arasındaki kütle aktarım direncinin üstesinden gelmek için gerekli etkileşim kuvvetlerinin arttığını ve bunun sonucu olarak daha yüksek denge adsorpsiyon kapasitesine (qe, mg/g) ulaşıldığını belirtmişlerdir. Yine benzer şekilde yüksek konsantrasyonlarda mevcut adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğu nedeniyle çözeltiden daha fazla boyanın adsorbe edilmeden bırakıldığı bu nedenle giderim yüzdesinin düştüğünü belirtmişlerdir. Artan adsorban miktarı ile adsorpsiyon kapasitesindeki azalmayı ise doymamış adsorbsiyon bölgelerinin doğasına bağlamışlardır.

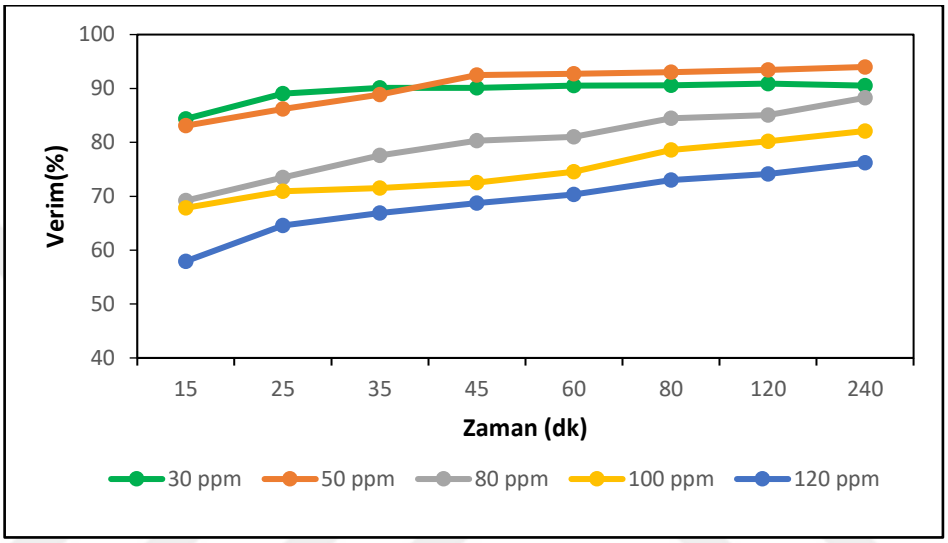
Kooli F. ve arkadaşları [55], 2015 yılında yaptıkları çalışmada 25 mg/L başlangıç konsantrasyonlu BB41 çözeltisinin tuğla atığından elde edilen adsorban ile adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorban miktarının 10 mg'dan 100 mg yükseltilmesiyle verimin %20'den %98'e arttığını ancak 100 mg'dan daha yüksek değerlerde önemli bir değişim olmadığını belirtmişlerdir. Adsorplanan BB41 miktarı ise artan adsorban miktarı ile azalmıştır. Adsorbanın kütlesi arttığında adsorbe edilen boyadaki azalmanın, çözeltideki çözünen konsantrasyonu ile adsorbanın yüzeyindeki çözünen konsantrasyonu arasındaki konsantrasyon gradyanından kaynaklandığı sonucuna varmışlardır.

Duman O. ve arkadaşları [27], 2015 yılında yaptıkları çalışmada, sepiyolit üzerine BR9 boyar maddesinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Sepiyolitin adsorpsiyon miktarı artan boya konsantrasyonuna paralel olarak artış göstermiştir. Çözeltide daha fazla miktarda BR9 molekülünün bulunmasıyla açıklanabileceği sonucuna varmışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça, adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki çarpışma olasılığının arttığını düşünmüşlerdir.

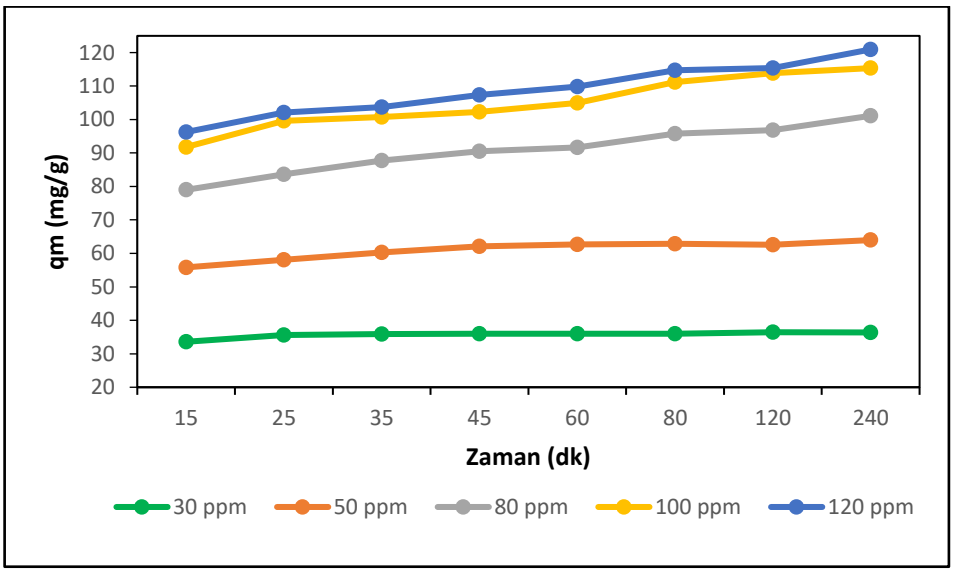
Kıpçak İ. ve arkadaşları [104], 2020 yılında yaptıkları çalışmada, iki farklı sepiyolit kili ile (NS ve IS) ile Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Adsorban dozajının Ni^{2+} iyonunun etkin bir şekilde uzaklaştırılması üzerindeki etkisini araştırmak için, adsorban dozu 0.1 ila 1.0 g/50 mL arasında değiştirilerek 50 mg L–1 Ni^{2+} solüsyonu ile kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorban dozajı 0.1'den 0.6 g/50 mL'ye yükselirken, NS ve IS numuneleri için Ni^{2+} iyonlarının uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla %36.68' den %97.61'e ve %36.70'den %99.07'ye yükselmiştir. 1.0 g/50 mL'ye kadar adsorban dozajındaki ilave artışlar, uzaklaştırma verimlerinde herhangi bir önemli değişikliğe neden olmamıştır. Bu davranış, artan adsorban dozajı ile artan yüzey alanı ve adsorban yüzeyinde etkili adsorpsiyon bölgeleri ile açıklanmıştır. Optimum adsorban dozajı, bu nedenle her iki adsorban için 0.6 g/50 mL olarak seçilmiştir.

7.2.3 Temas Süresi ve Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Temas süresi adsorpsiyon prosesini etkileyen bir diğer önemli parametredir. Endüstriyel atıksu uygulamaları için kısa temas süresi istenir. Kinetik çalışması için de optimum temas süresinin ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi gerekir. Optimum adsorpsiyon süresini belirlemek için temas süresi 15-240 dk arasında ve başlangıç konsantrasyonu 30-120 ppm değerleri arasında diğer parametreler sabit tutularak (pH 9, 0.03 g, 25 °C, 140 rpm) çalışılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 7.12 Artan temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun (a) verim üzerine etkisi, (b) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (pH 9, 30-120 ppm, 0.03 g, 25 °C)

Şekil 7.12 incelendiğinde, artan temas süresi ile çalışılan tüm konsantrasyonlarda adsorpsiyon kapasitesinin ve veriminin arttığı görülmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonun artması ile adsorpsiyon kapasitesi artarken, adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Bu durum, çözeltide bulunan çözünmüş BB41 miktarının artması sonucu kütle transfer itici kuvvetinin artmasının adsorpsiyon kapasitesini arttırması şeklinde açıklanabilir. Ayrıca, başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon alanlarındaki bağlanma kapasitesi azalmaktadır. Buna karşı boya molekülleri arasındaki rekabetin arttması sonucu konsantrasyon gradyeni oluşarak boya giderim verimi düşmektedir [55].

Diğer bir yönden yorumlayacak olursak, başlangıç boya konsantrasyonunun artması dengeye ulaşma süresini de arttırmaktadır. 30 ppm başlangıç konsantrasyonu için 25 dakika denge süresi olarak belirlenmektedir. 50 ppm başlangıç konsantrasyonu için 45 dk, 80 ppm için 80 dk, 100 ve 120 ppm için ise 120 dk olarak belirlenmektedir. Bu çalışmada incelenen tüm başlangıç konsantrasyonları göz önüne alınarak optimum temas süresi 80 dakika olarak seçilmiştir.

Denemelerde, bir saatlik sürenin dengeye ulaşılması için yeterli olması ve dengeye yaklaşılmış olunması adsorpsiyonun fiziksel karakterde olduğunu sunmaktadır. Adsorban olarak sepiyolit kullanıldığı zaman; molekül yapısında görülen koordine ve zeolitik su molekülleri küçük moleküllerle yer değiştirmektedir. Mineralin kristal yapısında bulunan Mg^{+2} iyonları ve koordine olmuş su molekülleri adsorplanan tür ile hidrojen bağları oluşturmaktadır. Üstelik, tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomlarının zayıf elektron taşıyıcı olmaları ve bu grupların molekülün dış yüzeyine adsorplanan moleküllerle etkileşime girmiş olmaları sepiyolitin adsorpsiyonunu etkileyen faktörler arasında yer alır. [106].

Literatürde yapılan çalışmalarda artan temas süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin ve uzaklaştırma veriminin incelendiği pek çok çalışma mevcuttur. Çeşitli boyaların ve başlangıç konsantrasyonlarının incelendiği bu çalışmalarda, adsorban yüzeyinde büyük miktarda adsorpsiyon alanlarının varlığından dolayı sepiyolit adsorpsiyonunda kısa sürede keskin bir artış (10-15 dak) gözlemlenmiştir. Sonrasında 40-60 dakikalık temas süresinin denge süresi olarak belirlenmesiyle yüksek verim eldesinin meydana geldiği sonucuna varılmıştır [27, 104].

Literatürde yapılan çalışmalarda artan temas süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin ve uzaklaştırma veriminin arttığı gözlenmiştir. Kooli F. ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışmada [55], artan temas süresi ile tüm konsantrasyonlarda uzaklaştırma verimi artmıştır. Ayrıca başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça adsorbe edilen BB41 miktarı da artmıştır. Bunun nedenini, BB41 kütlesinin artması ile kütle transfer itici kuvvetindeki artıştan kaynaklandığı şeklinde açıklamışlardır. İlk 60 dakikada temas süresi arttıkça adsorplanan miktarın arttığını daha sonra ise yavaş yavaş sabit bir değere yani dengeye ulaştığını gözlemlemişlerdir. İlk 60 dakikada toplam adsorplanan miktar %50-%70 değerine ulaşmıştır.

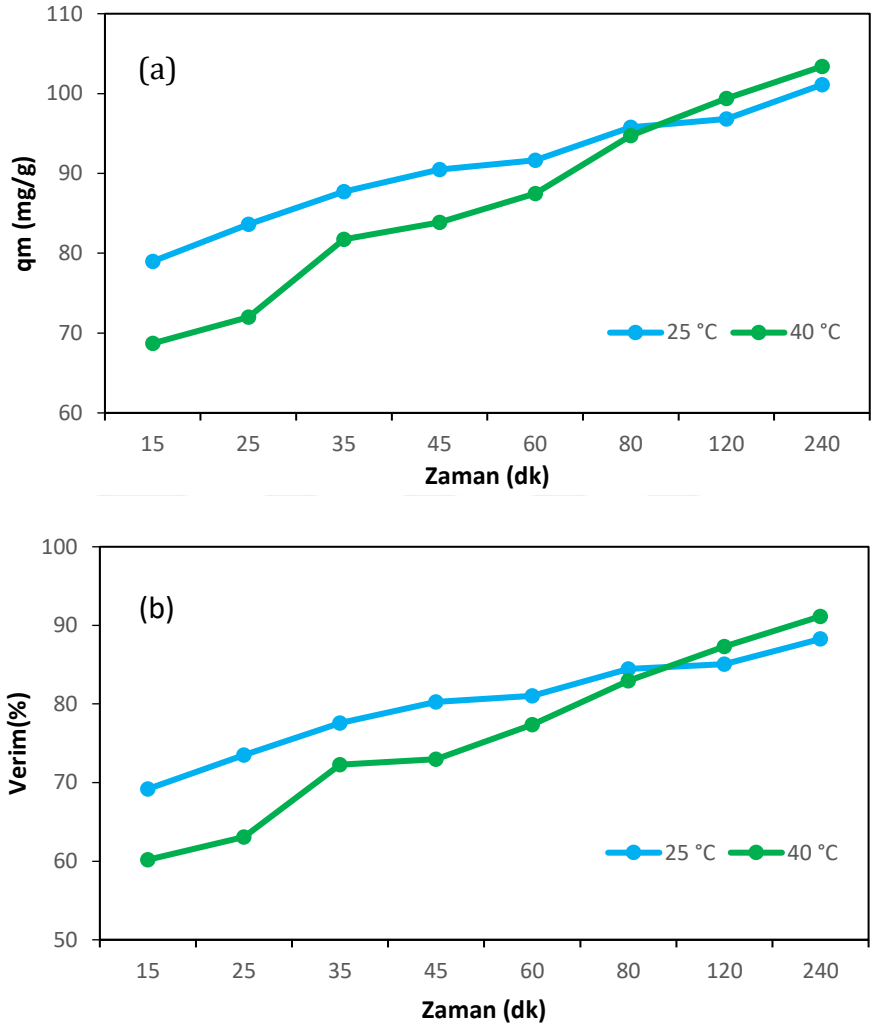
Duman O. ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışmada [27] ise her bir boya konsantrasyon serisi için adsorban üzerinde büyük miktarda adsorpsiyon alanlarının varlığından dolayı sepiyolitin BR9 adsorpsiyon kapasitesinin ilk 10 dakikada keskin bir şekilde arttığını bildirmişlerdir. BR9'un sepiyolit tarafından adsorpsiyonu için 40 dakikalık temas süresinin yeterli olduğu sonucuna varmışlardır.

Kıpçak İ. ve arkadaşlarının 2020 yılında yaptıkları çalışmada [104], temas süresinin Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, 25, 35 ve 45°C'de 15-2880 dakikalık zaman aralıklarında incelenmiştir. Kısa temas süreleri boyunca, adsorban yüzeyinde çok sayıda aktif bölgenin varlığından dolayı adsorpsiyon çok hızlı (15 dakika içinde, >%50) gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon alanlarının sayısındaki ve Ni^{2+} konsantrasyon gradyanındaki azalma nedeniyle azalmıştır. Dengeye neredeyse NS için 960 dakikada ve IS için 720 dakikada ulaşılmıştır.

Bazı araştırmacılar, katı/sıvı arayüzünde dengeyi ve daha yüksek konsantrasyonlarda optimal adsorpsiyon koşullarını sağlamak için 24 saatlik temas süresi ile çalışmalarını yürütmüştür [104].

7.2.4 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Sıcaklığın etkisini belirlemek amacı ile 25 °C ve 40 °C' de temas süresi 15-240 dk değerleri arasında diğer parametreler sabit tutularak (pH 9, 0.03 g, 80 ppm, 140 rpm) çalışılmıştır.



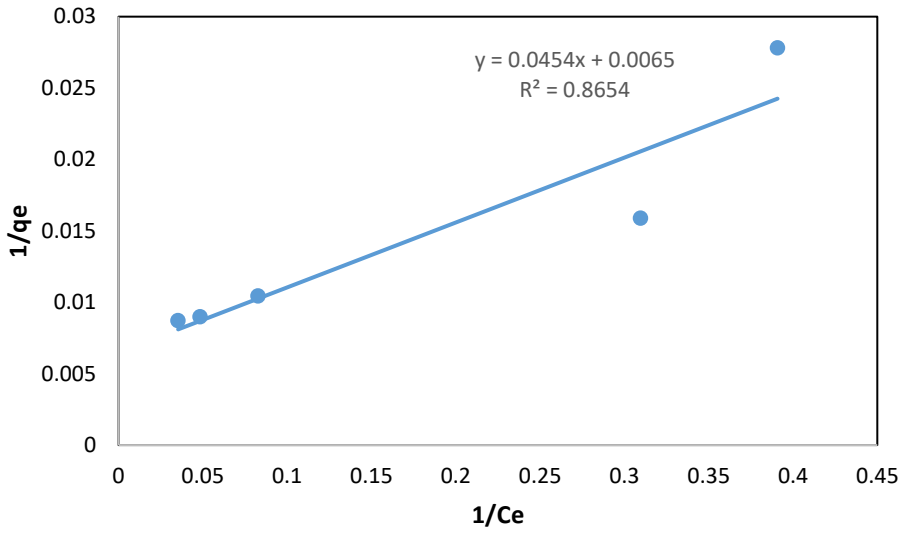
Şekil 7.13 80 ppm başlangıç konsantrasyonunda artan sıcaklığın ve temas süresinin (a) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi, (b) verim üzerine etkisi

Şekil 7.13'te görüldüğü gibi artan sıcaklık değeri adsorpsiyon kapasitesini de verimi de olumsuz yönde etkilemiştir. Adsorpsiyon verimi ve kapasitesinin artan sıcaklık ile azalması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu aynı zamanda ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir [19].

7.3 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri bize adsorpsiyon mekanizmaları, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon tipi, adsorbanın özellikleri ve uygunluğu gibi birçok bilgi verir. Bu çalışmada izoterm modellerinden Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin ve Sips izotermleri üzerine çalışılmıştır.

7.3.1 Langmuir İzotermi



Şekil 7.14 Langmuir izoterm eğrisi

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayar. Ayrıca Langmuir, bütün aktif noktaların adsorplanacak moleküllere karşı, eşit ilgi (afinite) ve enerjiye sahip olduklarını da kabul eder [77]. Langmuir modeli, gazın katı üzerinde adsorpsiyonunda basınç düşük olduğunda Henry yasasına yaklaşır [67].

Langmuir izoterminde yüksek basınç yada derişimlerde adsorpsiyon bir maksimuma ulaşmalıdır. Freundlich izoterminde ise maksimum adsorpsiyon kapasitesi gibi bir ifade yoktur. Freundlich izoterm denklemi adsorpsiyonun basınç ve derişimle, sürekli olarak artması gerektiğini belirtmektedir.

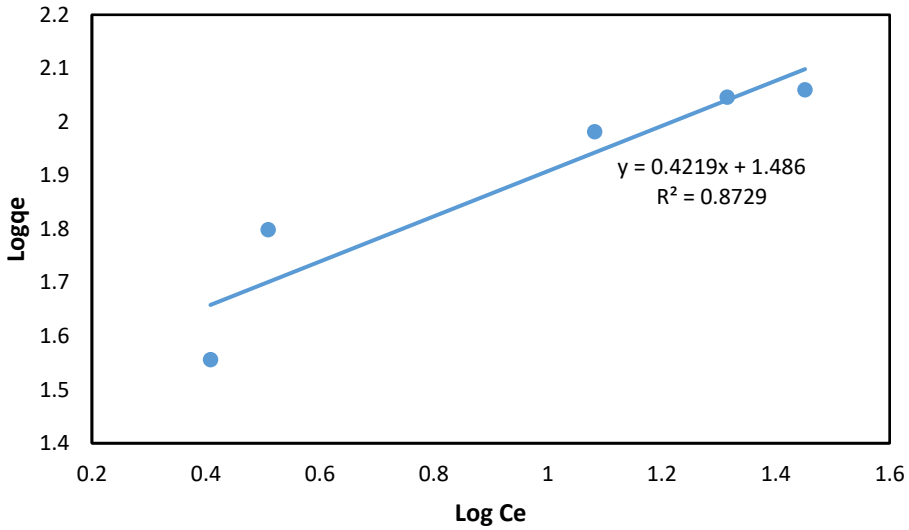
Langmuir modeli için hesaplanan parametreler Tablo 7.4'te verilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), 25 °C'de 153.85 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu adsorpsiyon kapasitesi değeri sepiyolitin, BB41 gibi katyonik boyar maddelerin adsorpsiyonu için oldukça etkili bir adsorban olduğunu ortaya koymaktadır.

Öte yandan, Langmuir izoterminin önemli hususlarını tanımlamak için, R_L boyutsuz faktörü kullanılabilmektedir. Bu değer; $R_L>1$ ise adsorpsiyon uygun değildir, $R_L=1$ ise doğrusaldır, $R_L=0$ ise proses tersinmezdir ya da $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur şeklinde yorumlanır [48, 77]. Bu çalışmada, 25 °C'de artan başlangıç boya konsantrasyonlarına göre R_L değerleri Tablo 7.3'te verilmiştir. Bu değerler $0<R_L<1$ olduğundan kullanılan adsorbanın adsorpsiyona uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 7.3 Farklı başlangıç konsantrasyonlarında boyutsuz faktör

Konsantrasyon (mg/L)	**R_L**
30	0.205
50	0.131
80	0.083
100	0.067
120	0.061

7.3.2 Freundlich İzotermi

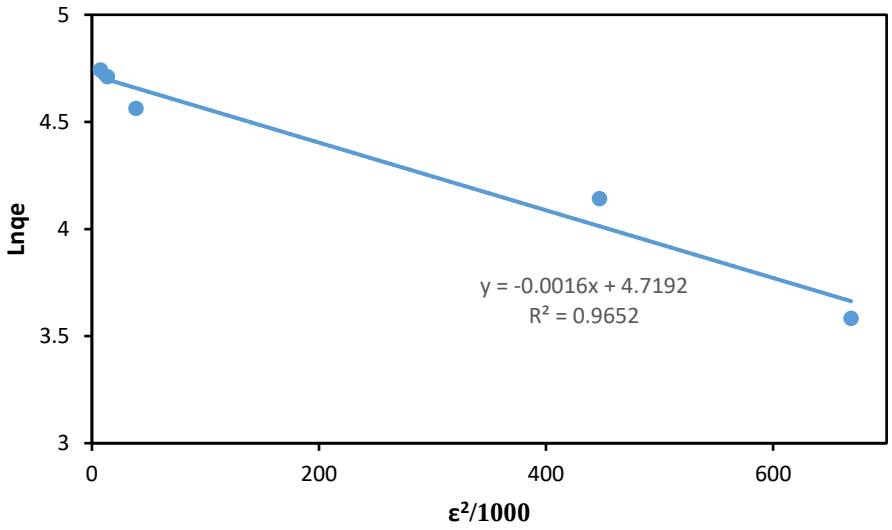


Şekil 7.15 Freundlich izoterm eğrisi

Freundlich izotermi, adsorban malzeme yüzeyinin heterojen olduğunu ve adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu savunmaktadır. Freundlich izoterm modeli ayrıca adsorpsiyon fizibilitesi hakkında bir fikir verir [8]. Prosesin tipi, n parametresi ile belirlenmektedir. n=1 ise, proses doğrusaldır [67]. Eğer "n" değeri 1 ile 10 arasındaysa adsorpsiyonun elverişli olduğu, adsorbanın adsorpsiyon için uygun olduğu söylenebilir [8, 48, 104].

n<1 olması durumunda bağlanma enerjisi yüzey konsantrasyonun artması ile azalır. Bunun nedeni, farklı bağlanma enerjilerine sahip farklı yüzey sitelerinin olmasıdır. Bu siteler, yüzeyde adsorplanan madde konsantrasyonu arttıkça, öncelikle en kuvvetli bağlayıcı yerlerde, sonrada zayıf bağlayıcı yerlerde olur. Bu sebeple ortalama bağlanma kuvveti azalacaktır. 1/n'in 0 ile 1 arasında olması ise adsorpsiyon yatkınlığını ve yüzey heterojenliğini göstermektedir. "n" değerinin sıfırın altında olması adsorbanın oldukça heterojen olduğunu göstermektedir [11, 78]. Freundlich izotermi için belirlenen parametreler Tablo 7.4'te verilmiştir. Bu çalışmada "n" değeri 2.37 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç adsorpsiyonun elverişli olduğunun ve adsorbanın uygunluğunun bir kanıtıdır.

7.3.3 Dubinin-Raduschkevich (D-R) İzotermi

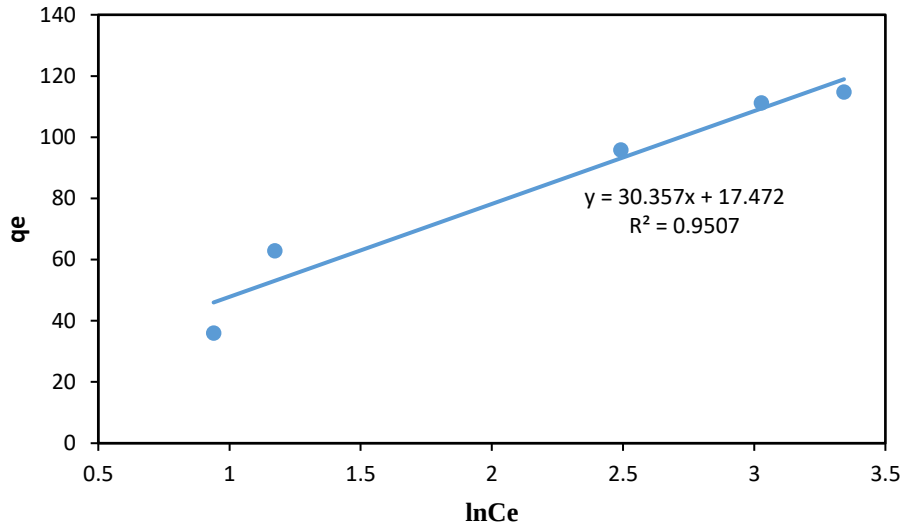


Şekil 7.16 D-R izoterm eğrisi

D-R izoterm modeli, adsorpsiyonun fiziksel mi, kimyasal mı yoksa iyon değişimi yoluyla mı gerçekleştiğini belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır [8]. D-R modeli, heterojen bir yüzey üzerinde potansiyel değişim teorisine dayanmaktadır [79]. D-R modeli, Polanyi'nin teorisine ve adsorbandaki gözeneklerin dağılımının Gauss enerji dağılımını takip ettiği varsayımına dayalı olarak geliştirilmiştir [67].

Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), adsorpsiyon mekanizmasını tahmin etmemize yardımcı olur. Eğer E < 8 kj/mol ise adsorpsiyon fiziksel, eğer E değeri, 8-16 kj/mol arasındaysa adsorpsiyon iyon değişimi, E>16 kj/mol ise adsorpsiyon kimyasal olarak karakterize edilebilir [8, 11, 77, 107]. Tablo 7.4 incelendiğinde, E değerinin 8 kj/mol'den daha az olması nedeni ile (0.0177 kj/mol), adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu ve zayıf moleküller arası etkileşimler ve elektrostatik etkileşimler yoluyla gerçekleştiği söylenebilir [8].

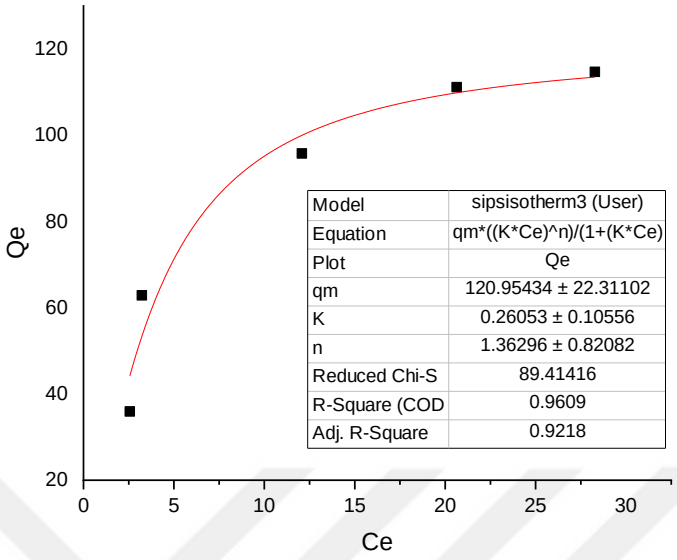
7.3.4 Temkin İzotermi



Şekil 7.17 Temkin izoterm eğrisi

Temkin izoterm modeli, adsorpsiyonun çok katmanlı bir süreç olduğunu varsayar [80]. Adsorban yüzey molekülleri ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimlerin adsorpsiyon izotermleri üzerindeki etkisini dikkate alır ve yüzeydeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, yüzeydeki kaplama derecesi ile doğrusal olarak azalacağı varsayımına dayanır. Adsorbat sıvı fazdaki aşırı yüksek ve düşük konsantrasyon değerleri göz ardı edilir. Yang [81], Temkin izotermi için istatistiksel mekanik ifadeyi türetmiş ve elde edilen denklemi Clapeyron-Clausius denkleminde ikame etmiştir, artan kapsama ile adsorpsiyonun diferansiyel ısısının lineer azaldığını doğrulamıştır [8, 67]. Tablo 7.4 incelendiğinde adsorpsiyon ısısı ile ilişkili B_T değeri pozitif olduğu için (B_T = -ΔH) adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini söylemek mümkündür [8].

7.3.5 Sips İzotermi



Şekil 7.18 Sips izoterm eğrisi

Sips modeli, Langmuir ve Freundlich modellerini birleştiren başka bir hibrit modeldir [82]. Bu model, heterojen adsorpsiyon sistemini tahmin etmek ve konsantrasyondaki artışla adsorbe edilen miktarda sürekli artışa ilişkin Freundlich izoterm modeliyle bağlantılı dezavantajın üstesinden gelmek için kullanılan izoterm modelidir [83]. Sips modeli homojen veya heterojen sistemleri tanımlayabilir. Tek tabakalı adsorpsiyon için en uygun 3 parametreli izoterm modelidir. Sips modelinde n_s sabiti 1'e eşit olduğunda Langmuir modelini, düşük C_0 değerlerinde Freundlich modelini oluşturur. Fakat düşük C_0 değerlerinde Henry yasasını desteklemez [67].

Tablo 7.4 Farklı izoterm modellerinin parametre değerleri

İzoterm Modeli	Parametre	Değer
Langmuir	q_m (mg g^{-1})	153.85
	K_L (L mg^{-1})	0.143
	R^2	0.8654
Freundlich	K_F (mg g^{-1}) (L mg^{-1}) $^{1/n}$	30.62
	n	2.37
	R^2	0.8729
D-R	q_m (mg g^{-1})	112.08
	K_{DR} (mol^2/kj^2)	0.0016
	E (kj/mol)	0.0177
	R^2	0.9652
Temkin	B_T (J/mol)	30.36
	K_T (L/g)	1.78
	R^2	0.9507
Sips	q_m (mg g^{-1})	120.95
	Ks (L^{ns} mg^{-ns})	0.2605
	n	1.36
	R^2	0.9609

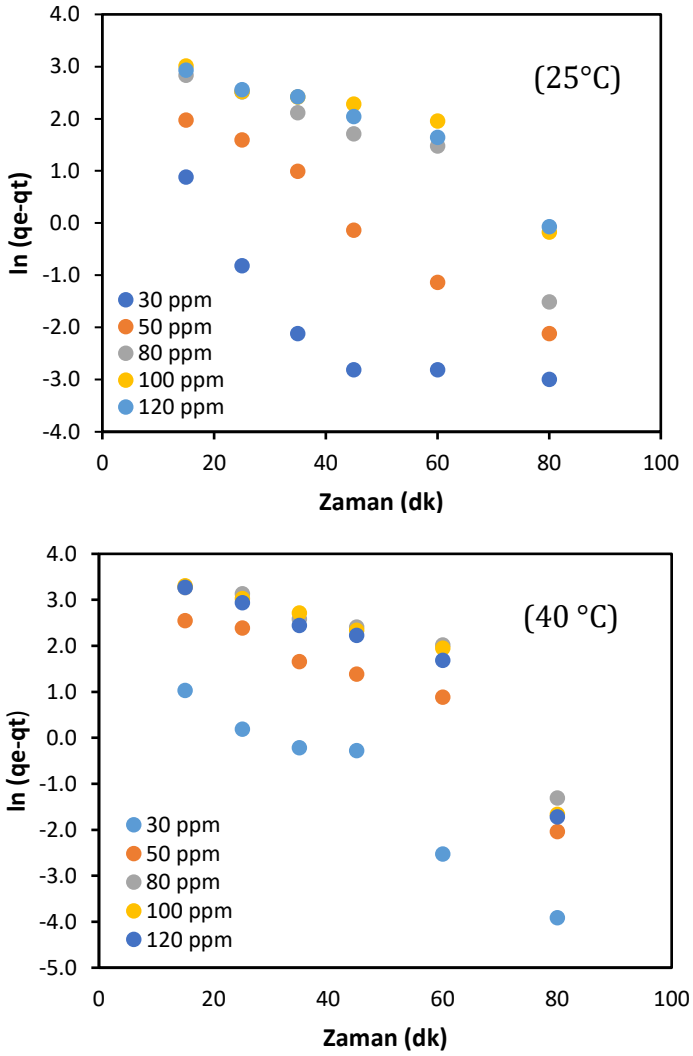
7.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, sepiyolitin adsorpsiyon etkinliğinin belirlenmesinde ve atıksu arıtma sistemlerinin tasarımında önemli özelliklerden biridir [8]. BB41 boyar maddesinin adsorpsiyon sürecini incelemek için, yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Bu modeller genelde adsorspiyon kinetiğini incelemek için diğer çalışmalarda da kullanılmıştır [8, 10, 77, 104]. Kinetik model parametreleri deneysel veriler kullanılarak doğrusal olmayan eğri prosedürü ile (nonlinear curve-fitting) hesaplanmıştır. Tablo 7.5'te yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerinin 25 °C ve 40 °C sıcaklıktaki sonuçları gösterilmektedir.

Tablo 7.5 Kinetik modellerin 25 °C ve 40 °C sıcaklıktaki değerleri

		Yalancı Birinci Derece			**Yalancı İkinci Derece**		
Sıcaklık (°C)	C_o (mg/L)	k_1 (dk^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	q_e (mg/g)	R^2
25	30	0.0542	1.7663	0.7104	0.06502	36.1	0.9998
	50	0.0672	22.2602	0.9833	0.01105	63.69	0.9991
	80	0.0607	63.7265	0.8491	0.00403	97.09	0.9968
	100	0.0429	47.3873	0.8325	0.00367	111.11	0.9961
	120	0.0431	44.0093	0.9155	0.00377	114.94	0.9972
40	30	0.0766	10.6878	0.9501	0.03367	36.5	0.9997
	50	0.0662	54.9542	0.8839	0.0049	62.89	0.995
	80	0.0642	121.705	0.814	0.00209	96.15	0.9874
	100	0.0693	141.5	0.8113	0.00215	107.53	0.9909
	120	0.0699	126.457	0.8425	0.00243	112.36	0.9939

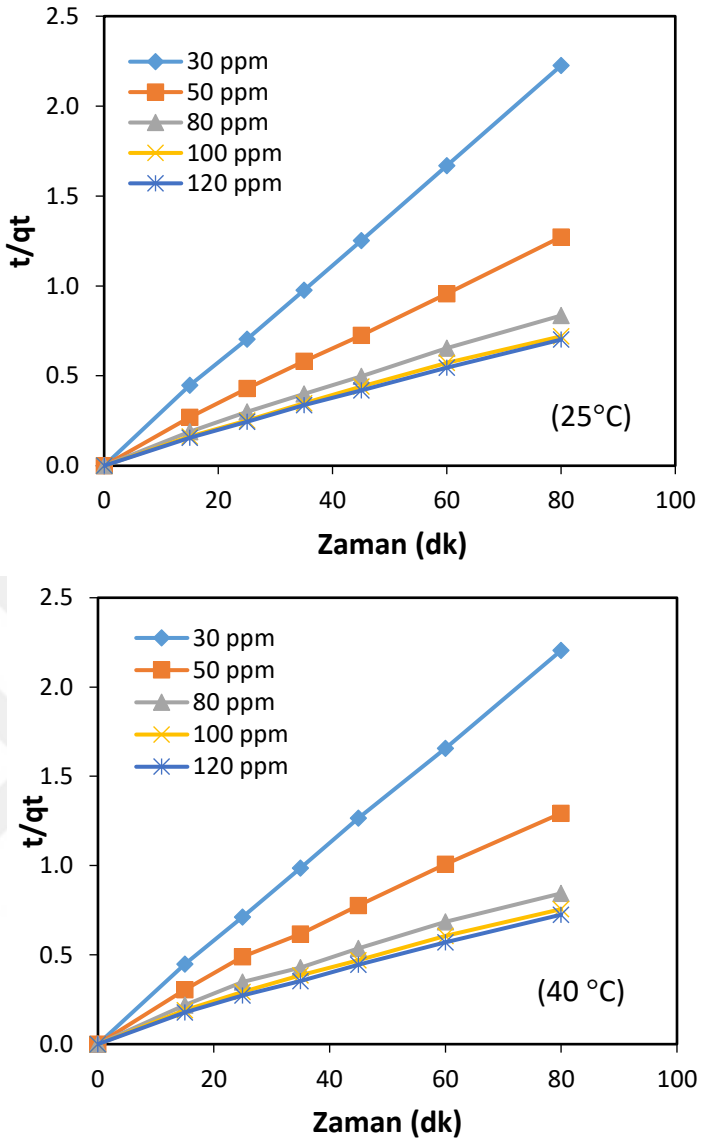
7.4.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Model



Şekil 7.19 Yalancı birinci derece kinetik model (25°C ve 40 °C)

Literatür kısmında Eşitlik 5.12'de verilen denklemde t'ye karşılık, log (qe-qt) grafiği çizilmiştir ve bu doğrunun eğiminden k_1, kesim noktasından ise qe değeri hesaplanmıştır. Farklı konsantrasyon ve sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerin sayısal sonuçları Tablo 7.5'te verilmiştir. Tablo 7.5 incelendiğinde R^2 değerlerinin düşük, deneysel qe değerlerinin ise elde edilen qe değerleri ile yakın değer vermemesinden dolayı BB41 boyar madde adsorpsiyonunda yalancı birinci derece modelin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

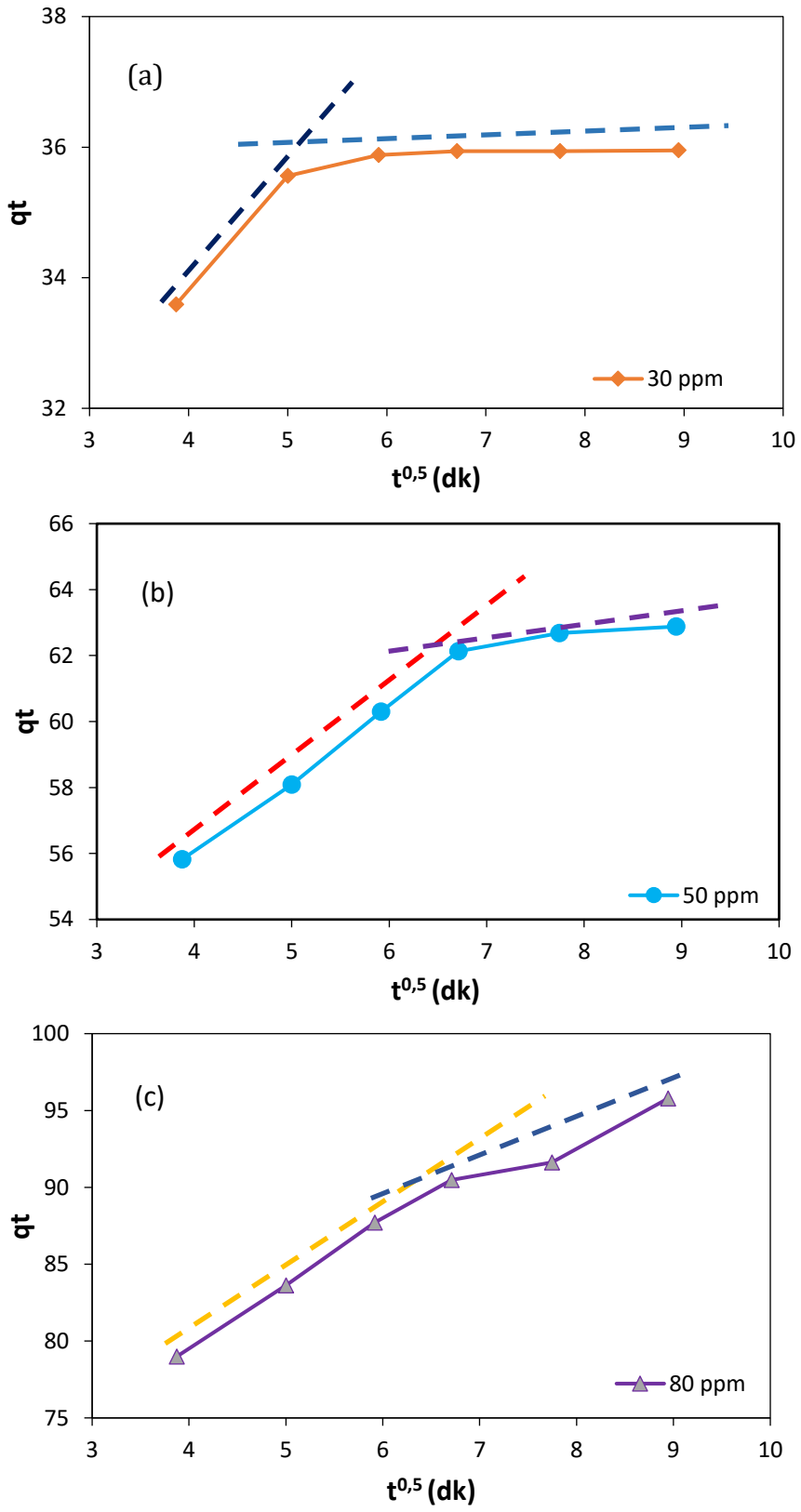
7.4.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model



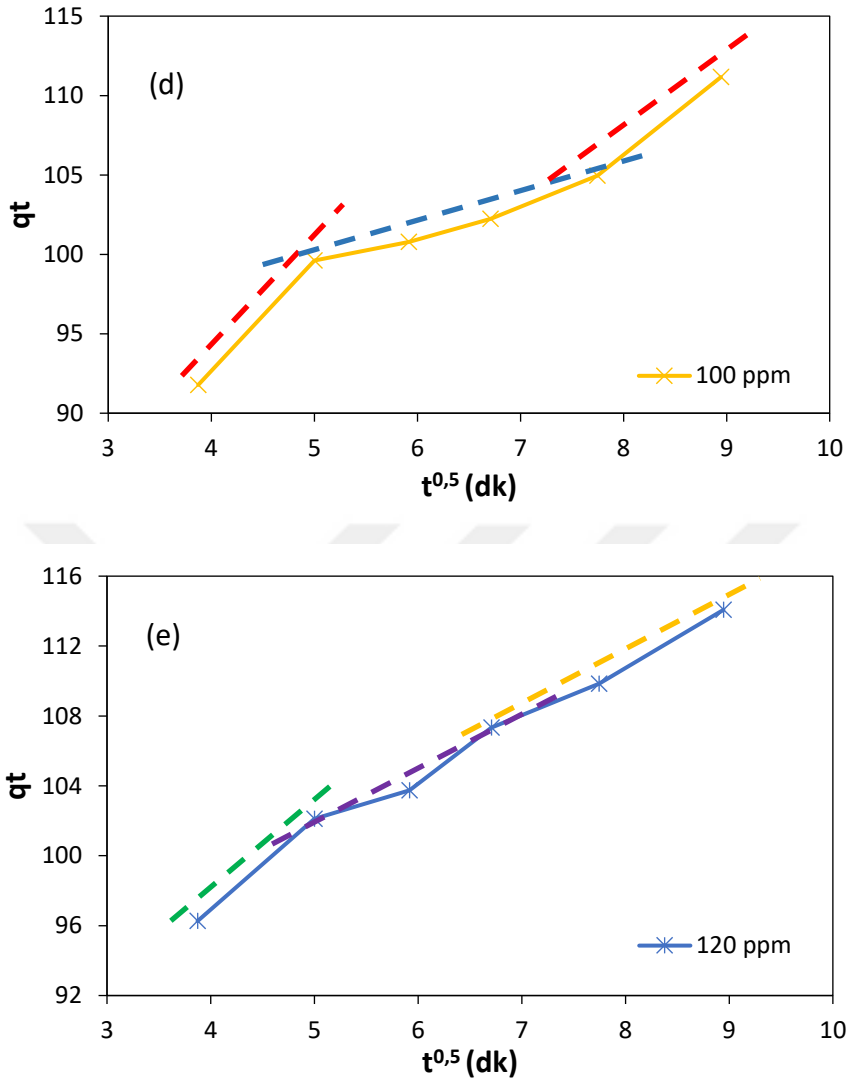
Şekil 7.20 Yalancı ikinci derece kinetik model (25°C ve 40 °C)

Literatür kısmında verilen Eşitlik 5.15 kullanılarak t'ye karşı, t/qt değerleri ile oluşturulan doğrunun eğiminden qe değeri, kesim noktasından ise k_2 hız sabiti elde edilmiştir. Farklı konsantrasyon ve sıcaklıkta hesaplanan bu değerler Tablo 7.5'te verilmiştir. Tablo 7.5 incelendiğinde R^2 değerlerinin 1'e çok yakın olmasından ve deneysel qe değerleri ile hesaplanarak elde edilen qe değerlerinin birbirine yakın olmasından dolayı bu çalışmadaki adsorpsiyon prosesi için yalancı ikinci derece kinetik modelin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

7.4.3 Difüzyon Modeli



Şekil 7.21 Difüzyon modeli (25°C ve 30-120 ppm)



Şekil 7.21 Difüzyon modeli (25°C ve 30-120 ppm) (devamı)

Bir parti sistemindeki hız sınırlayıcı adımın niteliği, çözünen ve adsorbanın özelliklerinden de değerlendirilebilir. Weber ve Morris, eğer parçacık içi difüzyon hız kontrol faktörü ise, adsorbat alımının zamanın karekköküne göre değiştiğini belirtmiştir. Bu nedenle, adsorpsiyon oranları genellikle adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin zamanın karekökünün bir fonksiyonu olarak belirlenmesiyle ölçülür [10]. Literatür kısmında bahsedilen Eşitlik 5.16 kullanılarak $t^{0,5}$'e karşı çizilen q_t eğrisinin eğiminden Weber-Morris partikül içi difüzyon hız sabiti, k_i (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$), kesim noktasından ise C değeri hesaplanmıştır. Bu C değeri sınır tabaka kalınlığı hakkında bilgi vermektedir.

Adsorpsiyon işleminde parçacık içi difüzyon söz konusuysa, q_t vs $t^{1/2}$ grafiği lineer olmalıdır ve bu çizgi orijinden geçerse hız kontrol adımı olur. Çizim orijinden geçmediğinde, bu bir dereceye kadar sınır tabakası kontrolünün bir göstergesidir ve hızı etkileyen tek sürecin partikül içi difüzyon olmadığını gösterir [10].

Şekil 7.21'de verilen grafikler çoklu lineer korelasyon özelliği göstermektedir. Grafiklerdeki ilk keskin eğri film difüzyonunu gösterirken, ikinci ve yüksek konsantrasyonlardaki diğer eğriler partikül içi difüzyonu göstermektedir. Difüzyon modeli parametreleri 30, 50 ve 80 ppm için Tablo 7.6'da, 100 ve 120 ppm için Tablo 7.7'de verilmiştir.

Tablo 7.6 Difüzyon modeli parametreleri (25 °C ve 30-80 ppm)

	1.Adım			**2.Adım**		
C_o (mg/L)	ki (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$)	C_1 (mg g^{-1})	R^2	ki (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$)	C_1 (mg g^{-1})	R^2
30	1.748	26.82	1	0.019	35.78	0.64
50	2.237	47.06	0.99	0.331	59.98	0.91
80	4.099	63.17	0.99	2.398	73.93	0.93

Tablo 7.7 Difüzyon modeli parametreleri (25 °C ve 100-120 ppm)

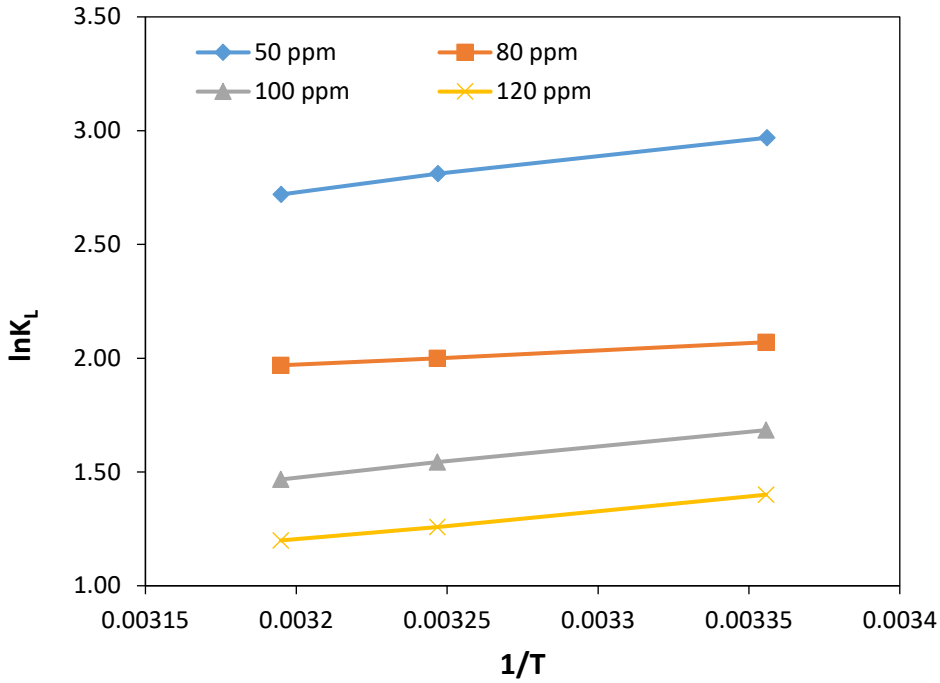
	1.Adım			**2.Adım**			**3.Adım**		
C_o (mg/L)	ki (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$)	C_1 (mg g^{-1})	R^2	ki (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$)	C_1 (mg g^{-1})	R^2	ki (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$)	C_1 (mg g^{-1})	R^2
100	6.947	64.87	1	1.948	89.54	0.97	5.174	64.88	1
120	5.195	76.12	1	2.508	92.04	0.93	3.027	86.81	0.99

7.5 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Adsorpsiyonun doğasını araştırmak için farklı sıcaklıklardaki (25°C, 35°C ve 40 °C) denge verilerini kullanarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi ΔG° (kJ/mol), entalpi değişimi ΔH° (kJ/mol) ve entropi değişimi ΔS° (J/(mol·K)) sonuçları incelenmiştir.

Şekil 7.22, 1/T'ye karşılık $\ln K_L$ grafiğinde doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiştir. Kesim ve eğim noktası değerlerinden entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimi hesaplanmıştır. Tablo 7.8'de görülebileceği gibi, ΔG° değerleri negatiftir, bu durum, BB41 adsorpsiyonunun uygulanabilir ve kendiliğinden olduğu anlamına gelmektedir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, Gibbs serbest enerji değişiminin büyüklüğünden ayırt edilebilmektedir, ΔG° ≥ -15 kJ/mol fiziksel adsorpsiyonu gösterirken, ΔG° ≤ -30 kJ/mol, kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Deneysel çalışma sonucunda BB41'in sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda ΔG° değerleri, -3.12 kj/mol ve -7.35 kj/mol aralığında bulunması, fiziksel adsorpsiyonun elektrostatik etki ile arttığını önermektedir. Çözelti sıcaklığının artması ile ΔG° 'nin artması, daha düşük sıcaklıklarda adsorplanabilirliğin daha iyi olduğunun bir göstergesi olarak belirtilmektedir [108].

Entalpi (ΔH°) değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun ekzotermik doğasından kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinin çoğunda entropi değişimleri negatif çıkmakta, yani adsorpsiyon sonucunda düzensizlik azalmaktadır [109]. Entropinin (ΔS°) negatif olması beklendiği gibi sepiyolit ve boya arasındaki etkileşimlerin bir sonucudur ve yapısal bir değişikliğin olmadığının bir göstergesidir. Diğer adsorpsiyon çalışmalarında da benzer sonuçlara rastlanmıştır [8, 10].



Şekil 7.22 Termodinamik eğriler

Tablo 7.8 Termodinamik parametre sonuçlarının karşılaştırılması

Konsantrasyon (ppm)	Sıcaklık (°C)	Gibbs Enerjisi (j/mol)	ΔH° (kj/mol)	ΔS° (J/mol.K)
50	25	-7355,44	-12,6	-17,46
	35	-7234,95		
	40	-7077,36		
80	25	-5129,08	-11,7	-21,36
	35	-5120,99		
	40	-5101,65		
100	25	-4172,09	-11,1	-23,31
	35	-3953,77		
	40	-3817,58		
120	25	-3468,95	-10,4	-23,43
	35	-3222,32		
	40	-3120,53		

Aktivasyon enerjisi (Ea), bir kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli minimum enerji miktarını ifade etmektedir. Deneysel çalışmalar sonucu yalancı ikinci derece kinetik modelin daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştı. 25 °C ve 40 °C'de 50-120 ppm arasındaki değerler için literatür kısmında verilen Eşitlik 5.23'ten 1/T'ye karşı lnk değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. 50 ppm'den 120 ppm'e kadar sırasıyla aktivasyon enerjileri -42, -33, -28, -23 kj/mol olarak hesaplanmıştır.

Aktivasyon enerjisini etkileyen faktörler sıcaklık, madde cinsi, madde derişimi, katalizör ve temas yüzeyi olarak karşımıza çıkar. Tepkime hızları genelde sıcaklıkla artar ve reaksiyon hızının sıcaklık ile azalması da mümkündür. Negatif aktivasyon enerjisi vardır ve bundan dolayı enerjinin pozitif bir sayı olabileceği gibi negatif bir sayı olabileceğini de göz önünde bulundurmak gerekir [86].

Kimyasal süreçlerin büyük çoğunluğu için, reaksiyon hızları, pozitif aktivasyon enerjilerine karşılık gelen daha yüksek sıcaklıklarda artar. Aslında, kimyasal süreçlerin genellikle ısıtma ile hızlandırıldığı hepimizin sezgisel deneyimidir (her ne kadar diğer istenmeyen yan reaksiyonları başlatma riski olsa da). Ancak, bazı reaksiyonların aslında daha yüksek sıcaklıklarda daha yavaş ilerlediği ve bu nedenle etkili bir şekilde negatif aktivasyon enerjilerine karşılık geldiği, yeterince tanınmayan bir gerçektir [110].

Gözenek boyutu, aktivasyon enerjisinin ve ayrışma hızının belirlenmesinde kritik bir rol oynar. Literatürde yapılmış bir çalışmada, katmanlı üçlü karbürler (Ti_3SiC_2 ve Ti_3AlC_2) yüksek sıcaklıkta ve yüksek vakumda termal ayrışmaya duyarlılıkları sayesinde yapısal uygulamalar için aday malzeme olarak incelenmiştir. Ti_3SiC_2 ve Ti_3AlC_2 için sırasıyla 169.63 $kJ.mol^{-1}$ ve -71.9 $kJ.mol^{-1}$ aktivasyon enerjileri elde edilmiştir. Ti_3AlC_2 ayrışması için negatif aktivasyon enerjisinin, ayrışmış TiCx'in yüzey tabakasında çok ince gözeneklerin oluşumundan kaynaklandığı ve bunun da artan sıcaklıkla ayrışma hızının düşmesine neden olduğu düşünülmektedir [111].

8
SONUÇ VE ÖNERİLER

Sepiyolit kil minerali ile büyük molekül ağırlıklı ve atık sularda pek çok olumsuz etkiye sahip, bir mono azo boyar madde yapısında olan BB41'in kesikli adsorpsiyon sistemindeki adsorpsiyon karakteristiklerini belirlemek amaçlı yapılan bu tez çalışmasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Sepiyolit kil mineralinin yapısı, fiziksel, kimyasal, mineralojik, termal ve sorptif özellikleri yapılan literatür araştırması ve deneysel çalışmalar sonucunda incelenmiştir. 2:1 (2 tetrahedral 1 oktahedral) tabakalı doğal bir kil olan sepiyolitin büyük gözenek yapısı, bünyesindeki çeşitli su molekülleri, yüksek yüzey alanı, yüzeyinde bulunan aktif sorpsiyon bölgeleri ile yüksek kapasiteli bir mineral olması onu tercih edilen bir adsorban haline getirmiştir.
- Sepiyolitin çok çeşitli kullanım alanları vardır. Sepiyolitin türü ve farklı bölgelerde farklı mineral içeriğine sahip olması ile kullanım yerleri de değişmektedir. Lületaşı türü genelde süs eşyası, takı vb. amaçlar için kullanılırken sanayi sepiyolitin yüksek su emme ve koku giderici olma özellikleri ile hayvan altlığı olarak kullanımı yaygındır. Ayrıca sepiyolit, birçok sektörde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.
- Sentetik bir boyar madde ve kimyasal yapısına göre azo boyar maddelerden olan BB41'in, çevreyi ve insan sağlığını olumsuz etkilemesi nedeniyle atık sulardan arındırılması zorunludur. Böylesine kompleks bir yapıya sahip, büyük moleküllü ve güçlü bir rengi olan boyar maddeyi arındırmak oldukça zordur. Ayrıca, boyar maddeler suyun yüzeyinde birikerek ışığı geçirmez ve sudaki canlı hayatını olumsuz yönde etkiler.
- BB41 gibi atık sulardan arındırılması zor bir boyar maddeyi en yüksek kapasitede, en ekonomik ve en verimli yöntemlerle ayırmanın yolları aranmaktadır. Bu amaca hizmet eden bu tez çalışması da ekonomik ve kolay ulaşılabilir olması ayrıca yüksek yüzey alanlı ve tünelli yapıya sahip olması

ile iyi bir adsorban olabileceğini düşündüğümüz sepiyolit kil mineralini seçmemizin nedenidir.

- Birçok fiziksel, fiziko-kimyasal, biyolojik ve ileri oksidasyon prosesleri gibi arıtma yöntemleri olsa da bunların çoğunun tek başına yeterli gelmemesi, yüksek maliyeti ve arıtma sonrası deşarj problemi gibi sorunlarının olması tez çalışmasını fiziksel bir arıtma yöntemi olan adsorpsiyona itmiştir.
- Sepiyolitin karakterizasyon çalışmaları için XRF, XRD, FTIR, SEM-EDS, KDK ve BET analizleri kullanılmıştır.
- Sepiyolitin XRF ve XRD analizi sonucu yapısında bulunan yüksek CaO ve MgO bileşiklerinden kaynaklı dolomit içeriğinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Dolomitin adsorpsiyonda destekleyici bir rolü olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasının karşılaştırılması ile adsorpsiyondan sonra genişleyen bazal boşlukların boyanın sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonunun gerçekleştiği yönünde ipuçları vermektedir.
- FTIR analizi sonucu, sepiyolitin yapısında var olan Mg-OH ve OH germe titreşimlerini ifade eden pikler adsorpsiyon sonrasında 3431 cm^{-1}'de görülmüştür. BB41 yapısında olan C-H gerilme titreşimi adsorpsiyon sonrasında 2914 cm^{-1} ve 2848 cm^{-1}'de görülmüştür. Sepiyolitin yapısında bulunan kalsit safsızlığının (CO_3^{-2} molekülü) C-O germe titreşimi 1452 cm^{-1}'deki pikte adsorpsiyon sonrası kendini göstermiştir. Sepiyolitin tetrahedral tabakasında yer alan Si-O-Si bağlarının Si-O germe titreşimleri adsorpsiyon sonrasında 1024 cm^{-1}'e kaymıştır. BB41 spektrumunda 860-829 cm^{-1}'deki C-H bükülmesi adsorpsiyon sonrasındaki adsorban yapısında tespit edilmemiştir. Dolomitik sepiyolitin 879 ve 785 cm^{-1}'deki Mg-OH bağ yapısı BB41 boyar maddesi ile elektrostatik bağ yaparak 880 cm^{-1}'de Mg-OH piki olarak adsorpsiyon sonrasında oluşmuştur. BB41'in parmak izi bölgesinde yer alan 732 cm^{-1} olarak belirlenen C-N azo aromatik bileşiği adsorpsiyon sonrasında 730 cm^{-1}'de pik göstermiştir. Sepiyolitin yapısındaki Si-O-Si bükülme titreşimlerinden kaynaklı 470 cm^{-1}'de pik yerini korumuştur. Böylece boyadan kaynaklı bazı grupların pozisyonlarının değiştiği, bazı piklerin kaybolduğu ya da belirdiği BB41'in sepiyolit yüzeyine adsorplanmış olduğunun belirtisidir.

- SEM analizi sonucunda, adsorpsiyon öncesi sepiyolit kil mineralinin doğası gereği lifli, düzensiz, gözenekli ve heterojen bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sepiyolitin pürüzlü yüzeyi boya molekülleri için geniş bağlanma alanları sağlamıştır. Adsorpsiyon sonrası görüntüler BB41 boyar maddesinin sepiyolit yüzeyini kapladığını, yüzey pürüzlülüğünde azalmaya neden olduğunu göstermiştir.
- EDS analizi sonucu, sepiyolitin Silisyum (Si), Oksijen (O), Kalsiyum (Ca), Magnezyum (Mg) elementlerinden oluştuğunu, adsorpsiyon sonrasında ise bu elementlere ek olarak BB41 yapısında bulunan Karbon (C), Kükürt (S), Azot (N) elementlerinin de olduğu görülmüştür.
- Adsorpsiyonu etkili bir ayırma yöntemi yapan, kullanılan adsorbanın adsorpsiyon karakteristiklerinin doğru belirlenmesi ile sağlanır. Bu nedenle uygun pH, adsorban dozu, temas süresi, sıcaklık gibi majör etkiler optimum çalışma koşulları olarak karakterize edilen parametrelerdir.
- Sıfır yük noktası adsorban yüzeyinin hangi pH'da en uygun sonuç vereceğini gösteren bir pH değeridir. Bu çalışmada sepiyolit için belirlenen sıfır yük noktası 8.46'dır. Bu pH değerinin altında sepiyolit yüzeyi pozitif yükle yüklenirken bu pH değerinin üzerinde negatif yükle yüklenmektedir. Bu nedenle katyonik bir boyar madde olan BB41'i adsorplamak için bazik ortam koşulları gerekmektedir. pH 9'dan daha bazik koşullarda çözeltinin renginin değişmesi nedeni ile optimum pH değeri 9 olarak belirlenmiştir.
- Mümkün olan en az adsorban dozu ile yüksek verimli giderim gerçekleştirmek amaçlardan birisidir. Bu nedenle elde edilen sonuçlardan adsorpsiyon kapasitesi ile veriminin birbirine en yakın olduğu noktaya denk gelen 0.03 g adsorban dozu bu tez çalışmasında optimum adsorban miktarı olarak belirlenmiştir.
- Artan temas süresi beklenildiği gibi adsorpsiyon kapasitesini ve verimini arttırmaktadır. Ancak belli bir nokta vardır ki bu da adsorpsiyonun dengeye ulaştığı noktadır. Ayrıca, artan başlangıç konsantrasyonu değerleri daha fazla boyanın daha uzun süre sepiyolit ile temasını gerektirdiğinden denge süresine ulaşması başlangıç konsantrasyonuna göre farklılık göstermiştir. Seçilen konsantrasyonlarda yapılan temas süresi incelemesi sonucu tüm konsantrasyonlar için 80 dakika denge zamanı olarak belirlenmiştir.

- Sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen bir diğer önemli parametrelerden biridir. Sıcaklığın artması ile azalan adsorpsiyon kapasitesi değerleri, adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha iyi gerçekleştiğini göstermektedir. Bu nedenle bu çalışmada 25 °C (oda koşulu) optimum sıcaklık değeri olarak belirlenmiştir.
- Adsorpsiyonun optimum koşulları belirlendikten sonra adsorpsiyon doğasını anlamak ve kendi içinde kıyaslamak için izotermler, kinetik çalışmalar ve termodinamik parametreler incelenmiştir.
- Adsorpsiyon tipi incelendiğinde, ortaya çıkan eğrinin çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu destekleyen S2 tipi adsorpsiyona benzer olduğu sonucuna varılmıştır.
- Langmuir izotermi ile pH 9'da, 25 °C'de, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 153.85 mg/g olarak hesaplanmıştır. R_L boyutsuz faktörleri 0 ile 1 arasında olmasından dolayı adsorpsiyonun uygunluğunu göstermektedir. Freundlich izoterm parametrelerinin incelenmesi ile Freundlich sabiti olan "n" değerinin 1 ile 10 arasında gelmesi (bu çalışmada 2.37), adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir. D-R izoterminde hesaplanan adsorpsiyon enerjisinin (E), 8 kj/mol'den daha düşük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir. Temkin izoterminde entalpi ile bağlantılı olan B_T değerinin pozitif olması (B_T = -ΔH) adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Korelasyon katsayıları kıyaslandığında ise en yüksek R^2 değeri D-R izotermine aittir, sonrasında sırasıyla bunu Sips, Temkin, Freundlich ve Langmuir izotermleri takip etmektedir.
- Adsorpsiyon kinetiklerinden daha yüksek korelasyon katsayısına sahip olması nedeniyle yalancı ikinci dereceden kinetik modelin daha uyumlu olduğu söylenebilir. İncelenen difüzyon modelinden adsorpsiyonun tek bir katmandan oluşmadığı ilk keskin eğrinin film difüzyonunu gösterdiği, sonraki eğrilerin ise partikül içi difüzyonu gösterdiği sonucuna varılmıştır ve daha yüksek konsantrasyonda iki adımdan daha fazlasına rastlanmıştır. Bu ise daha yüksek konsantrasyonlarda partikül içi difüzyonun devam ettiği anlamına gelmektedir.
- Termodinamik parametrelerin incelenmesi sonucu, Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif ve -15 kj/mol'den büyük olması adsorpsiyonun kendiliğinden ve fiziksel olarak gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Ayrıca ΔG°

değerlerinin farklı başlangıç konsantrasyonlarına göre, -3.12 kj/mol ve -7.35 kj/mol aralığında bulunması, fiziksel adsorpsiyonun elektrostatik etki ile arttığını göstermektedir. Çözelti sıcaklığının artması ile ΔG° 'nin artması, daha düşük sıcaklıklarda adsorplanabilirliğin daha iyi olduğunun bir göstergesi olarak belirtilmektedir. Entalpi (ΔH°) değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Entropi değerinin negatif olması adsorpsiyon olayında daha düzensiz bir durumdan adsorban yüzeyine tutunma ile daha düzenli bir duruma geçmenin doğal sonucudur. Artan sıcaklık ile hız sabitinin azalması sonucu negatif aktivasyon enerjileri ile karşılaşılmıştır. Bu çalışmada sıcaklığın artması kesinlikle adsorpsiyonu olumsuz etkilediği sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

- Adsorpsiyon sonrası renkli kili cam üretiminde kullanarak deşarj etmek mümkündür. Cam endüstrisinde kullanılan belli başlı hammaddeler kum, soda, dolomit, kalker, feldspat, sodyum sülfat, vb. olarak sıralanabilir. Renkli cam üretiminde adsorpsiyon sonrası mavi sepiyolit kili kullanılabilir ve dekoratif amaçlı şekillendirilebilir. Aynı zamanda seramik üretiminde de renkli kil kullanılabilir. Geleneksel seramikler başta olmak üzere seramik üretiminde birden fazla hammadde yer almaktadır. Süs eşyaları, yapı malzemeleri, sıhhi tesisat ve porselen yapımında temel olarak kil, feldspat ve kuvars mineralleri kullanılmaktadır.

KAYNAKÇA

[1] Y. Hamid ve diğ., "Sepiolite clay: A review of its applications to immobilize toxic metals in contaminated soils and its implications in soil–plant system", Environmental Technology & Innovation, vol. 23, no. 101598, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101598

[2] A. K. Chapagain, "Water footprint: State of the Art: What, Why and How?", Encyclopedis of Sustainable Technologies, Elsevier, Oxford, pp. 153-163, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10164-2

[3] Chapter 6 - Sustainability of aviation biofuels https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822854-8.00005-6

[4] "Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı", 109G083 nolu Tübitak KAMAG Projesi, Ankara, 2013

[5] Z. Kılıç, "Water Pollution: Causes, Negative Effects and Prevention Methods", Journal of the Institute of Science and Technology, İstanbul Sabahattin Zaim University, vol. 3, no. 1, pp. 129-132, 2021, doi: https://doi.org/10.47769/izufbed.862679

[6] M. Hemmati, A. Alireza, G. Mehrorang and M. Rajabi, "Chemometric assisted sonochemical dyes adsorption in ternary solutions onto Cu nanowires loaded on activated carbon", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 76, pp. 115–125, 2017, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.03.025

[7] I. Humelnicua, A. Baiceanu, M.E. Ignat and V. Dulman, 'The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics", Process Safety and Environmental Protection, vol. 105, pp. 274-287, 2017, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.016

[8] V. Ugraskan, B. Isik, O. Yazici, and F. Cakar, "Removal of Safranine T by a highly efficient adsorbent (Cotinus Coggygria leaves): Isotherms, kinetics, thermodynamics, and surface properties", Surfaces and Interfaces, vol. 28, no.101615, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101615

[9] S.C.R. Santos and R.A.R. Boaventura, "Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode", Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 4, pp. 1473-1483, 2016, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.009

[10] F. Largo et al., "Adsorptive Removal of both Cationic and Anionic Dyes by using Sepiolite Clay Mineral as Adsorbent: Experimental and Molecular Dynamic Simulation studies", Journal of Molecular Liquids, vol. 318, no. 114247, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114247

[11] B. Demir ve Y. Kalpaklı, "İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitinin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi", Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, vol. 10, no. 1, pp. 309-319, 2020, doi: 10.21597/jist.556691

[12] B. O. Otunola, O. O. Olalade, "A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes", Environmental Technology & Innovation, vol. 18, no. 100692, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100692

[13] J. I. Lee, S. H. Hong, C. G. Lee and S. J. Park, "Experimental and model study for fluoride removal by thermally activated sepiolite", Chemosphere, vol. 241, no. 125094, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125094

[14] B. Müjdeci, "Sepiyolit Destekli Aspergillus Fumigatus ve Aspergillus Terreus ile Kongo Kırmızısı Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2019

[15] U. Çağlar, "Sepiyolitin Yaş Öğütme ve Asit Liçi Yöntemleriyle Zenginleştirilmesi ve Reolojik Davranışının Modellenmesi", Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2019

[16] B. Kavurucu, E. Ekmen, Ö. Yaman, S. Y. Yazan, N. Kanmaz ve Ü. Ünver, "Türkiye'de Endüstriyel Su Tüketimi ve Arıtımı", İleri Mühendislik Çalışmaları ve Teknolojileri Dergisi, vol. 3, no. 1, ss. 19-33, 2022

[17] Y. Kalpaklı, A. Topal, A. Balkan, "Killer, Modifikasyon Yöntemleri ve Asit Aktivasyonu", Ankara, Türkiye, İksad Yayınevi, 2022

[18] E. Galan and A. Singer, “Advances in the Structure and Chemistry of Sepiolite and Palygorskite” Development in Clay Science 3, First Edition, Amsterdam, The Netherlands, 2011

[19] H. M. Cansev, “Modifiye Edilmiş Sepiyolit Üzerine Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2014

[20] A. R. Schoonheydt, C. T. Johnston and F. Bergaya, “Clay minerals and their surface”, Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals, Developments in Clay Science, vol. 9, doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00001-9

[21] M. Daneshkhah, H. Hossaini and M. Malakootian, “Removal of metoprolol from water by sepiolite-supported nanoscale zero valent iron”, Journal of Environmental Chemical Engineering vol. 5, pp. 3490–3499, 2017

[22] IMA Europe, “Sepiolite”, https://ima-europe.eu/about-industrial-minerals/sepiolite/, (27 Temmuz 2022 tarihinde ulaşıldı)

[23] E. Burçak, S. Yalçın, “Sepiyolitin Özellikleri ve Hayvan Beslemede Kullanılması”, Lalahan Hay. Araşt. Enst. Derg., vol. 56, no. 2, ss. 78-86, 2016

[24] H.A. Karabulut, Y. Kalpaklı, “Sepiyolit Cevherinin Genel Özellikleri ve Isıl Davranışı”, Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi, vol. 10, no. 1, ss. 249-273, 2022, doi: https://doi.org/10.36306/konjes.1040430

[25] D. Yıldız, D. Yanlızoğlu, “Çeşitli Aktivasyon Yöntemlerinin Sepiyolitin Yüzey Özelliklerine Etkisi”, ESOGÜ Müh. Mim. Fak. Derg., vol. 28, no. 2, ss. 107-116, 2020

[26] Elastomere and Kunststoffe, “Epoxidized Natural Rubber / Modified Sepiolite Composites”, Chemistry, 2017

[27] O. Duman, S. Tunç and T. G. Polat, “Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent”, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 210, pp. 176-184, 2015, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.040

[28] S. H. Hong, A. M. Ndingwan, S. C. Yoo, C. G. Lee and S. J. Park, "Use of calcined sepiolite in removing phosphate from water and returning phosphate to soil as phosphorus fertilizer", Journal of Environmental Management, vol. 270, no. 110817, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110817

[29] E. Meşe, A. K. Figen, B. C. Filiz and S. Pişkin, "Cobalt-boron loaded thermal activated Turkish sepiolite composites (Co-B@tSe) as a catalyst for hydrogen delivery", Applied Clay Science, vol.153, pp. 95–106, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.008

[30] B. E. Alver, "Hydrogen adsorption on natural and sulphuric acid treated sepiolite and bentonite", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 43, pp. 831-838, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.159

[31] E. Sabah ve M. S. Çelik, "Sepiyolit: özellikleri ve kullanım alanları", 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu", İzmir, Türkiye, ss. 132- 146, 1999

[32] M. V. Kok, "Thermal Characterization of Sepiolite Samples", Energy Sources, Part A, vol. 35:2, pp. 173–183, 2013, doi: 10.1080/15567036.2010.512907

[33] Ç. Kara, "Özlü Elektrod ile Çeliklerin Ark Kaynağında Sepiyolit Kullanımının Kaynak Metaline Etkisinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2019

[34] G. Kurşunlu, "Sepiyolit Destekli Mucor plumbeus ile Metil Viyole Biyosorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2018

[35] E. Galan, "Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays", Clay Minerals vol. 31, pp. 443-453, 1996

[36] R. R. Henriques and B. G. Soares, "Sepiolite modified with phosphonium ionic liquids as anticorrosive pigment for epoxy coatings", Applied Clay Science, vol. 200 no. 105890, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105890

[37] Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, "Sepiyolit", Ulaşılabilir: https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/sepiyolit

[38] M. H. Karaoğlu, “Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi”, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2007

[39] Z. Bağbudar, İ. U. Tarım, “Adsorption of Reactive Dye Remazol Ultra Red RGB by Pineapple Leaf and Peel”, Lisans Tezi, Kimya ve Metalurji Mühendisliği Fakültesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2022

[40] O. Deveoğlu, R. Karadağ, “Genel Bir Bakış: Doğal Boyarmaddeler”, Fen Bilimleri Dergisi, vol. 23, no. 1, ss. 21-32, 2011

[41] G.K.C. Ding, S. Ghosh, “Sustainable Water Management-A Strategy for Maintaining Future Water Resources”, Encyclopedia of Sustainable Technologies, Australia, pp. 91-103, 2017

[42] Z. Kılıç, “Water Pollution: Causes, Negative Effects and Prevention Methods”, Istanbul Sabahattin Zaim University Journal of the Institute of Science and Technology, vol. 3, no. 1, pp. 129-132, 2021, doi: https://doi.org/10.47769/izufbed.862679

[43] X. Lu et al., “Rethinking China’s water policy: the worst water quality despite the most stringent standards”, Water International, 2016, doi: http://dx.doi.org/10.1080/02508060.2016.1219188

[44] Akansha, G. Roopashree, K. Lokesh, “Comparative study of electrode material (iron, aluminium and stainless steel) for treatment of textile industry wastewater), International Journal on Environmental Sciences, 2014

[45] “Textile Industry Wastewater Discharge Quality Standards: Literature Review”, Zero Discharge of Hazardous Chemicals Programme, 2015

[46] G. Caliskan, G. Giray, T. K. Gundogdu ve N. Azbar, "Anaerobic Biodegradation of Beer Production Wastewater at a Field Scale and Explotation of Bioenergy Potential of Other Solid Wastes from Beer Production," International Journal of Renewable Energy & Biofuels, Vol. 2014, 2014, doi: 10.5171/2014.664594

[47] J. Benvenuti, A. Fisch, J.H.Z. dos Santos, M. Gutterres, "Silica-based adsorbent material with grape bagasse encapsulated by the solgel method for the adsorption of Basic Blue 41 dye", Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 7, no. 103342, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103342

[48] İ. Şentürk, M. Alzein, "Adsorptive removal of basic blue 41 using pistachio shell adsorbent-Performance in batch and column system", Sustainable Chemistry and Pharmacy, vol. 16, no. 100254, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100254

[49] Colorchem, "Material Safety Data Sheet", Qingdao Sanhuan Colorchem Co., Ltd., https://www.cncolorchem.com/, (16 Haziran 2022 tarihinde ulaşıldı)

[50] S. Afshin, S. A. Mokhtari, M. Vosoughi, H. Sadeghi and Y. Rashtbari, "Data of adsorption of Basic Blue 41 dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from filamentous algae", Data in Brief, vol. 21, pp. 1008–1013, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.10.023

[51] N. Muslu, Ö. Makaracı ve M. İmamoğlu, "Fındık Çotanağı ile Bazik Mavi 41 Boyar Maddesinin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu", Akademik Platform, 2015

[52] A. Regti, A. E. Kassimi, M. R. Laamari and M. E. Haddad, "Competitive adsorption and optimization of binary mixture of textile dyes: A factorial design analysis", Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, vol. 24, pp. 1-9, 2017, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jaubas.2016.07.005

[53] N. M. Mahmoodi, M. Oveisi, A. Panahdar, B. Hayati and K. Nasiri, "Synthesis of porous metal-organic framework composite adsorbents and pollutant removal from multicomponent systems", Materials Chemistry and Physics, vol. 243, no.122572, 2020,

doi: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122572

[54] V. K. Gupta, S. Agarwal, A. Olgun, H. İ. Demir, M. L. Yola and N. Atar, "Adsorptive properties of molasses modified boron enrichment waste based nanoclay for removal of basic dyes", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 34, pp. 244–249, 2016, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.017

[55] F. Kooli, L. Yan, R. Al-Faze, A and Al-Semihi, "Removal enhancement of basic blue 41 by brick waste from an aqueous solution", Arabian Journal of Chemistry, vol. 8, pp. 333-342, 2015, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.003

[56] E. Tüzün and S. Karakuş, "Ultrasound-Assisted Adsorption of Basic Blue 41 onto Salda mud: Optimization and Error Analysis", JOTCSA, vol. 8, no. 1, pp. 57–68, 2021, doi: https://doi.org/10.18596/jotcsa.795083

[57] M. Z. Mehrizi and A. Badiei, "Highly efficient removal of basic blue 41 with nanoporous silica", Water Resources and Industry, vol. 5, pp. 49–57, 2014, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2014.04.002

[58] L. Gazigil ve O.T. Can, "Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Sulardan Boyarmadde Gideriminde Molekül Büyüklüğü ve pH etkisi", Akademik Platform, APJES, vol.5, no. 3, ss. 113-122, 2017, doi: 10.21541/apjes.335384

[59] B. Kırıl, "Tekstil atıksularından koagülasyon yöntemiyle boyarmadde giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2002, https://hdl.handle.net/20.500.12619/89979

[60] S. Bayar ve A.E. Yılmaz, "Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Direct Red 23 Boyar Maddesinin Gideriminin İncelenmesi", Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der., vol.2, no. 2, ss. 21-28, 2012

[61] A. Aygün ve B. Eren, "Elektrokoagülayon Yöntemiyle Reaktif Yellow 160 Boyar Maddesinin Giderimi", Akademik platform, 2017, doi: 10.21541/apjes.318608

[62] N. Çevik, "Tekstil Boyar Maddelerinin Membran Filtre Uygulaması ile Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 2006

[63] Z. Eren, "Su Kaynaklarında İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile Ötrofikasyon Kontrolü", Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, vol. 8, no. 2, ss. 243-253, 2018

[64] B. Aytaş, "Farklı Adsorbanlar ile Sulu Çözeltilerden Klorofenol Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2008

[65] F. Ş. Çınar, "Adsorpsiyon İzoterm Modelleri ve Kinetiklerinin Araştırılması", Araştırma Projesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Kastomonu Üniversitesi, 2021

[66] G. Fikir, "Deneysel Adsorpsiyon Verilerine Kinetik ve Termodinamik Modellerin Uygulanmasi ve İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul, Türkiye, 2019

[67] J. Wang, X. Guo, "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method", Chemosphere, vol. 258, no. 127279, doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279

[68] R. T. Yang, "Adsorbents: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, 2003

[69] E. Uraz, "Çinkonun Bentonit ile Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2015

[70] S. Kutluay, "Benzen Uçucu Organik Bileşiğinin Badem Kabuğundan Üretilen Char Üzerine Gaz Fazı Adsorpsiyonu: Kinetik, Denge ve Termodinamik" BEÜ Fen Bilimleri Dergisi, vol. 8, no. 4, ss. 1432-1445, 2019

[71] Z. Aksu, A. Calik, A.Y. Dursun and Z. Demircan, "Biosorption of Iron (III)–Cyanide Complex Anions to Rhizopus Arrhizus: Application of Adsorption Isotherms, Process Biochemistry", vol. 34, no. 5, pp. 483-491, 1999

[72] H. Erkayacan, "Yer Fıstığı Kabuğunun Adsorban Olarak Kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2007

[73] P. Li, N. H. Kim, G. H. Yoo and J. H. Lee, "Poly(Acrylamide/Laponite) Nanocomposite Hydrogels: Swelling and Cationic Dye Adsorption Properties", Journal of Applied Polymer Science, vol. 111, no. 4, pp. 1786-1798, 2009, doi: https://doi.org/10.1002/app.29061

[74] T. Arasan, "Kil Karakterizasyonunda Ön İşlemlerin Etkisi ve Uygulamalar", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye, 2015

[75] N. Khan, Z. A. Tabasi, J. Liu, B. H. Zhang and Y. Zhao, "Recent Advances in Functional Materials for Wastewater Treatment: From Materials to Technological Innovations", Journal of Marine Science and Engineering, vol. 10, no. 534, 2022, doi: https://doi.org/10.3390/jmse10040534

[76] O. Redlich, D. L. Peterson, "A Useful Adsorption Isotherm", Journal of Physical Chemistry, vol. 63, no. 6, 1959

[77] Z. Ç. Okumuş ve T. H. Doğan, "Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi", Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, Sayı 15, ss. 561-570, 2019

[78] M. Malakootian, H. Hossaini, A. Asadipour ve M. Daneshkhah, "Preparation and characterization of modifed sepiolite for the removal of Acid green 20 from aqueous solutions: isotherm, kinetic and process optimization", Applied Water Science, vol. 8, no. 174, 2018, doi: https://doi.org/10.1007/s13201-018-0813-8

[79] M. Dubinin and L. Radushkevic, "Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal", Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect., 1947

[80] M. J. Temkin and V. Pyzhev, "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst", Acta Phys. Chim. USSR, vol. 12, pp. 327-356, 1940

[81] C. Yang, "Statistical mechanical aspects of adsorption systems obeying the Temkin isotherm", J. Phys. Chem., vol. 97, pp. 7097-7101, 1993, doi: https://doi.org/10.1021/j100129a029

[82] R. Sips, "On the structure of a catalyst surface", J. Chem. Phys., vol. 16, pp. 490-495, 1948, doi: https://doi.org/10.1063/1.1746922

[83] Saruchi, V. Kumar, "Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb^{+2} ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger", Arabian Journal of Chemistry, vol. 12, pp. 316-329, 2019, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.11.009

[84] E. B. Şimşek, "Yüzey Özellikleri Geliştirilen Zeolit ile İçme Sularının İyileştirilmesi", Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2013

[85] İ. Orbak, "Aktif Karbon ile Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi", Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2009

[86] "Aktivasyon enerjisi nedir? Nelere bağlıdır? Aktivasyon enerjisi nasıl düşürülür? Nasıl bulunur?", Hürriyet Gazetesi, 2022

[87] L. Kılıç, "Farklı Fonksiyonel Gruplara Sahip Polimerik Nanofiberlerin Arsenik Gideriminde Kullanılması", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa, Türkiye, 2019

[88] Compound Summary, Basic Blue 41, Pubchem, National Library of Medicine, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/83008 (19 Kasım 2021 tarihinde ulaşıldı.)

[89] B. Beşergil, "Beer-Lambert Yasası", http://bilsenbesergil.blogspot.com/ (5 Şubat 2023 tarihinde ulaşıldı)

[90] E. Oruçoğlu, S. Hacıyakupoğlu, "Organo-Bentonit Üretimi ve Organo-Bentonitlerin Kirlilik Giderimi Çalışmalarında Kullanımı", Marmara Fen Bilimleri Dergisi, vol. 2, ss. 48-62, doi: 10.7240/mufbed.06792, 2015

[91] C. Mangwandi, A.B. Albadarin, Y. Glocheux and G. M. Walker, "Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite", Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, Issue 2, pp. 1123-1130, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.04.010

[92] A.G. Kosowska, P. Baran, M. Wdowin, W. Franus, "Waste dolomite powder as an adsorbent of Cd, Pb(II), and Zn from aqueous solutions", Environ Earth Sci., vol.76, no. 521, 2017, doi: 10.1007/s12665-017-6854-8

[93] Y. Xiao et al., "Application of modified sepiolite as reusable adsorbent for Pd(II) sorption from acidic solutions", Trans. Nonferrous Met. Soc. China, vol. 30, pp. 1375−1386, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65303-1

[94] M. Sarı, Y. Kalpaklı, S. Pişkin, 'Thermal behavior and dehydroxylation kinetics of naturally occurring sepiolite and bentonite", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 114, pp.1191–1199, 2013, doi: 10.1007/s10973-013-3152-x

[95] S. Gaber, M. A. Haija, P. Priyabrata, M. Selvaraj and F. Banat, "Removal of iron from industrial lean methyldiethanolamine solvent by adsorption on sepiolite", Seperation Science and Technology, vol. 53, no. 3, pp. 404-416, 2018, doi: https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1395462

[96] B. Otsukarcı, Y. Kalpaklı, "Effect of Dye Type on Montmorillonite-Supported Pr-Doped TiO_2 Composite Photocatalsyt", Acta Physica Polonica A, vol. 130, no. 1, pp. 198-201, 2016, doi: http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.130.198

[97] C. M. Roşu, G. Vochiţa, M. Mihăşan, M. Avădanei, C. T. Mihai and D. Gherghel, "Performances of Pichia kudriavzevii in decolorization, biodegradation, and detoxification of C.I. Basic Blue 41 under optimized cultural conditions", Environmental Science and Pollution Research, vol. 26, pp. 431–445 2019, doi: https://doi.org/10.1007/s11356-018-3651-1

[98] B. Beşergil, "IR Absorpsiyon Spektroskopisi; Uygulamalar (applications)" http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_799.html, (21 Aralık 2022 ulaşıldı)

[99] A.Ö. Avcı, "Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (Vi) Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2008

[100] P. Saravanan, P.T. Bhagavathi, G. Ravindiran and J. Josephraj, "Evaluation of the adsorption capacity of Cocos Nucifera shell derived biochar for basic dyes sequestration from aqueous solution", Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 2020, doi: https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1800142

[101] M.A. Moreira et al., "Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyltriethoxisilane on adsorption of cationic and anionic dyes", Applied Clay Science, vol. 135, pp. 394–404, 2017, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.022

[102] F. Marrakchi, W.A. Khanday, M. Asif and B.H. Hameed, "Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16", International Journal of Biological Macromolecules, vol. 93, pp. 1231–1239, 2016, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.069

[103] M. Maqbool, H.N. Bhatti, S. Sadaf, M.M. Al-Anazy and M. Iqbal, "Biocomposite of polyaniline and sodium alginate with Oscillatoria biomass: A potential adsorbent for the removal of basic blue 41", Journal of Materials Research and Technology, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.017

[104] İ. Kıpçak, E.K. Ersal and M. Özdemir, "Adsorptive Removal of Ni^{2+} Ions from Aqueous Solutions by Nodular Sepiolite (Meerschaum) and Industrial Sepiolite Samples from Eskişehir, Turkey", Clays and Clay Minerals, Vol. 68, No. 3, pp.220–236, 2020, doi: 10.1007/s42860-020-00077-7

[105] J. Wu, Y. Wang, Z. Wu, Y. Gao and X. Li, "Adsorption properties and mechanism of sepiolite modified by anionic and cationic surfactants on oxytetracycline from aqueous solutions", Science of the Total Environment, vol. 708, no. 134409, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134409

[106] M.T. Uzun, İ. Yılmaz, A.İ. Vaizoğullar ve M. Uğurlu, "Çeşitli Adsorbentler Kullanılarak Flumequin' in (Antibiyotik türü) Atık Sulardan Adsorbsiyon Yöntemiyle Giderilmesi", Academik Platform, ISEM2014 Adıyaman, ss. 1411-1420, 2014

[107] Ç. Öter, "Kromun Zencefil Tozu Üzerine Adsorpsiyon ile Atık Sulardan Uzaklaştırılması", Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, vol. 9, ss. 480-492, 2021, doi: 10.29130/dubited.800876

[108] Ş. Aslan, S. Yıldız, M. Öztürk, "Sentetik atıksulardan atık çay sorbentine Cu^{+2} biyosorpsiyonu: kinetikler, eşitlikler ve termodinamik", Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, vol. 27, no. 3, pp. 359-367, 2021, doi: 10.5505/pajes.2020.27374

[109] M. Mahramanlıoğlu, İ. Kızılcıklı, C. Ustaer ve M. Tuncay, "Aktifleştirilmiş Bentonit Kullanarak Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırılması", Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt 10, Sayı 2, ss. 151-156, 2004

[110] L. E. Revell and B. E. Williamson, "Why Are Some Reactions Slower at Higher Temperatures?" Journal of Chemical Education, vol. 90, pp. 1024-1027, 2013, doi: dx.doi.org/10.1021/ed400086w

[111] W. K. Pang, I. M. Low, "Understanding and improving the thermal stability of layered ternary carbides in ceramic matrix composites", Advances in Ceramic Matrix Composites, pp. 340-368, 2014, doi: https://doi.org/10.1533/9780857098825.2.340

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

1. H.A. Karabulut, Y. Kalpaklı, "Sepiyolit Cevherinin Genel Özellikleri ve Isıl Davranışı", Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi, vol. 10, no. 1, ss. 249-273, 2022, doi: https://doi.org/10.36306/konjes.1040430