

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİ'NİN
KAOLİNİTE İLE UZAKLAŞTIRILMASI

İbrahim AKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR

Eylül 2012

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmalarım süresince yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanım Prof.Dr.Ömer YAVUZ 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İbrahim AKTAŞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VI
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VII
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
KISALTMA VE SİMGELER.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler.....	1
1.2. Boyar Madde Kimyası.....	2
1.2.1. Boya ve Boyar Madde.....	2
1.2.2. Boyar maddelerin Sınıflandırılması.....	3
1.2.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma.....	4
1.2.2.2. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma.....	7
1.2.2.3. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	8
1.3. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler.....	10
1.3.1. Gaz adsorpsiyonu.....	12
1.3.2. Çözüldüden Adsorpsiyon.....	13
1.3.3. Adsorpsiyon İzoterm ve Denklemleri.....	14
1.3.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	15
1.3.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	16
1.3.3.3. Nernst Adsorpsiyon İzotermi.....	17
1.3.3.4. Temkin Adsorpsiyon İzotermi.....	18

1.3.3.5.	Frumkin Adsorpsiyon İzotermi.....	19
1.3.3.6.	Halsey ve Henderson Adsorpsiyon İzotermi.....	20
1.3.3.7	Redlich-Peterson Adsorpsiyon İzotermi.....	20
1.3.3.8.	Dubin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi.....	20
1.3.3.9.	Harkins-Jura Adsorpsiyon İzotermi.....	21
1.3.3.10	BET Adsorpsiyon İzotermi.....	22
1.4.	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	23
1.4.1.	pH.....	23
1.4.2.	Sıcaklık.....	23
1.4.3.	Yüzey Alanı.....	23
1.4.4.	Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri.....	23
1.5.	Adsorpsiyon Kinetiği.....	24
1.5.1.	Pseudo-Birinci Derece Kinetik Denklemler.....	24
1.5.2.	Pseudo-İkinci Derece Kinetik Denklemler.....	26
1.6.	Kütle Transfer Modelleri.....	28
1.7.	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	30
1.8.	Killerin Önemi ve Özellikleri.....	32
1.8.1.	Kil Minarelleri ve Killer.....	32
1.8.2.	Killerin Kullanıldığı Alanlar.....	36
1.8.3.	Killerin Adsoplama Özellikleri.....	37
1.8.4.	Killer Üzerine Yürütülen Araştırmalar.....	39
1.8.5.	Kaolin ve Kullanım Alanları.....	41
1.8.6.	Türkiye Kaolin Yatakları.....	43
2.	KAYNAK ÖZETLERİ.....	47
3.	MATERYAL VE METOT.....	51
3.1.	Adsorplayıcının Hazırlanması ve Metilen Mavisi.....	51
3.1.1.	<i>Kaolin</i> in Hazırlanması.....	51

3.1.2.	Metilen Mavisi.....	51
3.2	Kullanılan Cihazlar.....	51
3.3	Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	52
3.4	Adsorpsiyon Deneyleri.....	52
3.4.1	Başlangıç Boya Konsantrasyonu nun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	52
3.4.2	Tanecik boyutunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	52
3.4.3	Denge Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	52
3.4.4	pH 'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	53
3.4.5	Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	53
3.4.6	Uygulanan Metotlar ve Denklemler.....	53
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	55
4.1.	Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Veriler.....	55
4.2	Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Veriler.....	56
4.3	Çizelge ve Şekiller.....	58
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	75
6.	KAYNAKLAR	77
	ÖZGEÇMİŞ.....	82

ÖZET

SULU ÇÖZELTİDEN METİLEN MAVİSİ'NİN KAOLİNİTE İLE UZAKLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim AKTAŞ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2012

Bu çalışmada *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine pH, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, tanecik boyutu ve denge temas süresi gibi etkiler incelendi.

Veriler Lagergren, Ho-Mckay, Weber-Morris kinetik modellerine ve Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulandı. Adsorpsiyon kinetiğinin Ho-Mckay'a uyduğu, adsorpsiyon izotermlerinin Langmuire uyduğu bulunmuştur. Ayrıca *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm veriler termodinamik denklemlere uygulandı ve termodinamik parametreler (ΔG , ΔH ve ΔS) belirlendi.

Anahtar Kelimeler: *Kaolin*, Adsorpsiyon, Boya, Metilen Mavisi

ABSTRACT

REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION BY KAOLINITE

MSc THESIS

İbrahim AKTAŞ

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2012

In this study, the effect of pH, initial dye concentration, temprature, granüle size and equilibrium contact time on the adsorption of methylene blue by *Kaolinite* were investigated.

The data were applied to Lagergren, Ho-McKay, Weber-Morris kinetic models and Langmuire and Freundlich adsorption isotherms. It was found out that the adsorption kinetic is fitted to Ho-McKay and adsorption isotherms are fitted to Langmuire. In addition, isothermal data obtained at different temperatures for the adsorption of methylene blue *Kaolinite* were applied to thermodynamical equations, and thermodynamical parametres (DG, DH and DS) were determined.

Key Words: *Kaolinite*, Adsorption, Paint, Methylene Blue

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Cizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1.	Sulu çözeltilerden <i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi.	58
Çizelge 4.2.	Sulu çözeltilerden <i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.	58
Çizelge 4.3.	Sulu çözeltilerden <i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.	59
Çizelge 4.4.	Sulu çözeltilerden <i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi.	59
Çizelge 4.5.	Sulu çözeltilerden <i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonunun Weber-Morris modelinde değerlendirilmesi.	60
Çizelge 4.6.	Sulu çözeltilerden <i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.	61
Çizelge 4.7.	Sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonunda <i>Kaolin</i> e ait k_p değerleri	61
Çizelge 4.8.	<i>Kaolin</i> ile Metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler.	61
Çizelge 4.9.	Sulu çözeltilerden <i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.	62
Çizelge 4.10.	Sulu çözeltilerden <i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri	62
Çizelge 4.11.	Sulu çözeltilerden <i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.	63
Çizelge 4.12.	Sulu çözeltilerden <i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri.	63
Çizelge 4.13.	Sulu çözeltilerden <i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna pH etkisi.	64
Çizelge 4.14.	Sulu çözeltilerden <i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.	64

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Giles izoterm sınıflandırılması	13
Şekil 1.2.	Langmuir çizgisel izotermi	16
Şekil 1.3.	Freundlich çizgisel izotermi	17
Şekil 1.4.	Nernst izotermi	18
Şekil 1.5.	Frumkin izoterminin çizgisel şekli	19
Şekil 1.6.	DR Çizgisel izotermi	21
Şekil 1.7.	Harkins - Jura adsorpsiyon izoterminin çizgisel şekli	22
Şekil 1.8.	Lagergen denkleminin çizgisel şekli	25
Şekil 1.9.	Arrhenius denkleminin çizgisel şekli	26
Şekil 1.10.	Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli	27
Şekil 1.11.	Weber - Morris denkleminin çizgisel şekli.	29
Şekil 1.12.	Furusawa - Smith modelinin grafiksel gösterimi.	29
Şekil 1.13.	Clausius - Clapeyron denkleminin grafiksel gösterimi	31
Şekil 1.14.	Van't Hoff denkleminin grafiksel gösterimi	32
Şekil 3.1.	Adsorplanan olarak kullanılan metilen mavisinin molekül yapısı	39
Şekil 4.1.	<i>Kaolin</i> ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi	65
Şekil 4.2.	<i>Kaolin</i> ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna sıcaklık ve denge temas süresinin etkisi	66
Şekil 4.3.	<i>Kaolin</i> ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren çizimleri	67
Şekil 4.4.	<i>Kaolin</i> ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay çizimleri	68
Şekil 4.5.	<i>Kaolin</i> ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri	69
Şekil 4.6.	<i>Kaolin</i> ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi	70
Şekil 4.7.	<i>Kaolin</i> ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri	71

Şekil 4.8.	<i>Kaolin</i> ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm çizimleri	72
Şekil 4.9.	<i>Kaolin</i> ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm çizimleri	73
Şekil 4.10.	<i>Kaolin</i> ile metilen mavisi adsorpsiyonuna pH etkisi	74

KISALTMALAR VE SİMGELER

C_0	: Başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)
C_{ads}	: Adsorplayıcı tarafından tutulan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Denge anında çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
K_f	: Adsorpsiyon Kapasitesi
n	: Adsorpsiyon siddeti ile ilgili sabit
Q_{max}	: Langmuir adsorpsiyon izotermine ait deneysel sabit
b	:Langmuir adsorpsiyon izotermine ait deneysel sabit
q_e	: Herhangi bir t anında dengede birim adsorban kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)
T	: Sıcaklık (K)
t	: Zaman (dakika)
W	: Kullanılan adsorbentin miktarı (g)
V	: Kullanılan çözelti hacmi (L)
ΔS	: Standart entropi değisimi (kJ/mol)
ΔG	: Standart serbest enerji değisimi (kJ /mol)
ΔH	: Standart entalpi değisimi (kJ/mol)
Z_e	:Adsorpsiyon olayının frekans faktörü
k_p	: Gözenek difüzyon hız sabiti
K_L	: Langmuir Sabiti
k_f	: Dış kütle transfer katsayısı
R^2	: Korelasyon katsayısı
R	: Evrensel gaz sabiti, $8.314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Ads	: Adsorpsiyon
β	: Desorpsiyon hız sabiti
α	: Adsorpsiyon hız sabiti
P_e	: Adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı
V_e	: Adsorplayıcınınbirim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi
V_m	: Birim kütledeki adsorplayıcıyüzeyini tek tabakalı örtecek gazın normal koşullardaki hacmi
K_T	: Denge bağlanma sabiti
B_1	: Adsorpsiyon ısısına ilişkin sabit
Q_m	: Tek tabaka kapasitesi (mg/g)
Q_e	: Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplayıcı miktarı (mg/g)

- K'** : Adsorpsiyon enerjisine ilişkin sabit
- A** : Harkins-Jura Sabiti
- B** : Harkins-Jura Sabiti
- k_{ads1}** : Adsorpsiyon hız sabiti (dk⁻¹)
- k_{ads2}** : Adsorpsiyon hız sabiti (dk)
- F** : Herhangi bir anda adsorplanan miktarın denge anındaki adsorplanan miktara oranıdır.

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Günümüzde insan sağlığını etkileyen problemlerin başında çevre kirliliği yer almaktadır. Endüstriyel prosesler neticesinde oluşan kirleticiler daha karmaşık hale gelmekte ve insan sağlığını tehdit etmektedir. İnsanların ve gelecek nesillerin hiç şüphesiz vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağı sudur. Ancak gelişen teknoloji ile birlikte günümüz sanayilerinde üretim prosesi sonucu atık sular oluşmakta ve bunlar bir seri arıtma işleminden geçerek alıcı ortamlara verilmektedir. Çevre bilimcileri, mühendisler ve kimyacılar devamlı olarak atık suların arıtılmasında en uygun metotların geliştirilmesi amaçlı çalışmalar yapmaktadır. Tabii ki bu çalışmaların amacı, alıcı ortamları dolayısıyla canlıları korumaktır. Araştırmacılar, arıtma yöntemlerinde pahalı sistemler yerine alternatif, ucuz ama etkili yöntemler arayışına girmiştir. Atık sulardan kirleticileri gidermek için kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon işleminde kullanılan ve maliyeti yüksek olan aktif karbona alternatif olarak birçok materyal araştırılmaktadır.

Tekstil ve Boya fabrikası atık sularının oluşturduğu çevre kirliliği problemi günümüzde çevre sorunlarının başında gelmektedir. Boya ve tekstil fabrikalarının pek çoğunda arıtma sistemleri olmadığından atık sular direkt alıcı ortama verilmektedir. Bu tip atık suların nehir, göl ve alıcı su ortamlarına verilmesi ve bu renkli suların güneş ışığının geçmesini engellemesi, çözülmüş oksijen konsantrasyonunu ve fotosentez aktivitesini azaltmaktadır. Bunun sonucunda anaerobik koşullar oluşmakta ve aerobik canlılar yaşamlarını yitirmektedir (Kumar ve ark. 1998).

Boyar maddelerin renginin gideriminde genellikle fiziksel ve kimyasal metotlar kullanılmaktadır. Fakat kullanılan bu tekniklerin tesis, ekipman ve malzeme açısından ekonomik olmamaları ve çevre kirliliği problemini tam olarak ortadan kaldıramamaları gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Bakteri, alg ve fungus gibi pek çok mikroorganizma boyar maddede renk giderimi amacıyla kullanılmaktadır (Kahraman ve Yeşilada 1999). Son yıllarda tekstil boyalarının renginin gideriminde aktif karbon, etkili bir yöntem olarak kullanılmakta ancak pahalı olması nedeniyle tercih edilmemektedir. Bu nedenle düşük maliyetli ve etkili materyaller geliştirilmektedir.

1.2. Boyar Madde Kimyası

1.2.1. Boya ve Boyar Madde

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm kazanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere ‘boya’ denir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda da olanları da mevcuttur. (Örn. Ftalosiyanınler vb.). Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler (Başer ve İnanıcı 1990).

Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise ‘boyarmadde’ denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyarmaddeler renk verecekleri yüzeye hidrojen bağları, Van der Waals, elektrostatik veya koordinasyon bağları gibi fiziksel bağlarla bağlanırlar (Gönen 2006). Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz. (Başer ve İnanıcı 1990).

Organik boyarmadde endüstrisi, ürünler için gerekli hammaddelerin çokluğu nedeniyle, kimya endüstrisinin her bölümü ile yakından ilişkilidir. Hammadde sırasının omurgası aşağıdaki gibidir:

Petrol ve kömür → hidrokarbonlar → ara maddeler → organik boyarmaddeler

Bunun yanı sıra boyarmadde endüstrisi genel olarak aşağıdaki kimyasal maddeleri fazla miktarda kullanır:

Asitler: Nitrik, sülfürik, hidroklorik, hidrosiyamik, asetik, formik vb.

Alkaliler: Sudkostik, soda, amonyak, kireç, potasyum hidroksit, alkil aminler.

Tuzlar: Sodyum klorür, sodyum sülfat, sodyum siyanür, bakır sülfat, potasyum klorür, alüminyum klorür, sodyum hidrosülfid vb.

Diğer kimyasallar: Klor, brom, iyot, hidrojen, alkol, etanol, formaldehit, asetilen, demir, kükürt vb.

Organik boyarmadde molekülünde, belirli bir miktar doymamışlık bulunur ve bunun bir kısmı aromatik halka seklindedir. Kimyasal yapı ile renk arasında çok sayıda bağıntı kurulmuştur. Genel olarak:

Boyarmadde = kromojen + oksokrom

yazılabilir. Kromojen, kromofor olarak adlandırılan bir grup bulunduran aromatik bir yapıdır. Kromofor ise renk veren anlamındadır ve aşağıdaki kimyasal gruplar tarafından gösterilir:

1. Nitrozo grubu : -NO (veya =N-OH)
2. Nitro grubu : -NO₂ (veya =NO-OH)
3. Azo grubu : -N=N-
4. Etilen grubu : C=C
5. Karbonil grubu : C=O
6. Karbon-azot grubu : C=NH ve -CH=N-
7. Kükürt grubu : C=S ve C-S-S-C

Bu gibi gruplar görünür spektrumunda adsorbent bantların ortaya çıkmasına neden olarak, basit aromatik yapıya renk kazandırır. Bu kromofor gruplar indirgenme özelliğine sahiptir ve eğer bu gerçekleşirse, elektron rezonansının ortadan kaldırılması nedeniyle renk çok kez kaybolur. (Başer ve İnanıcı 1990).

Barış zamanında organik boyarmaddelere dönüştürülecek ara maddeler yapımında kullanılan hammaddeler, savaş zamanında kimyasal patlayıcı maddelerin esasını oluştururlar. Pikrik asit, tetril ve TNT gibi organik boyarmaddeler veya patlayıcı maddeler sağlayan benzen ve toluen için bu husus doğrudur. (Başer ve İnanıcı 1990).

1.2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir. Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. (Yaman 2009).

1.2.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Genellikle boyama uygulayıcıları (boyacılar), boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafi boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle, bu yöntemlere göre boyarmaddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılır.

- **Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler**

Organik bazların hidro klorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bazik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, K-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür.

- **Asit (Anyonik) Boyarmaddeler**

Genel formülleri, $B_m - SO_3^- Na^+$ (Bm: Boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3^-$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kâğıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni, uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren doğrudan, metal kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır, fakat farklı yöntemlerle boyama

yaptıklarından asit boyarmaddeler sınıfına girmez. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

- **Direkt Boyarmaddeler (Substansif Boyarmaddeler)**

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yas haslıklar) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yas haslıkları düzeltilebilir.

- **Mordan Boyarmaddeler**

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmaddeleri bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyafa hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir; daha sonra, elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların kationları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır.

- **Reaktif Boyarmaddeler**

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif ve bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

- **Küpe Boyarmaddeler**

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çekilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için havanın oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf ilgisi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyar maddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinden enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik görülür. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

- **İnkişaf Boyarmaddeler**

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-As boyarmaddeleri ile ftalasiyanin boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf ilgisi olan bileşen elyafa emdirilir. Daha sonra, ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

- **Metal - Kompleks Boyarmaddeler**

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid; bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

- **Dispersiyon Boyarmaddeleri**

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama, boyarmaddenin

elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca olarak poliester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca, poliamid ve akrilik elyafı da boyar.

- **Pigment Boyarmaddeleri**

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf ilgisi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyin de ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170°C de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi gibi sakıncalı özellikleri vardır. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

1.2.2.2. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

Buna göre boyarmaddeler:

- Azo boyarmaddeleri
- Nitro ve nitroza boyarmaddeleri
- Polimetin boyarmaddeleri
- Arilmetin boyarmaddeleri
- Aza [18] annulen boyarmaddeleri
- Karbonil boyarmaddeleri
- Kükürt boyarmaddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır (Başer ve İnanıcı 1990).

Boyarmaddeler yapılarında bulunan aromatik gruplar nedeniyle genellikle insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Bu nedenle boyarmaddelerle çalışırken dikkatli olmak gerekir. Ayrıca kullanıldıktan sonra gerekli önlemleri almadan, çözeltilerini çevreye rastgele akıtmamak gerekir. Çünkü temas ettikleri zaman vücudu tahriş etmekte ve kasınlara sebep olmaktadır. Kullanıldıktan sonra gerekli önlemler alınmadan çözeltileri çevreye rastgele akıtıldığı zaman ise uzun vadede dolaylı yolla insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ayrıca, aromatik grupların kansorejen özellikleri olduğu dikkate alındığında boyarmaddelerin insan sağlığını ne derece olumsuz etkileyebildikleri daha iyi anlaşılmaktadır [(Sver ve ark. 1991) (Austin 1984)].

1.2.2.3. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

• Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek yoluyla da çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grup karakterine göre üçe ayrılır:

a) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-SO_3^-$) kısmende karboksilik asitlerin ($-COO^-$) sodyum tuzlarını içerir: ($-SO_3Na$ ve $COONa$) Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asit ve doğrudan boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-NH_2$) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılır.

c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

Bunların molekülünde hem asidik, hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında, bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

- **Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler**

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür:

a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler

Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu ilkeye göre uygulanır.

d) Polikondensasyon Boyarmaddeler

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan inthion boyarmaddeleri, elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyeninler bu sınıfa girer.

f) Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı ilgisi olmayan ve boyarmaddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir. Pigmentler, süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

1.3. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

Katı ya da sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylerde tutunmalarına adsorpsiyon denir (Güzel 1991). Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde akışkan fazdaki maddelerin katı yüzeyinde adsorpsiyonu gerçekleşir.

Adsorpsiyon; iki faz arasındaki yüzey veya ara yüzeyde, belli bir birleşenin derişimindeki artış olarak tanımlanabilen bir yüzey olayıdır (Noll ve ark. 1992). Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de, özümlelenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir (Güzel 1991). Adsorpsiyon, moleküllerin katı yüzeyinde tutulma olgusu, absorpsiyon ise moleküllerin katı içinde homojen çözünme olgusudur. Üzerine belirli dalga boyunda ışın gönderilen bir maddenin, bu ışınları soğurması bir absorpsiyon olayıdır.

Adsorpsiyon olayında, maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan denir (Brunader 1942). Bir katı yüzeyinde adsorplanan madde gaz, sıvı veya sıvı fazda çözünmüş bir bileşen olabilir (Giles ve ark. 1974). Adsorplanan madde miktarı için genellikle x/m oranı kullanılmaktadır. m : adsorplayıcının kütlesini, x ise bu kütle tarafından adsorplanan maddenin kütlesini, molar miktarını ya da gaz hacmini gösterir. Çözeltiden adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde miktarı, çözeltinin derişimine bağlıdır.

Günümüzde düşük maliyetli ve adsorplama gücü yüksek olan biyolojik kökenli adsorplayıcılar (biyosorplayıcılar) daha çok kullanılmaktadır. Bunlar mısır koçanı, fıstık kabuğu, talaş, tarımsal atıklar, pirinç atıkları, portakal kabuğu, mantar, maya, algler, kitin, yün, gibi (Nigam ve ark. 2000).

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon vardır:

Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon): Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyondur.

Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirdiğinden her sistemde cereyan etmez.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırması şu şekilde yapılabilir.

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimede etkin olan kuvvetlere benzerdir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması; kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılmaktadır.

2. Adsorpsiyon ısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşması ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük derecesindedir.

3. Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon her hangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay, ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında bir kimyasal ilgi gerektirir.

4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır; kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.

5. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklık arttıkça azalır, kimyasal adsorpsiyon ise sıcaklık yükseldikçe artar.

6. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek tabakalı olabilir, fiziksel adsorpsiyon ise tek tabakalı veya çok tabakalıdır.

7. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kimyasal olarak adsorplanmış fazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin bir ürünü olabilir (Yörükoğlu 1997).

Adsorplanan maddeye bağılı olarak gerçekleşen iki tür adsorpsiyon vardır. Gaz moleküllerinin katı yüzeyinde tutulmasıyla gerçekleşen *gaz adsorpsiyonu* ve sıvı fazda çözülmüş bileşenlerin katı yüzeyinde tutulmasıyla gerçekleşen *çözeltiliden adsorpsiyon*.

1.3.1 Gaz Adsorpsiyonu

Bir gazın bir katı yüzeyindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir süreçtir ve bunun için sistemin serbest enerjisindeki bir azalmanın eşliğinde meydana gelir (Güzel 1991). Adsorplanan gaz molekülleri, adsorplayıcı katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey geriliminin düşmesi, yüzey serbest enerjisinin azalması demektir. Serbest enerji azalmasının olduğu olgular da termodinamik olarak kendiliğinden yürüme eğiliminde bulunduğundan, sabit sıcaklık ve basınçtaki adsorpsiyon da kendiliğinden meydana gelir. Öyleyse adsorpsiyon sırasında serbest enerji değişimi negatiftir. ($\Delta G < 0$) (Yörükoğlu 1997). Adsorpsiyondan önce üç boyutlu olarak hareket eden gaz molekülleri, adsorplandıkları zaman ya yüzeye serbest olarak tutunurlar ya da yüzey üzerinde iki boyutlu olarak hareket ederler. Bu nedenle, adsorpsiyon sonucunda gaz moleküllerinin hareket serbestlik derecesi azalır ve daha düzenli konuma geçilir; adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi de negatiftir ($\Delta S < 0$). Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.1)$$

eşitliğine göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını sağlar. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyon ısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerin bir göstergesidir

Gaz fazı adsorpsiyonundan; gaz halindeki safsızlıkların çevreden uzaklaştırılmasında, yapı malzemelerinde kullanılan katıların gözenek yapılarının aydınlatılmasında ve heterojen kataliz deneylerinde kullanılan katalizörün önemli fiziksel özelliği olan iç yüzey alanı, dış yüzey alanı ve gözenekliğinin belirlenmesinde yararlanılır.

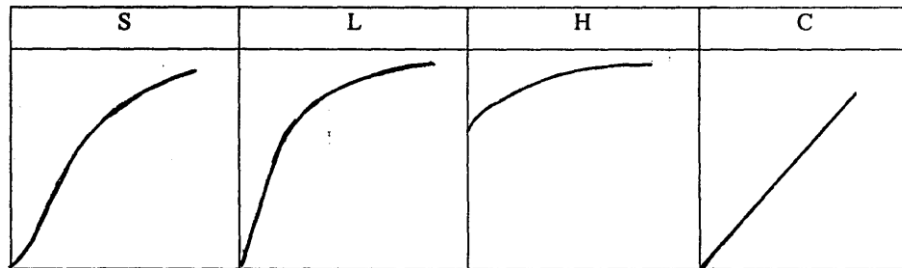
1.3.2 Çözümlenen Adsorpsiyon

Katı yüzeyler sadece gazları değil, çözümlenen çözümlenen maddeleri ve bazı durumlarda çözümleneni de adsorbe ederler (Smith 1970). Gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda, adsorpsiyon üzerinde sadece katı ile gaz arasındaki kuvvetler rol oynar. Fakat çözümlenen adsorpsiyonda durum karışıktır. Adsorplayıcı yüzey çıplak kalmaz ya çözümleneni veya çözümlenen madde tarafından daima örtülüdür (Güzel 1991).

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler; polarlanabilme, yapı ve molekül kütesidir. Polarlığı yüksek moleküller genellikle suda çok çözümlenir. Çözümlenirliği yüksek olan moleküller, güçlükle adsorplana bildiğinden, adsorpsiyon kolaylığını azaltır. Yüksek molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözümlenir ve bunun sonucu olarak daha kolay adsorplanır. Benzer şekilde, yüzeyin çekim kuvveti büyük ise adsorplanan molekülün adsorpsiyonu daha kolay gerçekleşir. Ancak bu kural, adsorplanan molekül, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir [(Bernardin 1976) (Bajpai ve ark.2004)]

Çözümlenen adsorpsiyona etki eden etmenler; pH, sıcaklık, adsorplayıcının yüzey alanı, adsorplanan derişimi, çalkalama hızı, adsorplananın çözümlenirliği, adsorplayıcının yüzey fonksiyonel grupları, adsorplananın kimyasal yapısı, adsorplananın parçacık boyutu, katı-sıvı oranı, tuzluluk, denge temas süresi ve adsorplayıcı miktarıdır.

Giles, çözümlenen madde ile çözümleneni rekabetinden dolayı, çözümlenen adsorpsiyon izotermelerini Şekil 1.1'de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır. [(Karacan 2002, Bulut 2003)].



Şekil 1.1. Giles izoterm sınıflandırılması

S-TİPİ: Bu tip izoterm adsorpsiyon eksenine doğru dış bükeydir. Çözümlenenin kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşimin varlığında ve adsorplayıcının mono fonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

L-TİPİ: Langmuir tipi izoterm olup apsis eksenine doğru içbükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

H-TİPİ: Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir nokta olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

C-TİPİ: Orijinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir. Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır.

Çözücüden adsorpsiyonda, çözücünün hiç adsorplanamaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen derişim azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna pozitif adsorpsiyon denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda çözünenin derişimi artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da negatif adsorpsiyon denir (Sarıkaya 1993).

Çözücüden adsorpsiyondan; boyamada, temizlik işlerinde, minerallerin flotasyonunda, kirlilik kontrolünde, iyon değişiminde ve diğer çözümleri saflaştırma tekniklerinde, spesifik çözünenlerin ölçümünde, sıvı-katı kromatografisinde ve toprak biliminde yararlanılır (Giles ve ark.1974).

1.3.3. Adsorpsiyon İzotermi Ve Denklemleri

Sabit sıcaklıkta, denge anında adsorplanan madde miktarını q_e (mg/g), çözücüde adsorplanmadan geriye kalan madde derişimine C_e (mg/L) bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir (Dursun 2006) . İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir (Güzel 1991) Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermiyle anlaşılabilir. Adsorpsiyon izotermi; adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki ilgi, adsorplayıcının adsorplama kapasitesi, yüzey alanı, gözeneklilik ve adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi edinilebilir.

1.3.3.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermine göre; adsorplayıcı yüzeyi, adsorplama kapasitesi bakımından homojendir. Yani adsorplayıcı yüzeyinde belli sayıda aktif adsorpsiyon alanları vardır. Her bir adsorpsiyon alanında en fazla bir molekül adsorplanır. Bu nedenle, Langmuir izotermi, tek tabaka adsorpsiyonunu tanımlar

(Dursun 2006). Ayrıca adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur ve yüzeydeki tüm adsorpsiyon alanlarında, aynı mekanizma ile adsorpsiyon gerçekleşir yani adsorplanan birimler aynı aktivasyon enerjisine sahiptir.

Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.2)$$

olup q_e denge anında adsorplanan miktar (mg/g), C_e adsorplananın denge derişimi (mg/L) ve q_m ile b ise Langmuir sabitleridir. q_m , adsorplayıcının tek tabakalı olarak adsorplama kapasitesine ilişkin bir sabit ve b ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabittir (Langmuir 1918) . Böylece q_m büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahiptir. b sabiti sıcaklığa bağlıdır ve

$$b = b_0 e^{\frac{Q_{ad}}{RT}} \quad (1.3)$$

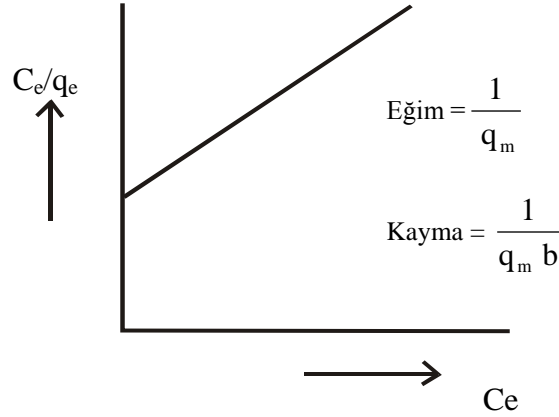
$$\log b = \log b_0 - \frac{\Delta H}{2,303.R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.4)$$

bağıntısı ile verilir. b , adsorpsiyon ısısı ile orantılı olan büyüklüktür. Adsorpsiyon ısısı arttıkça b sabiti artar (Güzel 1991) .

b sabiti adsorpsiyon serbest enerjisinin (ΔG) hesaplanmasında kullanılır (Freundlich 1926).

$$\Delta G = RT \ln b \quad (1.5)$$

C_e değerlerine karşılık C_e/q_e değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.2), eğimi $1/q_m$ ve kayma değeri ise $1/q_m b$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden q_m ve b sabitleri hesaplanır.



Şekil 1.2. Langmuir çizgisel izotermi

Gaz fazından adsorpsiyonda Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli:

$$\frac{P_e}{V_e} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P_e}{V_e} \quad (1.6)$$

olup V_e ; adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi, P_e ; adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı, V_m ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı örtecek gazın normal koşullardaki hacmi olup tek tabaka kapasitesidir (Güzel 1991).

1.3.3.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, tek tabaka kaplanması ile sınırlı değildir. Adsorplayıcı yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojendir. Yani adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak veren Freundlich izoterminde; adsorplanan miktarı ile denge derişimi arasında üstel bir bağıntı vardır.

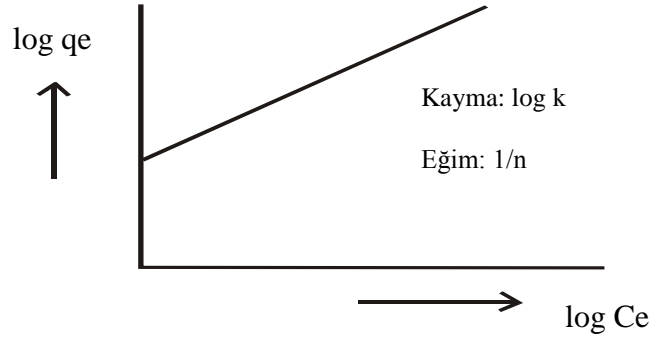
$$q_e = k.C_e^{1/n} \quad (1.7)$$

q_e ; denge anında adsorplanan miktar (mg/g), C_e denge derişimi (mg/L) ve k ile n ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetli ile ilgili Freundlich sabitleridir (Freundlich 1926). k terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile n terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir. Langmuir denklemindeki q_m terimi k 'ya, b ise n 'ye karşılık gelmektedir (Thomas ve Thomas 1967).

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (1.8)$$

olup $\log C_e$ değerlerine karşılık $\log q_e$ değerleri grafiğe geçilirse (Şekil 1.3) eğimi $1/n$ ve kayma değeri $\log k$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve k değerleri bulunur.



Şekil 1.3. Freundlich Çizgisel İzotermi

Gaz fazından adsorpsiyonda, Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log V_e = \log k + \frac{1}{n} \cdot \log P_e \quad (1.9)$$

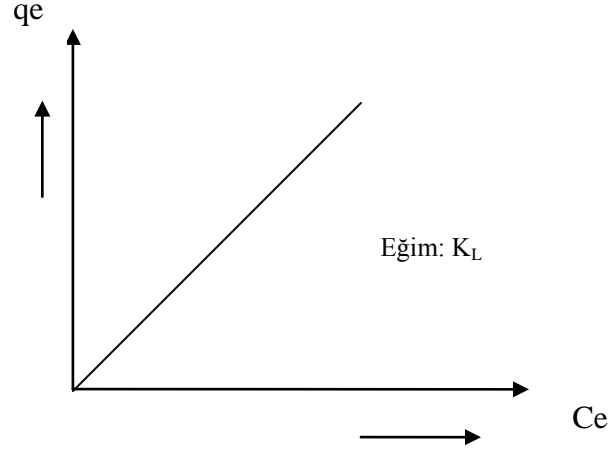
olup V_e , adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi, P_e adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncıdır (Güzel 1991).

1.3.3.3. Nernst Adsorpsiyon İzotermi

Nernst adsorpsiyon izotermine göre, adsorplanan miktar (q_e) ile denge derişimi (C_e) arasında doğrusal bir ilişki vardır:

$$q_e = K_L \cdot C_e \quad (1.10)$$

Nernst izotermindeki K_L , adsorplanan maddenin sudaki ve katı fazdaki çözünürlüklerinin birbirine oranını ifade eder. Bu durumda K_L , Nernst denklemindeki “dağılma katsayısı”na karşılık gelir. C_e (mg/L) değerleri q_e (mg/g) değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, eğimi K_L olan ve orijinden geçen bir doğru elde edilir (Şekil 1.4) (Longhinotti ve ark. 1998).



Şekil 1.4. Nernst izotermi

1.3.3.4. Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ısısı ve adsorplayıcı - adsorplanan arasındaki etkileşimler hakkında bilgi verir ve şöyle ifade edilir (Temkin ve Pyzhev 1940).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (1.11)$$

Temkin izoterminin çizgisel şekli;

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (1.12)$$

olup $B_1 = RT/b$, T mutlak sıcaklık (K), R evrensel gaz sabiti (j/mol K), K_T denge bağlanma sabiti (L/mg^{-1}) ve B_1 adsorpsiyon ısısına ilişkin bir sabittir. Temkin izoterm sabitlerindeki artış, adsorpsiyon ısısının (B_1) sıcaklıkla arttığını, böylece adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir (Sekar ve ark. 2004).

1.3.3.5. Frumkin Adsorpsiyon İzotermi

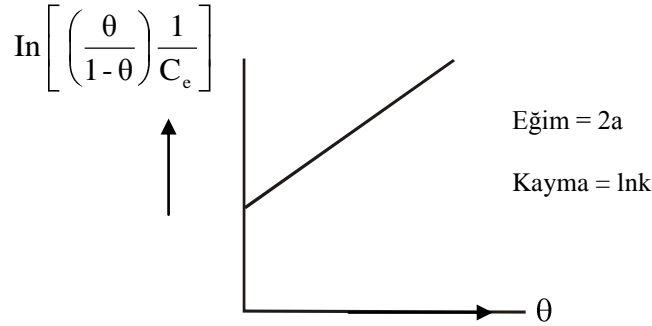
Frumkin adsorpsiyon izoterminde adsorplanan birimler arasındaki etkileşimler dikkate alınır. Frumkin izoterm denklemleri şu şekilde ifade edilir.

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} = k C_e \quad (1.13)$$

θ adsorplayıcı yüzeyinin adsorplanan moleküllerle kaplanmış kesri ($\theta = q_e/q_m$: q_e denge anında adsorplanan miktar (mg/g), q_m tek tabaka kapasitesi (mg/g) C_e ise denge derişimi (mol/L) dir. Frumkin izoterminin doğrusal şekli

$$\ln \left[\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \frac{1}{C_e} \right] = \ln k + 2a\theta \quad (1.14)$$

olup, θ değerleri $\ln [(\theta/1-\theta) 1/C_e]$ değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.5) eğimi $2a$ ve kayma değeri $\ln k$ olan bir doğru elde edilir.



Şekil 1.5. Frumkin izoterminin çizgisel şekli

k sabiti adsorpsiyon dengesi ile ilgilidir:

$$\ln k = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (1.15)$$

a parametresi ise etkileşim katsayısıdır; adsorplanan birimler arasında çekme kuvveti varsa pozitif, itme kuvveti varsa negatif değer alır. Sıfır olması halinde, adsorplanan moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur ki bu durumda Frumkin denklemi Langmuir izotermine uyar (Kilislioğlu 2003). Ayrıca adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yönelmelerindeki farklılık, a parametresinin farklı değerler almasına neden olabilir. Genel olarak, sıcaklık arttıkça adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvvetleri azalır.

1.3.3.6. Halsey ve Henderson Adsorpsiyon İzotermi

Halsey (Halsey 1948) ve Henderson (Henderson 1952) izoterm denklemleri sırasıyla şunlardır:

$$\ln q_e = \left[\left(\frac{1}{n} \right) \ln k \right] - \left(\frac{1}{n} \right) \ln C_e \quad (1.16)$$

$$\ln[-\ln(1-C_e)] = \ln k + n \ln q_e \quad (1.17)$$

Bu denklemler çok tabakalı adsorpsiyon için özellikle katı hetero gözenekli olduğu zaman geçerlidir. Halsey - Henderson denklemlerindeki n sabitinin değeri sıcaklık arttıkça azalır. Sıcaklık arttıkça, n değerindeki azalmanın adsorpsiyonu artırması, olayın endotermik olduğunu gösterir (Artugan ve ark.2000).

1.3.3.7. Redlich - Peterson Adsorpsiyon İzotermi

Üç parametrelili Redlich - Peterson izotermi, Langmuir veya Freundlich denklemi ile uygunluğu geliştirmek üzere önerilmiştir. Redlich - Peterson denklemi;

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (1.18)$$

şeklinde olup, K_{RP} , α_{RP} ve β Redlich - Peterson parametreleridir. β , 0 ile 1 arasında değer alır. $\beta = 1$ için, Redlich - Peterson denklemi, Langmuir denklemine dönüşür (Akaya ve Özer 2005).

1.3.3.8. Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Dubinin- Radushkevich (DR) denklemi;

$$q_e = q'_m \exp(-K'\varepsilon^2) \quad (1.19)$$

şeklinde olup ε ; $RT \ln(1+1/C_e)$ değerine karşılık gelen Polonyi potansiyeli, q_e adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar (mg/g), q'_m tek tabaka kapasitesi (mg/g), C_e adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/L), K' adsorpsiyon enerjisine ilişkin sabit (mol^2/j^2), R evrensel gaz sabiti (J/mol K) ve T ise mutlak sıcaklıktır (K) (Acemioğlu 2004). K' ortalama adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir değerdir.

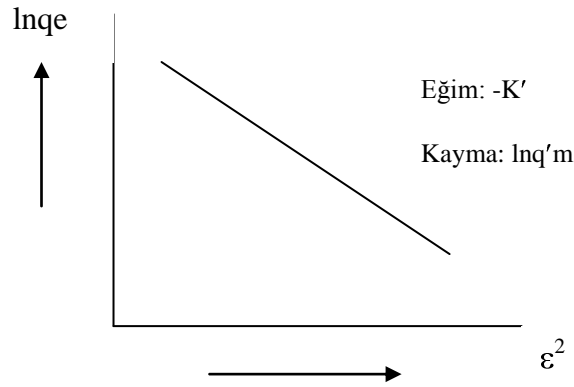
$$E = \frac{1}{2\sqrt{K'}} \quad (1.20)$$

Ortalama adsorpsiyon enerjisi E, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon hakkında bilgi verir (Hobson 1969).

DR denkleminin çizgisel şekli

$$\ln q_e = \ln q'_m - K'\varepsilon^2 \quad (1.21)$$

olup ε^2 değerlerine karşılık $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.6), eğimi $-K'$ ve kayma değeri $\ln q'_m$ olan bir doğru elde edilir.



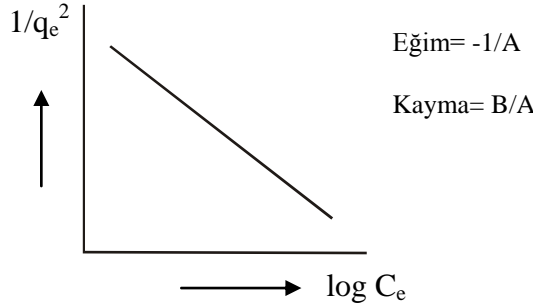
Şekil 1.6. DR Çizgisel izotermi

1.3.3.9. Harkins – Jura Adsorpsiyon İzotermi

Harkins - Jura izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonu, heterojen gözenek dağılımının varlığına bağlı olarak açıklar ve şöyle ifade edilir:

$$\frac{1}{q_e^2} = \left(\frac{B}{A}\right) - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e \quad (1.22)$$

$\log C_e$ değerleri, $1/q_e^2$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.7), eğim ve kayma değerinden A ve B Harkins - Jura sabitleri elde edilir (Harkins ve Jura 1944).



Şekil 1.7. Harkins - Jura adsorpsiyon izoterminin çizgisel şekli

B sabitinin büyüklüğü, adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonun daha fazla olduğunu gösterir.

1.3.3.10. BET Adsorpsiyon İzotermi

Sorpsiyon tarihindeki diğer önemli adım Brunauer, Emmett ve Teller'in çalışmalarıdır. Bu altı farklı gazın (N_2 , Ar, O_2 , CO, CO_2 ve C_4H_{10}) kaynama noktası ve civarındaki yüzey alanı hesaplanması ve izotermelerinin bulunmasında gaz adsorpsiyonu kullanılan ilk sistematik çalışmadır. BET, Langmuir'in tek tabaka adsorpsiyon modelini genişletmiştir. Denge durumunda, yoğunlaşma ve buharlaşma hızı her bir adsorplanmış tabaka için eşitlenmiş ve hız sabitlerinin birinci kattan sonra bütün tabakalar için adsorpsiyon enerjisinin yoğunlaşma enerjisine eşit olduğu göz önüne alınmıştır [(Prasad ve Freitas 1999) (Uğurlu 2004)].

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_0 bağımlı denge basıncında adsorplanan gaz için;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (1.23)$$

1.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

1.4.1. pH

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı adsorpsiyonu etkiler. Farklı pH'larda adsorban maddenin yüzey yükü değiştiğinden dolayı adsorpsiyon kapasitesi pH'a bağlı olarak değişir (Yörükoğulları 1997).

1.4.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik (ısıveren) tepkimelerdir. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça, adsorpsiyon artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları büyüklüğünde olduğu bilinmektedir (Yörükoğulları 1997).

1.4.3. Yüzey Alanı

Adsorbent'in fizikokimyasal yapısının, adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi olabilir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir. Mikroorganizmalarla iyon adsorpsiyonu da pH, sıcaklık, organizmanın spesifik yüzey özellikleri gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden etkilenir (Yörükoğulları 1997).

1.4.4. Adsorplanan Madde ve Çözünenin Özellikleri

Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise, yüzeye tutunma eğilim o kadar az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar olan çevreyi seçer. Dolayısıyla polar bir çözünen, polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözücünden daha iyi adsorplanır (Yörükoğulları 1997).

1.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözeltilerden adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı - adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve adsorplayıcı-adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu ana dek geçen süre, yani denge temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltilerden adsorpsiyonda, safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir.

Çözeltilerden adsorpsiyonda hız sabitinin belirlenmesinde pseudo birinci dereceden (Lagergren 1898) ve pseudo ikinci dereceden (McKay ve Ho 1999) kinetik denklemler deneysel verilere uygulanmaktadır.

1.5.1. Pseudo- Birinci Derece Kinetik Denklemi

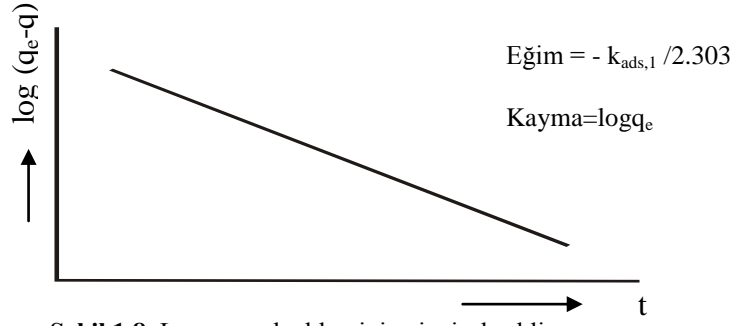
Bu denklem Lagergren denklemi olarak da bilinmektedir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads1} (q_e - q) \quad (1.24)$$

Burada q_e dengede adsorplanmış madde miktarı (mg/g), q herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g), $k_{ads,1}$ (dak^{-1}) adsorpsiyon hız sabitidir. Denklem $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads1}}{2.303} \cdot t \quad (1.25)$$

eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık $\log (q_e - q)$ değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 1.8), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,1}$) ve kayma değerinden denge anında adsorplanan miktar (q_e) bulunur.



Şekil 1.8. Lagergen denkleminin çizgisel şekli

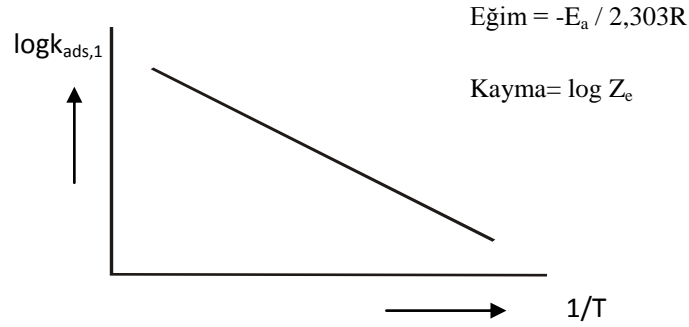
Lagergen denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için, denge adsorpsiyon kapasitesi q_e mutlaka bilinmelidir. q_e 'nin bilinmediği bazı durumlarda, adsorpsiyon olayı ölçülemeyecek derecede yavaştır. Ayrıca q_e ; herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı olan q 'dan büyük olmalıdır. Bu nedenle, gerçek denge adsorpsiyon kapasitesi q_e , $t = \infty$ için deneysel verilerin ekstrapolasyonu veya deneme - yanılma yöntemi ile belirlenir. Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,1}$) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında, adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi hesaplanabilir:

$$k_{ads,1} = Z_e \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.26)$$

Z_e ; adsorpsiyon olayının frekans faktörü, R evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol K), T mutlak sıcaklık (K) ve E_a ise adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisidir. Arrhenius denkleminin çizgisel şekli:

$$\log k_{ads,1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.27)$$

olup, $1/T$ değerleri $\log k_{ads,1}$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.9), elde edilen doğrunun eğiminden adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenir.



Şekil 1.9. Arrhenius denkleminin çizgisel şekli

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşu ile ilgili bilgi verir. Fiziksel adsorpsiyonda, dengeye çabuk ulaşılır ve olay tersinirdir, çünkü adsorp-layıcı-adsorplanan arasındaki kuvvetler zayıf ve böylece adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) düşüktür (Genellikle 4,2 kJ/mol- den daha küçüktür). Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik bir olaydır ve adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimler kuvvetlidir, bundan dolayı kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve genellikle kimyasal tepkime ısısı mertebesindedir (8,4 kJ/mol⁻ - 83,7 kJ/mol⁻). Ayrıca aktivasyon enerji-sinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir (Smith ve ark. 1987).

1.5.2. Pseudo - İkinci Derece Kinetik Denklemi

Birçok adsorpsiyon olayında, Lagergren birinci dereceden hız denklemi, dengeye gelene dek geçen sürenin tüm zaman aralıklarına uygulanmaz ve genellikle denge temas süresinin ilk 20-30 dakikasına tam olarak uyar. Fakat pseudo ikinci dereceden hız denklemi denge temas süresinin tümü için uygulanabilir.

Pseudo ikinci derece hız denklemine göre; adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcı üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır ve kinetik hız yasası şöyle ifade edilir:

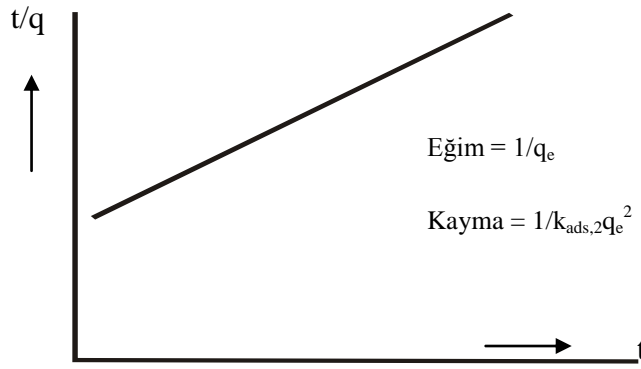
$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,2} (q_e - q) \quad (1.28)$$

Burada $k_{ads,2}$ adsorpsiyon hız sabiti (dak), q_e denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) ve q ise herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) dir.

Denklem, $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.29)$$

eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık t/q değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.10), elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,2}$) bulunur.



Şekil 1.10. Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli

Pseudo - birinci derece ve pseudo - ikinci derece hız denklemlerinden elde edilen kinetik veriler, aşağıdaki dinamik eşitliklerde değerlendirilebilir.

a) Elovich Denklemi:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \left(\alpha \beta t + \frac{1}{\beta} \right) \quad (1.30)$$

Burada α başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g dak) ve β desorpsiyon hız sabiti (g/mg) dir (Ho ve ark. 2005).

b) Gözenek Difüzyon Denklemi:

$$q = k_p t^{1/2} \quad (1.31)$$

Burada k_p gözenek difüzyon hız sabitidir (Weber ve Morris 1963).

c) Sıvı Film Difüzyon Denklemi:

$$\ln(1 - F) = -kt \quad (1.32)$$

Burada F herhangi bir anda adsorplanan miktarın (q) denge anında adsorplanan miktara (q_e) oranıdır. Yani $F=q/q_e$ ve k ise adsorpsiyon hız sabitidir (Boyd ve ark. 1949). Bu denklemlerde α adsorpsiyon hız sabiti β desorpsiyon hız sabiti, k_p gözenek difüzyon hız sabiti ve F ise q/q_e oranıdır.

1.6.Kütle Transfer Modelleri

Çözeltiden adsorpsiyon mekanizması üç basamaktan oluşur. (Allen ve ark. 1997)

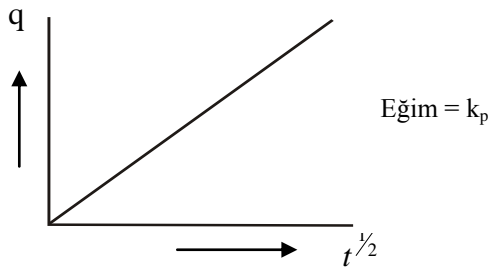
1. Adsorplananın sıvı fazdan, adsorplayıcının dış yüzeyine doğru difüzyonu.
2. Adsorplananın, adsorplayıcının gözeneklerine doğru difüzyonu.
3. Adsorplananın adsorplayıcının gözenek yüzeyine tutulması.

a. Weber – Morris Modeli: Difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon işleminde, adsorplanan miktar, alıkonma süresinin karakökü ile orantılı olarak değişir.

$$q = k_p t^{1/2} \quad (1.33)$$

Burada q herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_p gözenek difüzyon hız sabiti (mg/g dak^{1/2}) dir.

Weber-Morris modeline göre; adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerleri q değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.11), orijinden geçen bir doğru elde edilir (Waranusantıgul ve ark. 2003). Bu durumda gözenek difüzyonu, hız belirleyici basamaktır.

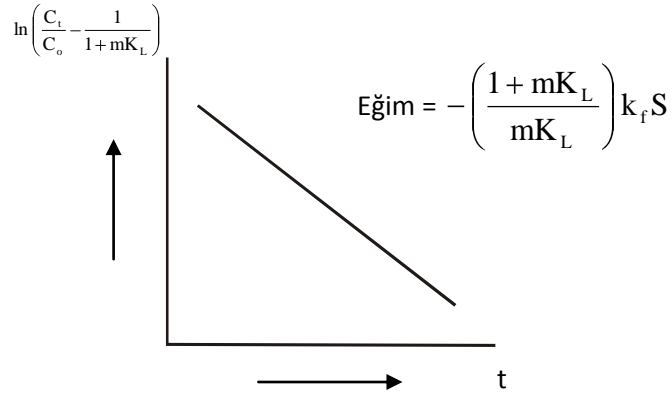


Şekil 1.11. Weber - Morris denkleminin çizgisel şekli

b- Furusawa - Smith Modeli: Adsorplananın, adsorplayıcı - çözelti ara yüzeyine difüzyonu, dış kütle transferi katsayısının tanımlandığı aşağıdaki eşitlik ile verilir (Shukla ve ark. 2002).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1+mK_L}\right) = \ln\left(\frac{mK_L}{1+mK_L}\right) - \left(\frac{1+mK_L}{mK_L}\right)k_fSt \quad (1.34)$$

Burada K_L , Langmuir sabiti (q_m ile b 'nin çarpımına eşittir). (Lg^{-1}); m , adsorplayıcının kütlesi (g), S adsorplayıcının yüzey alanı (m^2g^{-1}), C_o adsorplananın başlangıcı derişimi (mgL^{-1}), k_f dış kütle transfer katsayısı (cm/dak), C_t herhangi bir t anında adsorplanan madde derişimi (mg/L) dir. t değerleri $\ln\left(\frac{C_t}{C_o} - \frac{1}{1+mK_L}\right)$ değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 2.12), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyona ilişkin dış kütle transfer katsayısı bulunur (Shukla ve ark. 2002).



Şekil 1.12. Furusawa - Smith modelinin grafiksel gösterimi.

c. Mathews – Weber Modeli: Dış kütle transfer katsayısı, Mathews - Weber denklemi kullanılarak da hesaplanabilir.

$$\frac{C_t}{C_o} = e^{-k_fSt} \quad (1.35)$$

$$\left[\frac{d(C_t/C_o)}{dt}\right]_{t=0} = -k_f S \quad (1.36)$$

1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler, bir olayın yapılabilirliğini ve kendiliğinden olma eğilimini yansıtır. ΔG , ΔH , ΔS gibi termodinamik parametreler, değeri sıcaklıkla değişebilen denge sabitleri kullanılarak hesaplanır (Aksu ve Kabasakal 2004) .

Denge sabiti, adsorpsiyon entalpisi değişimine göre, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilebilir:

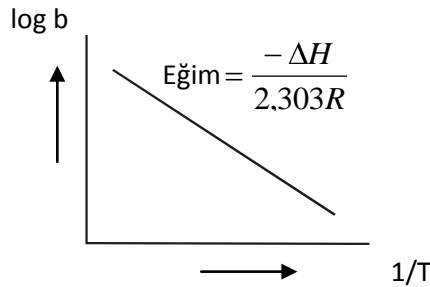
$$\frac{d \ln b}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.37)$$

Burada; b Langmuir sabiti, ΔH adsorpsiyon entalpisi (J/mol), R evrensel gaz sabiti (J/mol. K) dir. Bu eşitliğe göre; denge sabiti (b) üzerine sıcaklığın etkisi, ΔH 'nın işareti ile değerlendirilir. Böylece, ΔH pozitif işaretli olduğunda (endotermik adsorpsiyon), sıcaklıktaki artış denge sabitinin artmasına neden olur. Tam tersine ΔH negatif işaretli olduğunda (ekzotermik adsorpsiyon) sıcaklıktaki artış denge sabitinin azalmasına neden olur.

Çözültiden adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyona uyarlanmış Clausius - Clapeyron denklemi yardımıyla hesaplanır:

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2,303R} \times \frac{1}{T} \quad (1.38)$$

$1/T$ değerleri $\log b$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.13), elde edilen doğrunun eğiminden, belli bir sıcaklık için adsorpsiyon entalpisi (ΔH) bulunur.



Şekil 1.13. Clausius - Clapeyron denkleminin grafiksel gösterimi

Farklı iki sıcaklık için Clausius - Clapeyron denklemi:

$$\log\left(\frac{b_2}{b_1}\right) = \frac{-\Delta H}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (1.39)$$

Burada b_2 ve b_1 , sırasıyla T_2 ve T_1 sıcaklıklarındaki denge sabitleridir.

Serbest enerji değişimi ΔG ve denge sabiti b sıcaklıkla değiştiğine göre;

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \quad (1.40)$$

eşitliği şu şekilde gösterilebilir.

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (1.41)$$

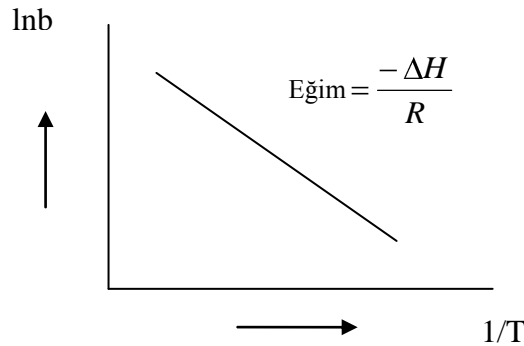
$$-RT \ln b = \Delta H + T\Delta S \quad (1.42)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitliğin her iki tarafı $-RT$ 'ye bölüldüğünde;

$$\ln b = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (1.43)$$

şeklinde ifade edilen Van't Hoff denklemi elde edilir.

$1/T$ değerlerine karşılık $\ln b$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.14), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi ve kayma değerinden adsorpsiyon entropisi bulunur (Yavuz ve ark. 2003)



Şekil 1.14 Van't Hoff denkleminin grafiksel gösterimi

1.8. Killerin Önemi ve Özellikleri

İlk insanlardan bu yana kullanıla geldiği sanılan killer bilinen en eski hammaddelerdir. Su ile hamur haline getirilen bazı killerin şekillendirilip pişirilmesiyle yapılan kaplar , süs eşyaları , sanat eserleri ve yapı malzemeleri geçmiş uygarlıkların günümüzdeki habercileridir. İlk yazının kil levhalar üzerine yazıldığı ve sabun yerine kullanılan ilk temizlik malzemesinin kil olduğu sanılmaktadır.

Güçlü hava akımlarının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde ya da rüzgar ve su gücü ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmıştır. Jeoloji ve toprak biliminde , mineral karışımları ya da toprakların partikül boyutu 2 µm' den daha küçük olan kesimleri kil olarak tanımlana gelmiştir. Seramikçiler için kil ıslatıldığında işlenebilecek ölçüde plastik özellik gösteren , kurutulduğu veya kızdırıldığında ise sertleşen bir katı maddedir. Kimyasal analizler , killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek alüminyum silikat bileşenleri olduğunu göstermiştir. Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak doğal killerin rengi beyaz , gri , yeşil , pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir. Partiküllerin çok küçük olması ve su içinde uzun süre kalıcı süspansiyonlar vermesi özelliklerinden yararlanılarak killer kaba safsızlıklardan kolaylıkla ayrılabilir.

1.8.1. Kil Mineralleri ve Killer

Pauling (1930) tarafından ilk kez başlatılan çalışmalar , X – ışınları difraksiyonu , elektron difraksiyonu ve kimyasal analiz teknikleri birleştirilip sürdürülerek kil minerallerin yapısı aydınlatılmıştır. Tüm kil minerallerin farklı iki yapı taşı düzgün dört yüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Düzgün dört yüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak üzere köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) veya diğer adıyla silika tabakası oluşur. Merkezinde alüminyum iyonu köşelerde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan ikinci yapı taşı düzgün sekiz yönlü (oktahedrom) şeklindedir. Düzgün sekiz yüzlerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedrom tabakası (O) veya diğer adıyla alümina tabakası oluşur. Alümina tabakasına gibsit tabakası da denilmektedir. Yük denkleğinin sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedronlarından yalnızca 2/3'nün merkezlerinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Alüminyum yerine merkez

iyonu olarak magnezyum geçtiğinde her bir oktahedronun merkezi dolu olan magnezya veya brusit tabakası oluşur.

Silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alümina tabakasındaki oktahedronların bit yüzeyindeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla kaolinit mineralinin TO şeklinde simgelenen ve kalınlığı 0,72 nm olan tabakası oluşmuştur. Çok sayıda , örneğin yaklaşık 100 birim katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri ve bu partiküllerinde gelişi güzel dağılarak bir araya gelmesiyle kaolinit minareli oluşmuştur. Kaolinit minarelinin tüm özelliklerini gösteren en küçük kristale “Birim Hücre” adı verilir. Birim hücrenin formülü $(OH)_4Al_4Si_4O_{10}$ şeklinde gösterilir. Birim hücre içindeki yapı taşları tarafından ortaklaşa kullanılan oksijen iyonları yanında yalnızca bir yapı taşına ait oksijen ve hidroksil iyonları da bulunmaktadır. İki silika tabakası arasına bir alümina tabakasının girmesiyle montmorillonit minarelinin TOT şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. İki silika tabakasındaki bazı tetra hedronların tepeleri alümina tabakasındaki oktahedronların köşelerine ortaklaşa kullanılan oksijen iyonlarıyla bağlanmıştır. Çok sayıda TOT birim katmanın biri birine paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri oluşmuştur. Bu partiküldeki katmanlar arasında su ve değişebilen katyonlar bulunmaktadır. Her bir katmanın c- eksenine yönündeki kalınlığı su miktarın bağlı olarak 0,92 nm ile 21.4 nm arasında değişmektedir. Partiküllerin gelişi güzel karışmasıyla montmorillonit minareli oluşmuştur. Katmanlar arasındaki su ve değişebilen katyonlar göz önüne alınmadığı zaman montmorillonit minarelinin birim hücresinin formülü $(OH)_4Al_4Si_8O_{20}$ şeklinde verilebilir. Silika tabakasındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} gibi alümina tabakasındaki oktehedronlardan bazılarının merkezlerine ise Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ve Li^{+} gibi yükseltgenme basamağı daha küçük iyonların geçmesi nedeniyle mineral içinde negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu negatif yük fazlalığı katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek mineral içinde elektronötrallik sağlanmaktadır. Katmanlar arasında bulunan Na^{+} , K^{+} , Ca^{++} ve Mg^{++} gibi iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirildiğinden dolayı (değişebilen katyonlar) olarak anılmaktadırlar. Montmorillonit ve diğer kil minerallerinin 100 gramı içinde bulunan değişebilen katyonların eşdeğer kütle sayısı “Katyon değiştirme kapasitesi (KDK)” olarak tanımlanmıştır. Sodyum iyonu katmanlar arasına çok

1. GİRİŞ

miktarda suyun girmesine ve minarelin şişmesine yol açarken, katyon iyonu daha az miktarda suyun girmesine ve minarelin daha az şişmesine yol açmaktadır. Buna göre şişen sodyum montmorillonitler ve şişmeyen kalsiyum montmorillonitler bir birine tersinir olarak dönüştürülebilmektedir. Montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile simektit grubu kil mineralleri oluşmuştur.

Alümina tabakasındaki oktahedronların merkezinde bulunana Al^{+3} iyonları hiçbir koşulda Si^{+4} iyonları ile yer değiştirmedeği halde silika tabakasındaki tetrahedronların merkezinde bulunana Si^{+4} iyonlarının en çok %15 kadarı Al^{+3} veya P^{+3} iyonları ile yer değiştirebilmektedir. Montmorillonit minareli için tanımlanan TOT katmanlarındaki Si^{+4} iyonlarının bir kısmı yerine daha küçük yükseltgenme basamağındaki iyonların geçmesiyle genel formülü $(OH)_4K_y(Al_4,Fe_4,Mg_4,Mg_b)(Si_{8-y}Al_y)O_{20}$, $y = 1.0 - 1.5$ olan illit yada hidrolize mika adı verilen kil minareli oluşmuştur. İllit minarelinin birim katmanın kalınlığı 1nm kadardır. Yük denkleğinin büyük bir kısmı katmanlar arasına giren ve minarelin şişmesini önleyen K^+ iyonları tarafından sağlanmaktadır. Katmanlar arasındaki K^+ iyonları diğer değışe bilen katyonlar gibi kolaylıkla uzaklaştırmak olanaksızdır. TOT katmanlarındaki oktahedronların merkezinde bulunan Al^{+3} iyonu yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} ve Fe^{+3} gibi iyonların değışen oranlarda girmesiyle değışik bileşimlerde illit minarelleri oluşmuştur. İllite benzeyen bir mika minareli olan muskovitin formülü $(OH)_4K_2(Si_6Al_2)O_{20}$ şeklinde verilebilir.

Mikanınkine benzer TOT birim katmanıyyla yük tabakasının üstüne gelmesiyle klorit minarelinin TOT – O şeklindeki birim katmanı oluşmuştur. Mika katmanı Si^{+4} yerine kısmen Al^{+3} geçmesinden dolayı negatif, brusit tabakası ise Mg^{+2} yerine kısmen Al^{+3} geçmesinden dolayı pozitif yüklüdür. Buna göre elektrostatik çekim ile TOT–O katmanı oluşmakta izomorfik iyon değışimleri ile farklı klorik minarelleri ortaya çıkmaktadır.

Tetrahedronların altıgen halkardan oluşan zincirler şeklinde uzaması ve bu zincirlerinin merkezinde Mg^{+2} iyonları bulunan oktahedronlarla birbirine bağlanması sonucu sepiolit ve attapulgit gibi lifli kil minerallerinin oluşur. Sepiolit ve attapulgit minarelleri yarı birim hücrelerinin formülleri sırayla

$(OH)_6Mg_9Si_{12}(OH)_4 \cdot 6H_2O$ ve $(OH)_2Mg_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$ şeklindedir.

Bu minerallerde kanal şeklindeki gözenekleri dolduran su molekülleri yanında kristal yapıya bağlı su molekülleri de bulunmaktadır.

Kil mineralleri ile zeolit mineralleri arasındaki fark yapı taşlarının geometrik şekli ve istiflenmelerinden kaynaklanmaktadır. Kil minerallerinde SiO_4^{4-} tetrahedronlarını ve AlO_6^{6-} oktahedronlarında oluşan yapı taşları tabakalı ya da lifli yapı içinde yer aldığı halde; zeolit mineralleri SiO_4^{4-} silika tetrahedronları ve AlO_4^{5-} alimina tetrahedronlarına oluşan yapı taşlarını üç boyutlu istiflenmesiyle oluşturmuştur. Birer alüminyum silikat bileşikleri olmalarına karşın kil ve zeolit minerallerinin kristal yapı taşları ve çoğu özellikleri birbirinden çok farklıdır. Doğal zeolit minerallerinden kabazit ve notrolitin kimyasal formülleri sırasıyla $(CaNa_2)_Al_2Si_4O_{26} \cdot 6H_2O$ ve $Na_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ şeklinde verilmektedir. Kil minerallerinin yapay üretimi oldukça zor olmasına karşın çok sayıda farklı zeolit minerali yapay olarak kolaylıkla üretilmektedir. Molekülleri büyüklük farkına dayanarak eleyip ayırabilen yapay zeolitlere “Moleküler elek” adı verilmektedir.

Saf kil minerallerine doğada çok az rastlanır. Saf olarak bulunan kil minerallerinin başında beyaz renkteki sepiolit (Lüle taşı ,Eskişehir taşı) gelmektedir. Diğer kil mineralleri az ya da çok miktarda safsızlık içermektedir. Bu safsızlıklar diğer kil mineralleri yanında Mağnezit , Dolomit, Kuvars ve Korendum gibi kil dışı mineraller ve organik maddelerden oluşmaktadır. Buna göre, bir veya daha fazla sayıdaki kil ve kil dışı mineraller yanında az da olsa organik madde içeren doğal karışımlara genel olarak “Kil” adı verilmiştir. Bir kil içinde kütleli olarak en yüksek oranda bulunan minerallere ana mineral adı verilir. Karışımdaki kil mineralleri çok zor da olsa biri birinden ayrılarak saflaştırılabilirler. Doğada tabakalı ve lifli yapıdaki minerallerin karışımı olan killere de rastlanmaktadır.

Ana minerali Kaolinit olan killere “Kaolin” adı verildiği halde, ana minerali Montmorillonit ya da montmorillonitten izomorfik iyon değişimleri ile oluşan diğer simetitler olan killere “Bentonit” adı verilir. Kalsiyum montmorillonit içeren killere “şişmeyen bentonit”, sodyum montmorillonit içeren killere ise “şişen bentonit” denir.

Kil mineralleri ve killeri çok farklı ve oldukça karmaşık şekillerde sınıflandırmaktadır. Kil mineralleri genel silikat bileşiklerine, mineral gruplarına, katmanlarındaki tabaka oranlarına ve kristal şekillerine göre farklı şekillerde sınıflandırılırken; killeri ise jeolojik oluşumlarına, fiziksel özelliklerine, kimyasal özelliklerine ve kullanılma alanlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır.

1.8.2. Killerin Kullanıldığı Alanlar

Toprağın kil içeriği tarım alanları için önemli olduğu gibi inşaat alanları için de önemlidir. Bina, fabrika, nükleer reaktör ve termik santral gibi yapılar yanında baraj, köprü ve yol inşaatlarında zeminin oturması ve kararlılığı kil mineralleri ile yakından ilgilidir. Yağmur ve sel suları ile şişen bentonitler üzerlerine kurulan inşaatları yukarıya doğru iterek yıkılmalarına neden olmakta ve büyük ölçüde zarara yol açmaktadır. Diğer taraftan, şişen bentonitler baraj inşaatlarında dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Tuğla, kerpiç ve kiremit gibi inşaatlarda kullanılan bazı yapı malzemeleri killerden üretilmektedir.

Petrolün oluşumunu katalizlediği sanılan ve çıkarılmasında sondaj çamuru olarak kullanılan killeri petrokimyada da kraking katalizörü olarak kullanılmaktadır. Makine yağlarının ağartılmasında killerden üretilen ağartma topraklarından yararlanılmaktadır.

Kağıt endüstrisinde kaolinit oranı yüksek olan beyaz renkteki killeri dolgu madde ve parlatici olarak kullanılmaktadır.

Tuğla, kiremit, çimento, sağlık gereçleri, sofraya eşyaları, elektrik ızalöterleri, laboratuvar gereçleri, refrakter ,cam ve bazı sanat eserleri gibi geleneksel seramiklerin üretiminde farklı yapıdaki killeri kullanılmaktadır.

Kimya endüstrisinin en önemli hammaddeleri içinde killeri de bulunmaktadır. Bitkisel yağların ağartılmasında kullanılan ağartma toprakları killerden üretilmektedir. Büyük oranda montmorillonit ya da diğer simektitleri içeren bentonitlerin asitle işlenmesi veya sepiolit ya da attapulgit asıllı killerin ısı ile işlenmesiyle ağartma toprakları üretilmektedir. İnorganik ve organik her türde molekül ve iyonları adsorplayabilen ve

değiştirebilen simektit grubu kil mineralleri ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Isıl işlem ve asit aktivasyonları ile gözenek yapısı istenilen yönden geliştirilebilen killer katalizör yatağı ya da doğrudan katalizör olarak kullanılmaktadır. Parfümeri, sabun, deterjan, lastik ve plastik üretiminde killerden katkı maddesi olarak yararlanılmaktadır. Alüminyum oranı %30'un üzerinde olan killer alüminyum cevheri olarak değerlendirilmektedir. Radyoaktif artıkların temizlenmesi, kömür ve mineral tozlarının pelletlenmesi ve atık suların temizlenmesinde killerden yararlanılmaktadır. Gıda endüstrisinde şarap, bira ve meyve sularının berraklaştırılması işlemleri killer yardımıyla yürütülmektedir.

1.8.3. Killerin Adsorplama Özellikleri

İnorganik ve organik molekül ve iyonların tümü az ya da çok killer üzerinde adsorplanmaktadır. Gaz ve buharların adsorsiyonu genellikle fiziksel olmasına karşın, iyonların adsorpsiyonu genellikle kimyasal olmaktadır. Killerin adsorplama kapasitesi partiküllerin gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır. Genişliği 2 nm' den küçük olanlar "Mikrogözenek", 2 nm ile 50 nm arasında olanlara "Mezogözenek", 50 nm' den büyük olanlara ise "Makrogözenek" adı verilir. Killer içinde her tür gözenek bulunmaktadır. Özgül yüzey alanı (A/m^2g^{-1}) büyük ölçüde mikro- ve mezogözenek duvarlarından kaynaklanmakta ve bu gözeneklerde kil minerallerinin katmanları arasında yer almaktadır. Partiküller arasında yer alan makrogözenek duvarlarının özgül yüzey alanına katkısı ihmal edilecek kadar az olmaktadır. Özgül gözenek hacmi mikro- ve mezogözenekler yanında büyük ölçüde makrogözenekler de kaynaklanmaktadır. Özgül yüzey alanı, özgül mikro- ve mezogözenek hacimleri toplamı yanında mikro- ve mezogözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri genellikle azoton 77 K' deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi yardımıyla belirlenir. Özgül yüzey alanı belirlenmesinde langmuir (L), Brunauer - Emmet – Teller (BET), Harkins – Jura (HJ), Deboer - Lippens (BL) ve Dubinin – Rudushkeviç – Kağaner (DRK) yöntemlerinden biri ve genellikle standart olarak kabul edilen BET yöntemi uygulanmaktadır. Toplam özgül gözenek hacmi sıvı ile doyurma veya Helyum – Cıva yöntemlerinden biri ile ölçülür. Makro gözenek hacmi ve makro gözenek boyut dağılımı Cıva porozimetresi ile belirlenir. Oldukça saf kaolinit minerallerinin özgül yüzey alanı $15-20 m^2.g^{-1}$ arasında

illit minerallerinin $80-90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ arasında, montmorillonit minerallerinin ise $300-760 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ arasında değişmektedir. Kil dışı mineraller de içeren killerin özgül yüzey alanları bu değerleri yanında oldukça küçük kalmaktadır.

Gaz ve buhar adsorpsiyonları için türetilmiş adsorpsiyon denklemleri organik maddeler yanında inorganik ve organik iyonların adsorpsiyon için de kullanılmaktadır. Katman yüzeylerinin yük yoğunluğuna bağlı olarak organik moleküller katmanlar arasında farklı doğrultularda yönelip killerin şişmesine yol açarlar. Adsorplanmış moleküller ile kil arasında ki etkileşmeler termodinamik, elektro kimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmektedir.

Bir kilin 100 gramındaki değişebilen katyonların eşdeğer kütle sayısı olarak tanımlanan katyon değiştirme kapasitesi (KDK) organik katyonların ve özellikle metilen mavisinin kimyasal adsorpsiyonunda bulunur. Derişime bağlı olmayan kimyasal adsorpsiyon derişime bağlı olan fiziksel adsorpsiyondan kolaylıkla ayrılabilir. İyon adsorplayabilen killer kolaylıkla iyon değişimi yapabilirler.

Killer organik sıvı karışımlarından seçimli adsorpsiyon yapabilirler. İki bileşenli organik sıvı karışımından yapılan seçimli adsorpsiyon verilerinde yola çıkarak killerin özgül yüzey alanı ölçülebilir.

Killer, çözeltilerinden polimeri molekülleri adsorplayabildiği gibi adsorbe edilen monomerler de kil üzerinde polimerleştirilebilir. Polimer adsorpsiyonu yapan topraklar su ve rüzgar erozyonuna karşı daha dayanıklı hale gelmektedir. Kilden yapılmış eski eserler polimeri adsorpsiyonuyla kaplanarak dış etkenlerden korunabilmektedir.

1.8.4. Killer Üzerine Yürütülen Araştırmalar

Gözenekli bir yapıya sahip olan killerin toprak içindeki işlevleri çok önemlidir. Gözenekli yapı hem killerin hem de gözenekler içinde yoğunlaşan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Gözenekler içindeki suyun donma sıcaklığın normal suyunkine göre daha düşük, kaynama sıcaklığının ise daha yüksek olması killi toprakların daha zor donması ve daha zor kurummasına yol açmaktadır. Yarıçapı 1,5 nm

'den daha küçük olan gözeneklerdeki su sıcaklığı ne kadar düşürülürse düşürülsün donmadan kalabilmektedir. İnorganik ve organik molekül ya da iyonların gözenekler içinde bulunan sudaki çözünürlüğü normal sudaki çözünürlüğüne göre çok yüksektir. Bu nedenle, toprağa verilen bitki koruma ilaçları ve yapay gübreler killerin gözenekleri içindeki suda büyük oranda çözünerek etkinliklerini uzun süre devam ettirmektedirler. Mikroorganizmalar gözenekler içinde çoğalır ve korunurlar. Kil minerallerinin katmanları arasındaki gözenekli yapının canlı ve cansız varlıklar arasındaki dönüşümü sağlayan biyokimyasal tepkimeleri katalizlediği sağlanmaktadır. Hayat öncesi organik moleküllerin killerin katalitik etkisi altında olduğu uzun süredir tartışılmaktadır. Toprağın iyon adsorpsiyonu, iyon değişimi ve iyon hareketliliğini kil minerallerinin nasıl etkilediğine ilişkin ayrıntılı çalışmalar yürütülmektedir.

Bir kil içinde bulunan kil minerallerinin diğer minerallerde ve bir birinden ayrılması, kil minerallerinin yapay olarak üretilmesi ve hidrotermal yöntemlerle kil minerallerinin bir birine dönüştürülmesi üzerine yoğun araştırmalar yürütülmektedir.

Süspansiyon haline getirilmiş killerin çökmesi, partikül boyut dağılımı, partikül şekilleri, partiküllerdeki katman sayısı, partiküller arası etkileşimler, partiküllerin yük yoğunluğu ve elektriksel çift tabaka gibi kolloidal özellikleri araştırılmaktadır.

Killerin su alarak şişmesi, plastik özellikleri, kurumaması, gözenekli yapısı, kalsine edilmesi ve sinterleşmesinin bileşen ve mineral içeriklerine bağlı olarak incelenmesi önemli bir mekanik ve termik araştırma alanıdır.

Killerin gözenekli yapısının ısı işlem ve asit aktivasyonu ile değiştirilmesinin araştırılması; ağartma toprağı, katalizör, elektron, kağıt ve diyafram üretimi için büyük öneme sahiptir. Kil minerallerinin inorganik asit, baz ve tuzlarla işlendiğinde kristal yapılarında meydana gelen değişikliklerin mekanik, termik, elektriksel ve kolloidal özellikler üzerine nasıl etkilendiği araştırılmaktadır. Şişen killer içinden suyun akışı deneysel ve kuramsal olarak incelenmektedir.

Killerin katyon değiştirme kapasitesi, iyon değişimi ve iyon adsorpsiyonu gibi özelliklerinin işleme koşulları, nem, enerji alışverişi, yüzey asitliği, yük yoğunluğu, gözeneklik ve partikül boyut dağılımı gibi etkenlerle nasıl değiştiğinin belirlenmesi için araştırmalar yürütülmektedir.

Polar inorganik ve organik molekülleri adsorplayan killerin şişme özellikleri yanında yük yoğunluğu ve katyon değiştirme kapasitesindeki değişmelerin nedenleri tartışılmaktadır. Killerdeki asitliğin çözücüye bağlı olarak değişimi yanında kil minerallerinin organik asit, baz ve tuzlarla etkileşmesi araştırılmaktadır. Kil minerallerindeki katmanların yüzeylerinde bulunan hidroksil gruplarının kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon yanında katalitik etkisi de incelenmektedir.

Kil minerallerinin katmanları arasındaki gözenekler birer mikroreaktör işlevindedirler. Bu mikro reaktörleri içinde Bronsted ve Lewis asit merkezleri yanında değişebilen katyonlar organik tepkimeleri katalizlemektedir. Alkenlerin hidrojenasyonu, hidrokarbonların alkol ve etere dönüşümü, aldehitlerin oluşumu esterlerin oluşumu, Diels – Alder tepkimeleri, Fredel – Crafts tepkimeleri, elektrofilik aromatik nitrolama, aminoasit ve enzimlerin oluşumu yanında optik izomerlerin sentezi tepkimeleri özellikle smektit grubu kil mineralleri içinde yürütülmektedir. Seçiciliği çok yüksek olan kil mineralleri istenmeyen geri tepkimeleri önlemektedir. Tepkimeye giren maddeleri katmanları arasına sıkıştırarak yalnızca bir tür ürün verecek şekilde tepkimeye zorlamaktadır. Katmanlar arasındaki değişebilen katyonlarla organik moleküller arasında iç kelatlaşma olmakta ve aktiflenmiş kompleks işlevinde olan bu organometalik bileşikler parçalanarak yeni ürünlere dönüşmektedir.

Ağır metallerin çeşitli adsorplayıcılar tarafından adsorpsiyonuna ilişkin bir çok çalışma yapılmıştır.

1.8.5. Kaolin ve Kullanım Alanları

Kaolin, kil mineralleri sınıflandırması içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir. Asıl olarak alkali feldspat ve mikanın değişiminden türemiş en önemli minerali kaolinit olan grup, dikit, nakrit ve halloisid gibi minerallerden oluşur.

İlk olarak Çin'in Kao-Ling, Jianxi bölgesinde keşfedildiği için "China Clay" olarak da anılır. İ.Ö. 1000 yıllarında Çinde porselen yapımında kullanıldığını gösteren örnekler bulunmuştur.

Granit kayalar feldspat minerallerini içerir. Sert olan granit kayalar, atmosfer etkileri ve yer altındaki lavların sıcaklığının etkisiyle, ufalanır ve yumuşar. Bu

şekilde uzun süreçler sonucu feldspat mineralleri kaoline dönüşür. Yüksek feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların iklim veya volkanik aktiviteler etkisi ile bozunarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolin oluşur. Bu oluşuma kaolinleşme denir. Kaolinleşme esnasında granitteki feldspat tamamı ile kaolinite dönüşürken kuarz ve mika bozunmadan kalabilir.

Ana kayaç olan tüfler veya granitler içinde kaolinleşmeyi sağlayan sular, ana kayaç parçacıkları ile birlikte silikat bünyesinde olan SiO_2 , K^+ , Na^+ , Fe_2O_3 , S, CaO, MgO kısmen orijinal bünyeden uzaklaştırılmakta yada suların tesiri sonucu çeşitli bileşenlere dönüşmektedir.

SiO_2 , silika, orijinal kayaç bünyesinde belirli kısmı Al_2O_3 ile birleşerek kaoliniti meydana getirmekte, fazlası ise dışarıya atılmaktadır.

Kaolinleşmeyi sağlayan eriyiklerin dışarıya atılması sırasında silisin belirli bir kısmı cevherleşme yüzeyinde demirli-silisli şapka şeklinde kabuk halinde kalmaktadır. Dışarıya atılmayanlar ise cevherleşme içinde serbest silis taneleri şeklinde veya kaolinleşme içinde opal (silis) bantları şeklinde kalmaktadır. Kaliteyi belirleyen en önemli unsurlardan olan silislerin bünyeden yoğun olarak atılması halinde kaliteli kaolin cevheri meydana gelmektedir. İçinde serbest silis tanesi olarak kalan kaolinler ise, daha kolay ayrıştırılabildiğinden süzülebilir kaolin niteliği kazanmaktadır.

Fe_2O_3 : Orijinal kayaç bünyesinde yer alan demirin kaolin içinde olmaması istenilen en önemli kriterden biridir. Ancak kimyasal işlem sırasında demirin belirli bir kısmı kaolinleşme sırasında uzaklaştırılmadan kalmaktadır.

Alkaliler ve Al_2O_3 : $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, Kaolin oluşunda belirtilen feldspatların bozunması sonucu kaolinleşme olmaktadır. Feldspat $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (Ortoklas), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (Albit) ne kadar fazla bozunursa, ortamdan o kadar fazla K_2O ve/veya Na_2O atılmaktadır. Bunların atılması (ortamdan uzaklaştırılması) ne kadar fazla olursa, kaolinleşmeyi belirleyen Al_2O_3 oranı o kadar artacaktır.

İdeal Kaolin Bileşimi: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olup kaolinitte;

SiO_2 (Silika)	%	46.54
Al_2O_3 (AlüminyumOksit)	%	39.50

1. GİRİŞ

H ₂ O	(Su)	%	13.96
Toplam		%	100.00

Kaolin içindeki Al₂O₃ haricindeki diğer bileşenlerin yüksek olması demek, Al₂O₃ oranının idealden (% 39.50'den) az olması demektir. Bu da kalitesinin daha düşük olması demektir.

Kaolin, belli ortam ve koşullarda yer altı ve yer üstü sularının veya termal eriyiklerin volkanik taşları bozuşmaya uğratması sonucu oluşan Al-hidroksilat bileşiminde bir hammaddedir. Ekonomik bir tanımlama yapılırsa kaolin, büyük çapta saf kaolinit veya ilgili kil minerallerinden müteşekkil bir kil olup, doğal olarak beyaz veya beyaza yakın veyahut zenginleştirme prosesleri sonucunda beyaz renk kazanan bir hammaddedir.

Kaolin, sanayide geniş çapta yararlanılan bir materyaldir. Ve her gün yeni bir kullanım alanı bulmaktadır. Çok geniş bir PH dizisinde kimyasal bakımdan atıl olması, beyaz oluşu, yumuşak oluşu, abrasif özellik göstermesi, ısı ve elektrik iletme açısından çok düşük bir iletkenlik özelliğine sahip olması, rakip materyallerin büyük bir kısmında ucuza mal olması, çok iyi kaplama niteliği olması nedenleriyle eşsiz bir endüstriyel mineraldir.

Tarihte, kaolin, ilk olarak seramiklerde kullanılmış olup, bu kullanım alanı bu gün için örneğin kağıt, boya ve kauçuk imalatı için pazarlanan miktarla mukayese edildikçe belki çok önemsiz bir tonajı tüketmekle birlikte, en bilinen uygulama dalı olmaktadır. Dünya da kaolin tüketimi açısından en büyük yeri kağıt endüstrisi tutmaktadır. Günümüzde, yayınlanan renkli magazinlerde kullanılan kağıdın büyük kısmı, ağırlık bakımından %30 nispetinde kaolinden oluşmaktadır. Kağıt sanayiinde kaolin kullanılmasının nedeni; bu materyalin tabakaların yüzeyinde oluşabilecek minik çatlakları doldurması, sathı düz hale getirmesi, parlaklık, düzlük, opasite ve baskı yapa bilme kapasitesinin bu sayede artmasıdır. Kaolinin kağıt pulpünden ucuz olması, kağıt üretim maliyetinde önemli ölçüde azalmaya sebep olmaktadır.

Kauçuk endüstrisinde, gerek doğal gerekse sentetik kauçuğun yapılmasında dolgu maddesi olarak kaolinden yararlanılmaktadır. Kaolin, kimyasal bakımdan atıl olması nedeniyle; boyalarda genleştirici, kaplayıcı olarak kullanılmaktadır. Seramik sanayiinde ise porselen, sıhhi tesisat, karo, izolatör ve refrakter tuğla yapımlarında kullanılmaktadır. Aşağıdaki listeden tamam olmamakla birlikte kaolin ihtiva eden ürünlerin ne denli geniş bir kullanım alanı buldukları konusunda bilgi edinilebilir. Çimento, deterjan, gübre, mürekkep, alçı, insektisit, filtre, ilaç, kozmetik, gıda maddeleri, kimyasallar, ağartıcılar, kalem, adsorbentler, tekstil, döküm çalışmaları, çatı granülleri.

1.8.6. Türkiye Kaolin Yatakları

Türkiye kaolinleri, özellikle hidrotermal kaolin yatakları şeklinde oluşmaları ile karakteristiktirler. Bugün, üretim yapılan birçok kaolin yatağı, Neojen karasal tüflü formasyonlar içinde yer almakta ve bunların oluşumları büyük ölçüde bozunma öncesi ve sonrası tektonik hareketlerle kontrol edilmektedir. Kaolin yataklarının büyük çoğunluğu asit tüflerden ve andezitlerden teşekkül etmiştir. Toz halinde çok ince taneli kuvars ve feldspat ihtiva eden bu kaolinize tüflerin içindeki kaolini yüzdürmek ve silisten ayırmak genellikle imkansızdır. Yurdumuzda bir diğer sorun da hidrotermal yataklarda sıkça görülen, seramik sanayi için problem olan alünit + kaolin parajenezinin yaygın olmasındadır. Ayrıca altere olmuş granitlerden oluşmuş kaolin yatakları haricinde, yıkanabilir kaolin yatakları da ülkemizde oldukça azdır. Kaolin projesinin amacı, gerek seramik gerekse kağıt sanayine elverişli olan kaolin yataklarının aranması ve değerlendirilmesidir. Genelde bir kaolin yatağının teşekkülü, kısaca, feldspatça zengin kayaçların asit ortamdaki değişmesi şeklinde açıklanabilir. Fakat bu olaylar bilinen ve işletilen kaolin yataklarımızın %80'inin Batı Anadolu bölgesinde bulunmasının sebebini izah edemez. Çünkü feldspatça zengin kayaçlar ve hidrotermal alterasyon yurdumuzun her yerinde görülür. Kaolin yatakları ise ancak belirli bölgelerde toplanmıştır. Bu durum göz önüne alınarak kaolin etüd projeleri, tek tek yatakların jenezlerine göre değil , provenslerin doğuşuna yol açan jeolojik sebeplere göre tespit edilmiştir. Buna göre etüd edilmesi planlanmış bölgeler şöyle sıralanmıştır.

Batı Anadolu Bölgesi - (Balıkesir, Çanakkale, Bursa, İstanbul)

1. GİRİŞ

İç Batı Anadolu Bölgesi - (Eskişehir, Bilecik, Kütahya, Uşak)

Orta Anadolu Bölgesi - (Kayseri, Konya, Niğde, Nevşehir)

Doğu Karadeniz Bölgesi - (Rize, Trabzon, Giresun, Ordu)

Bu sıralanan bölgelerde M.T.A. 'nın bu güne kadar yaptığı çalışmalar sonucunda, kağıt, seramik, karofayans, refrakter sanayilerinde kullanıma elverişli 100.245.590 ton (Görünür + Muhtemel) kaolin rezervi tespit edilmiştir. Bulunan bu rezerve en büyük katkıyı Balıkesir – Sındırgı – Düvertepe kaolin yatağı sağlamaktadır. Düvertepe yatağının rezervi 70.000.000 tonun üzerindedir. Bölgede hem seramik, hem de kağıt sanayi için elverişli kaolin bulunmaktadır.

Türkiye kaolin yatakları , tenör , kullanım alanı ve rezervleri

Bulunduğu Yerler	%Al₂O₃	Kullanım Alanı	Rezrv(Gör. Muh. Ton)
Balıkesir- Sındırgı	13-33	İnce Ser. , Karo , Ref ., Kağıt	70.000.000
Balıkesir-Ayvalık	15-32	Seramik ve Karofayans	1.000.000
Balıkesir-İvrindi	20-31	İnce Seramik ve Karofayans	970.000
Balıkesir-Gönen	23-28	Seramik	150.000
Çanakkale- Çan	17-35	Seramik ve Refrakter	5.000.000
Bursa –Kemalpaşa	20-24	Kağıt	1.000.000
İstanbul-Arnavutköy	15-35	Refrakter	800.000
Eskişehir-Mihalıççık	20-33	Seramik ve Karofayans	3.330.380
Bilecik –Söğüt	15-23	Seramik	1.000.000
Kütahya-Gevrekseydi	20-24	Kağıt	724.924

Kütahya-Altıntaş	20-31	Seramik Karofayans , Kağıt	1.206.000
Kütahya-Emet	20-30	Seramik Karofayans	1.070.286
Kütahya-Simav	20-24	Seramik Karofayans	370.000
Uşak-Karaçayır	11-21	Seramik Karofayans	800.000
Kayseri-Felahiye	23-34	Seramik ve Refrakter	450.000
Konya-Sağlık	15-30	Karofayans ve Seramik	607.000
Nevşehir-Avanos	18-33	Seramik-Elekropor. , Karo	1.277.000
Niğde-Aksaray	15-32	Karofayans ve Kağıt	1.500.000
Trabzon-Araklı, Arsin	14-23	Karofayans	200.000
Rize-Ardeşen, Fındıklı	14-23	Karofayans	275.000
Giresun-Bulancak	12-24	Karofayans	7.785.000
Ordu-Ulubey	17-23	Kağıt	730.000
		Genel Toplam	100.245.590

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Güzel, F. tarafından yapılan çalışmada, farklı aktif karbonların metanil sarısı ve metilen mavisi adsorpsiyonuna bağlı olarak yüzey asitliğinin etkileri araştırılmıştır. Katyonik karakterdeki metilen mavisin anyonik karakterdeki metanil sarısına oranla daha fazla adsorplandığı belirtilmiştir (Güzel 1996).

Stephen, J. A. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kudzu kullanarak yapılan boyarmadde adsorpsiyonunda izoterm denklemleri karşılaştırılmıştır. Sulu çözeltilerinden Basic Red 22 ve Basic Yellow 21 boyar maddelerinin kudzu ile adsorpsiyonunda Redlich-Peterson, Langmuir, Freundlich, Temkin-Toth izoterm denklemleri kullanılmıştır. (Stephen ve ark. 2003).

Jain, A.K. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada, endüstri artıklarının boya gideriminde adsorplayıcı olarak kullanımları araştırılmıştır. Çalışmada, çelik ve gübre sanayisi artıkları anyonik boyaların ayrılmasında adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Sonuçlar, Gübre endüstrisi atıklarından elde edilen karbonlu atıkların boyarmadde adsorpsiyonunda %80 etkili olduğu gözlenmiştir. Bu adsorplayıcının aktive edilmiş mangal kömürüne alternatif olarak kullanılabilceği belirtilmiştir (Jain ve ark. 2003).

Gupta, V.K. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada, gübre fabrikalarından elde edilen atık karbon suları ve çelik fabrikalarından elde edilen patlamış ocak atıkları adsorplayıcılara dönüştürülmüştür. Bu adsorplayıcılar kullanılarak yapılan boyarmadde (basic kırmızısı) adsorpsiyonun çalışmasında elde edilen izotermier Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerinde değerlendirilmiştir. Çalışmada sıcaklık, derişim, pH, parça büyüklüğü ve katılık-sıvılık oranının etkileri incelenmiştir (Gupta ve ark. 2003).

Uzun, İ. ve Güzel, F. chitosan ve MCM - chitosan ile sulu çözeltiden bazı toksik boyarmaddelerin (kristal viyole, oranj-II, reaktif mavisi5) ve p-nitrofenolün uzaklaştırılmasını; boyarmadde derişimi, çalkalama hızı ve sıcaklığa bağlı olarak kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelemişler ve asidik boyarmaddelerin adsorpsiyonunda, MCM-chitosanın, chitosana göre daha iyi bir adsorplayıcı olduğunu belirlemişlerdir (Uzun ve Güzel 2005).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Özer ve çalışma arkadaşları, kurutulmuş fıstık kabukları ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada başlangıç boya derişim, sıcaklık, parçacık boyutu etkisi incelenmiş olup optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Çalışma sonucunca kurutulmuş fıstık kabuklarının metilen mavisinin çıkarılmasında iyi bir adsorplayıcı olduğu sonucuna varılmıştır (Özer ve ark. 2007).

Pekkuz ve çalışma arkadaşları kavak ağacından elde edilmiş talaş ile sulu çözeltiden metilen mavisi ve metanil sarısı adsorpsiyonunu kinetik ve termodinamik olarak incelemişlerdir. Elde edilen kinetik verileri pseudo- birinci, pseudo ikinci-derece ve gözenek difüzyon hız sabiti denklemlerine uygulamışlardır. Bu denklemlere ilişkin birinci- dereceden hız sabiti (k_1), ikinci- dereceden hız sabiti (k_2) ve gözenek difüzyon hız sabitini(k_p) hesaplamışlardır. (Pekkuz ve ark. 2008).

E. N. El Qada ve arkadaşları, buharla aktifleştirilmiş taşkömüründen elde ettikleri aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu adsorpsiyona ilişkin pH ve adsorplayıcının parçacık boyutu etkisini incelemişlerdir. Bu adsorpsiyona ilişkin Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, izoterm denklemleri kullanılmıştır. Bu adsorpsiyonun Redlich-Peterson izoterm modeline uyduğunu belirlemişlerdir (El Qada ve ark. 2008).

Ali ve Muhammad yaptıkları bu çalışmada Acid Violet 19 boyasını sulu çözeltiden uzaklaştırmak için *Alternaria Solani* mantarı kullanılmışlardır. *Alternaria solani* mantarının kısa süre içinde 30 mg/L boya konsantrasyonunun % 88,6 oranında renginin giderildiğini gözlemlenmişlerdir. Fakat temas süresinin artmasıyla yüksek boya konsantrasyonlarında genellikle desorpsiyon olduğu ve % renk gideriminin azaldığını ve desorpsiyonun da boya da mevcut olan NaSO_3 , İnhibitör gruplar ve yüksek molekül kütlelerinden dolayı kaynaklandığını tespit etmişlerdir. (Ali ve Muhammad 2008).

Faraco ve ark. Yaptıkları çalışmada *pluerotus ostreatus* ve *Phanerochaete chrysosporium* mantarlarının renk giderim kapasitelerini 11 farklı boya üzerinde çalışmış ve *pluerotus ostreatus*'un direct blue 1 üzerinde, *Phanerochaete chrysosporium* ise Reactive red 4, direct black 38 ve disperse yellow 3 boya üzerinde %100 renk giderimi sağladığını gözlemlenmişlerdir.(Faraco ve ark. 2009).

S.Chakrabarti ve B. K. Dutta, cam yünü ile metilen mavisinin adsorpsiyonu ve difüzyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu işlemler üzerinde boya derişimi, pH, adsorplayıcı miktarı, etkisini incelemişlerdir (Chakrabarti ve ark. 2009).

Ertaş ve arkadaşları yaptıkları çalışmada pamuk sapı, pamuk atığı ve pamuk tozu ile sulu çözeltiden metilen mavisini adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada başlangıç derişimi arttıkça sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu da artmıştır. Maksimum boya giderimi 90 dk olduğunu gözlemlemişlerdir. İzoterm çalışmaların verilerini Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinde değerlendirmişlerdir. Termodinamik çalışmalar sonucu ΔG , ΔH ve ΔS değerlerini hesaplamışlardır. ΔG değeri pamuk sapı için pozitif, pamuk atığı ve pamuk tozu için ise negatif sonuçlar vermiştir (Ertaş ve ark. 2010).

Acemioğlu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu için biyosorbent olarak *Aspergillus wentii* kullanmışlardır. Biyosorpsiyon üzerine sıcaklık, çözeltinin pH sı ,başlangıç boya derişimi ve denge temas süresi etkileri çalışıldı. Denge temas süresi maksimum boya biyosorpsiyonu için 120 dk olarak bulundu. Sıcaklık artıkça biyosorplanan boya miktarı azalırken çözelti pH sı ve başlangıç boya derişiminin artmasıyla boya miktarı arttığı gözlendi. Yüzde biyosorpsiyon tüm çalışılan koşullarda 14,86 ve 85,04 arasında değişti. Desorpsiyon çalışmaları pH 3-10 değerleri arasında değiştirilerek yapıldı. Desorpsiyonun düşük pH değerlerinde oldukça etkilendiği gözlendi. Maksimum desorpsiyon yüzdesi pH 3 de 29,51 olarak bulundu. Denge değerlerinden Freundlich izoterm modeline uyduğu gözlendi (Acemioğlu ve ark. 2010)

Giahi ve arkadaşları çalışmalrında atık sudan katyonik bir boya olan metilen mavisinin biyosorpsiyonunda biyosorbent olarak atık çay kullanmışlardır. Termodinamik çalışmalar sıcaklık arttıkça adsorpsiyon denge sabiti (K_L) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (Q_{max}) arttığı gözlemlendi. Termodinamik çalışmalar sonucu ΔH ve ΔS değerlerini sırasıyla 11,356 ve kJ/mol ve 20.563 J/(mol K) olarak hesaplamışlardır (Giahi ve ark. 2011).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Barka ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında sulu çözeltilerden Metilen Mavisi ve Eriochrome Black T nin biyosorpsiyonu için atık sulardan boyaların giderilmesi için kullanılan pahalı metotlara ideal bir alternatif olarak düşük maliyetli doğal ve çevreye duyarlı biyosorbent *Scolymus hispanicus L.* kullanmışlardır. Biyosorpsiyon çalışmaları sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu, denge temas süresi, biyosorbent miktarı, pH ve ortalama biyosorbent partikül büyüklüğü gibi değişik parametreler çalışılmıştır. Deneysel sonuçlar partikül büyüklüğü azaldıkça biyosorpsiyon yüzdesinin arttığını göstermiştir. Maksimum biyosorpsiyon metilen mavisi için pH 6,8 de Eriochrome Black T için pH 3 te gözlenmiştir. Denge anındaki biyosorpsiyon başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça arttığı gözlemlendi. Biyosorpsiyon kinetik verileri Pseudo ikinci dereceye tam anlamıyla uyduğu gözlenmiştir. Deneysel izoterm veriler Langmuir, Freundlich, Toth ve Temkin izoterm eşitlikleri kullanılarak analiz edildi. En iyi uyumun yüksek korelasyon katsayısı ile Toth izoterm modeline uyduğu gözlenmiştir (Barka ve ark. 2011)

Islek ve arkadaşları yaptıkları çalışmada *Pleurotus ostreatus* un adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonu, biyosorbent miktarı, pH ve sıcaklık gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Burada kullanılan biyosorbentin performansının biyosorbent miktarına ,başlangıç boya konsantrasyonuna ve pH ya bağlı olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve izoterm çalışmaları incelenmiş bunun sonucunda yüksek korelasyon katsayısı ile langmuire uyduğu gözlemlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 11 de kuru mantarda gram başına 70 mg olduğu ve *Pleurotus ostreatus* un atık sulardan boya giderimi için uygun bir biyosorbent olduğu tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

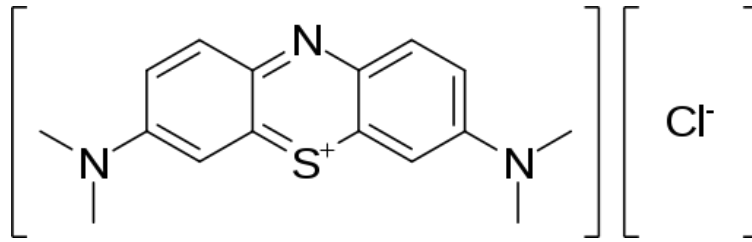
3.1. Adsorplananın Hazırlanması ve Metilen Mavisi

3.1.1. Kaolin in Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan kaolin Marmara bölgesinden özel olarak getirildi. Getirilen kaolin kaya örneği önce öğütüldü. Daha sonra deneyde en uygun tanecik boyutunun tesbitinin yapılabilmesi için kaolinin 60,100,140,-200+270 ve 270 mesh boyutlarında örnekleri hazır hale getirilmiştir.

3.1.2. Metilen Mavisi

Bu çalışmada adsorplanan olarak kullanılan metilen mavisi, hiç bir kimyasal muameleye tabi tutulmadan kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 319,85 g/mol olan bazik karakterli (katyonik) bir boyarmaddedir.



Şekil 3.1. Adsorplanan olarak kullanılan metilen mavisinin molekül yapısı

3.2. Kullanılan cihazlar

- Saf su cihazı GFL 2001/4
- pH metre (Mettler Toledo)
- Hassas Terazî (Gec Avery)
- Memmert marka çalkalamalı sıcak su banyosu
- Santrifüj (1-GP)
- UV/Vis/NIR (UNICAM)

3.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Deneyde kullanılan metilen mavisi çözeltisi 640 mg/L lik stok çözeltisi hazırlandı. Stok çözelti seyreltilerek 32, 64, 96, 128, 160, 192, 224 ve 256 mg/L olan çözeltileri hazırlandı.

3.4. Adsorpsiyon Deneyleri

3.4.1. Başlangıç Boya Konsantrasyonu nun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için 1'er g kaolin alınarak 100 mL'lik erlenlere bırakıldı. Bu erlenlerin üzerine farklı boya konsantrasyonlarında ki çözeltilerden 25' şer mL bırakılarak 25 ° C de 180 dk çalkalamalı su banyosunda bekletildi. Alınan örnekler santrifüjlendikten sonra ölçülebilmesi için belli oranlarda seyreltme yapılarak UV/Vis/NIR (UNICAM) ile ölçümler alındı.

3.4.2. Adsorplayanın Tanecik boyutunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Bu çalışmada farklı tanecik boyutlu adsorplacının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Deneylerde 60,100,140,-200+270 ve 270 mesh adsorban madde kullanılmıştır. Alınan bu miktarlar numaralandırılmış erlenlere bırakıldıktan sonra üzerlerine adsorban için bulunan başlangıç boyar madde çözeltilerinden 25 şer mL ilave edilerek 25 °C de 180 dk çalkalamalı su banyosunda bekletildi. Numunelerden alınan örnekler santrifüjlendikten sonra gerekli seyreltmeler yapıldı ve UV/Vis/NIR (UNICAM) ile ölçümler alındı.

3.4.3. Denge Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Denge temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla önceki deneylerde bulunan optimum şartlar kullanılmıştır. Deneyler 298 K,308 K ve 318 K sıcaklıklarında 15,30,45,60,90,120,150,180,240,300,360 ve 400. dakikalarda alınan örnekler analize hazırlandıktan sonra UV/Vis/NIR (UNICAM) ile ölçümler alındı.

3.4.4. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Metilen Mavisi adsorpsiyonu üzerine pH ın etkisini incelemek amacıyla her iki adsorbans için bulunan başlangıç boya konsantrasyonlarından belli pH larda (2,3,4,5,6,7,7.5,8,8.5,9,9.5,10) ayarlanan çözeltilerden 25 ml alınarak optimum koşullardaki veriler kullanılarak pH deneyleri yapıldı. Alınan örnekler analize hazırlandıktan sonra UV/Vis/NIR (UNICAM) ile ölçümler alındı.

3.4.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla önceki deneylerden elde edilen optimum şartlar altında çalkalamalı su banyosundan 298 K 308 K ve 318 K de deneyler yapıldı. Analizler UV/Vis/NIR (UNICAM) ile ölçümler yapıldı.

3.4.6. Uygulanan Metotlar ve Denklemler

Bu çalışmada kullanılan Metilen Mavisinin maksimum dalga boyu belirlenmesinde öncelikle metilen mavisinin farklı derişimlerdeki çözeltileri hazırlanarak absorbansları (A) belirlendi. Bulunan bu veriler Lambert-Beer yasasının matematiksel bağıntısı kullanılarak metilen mavisi için çalışma eğrisi elde edildi.

$$A = \epsilon bc \quad (3.1)$$

Adsorplanan'ın birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q_e ;

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e).V}{W} \quad (3.2)$$

denklemini kullanılarak hesaplandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Veriler

4.1.1. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Metilen Mavisi biyosorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda Kaolin 1 g alınarak adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Maksimum adsorpsiyonun *Kaolin* için 64 mg/L başlangıç konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir.(Şekil 4.1).

4.1.2.Tanecik Boyutu Etkisi

Bu çalışmada farklı tanecik boyutlu adsorplacının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Deneylerde en uygun tanecik boyutunun -200+270 mesh olduğu belirlenmiştir.

4.1.3. pH Etkisi

Metilen Mavisi adsorpsiyonuna pH etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda en uygun pH nın *kaolin* için pek de değişiminin olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.20).

4.1.4. Denge Temas Süresi Etkisi

Sulu çözeltilerden *Kaolin in* metilen mavisi adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla kinetik çalışmalar yapıldı. Kinetik çalışmalar için bulunan optimum şartlar sağlanarak 298 K, 308 K, ve 318 K sıcaklıklarında 140 rpm çalkalama hızı ile belirli zaman aralıklarında çalışıldı. Şekil 4.3 deki grafikten yararlanarak adsorplanan için denge temas süresi 180 dk olarak bulundu. Üç farklı sıcaklık için elde edilen bu veriler Pseudo-First ($t - \log(q_e - q)$) ve Pseudo-Second ($t - t/q$) hız denklemlerinde değerlendirilerek grafikleri çizildi (Şekil 4.5 ve 4.6). Her bir sıcaklık için k_{ads1} ve k_{ads2} hız sabitleri hesaplandı (Çizelge 4.11 ve 4.13).

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads1}}{2.303} \cdot t \quad (3.3)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.4)$$

Bulunan bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Smith ve ark. 1987) değerlendirilerek ($1/T - \log k_{\text{ads}}$) grafiği çizildi (Şekil 4.11 - 4.12).

$$\log k_{\text{ads}1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2.303 R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.5)$$

Bu grafikteki doğrunun eğiminden boyarmaddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı (Çizelge 4.12 - 4.14).

4.1.5. Adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesi

Üç farklı sıcaklık için denge derişimlerine karşı adsorplanan miktarlar grafiğe geçirildi. (Şekil 4.13 ve 4.14). Elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin Giles adsorpsiyon izoterm sınıflandırılmasına göre L tipine uyduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle Langmuir adsorpsiyon izotermine (Langmuir 1918) uyduğu görüldü. Adsorpsiyon verileri $C_e - C_e/q_e$ Langmuir çizgisel izoterme uygulandı (Şekil 4.7 - 4.17).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.6)$$

Langmuir çizgisel izotermelerinin eğim ve kaymalarından yararlanarak q_m ve b Langmuir sabitleri hesaplandı (Çizelge 4.19 ve 4.21). Burada q_m , adsorpsiyon kapasitesine ilişkin Langmuir sabitini (mg/g) ve b ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin Langmuir sabitini göstermektedir.

Ayrıca üç farklı sıcaklık için elde edilen adsorpsiyon verileri Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulandı. (Şekil 4.17 ve 4.18). Freundlich çizgisel izotermelerinin eğim ve kaymalarından yararlanarak K_f ve n değerleri hesaplandı (Çizelge 4.23 - 4.25).

4.2. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Veriler

Kaolin için çözeltiden adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyona uyarlanmış Clausius – Clapeyron denkleminde değerlendirildiğinde ;

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2,303.R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.7)$$

Bu grafikte elde edilecek doğrunun eğiminden adsorplayıcı üzerinde adsorplanan madde miktarı için entalpi değişimi olan ΔH belirlendi ve farklı sıcaklıklardaki b sabitlerinin denklem 3.8 'de değerlendirilmesi ile adsorplayıcı üzerindeki adsorplanan madde miktarı için serbest entalpi değişimi ΔG hesaplandı. (Yavuz ve ark. 2003)

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (3.8)$$

ΔH ile ΔG denklemlerini kullanarak, entropi değişimi ΔS hesaplandı (Çizelge 4.11)

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3.9)$$

ΔH° , ΔS° ve ΔG° , sırasıyla standart entalpi, entropi ve enerji değişikliklerini ifade etmektedir

ΔH° (Standart entalpi): Sabit basınç altında yürüyen tepkimeler için ısı alışverişini göstermektedir. Bu değer negatif olması sistemin ısı veren (ekzotermik) olduğunu pozitif olması durumunda ise tepkimenin ısı alan (endotermik) olduğunu göstermektedir

ΔS° (Standart entropi): Tepkimedeki düzensizliğin göstergesidir. Dolayısıyla düzensizlik arttıkça entropi artacak, düzensizlik azaldıkça ise entropi azalacaktır.

ΔG° (Standart enerji): Standart entalpi ve entropinin birlikte oluşturduğu durumu karakterize eder. $\Delta G^\circ < 0$ ise tepkime kendiliğinden belirtilen yönde oluşacak, $\Delta G^\circ > 0$ ise tepkimenin tersi kendiliğinden belirtilen yönde yürür.

Elde edilen sonuçlara göre *kaolin* in sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunda iyi bir adsorblanan olduğu görüldü. ΔS değerlerinin çok küçük değerlerde ve negatif olması düzenliliğin arttığını göstermektedir. ΔG değerlerinin çok küçük negatif değerlerde olması tepkimenin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Ayrıca ΔH değerlerinin pozitif olması tepkimelerin endotermik tepkimeler olduğunu ve deneysel çalışmalarda bizlere kolaylık sağladığı görüldü.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.3. Çizelge ve Şekiller

Çizelge 4.1. Sulu çözeltiden *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna başlangıç boya konsantrasyonu etkisi.

Co(mg/L)	Ce (mg/L)	Ca (mg/L)	q_e (mg/g)
32	0,055	31,94	0,79
64	0,055	63,94	1,59
96	0,094	95,90	2,39
128	0,295	127,70	3,19
160	5,85	154,15	3,85
192	11,7	180,31	4,77
224	13,36	210,64	5,26
256	27,25	228,75	5,71

Çizelge 4.2. Sulu çözeltiden *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

298 K		308 K		318 K	
t (dk)	Ce (mg/L)	t (dk)	Ce (mg/L)	t (dk)	Ce (mg/L)
15	0,405	15	0,415	15	0,851
30	0,379	30	0,405	30	0,725
45	0,358	45	0,401	45	0,584
60	0,316	60	0,397	60	0,580
75	0,313	75	0,397	75	0,572
90	0,309	90	0,396	90	0,562
105	0,313	105	0,398	105	0,519
120	0,292	120	0,397	120	0,517
135	0,284	135	0,390	135	0,466
150	0,279	150	0,391	150	0,438
165	0,283	165	0,388	165	0,435
180	0,273	180	0,389	180	0,389

Çizelge 4.3. Sulu çözeltilerden *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
t(dak)	log(qe-qt)	t(dk)	log(qe-qt)	t(dk)	log(qe-qt)
15	-2,309	15	-3,154	15	-1,939
30	-2,568	30	-3,397	30	-2,075
45	-2,677	45	-3,522	45	-2,309
60	-2,958	60	-3,522	60	-2,318
75	-3	75	-3,698	75	-2,337
90	-3,045	90	-3,698	75	-2,356
105	-3	105	-3,698	105	-2,481
120	-3,301	120	-3,698	120	-2,494
135	-3,699	135	-4	135	-2,698
150	-4	150	-4	150	-2,886

Çizelge 4.4. Sulu çözeltilerden *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
t (dk)	t/qt	t (dk)	t/qt	t (dk)	t/qt
15	9,4787	15	9,4410	15	9,5057
30	18,931	30	18,878	30	18,974
45	28,385	45	28,316	45	28,398
60	37,823	60	37,754	60	37,862
75	42,276	75	42,190	75	42,321
90	56,728	90	56,628	90	56,778
105	66,187	105	66,066	105	66,195

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

298 K		308 K		318 K	
T (dk)	t/qt	T (dk)	t/qt	t (dk)	t/qt
120	75,619	120	75,504	120	75,647
135	85,055	135	84,937	135	85,039
150	94,450	150	94,375	150	94,446
165	103,95	165	103,80	165	103,88
180	113,39	180	113,24	180	113,24

Çizelge 4.5. Sulu çözeltiden *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyonunun Weber- Morris modelinde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
$t^{1/2}$ (dk)	q_e (mg/g)	$t^{1/2}$ (dk)	q_e (mg/g)	$t^{1/2}$ (dk)	q_e (mg/g)
3,87	1,5898	3,87	1,5896	3,87	1,5787
5,47	1,5905	5,47	1,5898	5,47	1,5818
6,70	1,5910	6,70	1,5899	6,70	1,5854
7,74	1,5921	7,74	1,5900	7,74	1,5855
8,66	1,5921	8,66	1,5900	8,66	1,5857
9,48	1,5922	9,48	1,5901	9,48	1,5859
10,24	1,5921	10,24	1,5900	10,24	1,5870
10,95	1,5927	10,95	1,5900	10,95	1,5870
11,61	1,5929	11,61	1,5902	11,61	1,5883
12,24	1,5930	12,24	1,5902	12,24	1,5890
12,84	1,5929	12,84	1,5903	12,84	1,5891
13,41	1,5931	13,41	1,5903	13,41	1,5902

Çizelge 4.6. Sulu çözeltiden *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

Lagergreen (I.Dereceden hız denklemi)			Ho-Mc Kay (II. Dereceden hız denklemi)		Weber-Morris (İntra partiküler hız denklemi)		
T (K)	$k_{ads,1} \times 1000$ (min^{-1})	R^2	$k_{ads,2}$ (g/mg.dk)	R^2	K int ($\text{mg/gdk}^{1/2}$)	C	R^2
298	4,64	0,9121	1,84	0,9983	0,003	1,5888	0,9234
308	2,34	0,8921	1,84	0,9983	6.10-5	1,5894	0,9021
318	2,52	0,9254	1,58	0,9983	0,001	0,9171	0,9171

Çizelge 4.7. Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunda *Kaolin* ait k_p değerleri

Absorbant	298 K	308 K	318 K
KAOLİN	10515	3814	4458

Çizelge 4.8. *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin veriler.

298 K		308 K		318 K	
Ce (mg/L)	q_e (mg/g)	Ce (mg/L)	q_e (mg/g)	Ce (mg/L)	q_e (mg/g)
0,055	0,79	0,12	0,79	0,17	0,8
0,055	1,59	0,15	1,59	0,3	1,59
0,094	2,39	0,23	2,39	0,32	2,41
0,295	3,19	0,67	3,18	0,82	3,17
5,85	3,85	1,87	3,95	1,69	3,95
11,7	4,77	6,24	4,64	12,12	4,49
13,36	5,26	16,83	5,17	17,31	5,16
27,25	5,71	22,94	5,82	22,66	5,83

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.9. Sulu çözeltiden *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
Ce (mg/L)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g/L)	Ce (mg/L)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g/L)
0,055	0,070	0,12	0,151	0,17	0,212
0,055	0,034	0,15	0,094	0,3	0,188
0,094	0,039	0,23	0,096	0,32	0,132
0,295	0,092	0,67	0,210	0,82	0,258
5,85	1,519	1,87	0,473	1,69	0,427
11,7	2,452	6,24	1,344	12,12	2,699
13,36	2,539	16,83	3,255	17,31	3,354
27,25	4,772	22,94	3,941	22,66	3,886

Çizelge 4.10. Sulu çözeltiden *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir adsorpsiyon izoterm parametreleri.

T (K)	b	q_{max}	R^2
298	1,22	5,66	0,9878
308	1,34	5,74	0,9941
318	1,03	5,65	0,9857

Çizelge 4.11. Sulu çözeltiden *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

298 K		308 K		318 K	
logCe	log C _{ads}	logCe	log C _{ads}	logCe	log C _{ads}
-1,259	-0,102	-0,920	-0,102	-0,769	-0,096
-1,259	0,201	-0,823	0,201	-0,522	0,201
-1,027	0,378	-0,638	0,378	-0,494	0,382
-0,530	0,504	-0,173	0,502	-0,086	0,501
0,767	0,585	0,271	0,596	0,227	0,596
1,068	0,678	0,795	0,666	1,083	0,652
1,126	0,721	1,226	0,713	1,238	0,712
1,435	0,757	1,360	0,764	1,355	0,765

Çizelge 4.12. Sulu çözeltiden *Kaolin* ile metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Freundlich adsorpsiyon izoterm parametreleri.

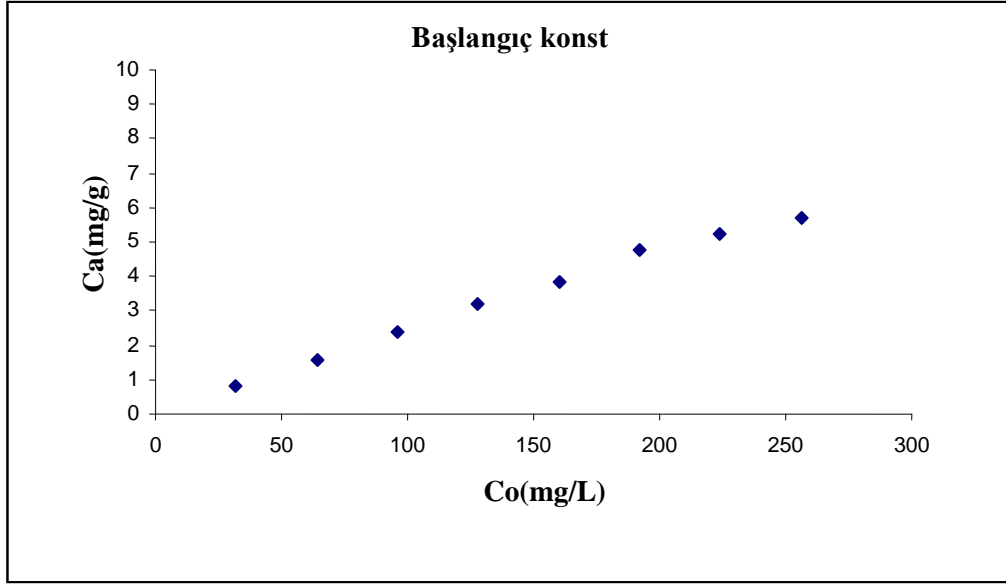
T (K)	n	Kf	R ²
298	4,4583	2,8595	0,7863
308	3,4614	2,6644	0,8037
318	3,3388	2,4451	0,7801

Çizelge 4.13. Sulu çözeltilerden *Kaolin* ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna pH etkisi.

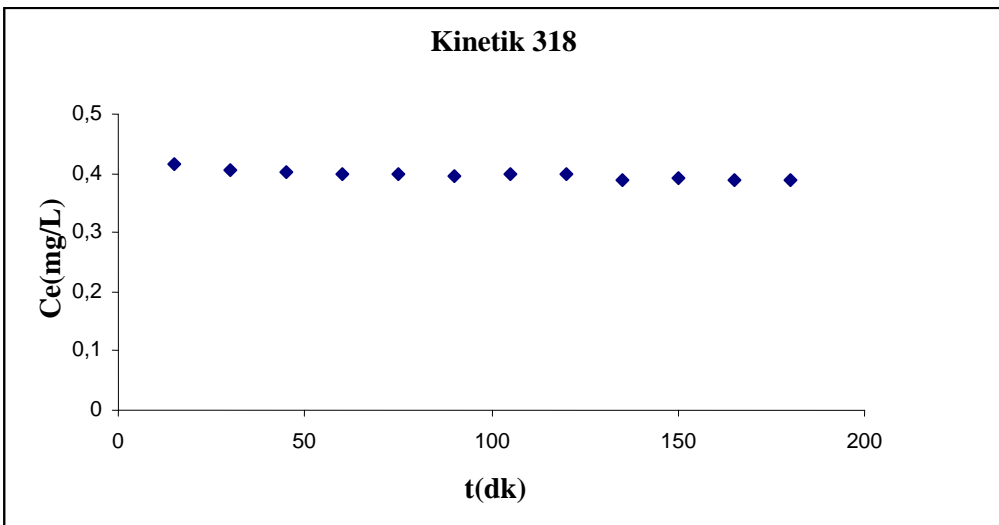
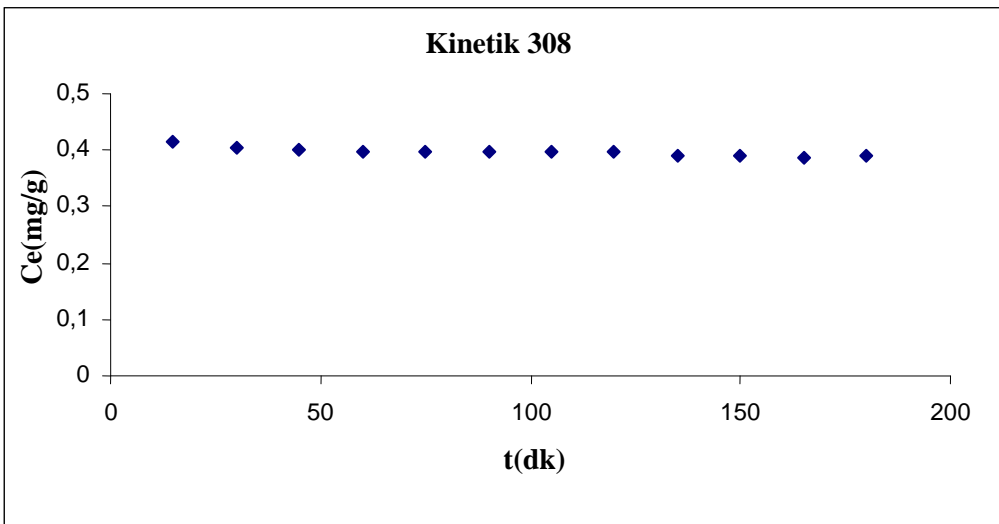
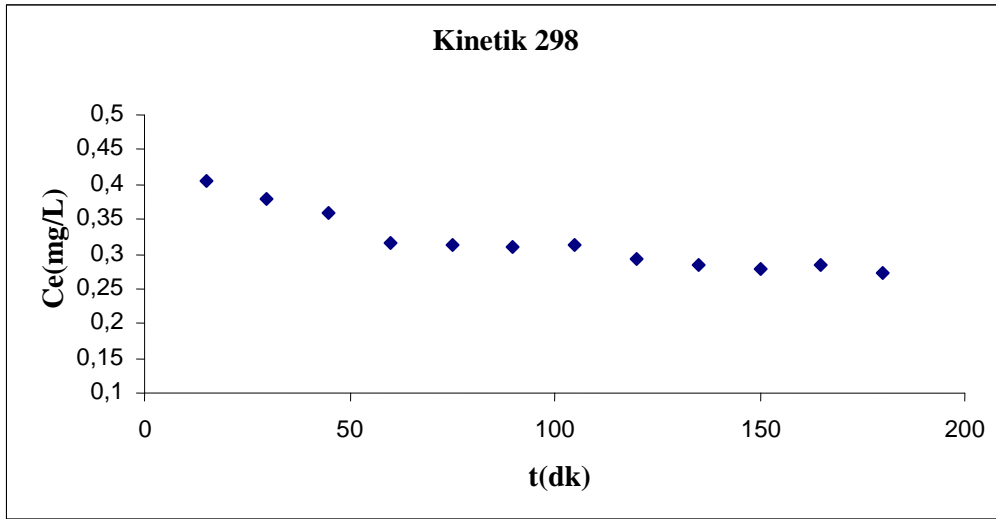
pH	q_e (mg/g)
2	1,543
3	1,531
4	1,528
5	1,533
6	1,532
7	1,530
7,5	1,548
8	1,530
8,5	1,538
9	1,581
9,5	1,539
10	1,563

Çizelge 4.14. Sulu çözeltilerden *Kaolin* ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

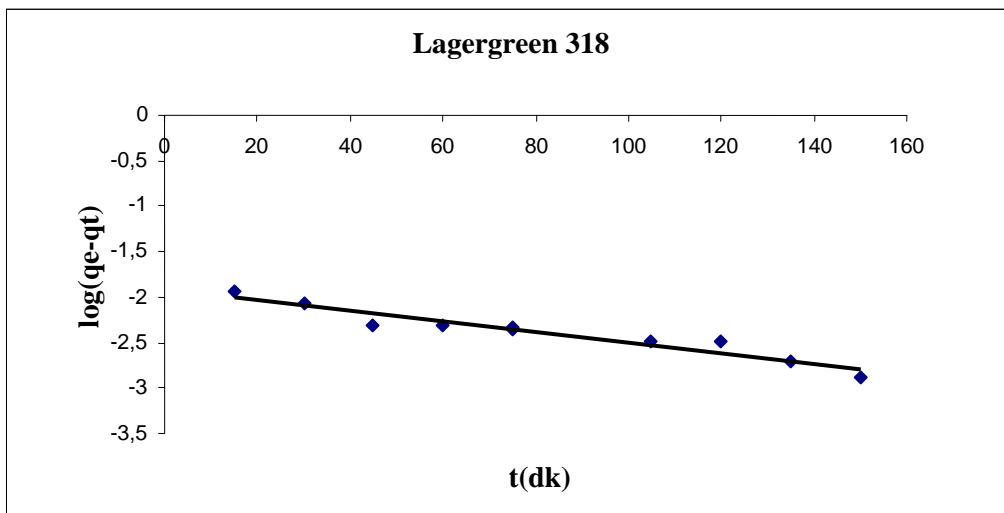
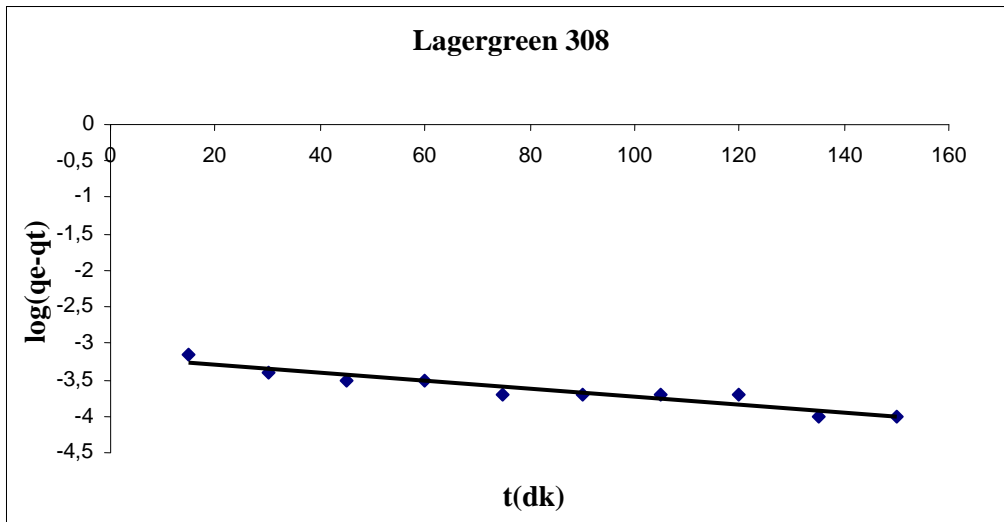
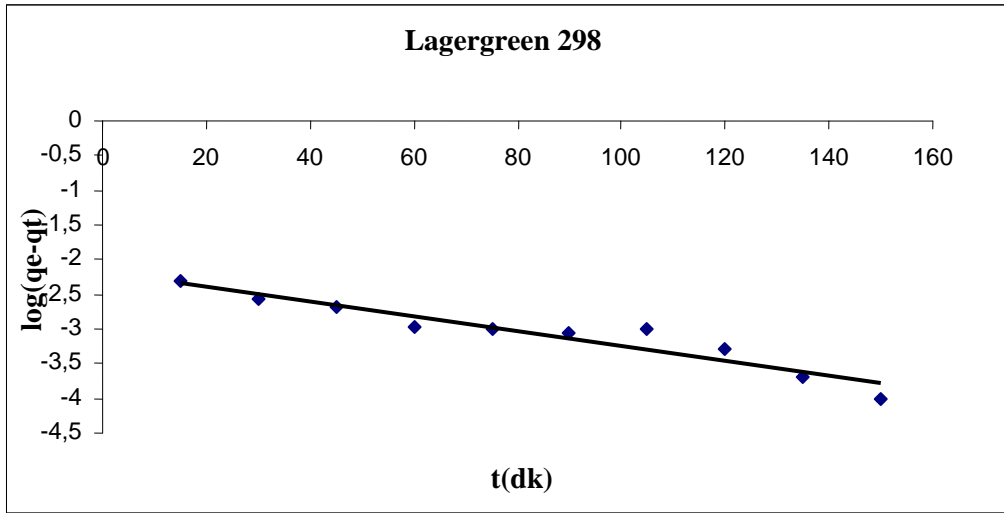
T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/ mol.K)
298	-22,94	4,17	63
308	-21,11	4,17	55
318	-22,21	4,17	56



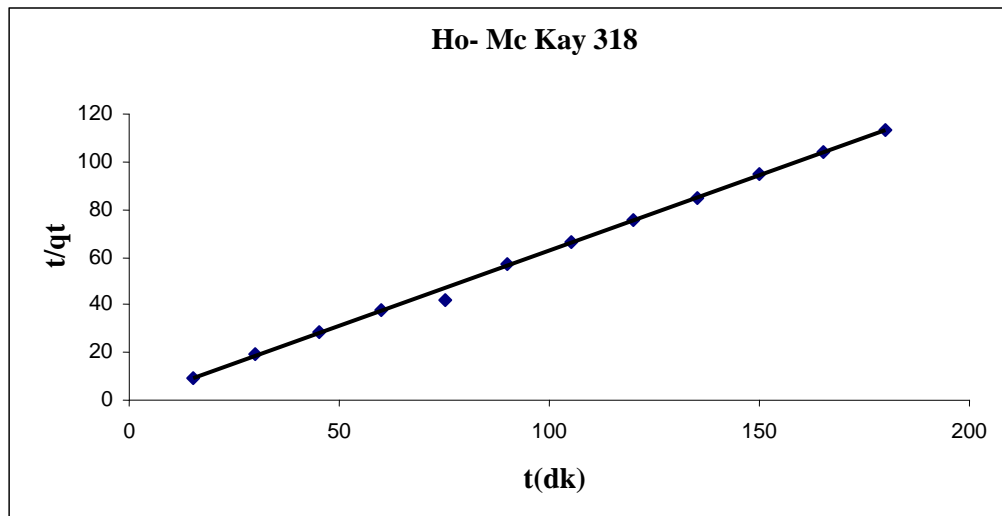
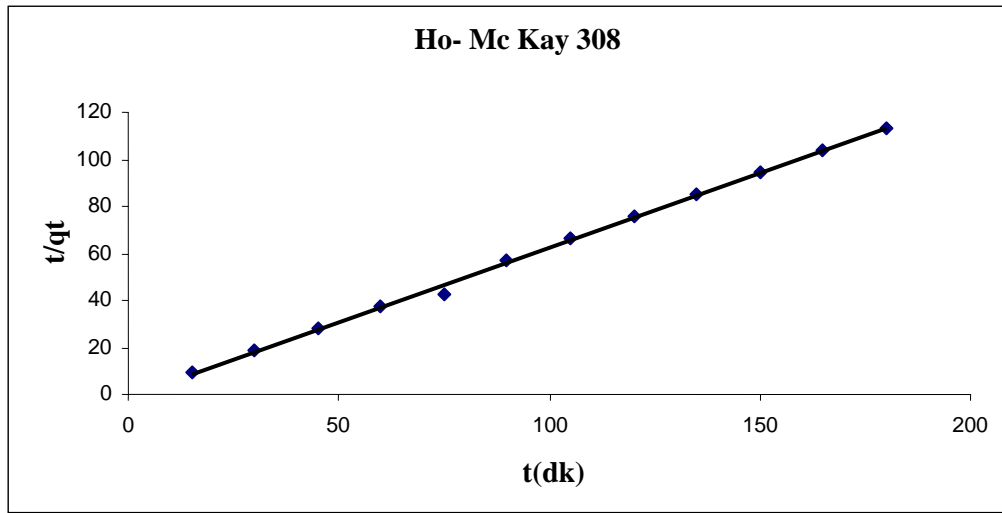
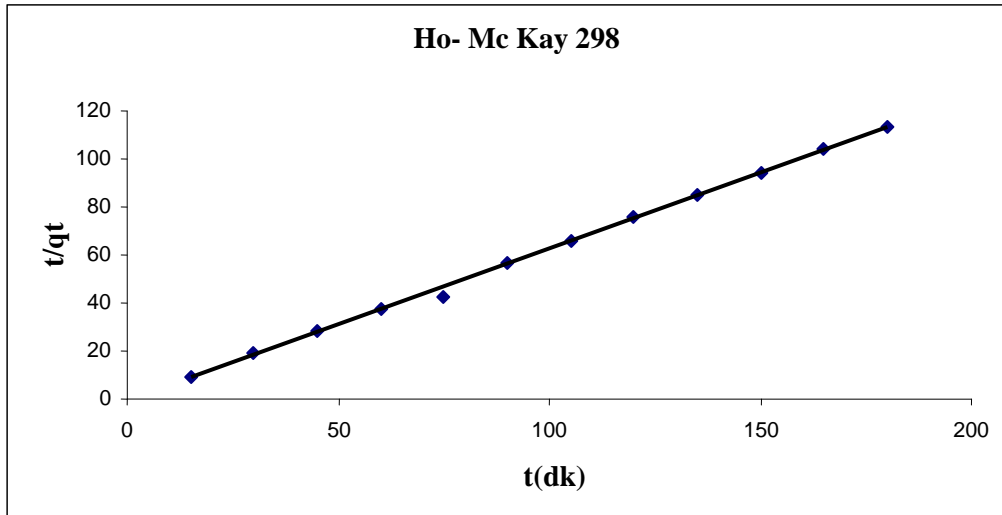
Şekil 4.1. *Kaolin* ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna farklı başlangıç konsantrasyonunun etkisi



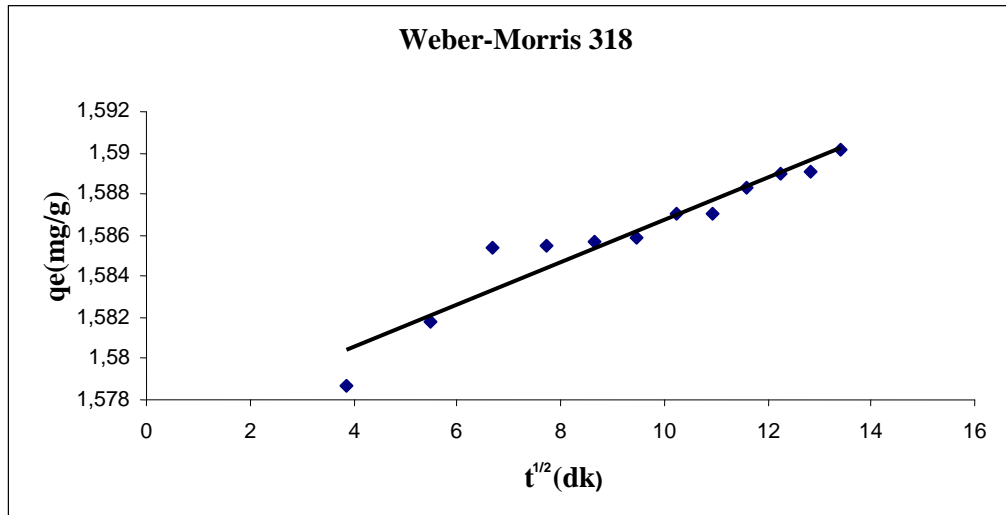
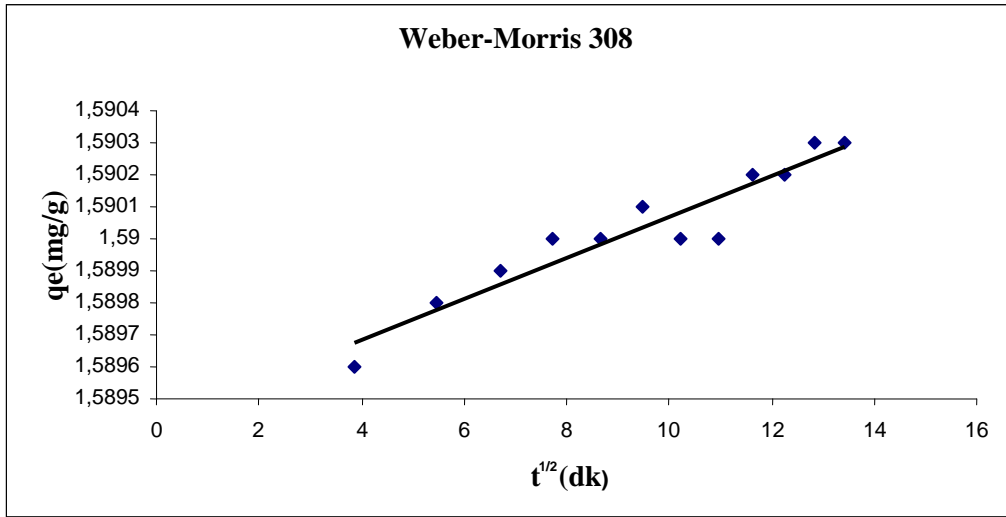
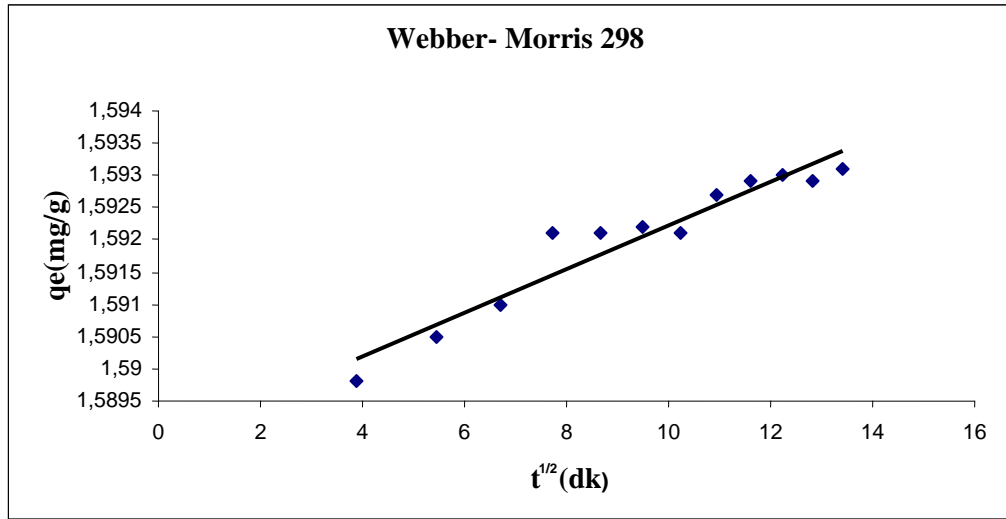
Şekil 4.2. Kaolin ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna sıcaklık ve denge temas süresini etkisi



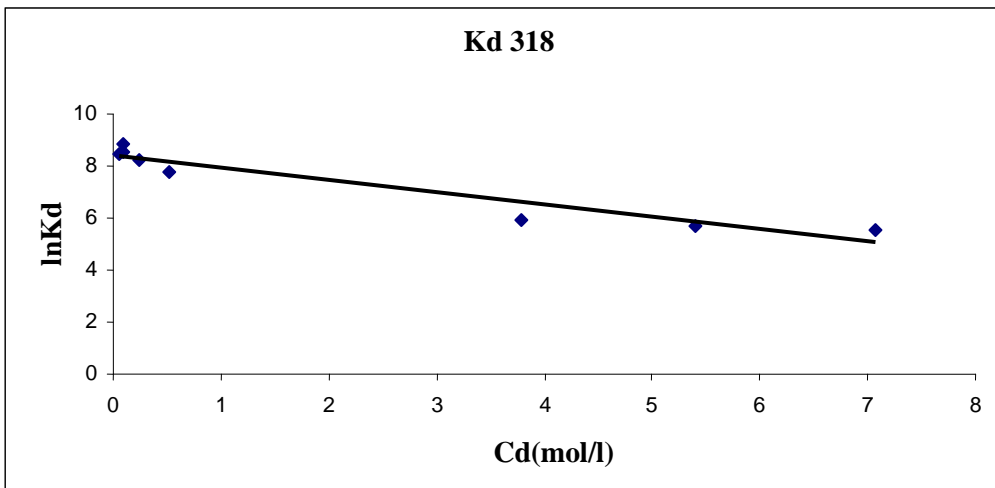
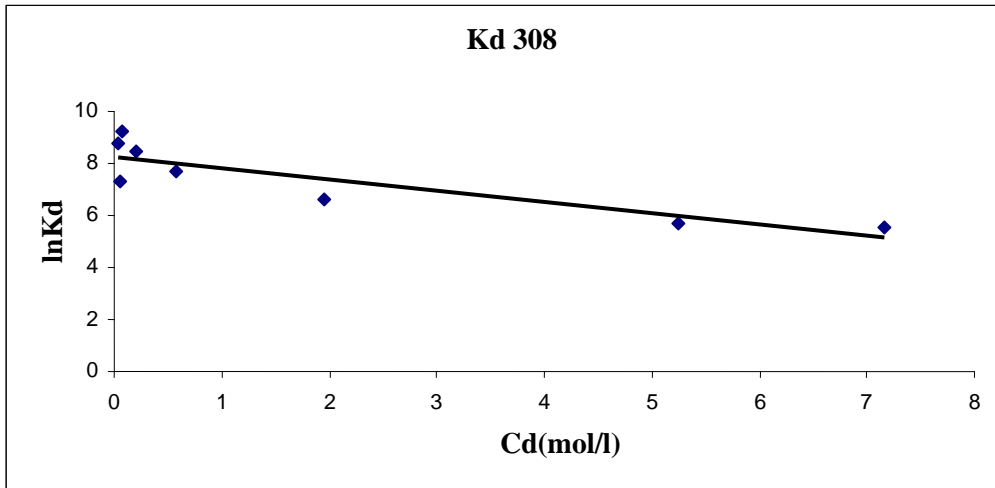
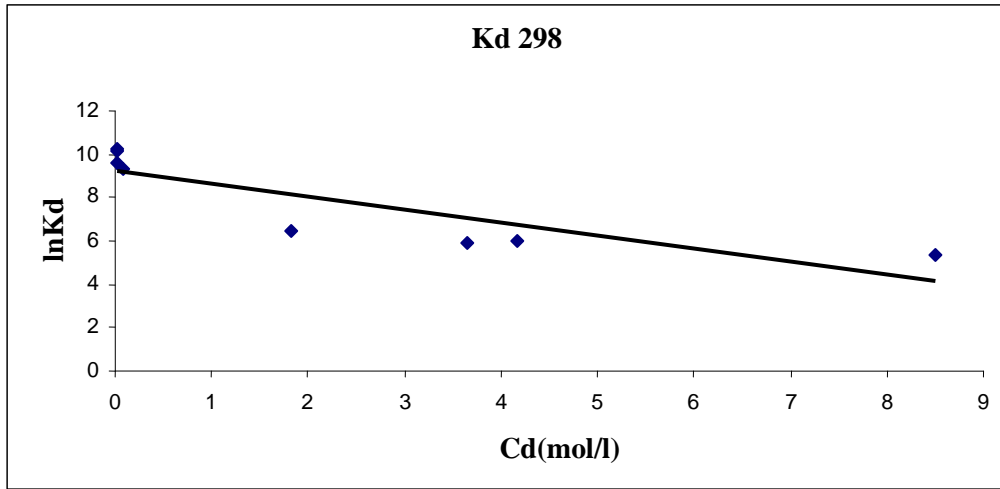
Şekil 4.3. Kaolin ile Metilen mavisi adsorps. ilişkin kinetik verilerin Lagergren çizimleri



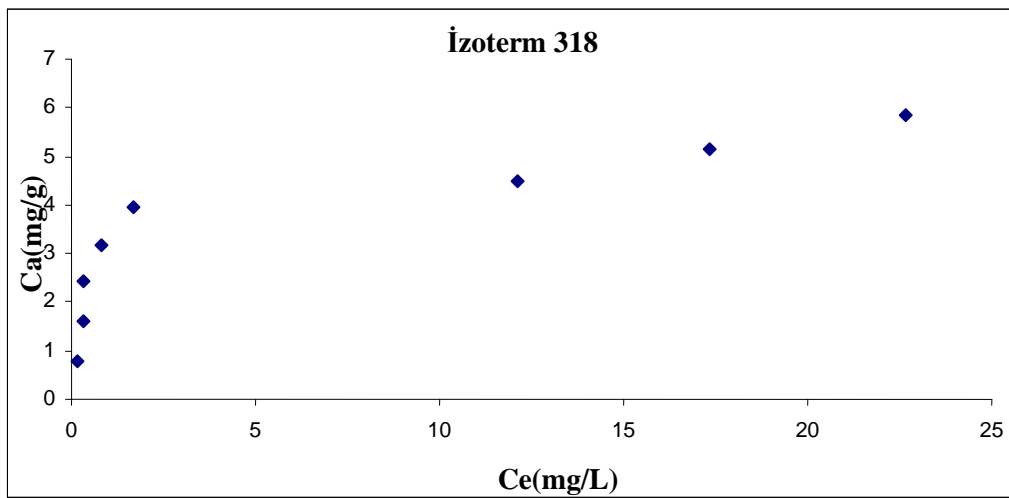
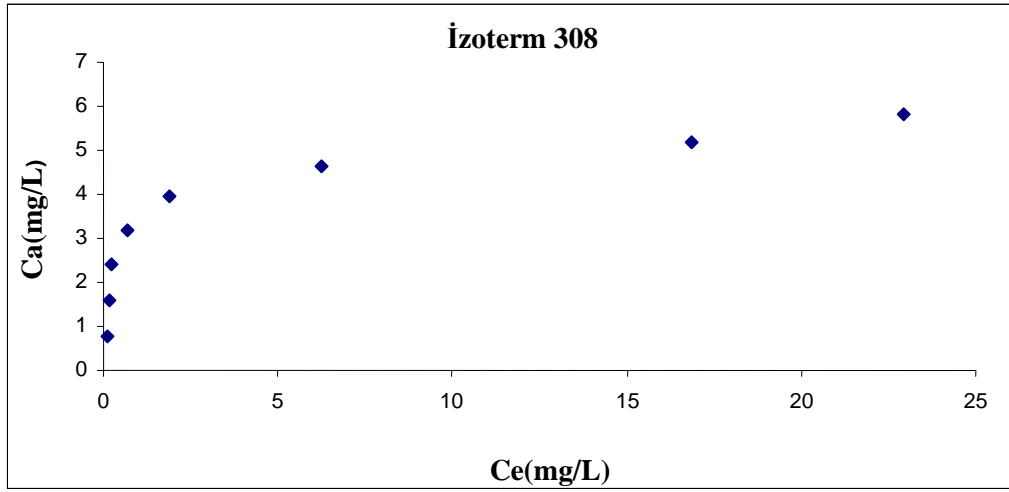
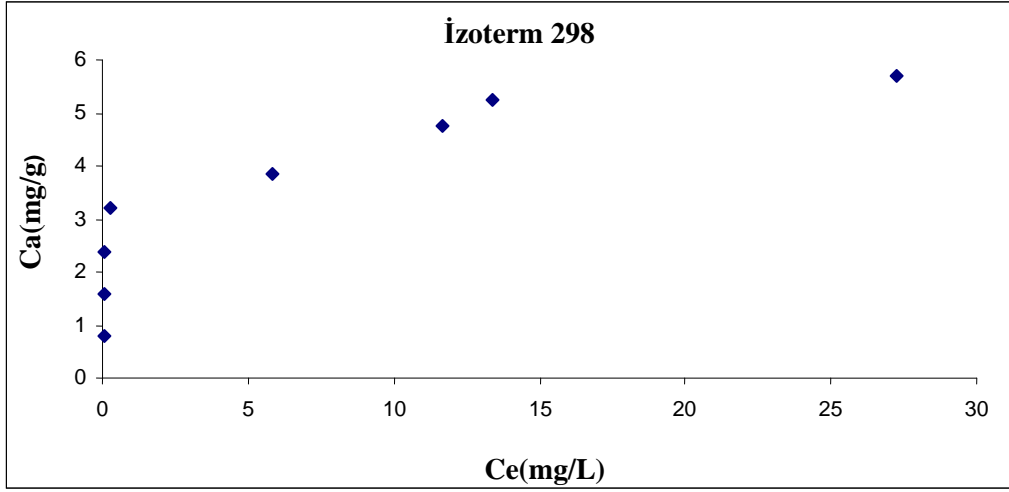
Şekil.4.4. Kaolin ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Ho-McKay çizimleri



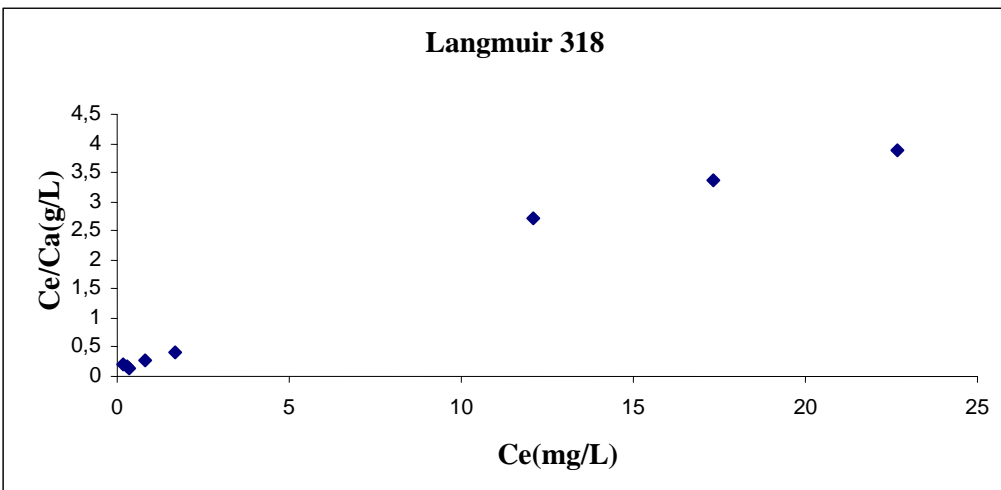
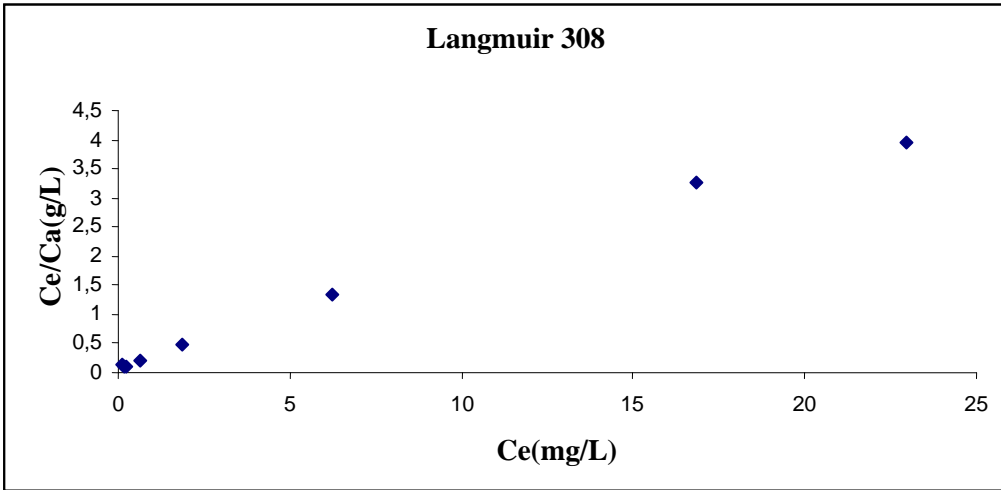
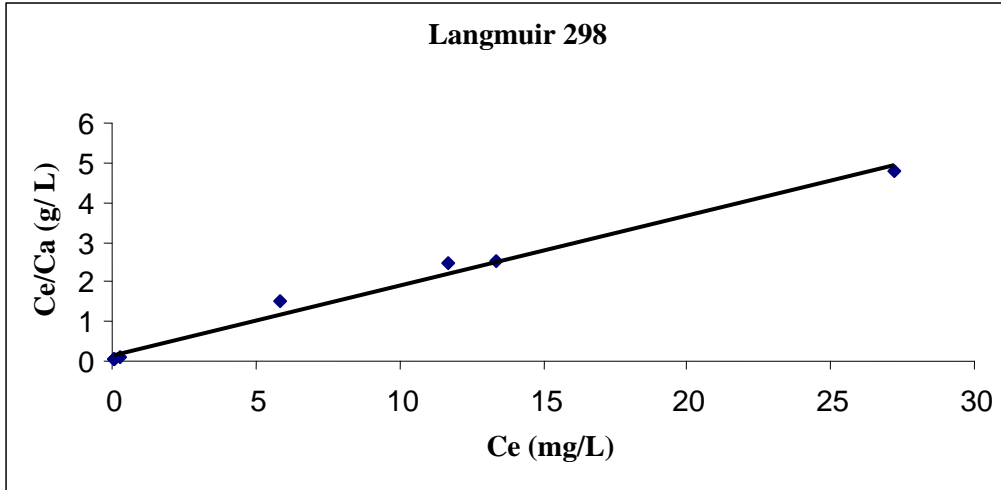
Şekil 4.5. Kaolin ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri



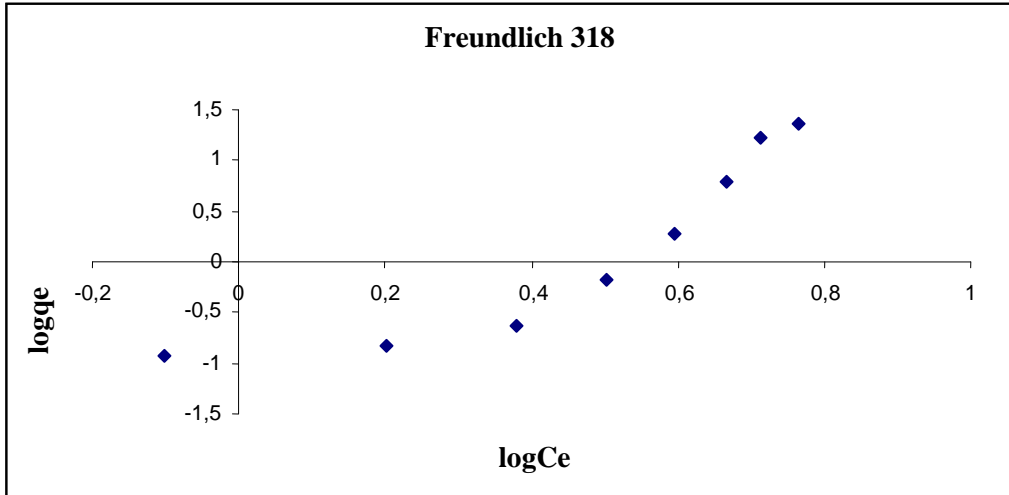
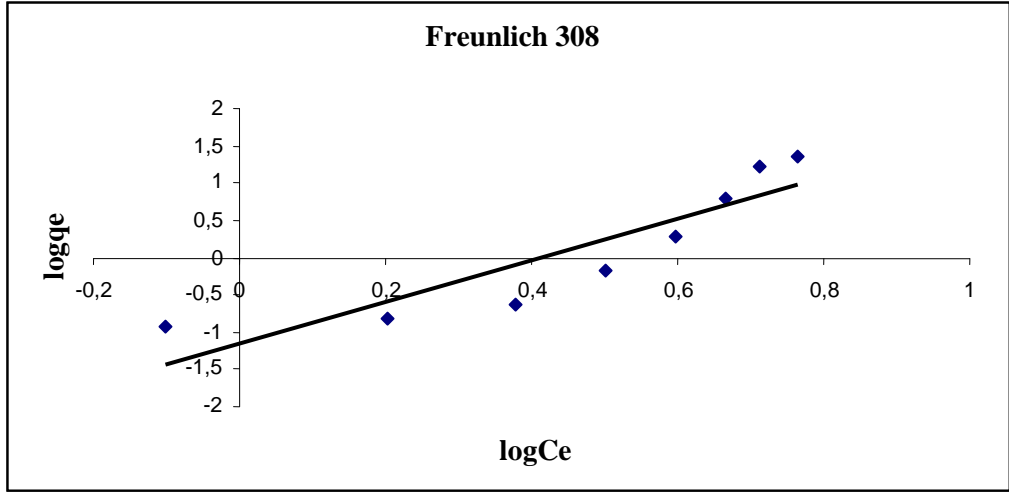
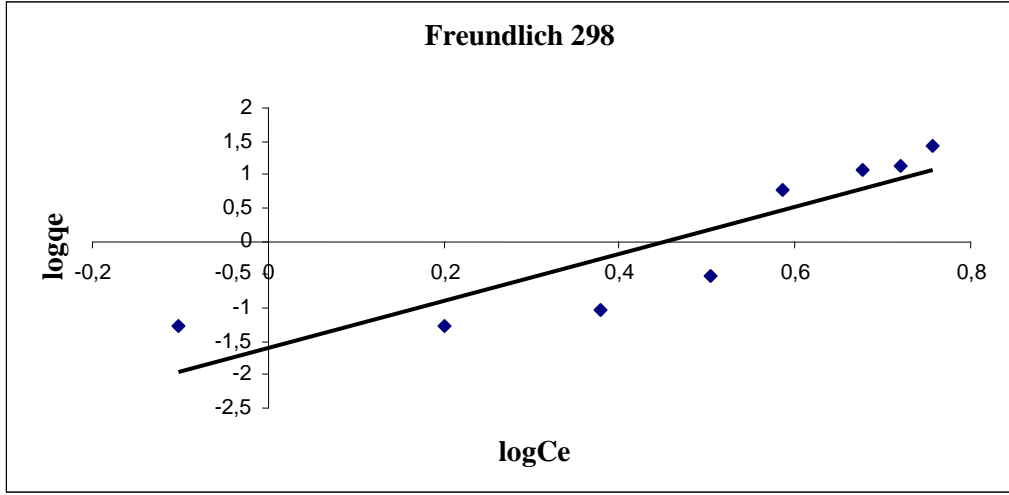
Şekil 4.6. *Kaolin* ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi



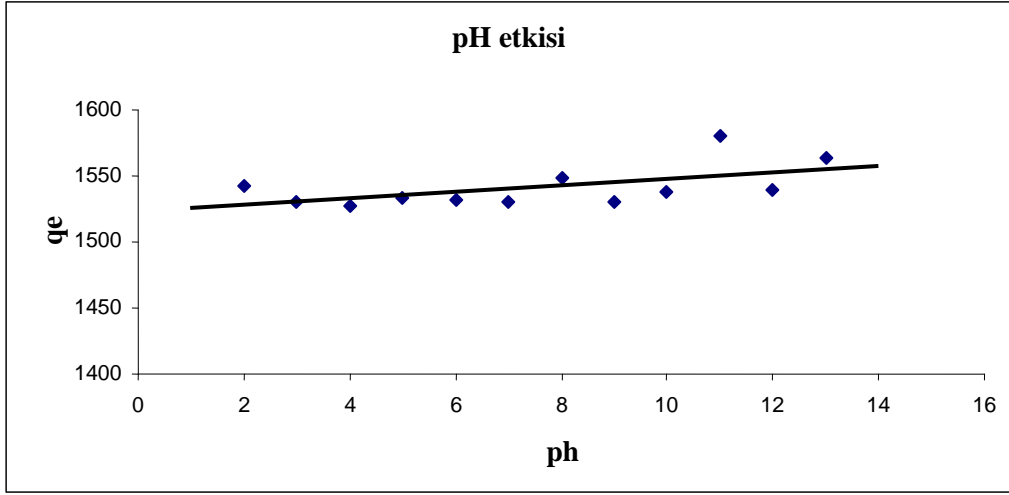
Şekil 4.7. Kaolin ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri



Şekil 4.8. Kaolin ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm çizimleri



Şekil 4.9. Kaolin ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm çizimleri



Şekil 4.10. Kaolin ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna pH etkisi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, *Kaolin* adsorplayıcısı boya gideriminde kullanılmış ve daha ucuz, daha etkili bir boya giderim yöntemi geliştirmek için ortam koşulları optimize edilmiştir. Boya gideriminde adsorplayıcı kullanımının artık madde azalımı, ekonomik, hızlı bir adsorpsiyon ve boyar maddenin toksik özelliğinden etkilenmeme gibi faydalar sağlayacaktır.

Sonuç olarak boyar maddelerin gideriminde Kaolin kullanılması hem çevrede kirlilik potansiyelini düşürecek hem de boya gideriminde ucuz ve kolay bulunur alternatif bir adsorplayıcı kullanılmış olacaktır. Çalışmamızın bilimsel literatürde bu konudaki bilgileri destekleyeceği ve bundan sonra yapılacak çalışmalara temel oluşturacağı inancındayız.

6. KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B. 2004. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid Interface Science*, 274(2): 371-379.
- Açıkel, Ü. 1996. Endüstriyel atık sulardaki ağır metal iyon karışımlarının yeşil alglerden *C. Vulgaris*'e adsorpsiyonun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 64.
- Akpınar, D. 1998, Endüstriyel atık sulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının adsorpsiyon / biyosorpsiyonunun karşılaştırmalı incelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara,154.
- Ali, H., Muhammad S.K. 2008. Biodecolorization of acid violet 19 by *Alternaria solani* *African journal of biotechnology*, 7(6): 831-833
- Alluri H.K., Ronda S.R., Settalluri V.S., Bondili S.J., Suryanarayana, V., Venkateshwar, P. 2007. Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. *African journal of biotechnology*. 6(25): 2924-2931.
- Allen, S.J., Whitten, L.J., Murray, M., Duggan, O., Brown, P. 1997. The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 68(4):442-452.
- Arıca, M.Y., Bayramoğlu, G. 2007. Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*, *Journal of Hazardous Materials*, 149(2): 499-507
- Austin, G.T. 1984. *Shreve's Chemical Process Industries*, 5. Edition, Mc.Graw-Hill Book Company, New York.
- Bajpai, J., Shrivastava, R., Bajpai, A.K. 2004. Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr(VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin. *Colloids and Surfaces*, 236(1-3): 81-90.
- Barka, N., Abdennouri, M., Makhfouk, M.E. 2011. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, 42(2): 320-326
- Baser, İ., İnanıcı, Y. 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, 7,49-53,74, İstanbul.
- Boyd, G.E, Adamson, A. M., Myers, I. S. 1947. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2836 -2842

- Bulut, Y. 2003. Çeşitli bitkisel atıklar üzerinde ağır metal adsorpsiyon kinetiği ve dengesinin incelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 129.
- Costa, A.C.A., Leite, S.G.F. 1991. Metal biosorption by sodium alginate immobilized *Chlorella homosphaera*. *Biotechnology Letter*, 13:559-562.
- Dursun, Y. A., 2006. *Biochemical engineering*, 28, 187-195.
- El Qada, EN., Allen, SJ., Walker, GA. 2008 Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 135(3):174-184
- Ertaş, M., Acemioğlu, B., Alma, M.H., Usta, M. 2010. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *Journal of Hazardous Materials*, 183: 421-427
- Faraco, V., Pezzella, C., Giardina, P., Piscitelli, A., Vanhulle, S., Sannia, G. 2009. Decolourization of textile dyes by the white-rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus ostreatus*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84: 414-419
- Figueira M.M., Volesky B. 2000. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Research*, 34(1):196-204
- Freundlich, H. 1926. *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London
- Giahi, M., Rakhshae, R., Bagherinia, M.A. 2011. Removal of methylene blue by tea wastages from the synthesis waste waters. *Chinese Chemical Letters*, 22: 225–228
- Gönen, F. 2006. Atık sularındaki tekstil boyarmaddeleri ve metal iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının serbest ve tutuklanmış mikroorganizma sistemleri ile biyo gideriminin kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 189.
- Gues, C.H., Mac Egan, T.H., Nakhwa, S. M., Smith, D., 1960, *I.Chem. Soc.*, 3973
- Gupta, V.K., Ali, I., Suhas, Mohan, D. 2003. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265(2): 257 - 264.
- Güzel, F., 1996. The effect of surface acidity upon the adsorption capacities of activated carbons. *Separation Science and Technology*, 31(2): 283 - 290.

- Harkins, W.D., Jura, G. 1944. Journal Of Chemical Physics, 66-73.
- Halsey, G. 1948. Journal Of Chemical Physics, 16,931
- Henderson, S. M., 1952. Journal Of Chemical Physics, 33, 29.
- Hobson, J. P., 1969. Journal Of Chemical Physics, 73, 2720.
- Jain, AK., Gupta, V.K., Bhatnagar, A. 2003. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. Journal of Hazardous materials, 101(1): 31-42.
- Kahraman, S.Ş., Yeşilada, Ö. 1999. Endüstriyel ve Tarımsal atıkların beyaz çürükçül fungusların lakkaz üretimine etkisi. Kükem Dergisi, 23(2): 139-144
- Kilislioğlu, A. 2003. The effect of various cations and pH on the adsorption of U(VI) on Amberlite IR-118H resin. Applied Radiation and İsoptes, 58(6): 713-717
- Kumar, V., Wati, L., Nigam, P., Banat, I.M., Yadav, B.S., Sing, D., Marchand, R. 1998. Decolorization and biodegration of anerobically digested *sugarcane molasses* spent wash effluent from biomethanation plants by white-rot fungi. Process Biochemistry, 33(1): 83-88
- Lagergreen, S. 1898. Zur theorie der sogennanten adsorption gdöster stoffe. Kunglia svenska vatenskaps akademiens hardlingar, 24, 1-39.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal Of American Chemical Society, 40: 1361-8
- Longhinotti, E., Pozza , F., Furlan, L., Sanchez, M.M.N., Klug, M., Laranjeira, C.M.M., Favere, T.V. 1998. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. Journal Of Brazilian Chemical Society, 9(5): 435-440.
- Mckay, G., Ho, Y. S. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34(5):451- 65
- Özdemir, S. 2008. Ağır metallerin değişik termofilik bakterilerdeki akümülayonu, biyosorbsiyonu ve çevre biyoteknolojisinde kullanımı üzerine çalışmalar, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır,198.
- Özer, D., Dursun, G., Özer, A. 2007. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. Journal of Hazardous Materials, 144 (1-2): 171-179

- Prasad, M.N.V., Freitas, H. 1999. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak), *Environmental Pollution*,110(22): 277-283
- Sağ, Y. 1993. Atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanılması için en uygun biyosorbent türünün seçilmesi ve değişik reaktör sistemlerini matematiksel İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 218.
- Sarkar, D., Chakrabarti, S., Dutta,BK. 2009. Diffusion of methylene blue in glass fibers Application of the shrinking core model. *Applied Mathematical Modelling*, 33(6): 2874-2881
- Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj, S. 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of Colloid Interface Science*, 279(2): 307-313
- Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J. L., Shukla, S. S. 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1-2): 137-152
- Smith, J.M., Van Ness, H.C. 1987. *Introduction to Chemical engineering thermodynamics* (Fourth edition), McGraw-Hill Publishing Company, New York.
- Stephen, J.A., Quan, G., Ronan, M., Pauline, A.J. 2003. *Bioresource Technology*, 88: 1243-152.
- Sver, D., Çetina, M., Bach - Dagutinoviae, B. 1991. *Tekstil*, 40(4):157 - 161
- Temkin, M.J., Pyzhev, V. 1940. *Acta. Physiol. Chem. USSR*, 12: 271.
- Thomas, J. M., Thomas, W. J. 1967. *Introduction to the principles of heterogogeneous catalysis*, academic pres, New York
- Uğurlu, M. 2004. Removal of some inorganic compounds from paper mill effluents by the electrocoagulation method. *G.U. Journal of Science*, 17(3): 85-99
- Uzun, İ., Güzel, F. 2005. Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated(mcm)-chitosan from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 118 (1-3):141-154
- Vijayaraghavan K., Yun. Y.S. 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26(3) : 266–291.

- Waranusantigul, P., Pokethikiyoot, P., Kruatraahue, M., Upatham, ES. 2003. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*) *Environmental Pollution*, 125 (3): 385-392.
- Weber, W.J., Morris, J. C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. San. Eng. Div. ASCE*, 89 (SA2): 31-39.
- Yaman, H. 2009. Sulu çözeltilerden anorganik tekstil boyar maddelerinin *Bacillus subtilis* ile biyosorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek lisans, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Kütahya, 54.
- Yan, G., Viraraghavan, T. 2000. Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxi*. *Water SA*. 26: 119-123.
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F. 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, 37(4): 948-952
- Yörükoğulları, E. 1997. Doğal zeolitlerde fiziksel Adsorpsiyon uygulamaları” Anadolu Üniversitesi Uygulamaları, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Zhou J.L., Kiff, R.J. 1991. The uptake of copper from aqueous solution by immobilized fungal biomass. *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 52(3): 317-330.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Diyarbakır'da doğdu. İlköğretim eğitimini Diyarbakır'da Gazi ilkokulunda , Ortaöğretim eğitimini ise Birlik Lisesinde tamamladı. 1997 yılında Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazanarak 2001 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2008'dan beri Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.Diyarbakır'da Final ve Açı,Batman'da Sınav dersanelerinde çalıştı.3 yıl Özel Amid Okullarında çalıştıktan sonra Eylül 2009'dan beri Özel Ortadoğu Kolejinde Kimya Öğretmeni olarak çalışmaktadır.