

T.C
DİCLE UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TALAŞIN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN BOYARMADDE
ADSORPSİYONU İLE BELİRLENMESİ

Hüseyin PEKKUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA ANABİLİM DALI)




DİYARBAKIR

ŞUBAT – 2006

T.C
DİCLE UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

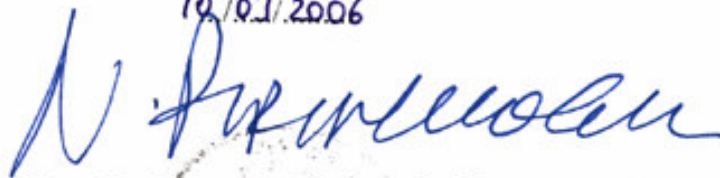
Hüseyin PEKKUZ tarafından yapılan bu çalışma , jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

<u>Ünvanı</u>	<u>Adı Soyadı</u>
Başkan: Prof. Dr.	İrfan AÇIKGÖZ 
Üye : Prof. Dr.	Fuat GÜZEL 
Üye : Yrd.Doç.Dr.	İlhan UZUN 

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

10/07/2006



Doç. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim esnasında tez konumun seçilmesinde, gerekli literatürlerin temininde ve sonuçların değerlendirilmesinde desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Fuat GÜZEL'e teşekkürlerimi saygılarımla sunarım.

Çalışmamdaki yardım ve yorumlarından dolayı sevgili hocam Doç. Dr. Giray TOPAL'a teşekkür ederim.

Yine yüksek lisans öğrenimim esnasında destek ve bilgilerini benden esirgemeyen, her türlü konuda yol gösterici olan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. İlhan UZUN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarımnda bana destek olan sevgili arkadaşım Hakan YAKUT'a teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Abdullah GÖK'e teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

AMAÇ	i
ÖZET	ii
SUMMARY.....	iii
1. GİRİŞ	1
1.1. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
1.1.1. Adsorpsiyon Prensipleri	3
1.1.2. Adsorpsiyon Hızı	5
1.1.3. Adsorpsiyon Dengesi.....	6
1.1.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri	7
1.1.5. Katıların Özgül Yüzey Alanlarını Belirlemede Kullanılan Yöntemlere İlişkin Ön Bilgiler	14
1.1.5.1. Gaz Fazı Adsorpsiyonundan Yararlanarak Katıların Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi Yöntemleri	14
1.1.5.1.a. Çok Nokta Gaz Adsorpsiyon Yöntemi	14
1.1.5.1.b. Tek Nokta Gaz Adsorpsiyon Yöntemi	16
1.1.5.2. Sıvı Faz Adsorpsiyonundan Yararlanarak Katıların Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi Yöntemleri	17
1.1.5.2.a. Çözüldüden Boyarmadde Adsorpsiyon Yöntemi	17
1.1.5.2.b. Sıvıların Alıkonması Yöntemiyle Özgül Yüzey Alanı Belirlenmesi...	22
1.2. BOYARMADDELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	23
1.2.1. Boya ve Boyarmadde	23
1.2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	23
1.2.2.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	24
1.2.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma	25
1.2.2.3. Kimyasal Yapıya Göre Sınıflandırma	29
1.3. TALAŞ HAKKINDA GENEL BİLGİ	29
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	32
3. MATERYAL VE METOD	36
3.1. Kullanılan Materyaller	36
3.2. Uygulanan Metot ve Denklemler	37
4. BULGULAR	40

4.1. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar	40
4.2. Metanil Sarısı Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar.....	41
4.3.Talaşın Yüzey Asitliği Şiddetinin Belirlenmesi.....	42
ÇİZELGELER	43
ŞEKİLLER	52
5.SONUÇ VE TARTIŞMA	62
5.1. Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi	62
5.2. Sulu Çözeltiden Metanil Sarısı Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi	64
5.3. Genel Değerlendirmeler	65
KAYNAKLAR	69
ÇİZELGE LİSTESİ	73
ŞEKİL LİSTESİ	75
ÖZGEÇMİŞ	76

AMAÇ

Çevre kirliliği günümüz dünyasının en önemli sorunudur. Gelişen teknoloji insanlığa yararlar sağlarken aynı zamanda da canlıların yaşama ortamı olan ekosisteme zararlar vermektedir. Bu zararların azaltılması amacıyla, kirleticilerin buldukları ortamdaki uzaklaştırılması için uygulanan en etkili yöntem adsorpsiyon yöntemidir. Bu çalışmada:

1. Çevre kirliliğine neden olan, istenmeyen makromoleküllü organik safsızlıkların sulu çözeltiden adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında kullanılan düşük maliyetli adsorplayıcıların tespiti ile ilgili yürütülen çalışmalara katkı sağlamak,

2. Adsorplayıcı olarak seçtiğimiz, günümüzde büyük oranda yakıt olarak kullanılan talaşın yüzey özelliklerinin; farklı bazik özellikli NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ve $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ gibi kimyasalların adsorpsiyonu yoluyla belirlenmesinin yanı sıra moleküler boyutu aynı olan farklı iyonik özellikli metilen mavisi (katyonik) ve metanil sarısı (anyonik) sulu çözeltilerinden adsorpsiyon yoluyla belirlenmesi,

3. Talaşla, metilen mavisi ve metanil sarısının adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisinin kinetik ve termodinamik olarak incelenmesi amaçlanmıştır.

ÖZET

Bu çalışmada, talaş ile metanil sarısı (MS) ve metilen mavisi (MM) adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi incelendi. Ayrıca, boyarmadde adsorpsiyonu ile talaşın yüzey asitliği incelendi.

Talaşla her bir boyarmaddenin adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler Lagergren ve Weber – Morris denklemlerine uygulandı ve sırasıyla bu sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) ve gözenek difüzyon hız sabitleri (k_p) belirlendi. MS ve MM'ye ilişkin adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) Arrhenius denklemine uygulandı ve talaş üzerinde MS ve MM'nin adsorpsiyonlarına ilişkin aktivasyon enerjileri (E_a) belirlendi.

Ayrıca, talaş ile her bir boyarmaddenin adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm veriler termodinamik denklemlere uygulandı ve termodinamik parametreler (ΔG , ΔH ve ΔS) belirlendi.

SUMMARY

In this study, the effect of temperature on the adsorption of metanil yellow (MS) and methylene blue (MM) by sawdust was investigated. In addition, the surface acidity of sawdust by dyestuff adsorption was also investigated.

Kinetic data obtained at different temperatures for the adsorption of each dyestuff by sawdust were applied to Lagergren and Weber-Morris equations, and adsorption rate constants (k_{ads}) and pore diffusion rate constants (k_p) at these temperatures were determined, respectively. Adsorption rate constants (k_{ads}) related to MS and MM were applied to Arrhenius equation, and activation energies (E_a) related to the adsorptions of MS and MM on sawdust were determined.

In addition, isothermal data obtained at different temperatures for the adsorption of each dyestuff by sawdust were applied to thermodynamical equations, and thermodynamical parameters (ΔG , ΔH and ΔS) were determined.

1. GİRİŞ

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katının yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon işlemi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

1. Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon ısısı adsorplananın yoğunlaşma ısısı büyüklüğündedir.

2. Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısının büyüklüğündedir.

3. İyonik Adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar, yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise, daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur.

Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ard arda görülür. Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır:

a) pH etkisi: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetli adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

b) Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

c) Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

1.1. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir (1).

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümленerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay yani adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa bu olaya da sorpsiyon denir (2).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi (ΔS) de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması.

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

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi (ΔH)'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerin bir göstergesidir. Bağ kuvveti arttıkça adsorplananın bir molü başına açığa çıkan ısı artar (1,3).

1.1.1. Adsorpsiyon Prensipleri

Adsorpsiyon iki faz arasındaki yüzey veya arayüzeyde belirli bir bileşenin derişimindeki artış olarak tanımlanabilen bir yüzey olayıdır. Herhangi bir katı veya sıvıda, yüzeydeki atomlar yüzey düzlemine normal dengesiz çekim kuvvetlerine tabidir. Adsorpsiyon temelleri tartışılırken, yalnız bağl olarak zayıf moleküller arası kuvvetler gerektiren fiziksel adsorpsiyon ve esas itibariyle sorplanan molekül ve adsorplayıcı yüzeyi arasında kimyasal bir bağ oluşumunu gerektiren kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırımı

yapmak yararlıdır. Bu fark kavramsal olarak her ne kadar yararlı ise de, çoğu durumlarda bu iki olay birlikte gerçekleşir ve belirli bir sistemi açık bir biçimde sınıflandırmak her zaman mümkün değildir.

Fiziksel adsorpsiyon aşağıdaki kriterlerden birine veya daha fazlasına göre kimyasal adsorpsiyondan ayırt edilebilir:

1. Fiziksel adsorpsiyon elektronların paylaşımını veya transferini gerektirmez ve böylece etkileşen türler özelliklerini korur. Etkileşmeler tamamen tersinirdir, aynı sıcaklıkta desorpsiyon gerçekleşebilir, ancak bu işlem difüzyon etkileri sebebiyle yavaş olabilir. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağlanmayı gerektirir ve tersinmezdir.

2. Fiziksel adsorpsiyon yer spesifik değildir, adsorplanan moleküller bütün yüzeyi kaplamada serbesttirler. Bu, katı adsorplayıcıların yüzey alanı ölçümlerini mümkün kılar. Aksine, kimyasal adsorpsiyon yer spesifiktir, kemisorplanmış moleküller belirli yerlerde sabittirler.

3. Fiziksel adsorpsiyon ısısı kimyasal adsorpsiyon ısısına nazaran düşüktür; bununla birlikte, adsorpsiyon ısısı genellikle kesin bir kriter değildir. Fiziksel adsorpsiyonun üst sınırı, çok dar gözenekli adsorplayıcılar üzerindeki adsorpsiyon için 20 kcal/mol'dan daha yüksek olabilir. Kimyasal adsorpsiyon ısısı 100 kcal/mol'dan daha büyük ve 20 kcal/mol'dan daha küçük aralıkta değişir. Bundan dolayı, yalnız çok yüksek veya düşük adsorpsiyon ısıları bu tip adsorpsiyon işlemi için bir kriter olarak kullanılabilir.

Kimyasal adsorpsiyon, başlıca kimyasal bağların değerine yaklaşan yüksek adsorpsiyon ısılarına götüren büyük etkileşim potansiyelleri ile karakterize edilir. Bu gerçek, diğer spektroskopik, elektron spin rezonans ve magnetik duyarlılık ölçümleri ile birleştirilmiş, kimyasal adsorpsiyonun elektronların transferini ve adsorplanan ile katı yüzey arasında gerçek kimyasal bağlanmanın oluşumunu gerektirdiğini doğrulamaktadır. Çünkü kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağlanmayı gerektirir. Çoğu kez yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve genellikle aktivasyon enerjisi ile ilişkilidir. Ayrıca, adsorplanmış moleküller, belirli yerlerde yerleşmişlerdir ve bundan dolayı yüzeyin her tarafına dağılmada serbest değillerdir (4).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbirleriyle karşılaştırılması Çizelge 1.1.'de verilmiştir (5-6).

Çizelge 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri.

Karşılaştırma Kriteri	Fizisorpsiyon	Kemisorpsiyon
Adsorplayıcı – adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında herhangi bir adsorplayıcı–adsorplanan ikilisi arasında cereyan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir ve her ikili arasında cereyan etmez.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir. (10-100 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sifıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kemisorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey örtünmesi	Tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncının düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplana-bilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanırsa beklenmedik başka reaksiyonlara yol açılabilir.

1.1.2. Adsorpsiyon Hızı

Gaz adsorpsiyonunda, gaz molekülleri katı yüzeyine esnek ya da esnek olmayarak çarpırlar. Esnek çarpımda herhangi bir enerji değişimi olmadan molekül geri sıçırar. Esnek olmayan çarpımda ise molekül, katı yüzeyinde belirli bir süre temas halinde kalır.

Frenkel, dinamik adsorpsiyon dengesinin yürüyüşü sırasında adsorplanmış molekülün yüzeyde ortalama tutunma süresini (τ) şu denklemlerle vermiştir.

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{Q/RT} \quad \dots(1.2)$$

Burada;

τ_0 : Bir gaz molekülünün titreşim süresi olup, Lindemann tarafından çoğu sistemler için 10^{-13} s civarında olduğu bulunmuştur. Bu süre, adsorplayıcı atomlarının titreşim süresi büyüklüğü mertebesindedir.

Q : Mol başına adsorpsiyon enerjisidir.

$\tau > \tau_0$ olduğu zaman molekülün adsorplandığı kabul edilir. Kimyasal adsorpsiyonda Q değerleri, fiziksel adsorpsiyona göre daha büyük olduğundan $\tau \gg \tau_0$ dır. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon hızlı cereyan eder.

Gözenekli adsorplayıcılar dışındaki fiziksel adsorpsiyon dengesi çok hızlı kurulur ve tersinirdir. Gözenekli adsorplayıcılarda ise dengenin kurulması bazen uzun zaman alabilir (2).

1.1.3. Adsorpsiyon Dengesi

Verilen bir gaz için, verilen bir adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar (V_e), denge basıncının (P_e) ve sıcaklığın (T) bir fonksiyonudur.

$$V_e = f(P_e, T) \quad \dots(1.3)$$

Adsorpsiyonda bu üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli eğriler elde edilir (2).

a) Adsorpsiyon izotermi: Sabit sıcaklıkta, adsorplanmış miktarın denge basıncına bağlılığını gösterir.

$$V_e = f(P_e)_T \quad \dots(1.4)$$

b) Adsorpsiyon izobarı: Sabit basınçta, adsorplanmış miktarın sıcaklığa bağlılığını gösterir.

$$V_e = f(T)_P \quad \dots(1.5)$$

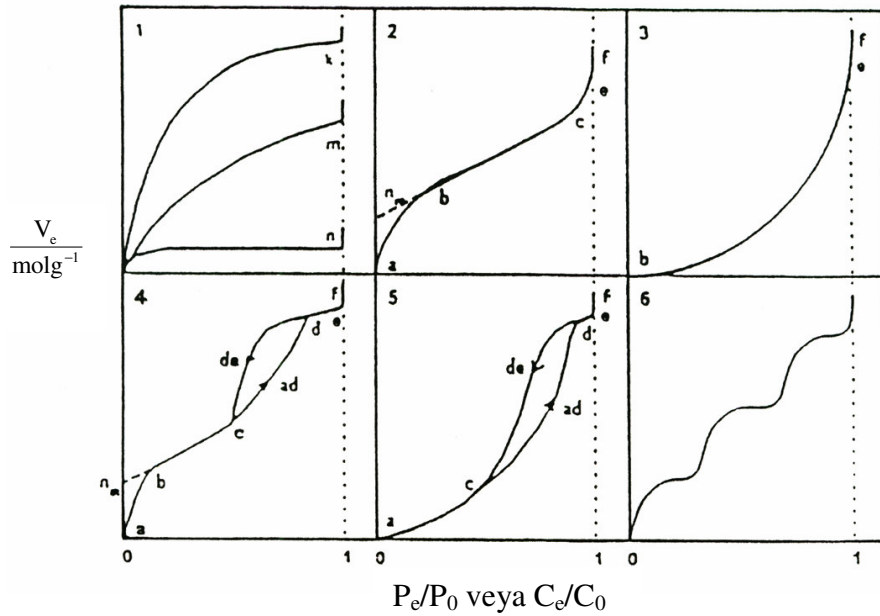
c) **Adsorpsiyon izosteri:** Adsorplanmış bir gazın belirli bir miktarı için, denge basıncının adsorpsiyon sıcaklığına bağlılığını gösterir.

$$P_e = f(T)_V \quad \dots(1.6)$$

1.1.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir (5). Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermelerden anlaşılabilir, ama izotermelerden adsorpsiyon hızı hakkında bir bilgi edinilemez (3).

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi, Şekil 1.1'de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki P_e/P_0 bağıl denge basıncını, C_e/C_0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki P_0 doymun buharın basıncını C_0 ise doymun çözültinin derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izotermeler P_e/P_0 yerine P_e denge C_e/C_0 yerine C_e denge derişimi alınarak da çizilebilir.



Şekil 1.1. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi (1).

Şekildeki $P_e/P_0 = 1$ ya da $C_e/C_0 = 1$ değerlerinde, adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm tiplerini sırayla daha yakından incelemeye çalışacağız:

1. Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltideki adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından V_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına geldiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden V_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezi denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin

ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermi de V_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (1).

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da bir kaç daha uygun olmaktadır. Burada, çok kullanılan adsorpsiyon denklemlerini kısaca incelemeye çalışacağız.

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi: Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta basınç veya derişimlerde adsorpsiyonu tamamen amprik olarak vermektedir (2,4).

Bu izoterm,

$$V_e = kP_e^{1/n} \quad \dots(1.7)$$

veya

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad \dots(1.8)$$

biçimindedir. Bunlardan ilki gaz adsorpsiyonuna, ikincisi ise çözültiden adsorpsiyona uygulanır. Burada V_e ve q_e ile P_e ve C_e sırasıyla gaz fazından ve çözülti fazından adsorpsiyona ilişkin adsorplanan miktarları ile denge basıncı ve denge derişimini ifade etmektedir. k ve n terimleri sabit olup, k -terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile,

n -terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklere dir. k 'nın büyük olması adsorpsiyon izoterminin daha yüksekte seyretmesi ile, n 'nin büyük olması ise izotermin düşük denge basıncında keskin köşe yapması ile sonuçlanır.

Freundlich izotermine göre düşük basınçlarda adsorplanmış hacim, basıncın birinci kuvveti ile orantılı ($n = 1$) Henry Kanunu ile özdeşleşir:

$$V_e = kP_e \quad \dots(1.9)$$

Yüksek basınçlarda adsorplanmış hacim basınca bağımlı olmayıp ($n = \infty$) sabit bir k değerine eşittir.

$$V_e = k \quad \dots(1.10)$$

Orta basınçlarda ise adsorplanmış basıncın birden küçük, sıfırdan büyük bir kuvveti ile orantılıdır ($\infty < n < 1$).

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli,

$$\log V_e = \log k + \frac{1}{n} \log P_e \quad \dots(1.11)$$

olup $\log P_e$ değerlerine karşı $\log V_e$ değerleri grafiğe geçirilirse düşey ekseni kestiği nokta $\log k$ ve eğimi $1/n$ olan bir doğru elde edilir.

Freundlich adsorpsiyon izotermi iyonik katılardaki adsorpsiyonlarda gözlemlendiği gibi, fiziksel adsorpsiyon nicel olarak tamamlanan iyon değişimi gibi bir kimyasal olaydan sonra başlar. Çözeltinin derişimini sınırlayarak yürüyen ve nicel olarak tamamlanan kimyasal adsorpsiyonda tutunan madde miktarını q_k , çözeltinin derişimine paralel olarak artan fiziksel adsorpsiyonda tutunan madde miktarını ise q_f ile gösterdiğimizde adsorpsiyonun herhangi bir anında tutunan toplam madde miktarı,

$$q_e = q_k + q_f \quad \dots(1.12)$$

olacaktır. Bu durumda Freundlich denklemi,

$$\log(q_e - q_k) = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad \dots(1.13)$$

şeklinde yazılır. Adsorpsiyon izoterminin $C = 0$ iken sahip olduğu maksimum yükseklik q_k kimyasal adsorpsiyon, daha sonraki artmalar q_f fiziksel adsorpsiyon olarak alınır. Kimyasal adsorpsiyondan katyon değiştirme kapasitesi gibi bazı kimyasal özelliklere, fiziksel adsorpsiyondan ise özgül yüzey alanına geçilebilmektedir (1,7).

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi : Langmuir tarafından verilen adsorpsiyon izotermi kuramı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemi her basınç aralığında kullanılabilir (2,5).

Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyonunu yansıtır.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir:

1. Gazın yüzeyde adsorpsiyonu,
2. Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu.

Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur. Yüzeyin adsorplanan moleküllerle kaplanan kesri ise,

$$\theta = \frac{V_e}{V_m} \quad \dots(1.14)$$

Burada, V_e adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi, V_m ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı olarak örtecek gazın normal koşullardaki hacmi olup tek tabaka kapasitesi diye nitelendirilir.

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_1(1 - \theta)P_e \quad \dots(1.15)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_2\theta \quad \dots(1.16)$$

$$\text{Dengede:} \quad k_1(1 - \theta)P_e = k_2\theta \quad \dots(1.17)$$

adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitlerinin oranı için $b = k_1 / k_2$ alınırsa,

$$\theta = \frac{bP_e}{1 + bP_e} \quad \dots(1.18)$$

bulunur.

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V_e = V_m \theta = V_m \frac{bP_e}{1 + bP_e} \quad \dots(1.19)$$

olur ve bu denklem, Langmuir izotermi denklemidir.

Düşük basınçlarda paydadaki bP_e terimi ihmal edilebilir ve denklem k' bir sabit olmak üzere,

$$V_e = (V_m b)P_e = k'P_e \quad \dots(1.20)$$

biçimine, yani Henry kanununa indirgenir.

Yüksek basınçlarda ise paydadaki 1 terimi ihmal edilebilir ve denklem k'' bir sabit olmak üzere

$$V_e = V_m = k'' \quad \dots(1.21)$$

biçimine indirgenir. Bu durum, adsorplayıcının tek tabaka örtünmesine karşılık gelir.

Orta basınç aralığında Langmuir denklemi çizgisel biçimine dönüştürülebilir:

$$\frac{P_e}{V_e} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P_e}{V_m} \quad \dots(1.22)$$

P_e değerlerine karşılık P_e/V_e değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi $1/V_m$ ve kayması ise $1/V_m b$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden V_m ve b sabitleri

bulunabilir. V_m sıcaklığa bağlı değildir. b sabiti ise Arrhenius denklemi fonksiyonelliğindeki hız sabitlerinin oranı olup sıcaklığa bağlıdır ve,

$$b = b_0 \cdot \exp(Q_{ads}/RT) \quad \dots(1.23)$$

bağıntısı ile verilir. Langmuir denklemindeki b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük basınçlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar. b -terimi büyük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge basıncı aralığında iyi demektir. V_m büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısı büyük ise b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahip ise V_m büyüktür.

Aynı durum Freundlich izotermindeki k ve n sabitleri için de geçerlidir. Langmuir denklemindeki V_m -terimi k 'ya ve b - terimi ise n 'ye karşılık olmaktadır (5).

Brunauer – Emmett – Teller (BET) denklemi : Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem,

$$\frac{P_e}{V_e(P_0 - P_e)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P_e}{P_0} \quad \dots(1.24)$$

şeklinde yazılabilir. Bağıl denge basıncı P_e/P_0 yerine bağıl denge değişimi C_e/C_0 alınarak çözümlenerek adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0.05 < P_e/P_0 < 0.35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır. Bu doğrunun eğim ve kayması, sırasıyla $(C-1)/V_m C$ ve $1/V_m C$ niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden V_m tek tabaka kapasitesiyle C sabiti bulunur. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan C sabiti,

$$C = \exp [(q_1 - q_L) / RT] \quad \dots(1.25)$$

olarak verilmektedir. Buradaki q_1 birinci tabakanın adsorpsiyon ısını, q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısını, $q_1 - q_L = q$ net adsorpsiyon ısını göstermektedir. Yoğunlaşma ısı belli olduğundan C sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın q_1 adsorpsiyon ısı bulunur. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğundan q_1 çok büyük olacak ve q_L

sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca C sabiti de çok yüksek olacaktır. Bu durumda, BET denkleminde göre çizilen doğru, merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi $1/V_m$ olur.

BET denklemindeki P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı, P_e adsorpsiyonun ölçüldüğü esnadaki buhar basıncı, V_e 0°C ve 1 atm basınçta adsorbe edilmiş gazın hacmi ve V_m ise daha önceden de belirtildiği gibi kuramsal olarak 1 gram adsorplayıcının 0°C ve 1 atm basınçta yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmidir (1).

1.1.5. Katıların Özgül Yüzey Alanlarını Belirlemede Kullanılan Yöntemlere İlişkin Ön Bilgiler

Yüzey alanı belirlenmesinin adsorpsiyon ve uygulamalarında önemli bir yeri vardır. Değişik yüzey alanı kavramları vardır. Bunlar iç yüzey alanı, dış yüzey alanı, özgül yüzey alanı, vs. gibi sıralanabilir. Dış yüzey alanı ya da geometrik yüzey alanı adsorpsiyon açısından ikinci derecede önemlidir. Adsorpsiyon ve kataliz olayında ise etkili olan iç yüzey alanıdır ve adsorplayıcının gözenek yapısı ile ilişkilidir. Özgül yüzey alanı, gram başına adsorplayıcı üzerinde adsorplananın kaplamış olduğu alandır. Katıların özgül yüzey alanı temelde, gazın katı üzerindeki fizisorpsiyonuna dayanır. Ancak çözüldüğüden adsorpsiyonla da belirlenebilmektedir.

1.1.5.1. Gaz Fazı Adsorpsiyonundan Yararlanarak Katıların Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi Yöntemleri

1.1.5.1.a. Çok Nokta Gaz Adsorpsiyon Yöntemi

Katı maddenin yüzey alanını belirlemek 1938'de Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen B.E.T. standart ya da çok nokta yöntemine dayanır.

Gaz adsorpsiyonu izotermlerinden yararlanarak V_m tek tabaka kapasitesinden katının özgül yüzey alanı hesaplanabilir (8). Ayrıca tek tabakada adsorplanmış bir molekülün kesit alanının (a_M) bilinmesi gerekir. Özgül yüzey alanını veren bağıntı,

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{V_m}{22400} \text{ (mol/g)} N \text{ (1/mol)} a_M \text{ (m}^2) \quad \dots(1.26)$$

şeklindedir. Burada N Avogadro sayısıdır.

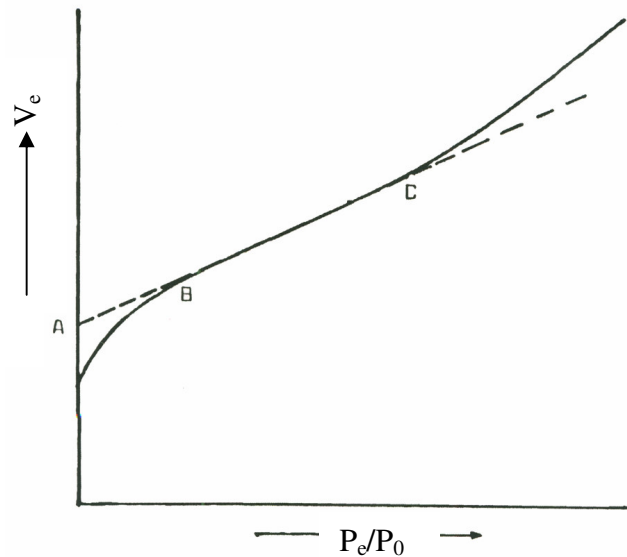
Bir gaz molekülünün yüzeyde kapladığı alan, adsorplanan molekülünün boyutlarından hesaplanabilir. Kesit alanının dairesel olduğu kabulüyle katı yüzeyinde en sıkı istiflenme durumunda,

$$a_M = 1.091 \left(\frac{M}{Nd} \right)^{2/3} \quad \dots(1.27)$$

bağıntısı geçerlidir. Burada M adsorplananın molekül kütlesi, d ise adsorpsiyon sıcaklığında katı ve sıvı haldeki adsorplananın yoğunluğudur (9,10). Azot için sıvı azot sıcaklığında (-196°C) $d = 0.808$, karbondioksit için kuru buz sıcaklığında (-78°C) $d = 1.179$ kullanılarak (11,12) (1.27) bağıntısından azot için $a_M = 16.2 \text{ \AA}^2$ ve karbondioksit için ise -78°C 'de $a_M = 17 \text{ \AA}^2$ bulunur (11,13).

Gaz adsorpsiyonu yardımıyla katıların özgül yüzey alanını hesaplamak için, V_m tek tabaka kapasitesini belirlemek gerekir. V_m tek tabaka kapasitesi şu yöntemlerle belirlenebilir (12):

1. Langmuir İzotermi Yöntemi: Tip-I izotermi veren sistemler (1.22) bağıntısına göre P'ye karşı P/V_a grafiğinde bir doğru verirler. Doğrunun eğiminin tersi V_m 'ye eşittir.



Şekil 1.2. A ve B noktasını gösteren tipik bir Tip – II izotermi (10).

2. B- Noktası Yöntemi: Belirli bir katı adsorplayıcı üzerinde Tip-II izotermi veren değişik gazların izotermelerinin çizgisel kısımları sıfır basınca ekstrapole edildiğinde yaklaşık olarak düşey eksenini aynı A noktasında kestikleri görülmektedir. Şekil 1.2’de A ve B noktasını gösteren tipik bir Tip-II izotermi verilmiştir.

Brunauer ve Emmett, A noktasının V_m ’yi gösterdiğini kabul etmişlerdir. Yapılan çalışmalar ise V_m ’ye karşılık olan en uygun noktanın Tip-II izotermine çizgisel kısmının başlangıç noktası olan B – noktası olduğunu göstermiştir.

3. B.E.T. İzotermi Yöntemi: Tip – II ve Tip – IV izotermi veren sistemler, (1.24) bağıntısına göre P_e/P_0 ’a karşı $P_e/V_e (P_0-P_e)$ değerleri grafiğe alındığında eğimi $(C-1)/V_mC$, kayması ise $1/V_mC$ olan doğru verirler. Buna göre V_m değeri,

$$V_m = \frac{1}{\text{Eğim} + \text{Kayma}} \quad \dots(1.28)$$

bağıntısından bulunabilir.

1.1.5.1.b. Tek Nokta Gaz Adsorpsiyon Yöntemi

Katı maddenin yüzey alanını belirlemek için 1938’de Brunauer – Emmett – Teller tarafından geliştirilen B.E.T. standart yani çok nokta yönteminde adsorpsiyon ölçümü uzun zaman aldığından ve aygıt kurgusu masraflı olduğundan, basitleştirmek üzere pek çok atılımlar yapılmıştır.

Haul ve Dümbgen (14) tarafından 1960’da geliştirilen aygıt şu iyileştirmeleri ve basitleştirmeleri içermektedir:

1. Yüksek vakum cihazına gerek yoktur.
2. Diferansiyel bir düzenek kullanılır. Numune dolu adsorpsiyon kabı ve eşit büyüklükteki karşılaştırma kabı eşit basınçta azot ile doldurulur. Soğuttuktan sonra bir diferansiyel manometrede adsorpsiyon sonucu oluşan basınç farkı ölçülür ve yine belirlenen denge basıncı yardımıyla adsorplanmış gaz miktarı hesaplanabilir. B.E.T. standart aygıtının ölü hacmi (dead space) için gerekli olan düzeltme burada ortadan kalkar.

Basitleştirilmiş aygıtlarla bir adsorpsiyon izotermi alınması mümkün ise de katı maddenin gözenek boyutu dağılımı eldesi için kullanılamaz.

B.E.T çok nokta yönteminde bir adsorpsiyon izoterminin alınması mümkünse de katı maddenin gözenek boyutu dağılımı eldesi için kullanılamaz.

B.E.T. çok nokta yönteminde bir adsorpsiyon izoterminin alınması için ($0.05 < P_e/P_0 < 0.35$ aralığında) en az 4–5 ölçü noktası gereklidir. İzotermin orijinden geçtiği kabul edilirse ($C \gg 1$), ki bazı hallerde durum böyledir, bu durumda V_m tek tabaka kapasitesini belirlemek tek bir ölçü noktasıyla mümkündür.

Tek nokta doğrusu orijinden geçtiğinden B.E.T. çizgesel izoterminin için (1.24) bağıntısındaki kayma değeri $1/V_m C$ sıfır olur. $C \gg 1$ olduğundan $(C-1)/C \approx 1$ yaklaşımıyla (1.24) bağıntısındaki $(C-1)/(V_m C)$ şeklindeki eğim terimi tek nokta doğrusunda $1/V_m$ biçimine indirgenir. Bu kabuller doğrultusunda BET çizgisel denklemi (1.24), tek nokta doğrusu için,

$$\frac{P_e}{V_e(P_0 - P_e)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P_e}{P_0} \quad \dots(1.29)$$

haline indirgenir. (1.29) bağıntısından V_m tek tabaka kapasitesi,

$$V_m = V_e \frac{P_0 - P_e}{P_0} \quad \dots(1.30)$$

bağıntısından hesaplanır.

1.1.5.2. Sıvı Faz Adsorpsiyonundan Yararlanarak Katıların Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi Yöntemleri

1.1.5.2.a. Çözümlüden Boyarmadde Adsorpsiyon Yöntemi

Katı yüzeyler sadece gazları değil, çözümlüden çözümlü maddeleri ve bazı hallerde çözümlüyü de adsorbe ederler. Çözünen maddenin molekül kütlesi büyüdükçe, adsorpsiyon artacağından, molekül kütlesi büyük olan bir çözümlü, önceden adsorplanmış küçük molekül kütleli çözümlüyü yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir (15, 16).

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler polarlanırlık, yapı ve molekül kütlesidir. Yüksekçe polar moleküller genellikle çok çözümlüdür. Çözünürlüğü büyük olan moleküller güçlükle adsorplanabildiğinden adsorpsiyon kolaylığını azaltır. Yüksek

molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözünür ve bunun sonucu olarak genellikle daha kolay adsorplanır. Benzer şekilde, yüzeyin çekim kuvveti, büyük adsorplanan molekül için daha büyüktür ve onlar daha kolay adsorplanır. Ancak bu kural, adsorplanan molekül, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir (17).

Genelde sıvı-katı arayüzeyindeki yarışmalı adsorpsiyona etki eden etmenler şunlardır (18):

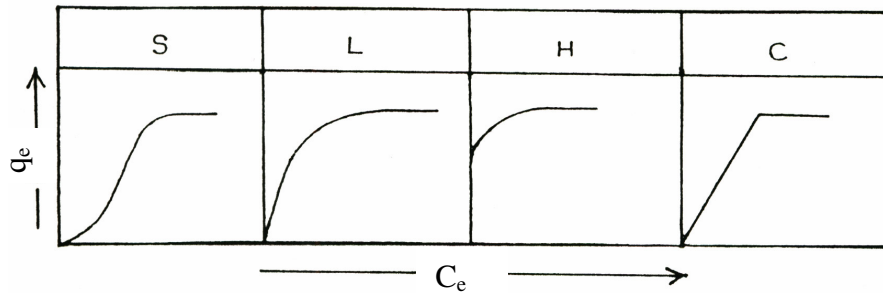
1. Polar katılar üzerinde polar bileşiklerin polar olmayan bileşiklere göre daha kuvvetle adsorplandığı ve bunun tersinin de polar olmayan katılar için doğru olduğu söylenebilir.

2. Homojen bir yüzey, ikili bir karışımın bir bileşenini ötekenden daha kuvvetli olarak adsorplayabilirse bu durum U şeklinde bir karma izotermle sonuçlanır. Oksit adsorplayicilerde genelde durum böyledir.

3. Başka etkiler mevcut olmadığı zaman verilen bir çözünen madde, genel olarak zayıf çözücülerdeki çözeltilerinden kuvvetli çözücülerdeki çözeltilerine oranla daha kuvvetle adsorplanabilir. Böylece çözünürlük arttıkça adsorpsiyon azalır.

Çözeltiden adsorpsiyona etki eden etmenlerden biri de sıcaklıktır (18, 19). Sıcaklık yükseldikçe izoterm daha düşük düzeylere düşer ve bu düşüş düşük derişim aralığında daha belirgindir. Bu durum, sıcaklık yükseldikçe çözünen ve katı yüzey arasındaki (ve de adsorplanmış komşu moleküller arasındaki) çekme kuvvetlerinin zayıflamasına ve buna karşılık olarak da çözünenin çözünürlüğünün artmasına karşılık gelir.

Giles, çözünmüş madde ile çözücü rekabetinden dolayı çözeltiden adsorpsiyon izotermelerini Şekil 1.3'de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır (20, 21).



Şekil 1.3. Giles izoterm sınıflandırması (20, 21).

S – TİPİ: Bu tip izoterm absis eksenine doğru dış bükeydir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşimin varlığında ve adsorplayıcının monofonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

L – TİPİ: Langmuir tipi izoterm olup absis eksenine doğru iç bükeydir. 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: Orjinden 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.

Çözeltiden adsorpsiyonda genel olarak gazlar için verilen ilkelere dayanır ve basınç yerine derişim koymak suretiyle aynı denklemler kullanılır (18).

Çözeltiden adsorpsiyona dayalı bir yöntem için iki temel olayın yerine getirilmesi gerekir (19):

1. Katı madde üzerindeki tek tabaka oluşumunu sağlayacak deney koşullarında çalışılması,
2. Çözünen moleküllerin kesit alanının kesin bilinmesi ve onların adsorplayıcı yüzey üzerindeki yönelimlerinin güvenilir bir şekilde belirlenmiş olması.

Katıların yüzey alanı belirlenmesinde çözeltiden adsorpsiyon yöntemi kolay uygulanmasına karşın bu tür çalışmalarda üç önemli sakınca olduğu ileri sürülmüştür (20, 21). Bunlardan birincisi, çözünenin yanında çözücünün de adsorplanmasıdır. Özellikle polar katı yüzeylerde, çözücünün su olması durumunda bu etki önemlidir. Bu durumda, çok adsorplanan seçilerek çözücünün üstünlüğü azaltılırsa bu sakınca giderilir. Bu amaçla, genellikle büyük bir iyon olan metilen mavisi (MM) kullanılır. Burada, ikinci bir sakınca ortaya çıkar. Büyük moleküllerin adsorpsiyonunda yüzey üzerinde farklı yönelme durumları mümkündür. Bu nedenle tek bir MM molekülünün yüzeyde kapladığı alan oldukça belirsizdir. Üçüncü sakınca ise katyonik maddelerin adsorplayıcı üzerindeki adsorpsiyonunun muhtemel katyon tepkimelerinin üst üste binmesi nedeniyle karmaşıklaşmasıdır.

Çözücünün hiç adsorplanmaması 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 (1).

Giles, çözeltilerden adsorpsiyonla yüzey alanı belirlemesi için adsorplananda bulunması gereken özellikleri şöyle vermiştir (22, 23):

1. Polar katılar tarafından adsorpsiyonun engellenmemesi için adsorplanan oldukça polar olmalıdır.

2. Polar olmayan katılar tarafından adsorpsiyona müsaade edilmesi için adsorplanan hidrofobik özelliklere sahip olmalıdır.

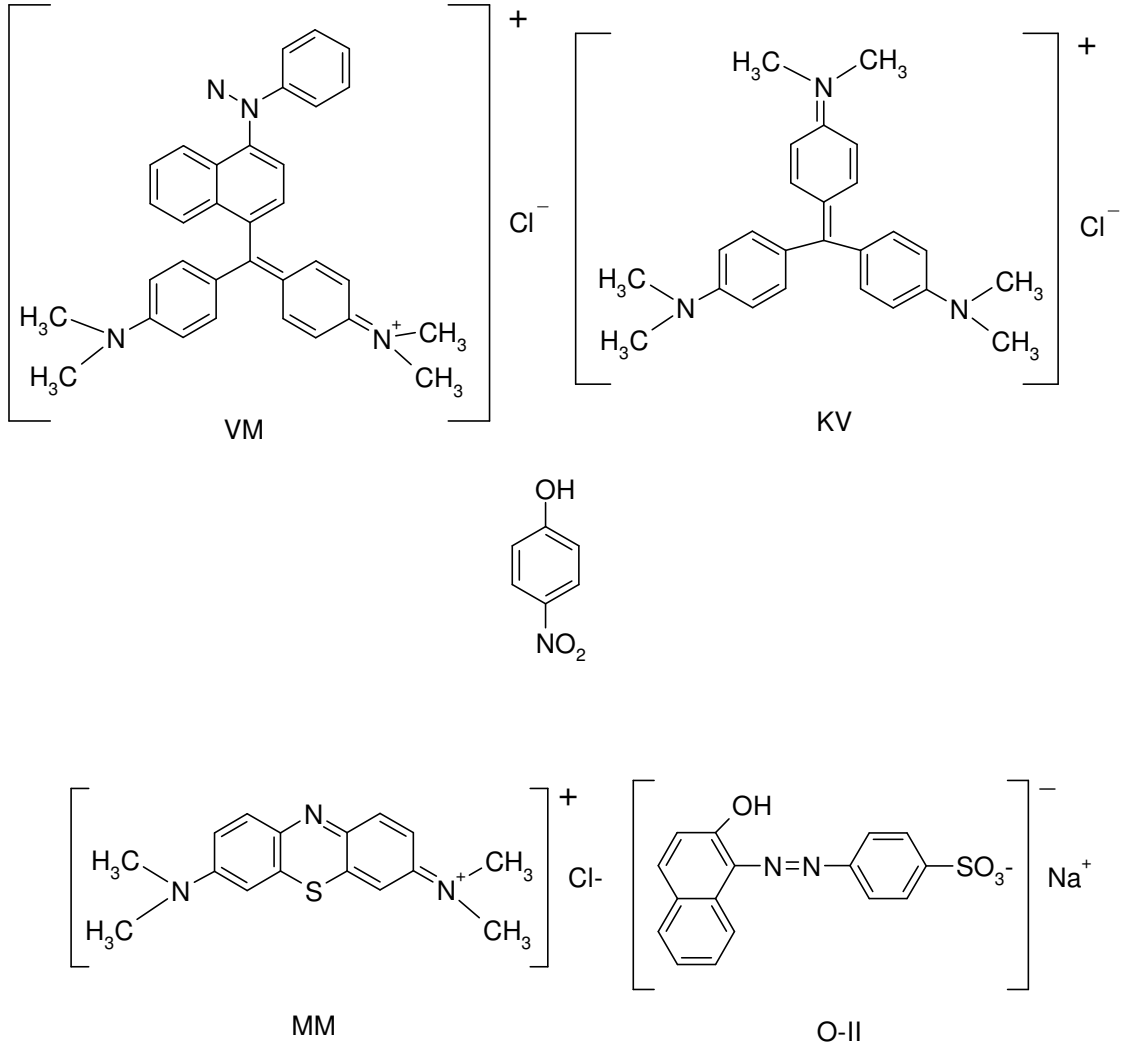
3. Molekül alanı hesaplamasının kesin yapılabilmesi için adsorplanan küçük moleküllü ve özellikle düzlemsel yapıda olmalı ve yüzeye dikey ana eksen üzerinde sık istiflenme halinde adsorplanmalıdır.

4. Yüzeyde istenmeyen misel oluşumuna engel olmak için yüksek derecede yüzey aktif olmamalıdır.

5. Analiz kolaylığı açısından renkli olmalıdır.

6. Kullanım kolaylığı bakımından suda hemen çözünebilmeli, ayrıca suda çözünebilir katılarla kullanılabilmesi için polar olmayan çözücülerde de çözünebilmelidir.

Genelde, çözeltilerden adsorpsiyonla yüzey alanı belirlenmesinde p-nitro fenol (PNF), metilen mavisi (MM), oranj – II (O-II), viktorya mavisi (VM), kristal viyole (KV) vb. gibi organik boyarmaddeler kullanılmaktadır (24, 26). Ancak boyarmaddeler organik iyonik miseller halinde adsorplanır (25).



Çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle özgül yüzey alanı,

$$S(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{q_m (\text{mol/g}) N (1/\text{mol}) a_M (\text{m}^2)}{n} \quad \dots(1.31)$$

bağıntısından hesaplanır (23, 27, 28). Burada, q_m tek tabaka kapasitesi, N Avogadro sayısı ve n ise agregasyon sayısı ya da bir misel içindeki boya iyonlarının ortalama sayısını gösteren örtüleme faktörüdür. Bu değer, MM için 2, VM için 9 ve O – II için 3'tür. a_M ise bir çözünen molekülünün kaplamış olduğu alandır. Bu değer, MM için 120 \AA^2 , VM için 270 \AA^2 ve O – II için ise 120 \AA^2 'dir (27).

1.1.5.2.b. Sıvıların Alıkonması Yöntemiyle Özgül Yüzey Alanı Belirlenmesi

Bu amaçla, n-Nonan (n-N) (29) ve etilen glikol (EG) (29, 30) kullanılmaktadır. Kurutulmuş numuneler n-nonan ile bir cam kaptaki çamur haline getirilir. Sonra, numunelerin iyice ıslanması için belirli süre n-nonan için 25 °C, etilen glikol için ise 35 °C'a ayarlanmış bir su banyosunda nem çekici içeren bir vakum desikatöründe aralıklı boşaltmalarla n-nonan ve etilen glikolün fazlası uzaklaştırılır ve bu işleme sabit bir tartım elde edilinceye kadar devam edilir. Artık aralıklı boşaltmalarla uzaklaştırılamayan, diğer bir deyişle katı bünyesinde tek tabaka örtünmesine karşılık gelen sabit n-nonan miktarından (m_{n-N}) özgül yüzey alanı (S_{n-N}),

$$S(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{m_{n-N} (\text{mol/g}) N (1/\text{mol}) a_{M_{n-N}} (\text{m}^2)}{M_{n-N}} \quad \dots(1.32)$$

bağıntısından hesaplanır. Burada M_{n-N} n-nonanın molekül kütlesi olup 128.26 g/mol, $a_{M_{n-N}}$ bir n-nonan molekülünün kaplamış olduğu alan olup 84.4 Å² dir (29) ve N ise Avogadro sayısını göstermektedir.

Sabit etilen glikol miktarından (m_{EG}) ise özgül yüzey alanı (S_{EG});

$$S(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{m_{EG} (\text{mol/g}) N (1/\text{mol}) a_{M_{EG}} (\text{m}^2)}{M_{EG}} \quad \dots(1.33)$$

bağıntısından hesaplanır. Burada M_{EG} etilen glikolün molekül kütlesi olup 62.07 g/mol, $a_{M_{EG}}$ ise bir etilen glikol molekülünün kaplamış olduğu alan olup 33 Å² dir (29, 30)

Her iki sıvı için alıkonan miktar m_{n-N} ya da m_{EG} alıkonan hacme (V),

$$V(\text{cm}^3/\text{g}) = \frac{m_{n-N} (\text{ya da } m_{EG})}{d_{n-N} (\text{ya da } d_{EG})} \quad \dots(1.34)$$

bağıntısından yararlanılarak dönüştürülebilir. Burada d_{n-N} n-nonanın yoğunluğu olup 0.717 g/cm³, d_{EG} ise etilen glikolün yoğunluğu olup 1.11 g/cm³'tür.

1.2. BOYARMADELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1.2.1. Boya ve Boyarmadde

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması amacıyla renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir (Alm. Farbenkörper, İng. Pigment, Paint, Fr. Colorant). Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimelerini birbirine yerine kullanırız. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. 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. Boya kelimesinden sanatçı, ressam, badanacı vb.ler faydalanır. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. (Örneğin; sülyen, ultramin, vb). Ancak organik yapıda da olabilirler (ftalosiyanınlar v.b.). Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımak yoluyla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede kullanılan maddelere ise boyarmadde (Alm. Farbstoff, İng. Dye, Dyestuff, Fr. Teinture) denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler ve 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. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz.

1.2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri ve çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir. Bunların bazılarını aşağıda kısaca değinilecek, boyarmadde kimyasına esas teşkil ettiğinden, kimyasal yapılara göre sınıflandırma temel alınarak ayrı ayrı incelenecektir.

1.2.2.1. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek yoluyla da çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen 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 ($-COO^-$) asitlerin 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 davranmış gösterirler.

2. 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 ftalosiyaninler 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.

1.2.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

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

1. Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri 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.

2. Asit (Anyonik) Boyarmaddeler

Genel formülleri, $Bm-SO_3^- Na^+$ (Bm:boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, 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.

3. 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 (yaş haslıklar) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

4. 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 katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır.

5. 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.

6. 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 boyarmaddesindeki 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.

7. İnkisaf 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.

8. 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.

9. 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.

10. 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 yüzeyinde 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.

1.2.2.3. 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:

1. Azo boyarmaddeleri
2. Nitro ve nitroza boyarmaddeleri
3. Polimetin boyarmaddeleri
4. Arilmetin boyarmaddeleri
5. Aza [18] annulen boyarmaddeleri
6. Karbonil boyarmaddeleri
7. Kükürt boyarmaddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır (31).

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 kaşınmalara 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 etkileyebilecekleri daha iyi anlaşılmaktadır (32- 36).

1.3. TALAŞ HAKKINDA GENEL BİLGİ

Talaş, kereste fabrikalarında büyük miktarlarda elde edilen katı bir atıktır. Esas olarak lignin ve selülöz içerir (37).

Günümüzde talaş ağırlıklı olarak katı yakacak, izolasyon maddesi ve sıkıştırılmak suretiyle destekleyici olarak kullanılmaktadır. Talaşın bol miktarda bulunması ve yan ürün oluşu sebebiyle maliyetinin düşük olması, son zamanlarda talaşa yeni kullanım alanları açmıştır.

Doğal lifli maddeler ya da zirai yan ürünler gibi düşük maliyetli ve doğal şekilde oluşan adsorplayıcıların özellikleri üzerine sayısız çalışmalar yapılmıştır. Yani ağaç artığı, arpa samanı, fındık ve fıstık kabuğu, insan saçı, kullanılmış araba lastiği ve yosun gübresi gibi maddelerin son yıllarda sıklıkla kullanıldığı tespit edilmiştir (38).

Bahsedilen düşük maliyetli adsorplayıcılar arasında, atık sulardan ağır metallerin, temel boyaların, asit ve istenmeyen safsızlıkların uzaklaştırılmasında en ümit verici adsorplayıcının talaş olduğu görülmüştür.

Talaş yalnız doğadaki zenginliği açısından değil, aynı zamanda; boya, yağ, tuz, ağır metal gibi birçok sanayi artığı çeşidi üzerinde etkili ve verimli bir adsorplayıcı olması açısından da önemlidir. Birçok zirai yan ürün çok az ekonomik değer taşır ya da hiç taşımaz. Bazılarının ise elden çıkarılması ve tekrar doğaya uyumlu hale getirilmesi gerçekten bir sorundur. Kirletici maddeleri uzaklaştırmak için talaş kullanımı hem ağaç tarımı, hem de çevre için yarar sağlayacaktır. Kirlenmiş dereler temizlenebilecek ve talaş için yeni bir pazar açılabilecektir.

Talaş adsorpsiyonunun etkisini ve yeterliliğini arttırmak için, talaşa bazı işlemler uygulayarak talaşın işlenmesi gerekmektedir. Bunun anlamı; talaşın kullanılmadan önce diğer bazı kimyasallarla ya da malzemelerle karıştırılmasıdır. Araştırma verileri özel bir materyal ya da kimyasal ile işlenmiş talaşın, atık içerisindeki özel bir elementin çıkarılmasında önemli ölçüde etkili ve yüksek bir kapasiteye sahip olduğunu göstermiştir. Örneğin; bilimsel raporlar, polisüfit ile işlenmiş talaşın, sulu çözüldüden +2 değerli Co^{2+} 'nin uzaklaştırılmasında çok etkili olduğunu göstermiştir (39). Ayrıca, fosfat ile işlenmiş talaşın, işlenmemiş talaşın aksine krom uzaklaştırıcı olarak daha etkili olduğu kanıtlanmıştır (40).

Kimyasal olarak aktive edilmiş ya da edilmemiş talaşın sulu çözüldüden ağır metallerin uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu gözlenmiştir (41).

Sanayi makinelerinin ve donanımlarının aşınmasını önlemek ve soğutmak için çok miktarda yağ gerekmektedir (42). Kullanımı sonucunda bir işe yaramayan bu yağlar su atığı olarak çevreyi kirletmektedir. Atık su içerisindeki bazı yağlar sıyrılıp alınabilir. Fakat bulamaç haline getirilmiş yağın çıkarılması oldukça zordur (42). Buna rağmen hidrojen peroksit ile kombine edilmiş talaşın bu tür yağları ayırmada diğer adsorplayıcılardan daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Talaş aynı zamanda zehirli tuzların sudan ayrılması için de kullanılabilir. Örneğin, talaş ile düzeltilmiş denitrifikasyon duvarlarının sudaki nitratın ayrılmasındaki etkisi kanıtlanmıştır. Denitrifikasyon duvarı yer suyunun yolunu kesen bir hendek kazarak inşa edilir. Kazılmış toprak karbonla işlenmiş talaşla karıştırılır ve daha sonra talaşlı toprak hendeğe tekrar atılarak su içerisindeki nitratın işlenmiş talaş tarafından adsorpsiyonunu sağlar. Bu teknik yersuyundaki nitratın ayrılmasında çok etkili olmaktadır (43).

Ayrıca, son yapılan araştırmalarda talaşın, sulu çözümlerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında yüksek veriminin yanı sıra değerli organik maddelerin ve içme suyundaki istenmeyen organik safsızlıkların adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında da yüksek verime sahip olduğu belirtilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Gupta, G.S. tarafından yapılan bir çalışmada krom boyasının sulu çözeltisinden farklı oranlarda kömür ve kromun homojen karışımı ile adsorpsiyonu sağlanmıştır. Çalışmada krom boyasının sulu çözeltiden %100 oranında uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu verim için boya derişiminin 10 mg.L^{-1} , sıcaklığın 30°C , pH'nın 2,0 ve adsorplayıcının parçacık büyüklüğünün de $53 \mu\text{m}$ olması gerekmektedir. Çalışmada Lagergren ve Ho-McKay kinetik denklemleri uygulanmış, ayrıca izoterm çalışmasında da Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi kullanılmıştır (44).

Bryant, P.S. ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada iki değerlikli bakır ve altı değerlikli kromun sulu çözeltilerinden çam talaşı ile adsoplanarak ayrılabilirleri gösterilmiştir (45).

Başka bir çalışmada Shukla, S.R. ve Sakhardande, V.D. işlenmemiş talaş ve reaktif monoklorotriazin boyasıyla işlenmiş talaş ile adsorpsiyon üzerine çalışmışlardır. İşlenmiş talaşın iki değerlikli Cu, Pb, Hg, Fe, Zn, Ni ve üç değerlikli Fe metalleri daha iyi adsorpladığı belirtilmiştir (46).

Mohammed, A. ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise talaşın sanayi atıklarından bakırın uzaklaştırılmasındaki rolü araştırılmıştır. Çalışmada, pH'nın sıcaklığın ve derişimin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. Çalışmada izotermilerin Freundlich ve Langmuir izoterm denklemlerine uygunlukları incelenmiştir (47).

Nag, A. tarafından yapılan başka bir çalışmada, hidrolize-asit talaş artığının boyar madde adsorpsiyonu incelenmiş ve hidrolize-asit talaş artığının boya, zehirli iyon ve atık sudaki yağ gibi kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorplayıcı olduğu belirtilmiştir (42).

Güzel, F. tarafından yapılan başka bir çalışmada, farklı aktif karbonların metilen mavisini ve metanil sarısı adsorpsiyonuna yüzey asitliğinin etkileri araştırılmıştır. Anyonik karakterdeki metanil sarısının, katyonik karakterdeki metilen mavisinden daha az adsorplandığı belirtilmiştir (48).

Roji, C. ve Anirudhan, T.S. tarafından yapılan bir başka çalışma ise kauçuk ağacı talaşının adsorplayıcı olarak kullanılması üzerinedir. Bu çalışmada, adsorpsiyona sıcaklık, pH ve derişimin etkileri incelenmiş, uygun koşullar altında kauçuk talaşıyla %100'lük bir adsorpsiyon verimi elde edilmiştir (50).

Roji, C. ve Anirudhan, T.S. tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, poliakrilamit ile polimerize edilmiş talaşla sulu çözeltideki kurşun adsorpsiyonu incelenmiştir. Sulu çözeltiden kurşun adsorpsiyonunda, işlenmiş talaşın %98'in üzerinde verim sağladığı saptanmıştır (51).

İbrahim, N.A. ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, anyonik boyaların uzaklaştırılması için kullanılan ağaç talaşının hazırlanışını etkileyen faktörler araştırılmıştır. Çalışmada; talaş, çapraz bağlantılı polietilen (CPEI) kullanılarak tepkime yoluyla değiştirilmiştir. CPEI ile değiştirilen talaşla adsorpsiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir (52).

Ajmal, M. ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada, bakırın endüstriyel atıklardan ayrılmasında talaşın rolü araştırılmıştır. Çalışmada, temas süresi, pH, derişim, sıcaklık ve tuz etkisi gibi faktörler incelenmiş ve talaşla nehir suyundaki bakırın %63 verimle uzaklaştırıldığı belirtilmiştir. Bu sonuç, talaşın sulu çözeltiden bakırın uzaklaştırılması için uygun bir adsorplayıcı olduğunu gösterir (53).

Yavuz, Ö. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada, Mn, Co, Ni ve Cu gibi bazı ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için ham kaolin kullanılmıştır. Çalışmada, sulu çözeltiden Mn, Co, Ni ve Cu gibi ağır metallerin kaolin tarafından adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması kinetik ve termodinamik olarak incelenmiştir (54).

Jin-WHA, K. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, ceviz kabuklarından aktif kömür eldesi ve bunun Cu^{+2} için adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada, ceviz kabuklarının aktivasyon işlemi yüksek sıcaklıklarda

ZnCl₂ ile yapılmıştır. Ayrıca, elde edilen aktif kömürün bakır adsorpsiyonunda Hindistan cevizinden elde edilen aktif kömürden daha üstün olduğu belirtilmiştir (55).

Nadhem, K.H. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise kullanılmış lastik ve talaşla sulu çözeltilerden krom adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada adsorplayıcılar proliz yoluyla aktive edilmiştir. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiş ve pH=2'de maksimum verim elde edilmiştir. Ayrıca belirtilen adsorplayıcılarla Cr(VI) adsorpsiyonunun endotermik olarak gerçekleştiği belirtilmiştir (56).

Stephen, J. A. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise kudzu kullanarak yapılan boyarmadde adsorpsiyonunda izoterm denklemleri karşılaştırılmıştır. Sulu çözeltilerinden Basic Yellow 21 ve Basic Red 22 boyar maddelerinin kudzu ile adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin-Toth izoterm denklemleri kullanılmıştır. Ayrıca, kudzunun aktive edilmiş kömüre bir alternatif olduğu belirtilmiştir (57).

Jain, A.K. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada, endüstri artık ürünlerinin boyaların ayrılmasında adsorplayıcı olarak kullanımları araştırılmıştır. Çalışmada, çelik ve gübre sanayisi artıkları anyonik boyaların ayrılmasında adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Sonuçlar, çelik fabrikalarının artıkları gibi inorganik artıklarında organik maddelerin adsorpsiyonu için uygun olmadığını göstermiştir. Gübre endüstrisi atıklarından elde edilen karbonlu atıkların ise boyarmadde adsorpsiyonunda %80 etkili olduğu gözlenmiştir ve bu adsorplayıcının aktive edilmiş mangal kömürüne alternatif olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (58).

Malik, P.K. tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise talaş ve pirinç kabuğundan hazırlanan adsorplayıcılarla asidik bir boyarmadde olan Acid Yellow 36'nın adsorpsiyonu araştırılmıştır. Çalışmada talaş karbonunun (SDC) ve pirinç kabuğu karbonunun (RHC) adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 183.8 mg ve 86.9 mg olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermine ilişkin elde edilen deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemlerine uygulanmış ve Lagergren denklemi kullanılarak adsorpsiyon hız

sabiti belirlenmiştir. Ayrıca, SDC ve RHC'nin asidik boyaların atık sulardan adsorpsiyonunda aktif kömüre alternatif olabileceği belirtilmiştir (59).

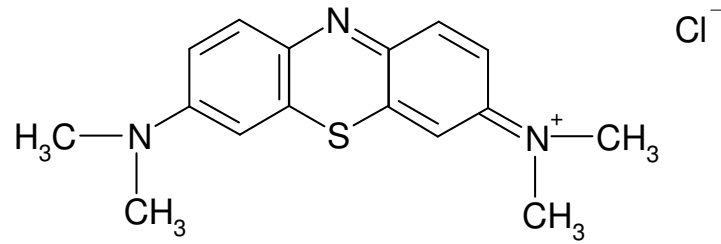
Boyarmadde adsorpsiyonuyla ilgili, Gupta, V.K. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada, gübre fabrikalarından elde edilen atık karbon suları ve çelik fabrikalarından elde edilen patlamış ocak atıkları adsorplayıcılara dönüştürülmüştür. Bu adsorplayıcılar kullanılarak yapılan boyarmadde (basic kırmızısı) adsorpsiyonun çalışmasında elde edilen izotermier Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerinde değerlendirilmiştir. Çalışmada pH, sıcaklık, derişim, parça büyüklüğü ve katılık-sıvılık oranının etkileri incelenmiştir (60).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Materyaller

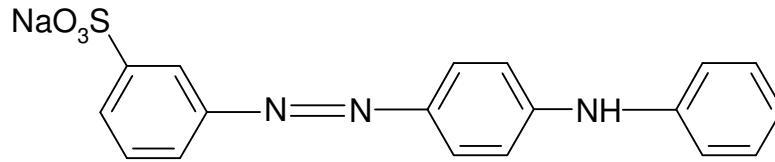
Çalışmada adsorplayıcı olarak kullanılan talaş Diyarbakır yöresinde yetişen kavak ağacı kerestesinden elde edilmiş hızar talaşıdır. Talaş adsorpsiyona hazır hale getirilmek amacıyla bir hafta boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan talaş, öğütüldükten sonra 70 meshlik elekten geçirilerek parçacık boyutu sabitlenmiştir. Daha sonra talaşın, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde, Quantachrome Autosorb Autamed Gas Sorption (Version 1.24) cihazı ile 77 K sıcaklığında belirlenen azot adsorpsiyon sonuçlarından özgül yüzey alanı, gözenek genişliği ve gözenek hacmi belirlendi. Ayrıca talaşın yapısındaki fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi için IR spektrumu çekildi.

Bu çalışmada adsorplanan olarak kullanılan metilen mavisi, formül ağırlığı 373.9 g/mol olan bazik karakterli (katyonik) bir boyarmaddedir.



Şekil 3.1.1. Metilen Mavisi

Adsorplanan olarak kullanılan bir diğer, madde metanil sarısıdır. Formül ağırlığı 375.38 g/mol olan asidik karakterli (anyonik) bir boyarmaddedir.



Şekil 3.1.2. Metanil Sarısı

Çalışmada çok düşük derişimlerde çalışıldığı için, kullanılan boyarmaddelerin derişimleri stok çözeltilerinden seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

3.2. Uygulanan Metot ve Denklemler

Çalışmada kullanılan boyarmaddelerin sulu çözeltiden maksimum çalışma dalga boyu belirlenmesinde SHIMADZU UV-160 görünür alan spektroskopisi kullanıldı. Sonra bulunan maksimum dalga boyunda, boyarmaddelerin çeşitli derişimlerine karşılık gelen absorbanlar (A) belirlendi. Bu veriler Lambert–Beer yasasının matematiksel bağıntı-sında değerlendirilerek çalışma eğrisi elde edildi.

$$A = \epsilon l c \quad \dots(3.1)$$

Daha sonra sulu çözeltiden talaşla boyarmadde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla kinetik çalışma yapıldı. Bu amaçla; boyarmaddelerin sabit başlangıç derişimli ve belirli hacimdeki çözeltileri, yine belirli ve sabit miktardaki adsorplayıcı ile çalkalayıcı içerisinde sabit hızda ve farklı sürelerde çalkalandı. Çalkalama sonunda çözeltilerin adsorplanmadan ortamda kalan derişimleri belirlendi. Sonra zamana karşı derişimleri grafiğe geçilerek denge temas süreleri belirlendi.

Bu işlem üç ayrı sıcaklıkta yapıldı. Elde edilen kinetik veriler, Lagergren (61) denkleminde değerlendirilerek (t-log (q_e-q)) grafikleri çizildi. Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanarak adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) belirlendi.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads}}{2.303} t \quad \dots(3.2)$$

Burada q_e denge anında adsorplanmış boyarmadde miktarını (mmol g⁻¹) ve q ise t anında adsorplanmış boyarmadde miktarını (mmol g⁻¹) göstermektedir.

Bulunan bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (62,63) değerlendirilerek (1/T – log k_{ads}) grafiği çizildi.

$$\log k_{ads} = \log A - \frac{E_a}{2.303R} \frac{1}{T} \quad \dots(3.3)$$

Buradaki doğrunun eğiminden boyarmaddelerin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) belirlendi.

Daha sonra elde edilen kinetik veriler Weber–Morris denkleminin gözenek difüzyonu hız sabiti ile ilgili ifadesinde (64) değerlendirilerek ($t^{1/2} - q$) grafikleri çizildi.

$$q = k_p t^{1/2} \quad \dots(3.4)$$

Buradaki k_p , gözenek difüzyon hız sabitini belirtmektedir.

Bu kinetik çalışmadan sonra, sulu çözeltilerden metilen mavisinin talaşla uzaklaştırılmasına ilişkin adsorpsiyon izoterm deneyleri yapıldı. Bunun için daha önce belirlenen denge temas süreleri boyunca, farklı başlangıç derişimlerinde ve belirli hacimdeki boyarmadde çözeltileri ile belirli miktardaki adsorplayıcı sabit hızda çalkalandı. Denge temas süresi sonunda çözeltiler santrifüj yardımıyla adsorplayıcılardan ayrılarak adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri (C_e) belirlendi. Adsorplanan derişimler (q_e) ise hesap yoluyla belirlendi. Sonra denge derişimlerine karşı adsorplanan miktarlar grafiğe geçirilerek üç farklı sıcaklık için adsorpsiyon izotermi çizildi. Elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine (65) uyduğu görüldü ve deneysel veriler Langmuir çizgisel izoterm denkleminde değerlendirilerek ($C_e - C_e/q_e$) Langmuir çizgisel izoterm grafikleri çizildi.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad \dots(3.5)$$

Langmuir çizgisel izotermelerinin eğim ve kaymalarından yararlanarak q_m ve b Langmuir sabitleri belirlendi. Burada q_m , adsorpsiyon kapasitesine ilişkin Langmuir sabitini (mmol g^{-1}) ve b ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin Langmuir sabitini (L mmol^{-1}) göstermektedir.

Üç farklı sıcaklıktaki b sabitleri Clausius–Clapeyron denkleminin adsorpsiyona uyarlanmış denkleminde (63) değerlendirilerek ($1/T - \log b$) grafiği çizildi.

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2.303R} \frac{1}{T} \quad \dots(3.6)$$

Doğrunun eğiminden ΔH belirlendi. Burada ΔH , adsorplayıcı üzerinde adsorplanan madde adsorpsiyonu için entalpi değişimini göstermektedir.

Ayrıca farklı sıcaklıklardaki b sabitleri aşağıdaki denkleme uygulanarak bu sıcaklıklardaki ΔG değerleri hesaplandı.

$$\Delta G = -RT \ln b \quad \dots(3.7)$$

Burada ΔG , adsorplayıcı üzerindeki adsorplanan madde adsorpsiyonu için serbest entalpi değişimini göstermektedir (63).

ΔH ile ΔG denklemlerini birlikte değerlendirerek, ΔS hesaplandı.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots(3.8)$$

Burada ΔS , adsorplayıcı üzerinde adsorplanan madde adsorpsiyonu için entropi değişimini göstermektedir (63).

Daha sonra her iki boyarmaddenin 293 K'deki q_m değerleri denklem 3.9.'da değerlendirilerek adsorplayıcının özgül yüzey alanı belirlendi.

$$S(\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = \frac{q_m (\text{mol g}^{-1}) \delta \times 10^{-20} (\text{m}^2) N_A (\text{mol}^{-1})}{n} \quad \dots(3.9)$$

Burada S , adsorplayıcının yüzey alanını, δ adsorplananın enine kesit alanını, N_A Avogadro sayısını, n ise bir miseldeki boya iyonlarının ortalama sayısını göstermektedir (48).

Bu kinetik ve izoterm çalışmalarından sonra adsorplayıcının yüzey asitliği şiddetini belirleyebilmek amacıyla adsorplayıcı ile farklı bazik güce sahip kimyasal çözeltiler yeterli ve eşit sürelerde çalkalandı. Çalkalama sonunda geri titrasyon yöntemi kullanılarak adsorplayıcının yüzeyinde tutunan madde miktarları belirlendi (66).

4. BULGULAR

4.1. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar

Ön çalışma olarak metilen mavisinin sulu çözeltiden maksimum çalışma dalga boyu SHİMADZU UV-160 görünür alan spektrofotometresinde $\lambda_{\max} = 664$ nm, olarak belirlendi. Sonra maksimum çalışma dalga boyunda çeşitli metilen mavisi derişimlerine karşılık gelen absorbanlar (A) belirlendi (Çizelge 1). Bu veriler Lambert – Beer yasasının matematiksel bağıntısında (Denk.3.1) değerlendirilerek metilen mavisi için çalışma eğrisi (Şekil.1) elde edildi.

Daha sonra kinetik çalışma için 100'er mL'lik rodajlı erlenlere 0.2 şer gram talaş bırakıldı. Talaşların üzerine 50'şer mL. 3×10^{-2} mmol L⁻¹ sabit derişimli metilen mavisi çözeltileri eklenerek, sırasıyla 293 K, 313 K ve 333 K sıcaklıklarında ve 140 rpm çalkalama hızında belirli zaman aralıklarında çalkalandı. Çalkalama sonunda elde edilen verilerden (Çizelge 2), (C-t) grafiği çizildi (Şekil 2). Grafik üzerinden, üç sıcaklık için denge temas süreleri sırasıyla; 300 dakika, 270 dak. ve 240 dak. olarak belirlendi. Daha sonra bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denk.3.2.) değerlendirilerek (Çizelge 3) $(t - \log(q_e - q))$ grafikleri çizildi (Şekil 3). Her bir sıcaklık için adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) belirlendi (Çizelge 4). Daha sonra bulunan bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Denk.3.3.) değerlendirilerek (Çizelge 5) $(1/T - \log k_{\text{ads}})$ grafiği çizildi (Şekil 4). Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) belirlendi (Çizelge 12).

Kinetik veriler Weber–Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde (Denk.3.4.) değerlendirilerek (Çizelge 6) $(t^{1/2} - q)$ grafikleri çizildi (Şekil 5) ve gözenek difüzyon hız sabitleri (k_p) belirlendi (Çizelge 7).

Bu kinetik çalışmalardan sonra 293 K, 313 K ve 333 K sıcaklıklarında ve 140 rpm çalkalama hızında, metilen mavisinin adsorpsiyon izotermi için stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli çözeltilerin 50'şer mL'leri ile talaşın 0.2 gramlık numuneleri denge temas süreleri boyunca çalkalandı. Denge temas süreleri sonunda ortamda kalan denge derişimleri (C_e) belirlendi. Adsorplanan derişim (q_e) ise hesap yoluyla belirlendi (Çizelge 8.).

Sonra $(C_e - q_e)$ (Şekil 6) ve $\left(C_e - \frac{C_e}{q_e}\right)$ (Şekil 7) grafikleri çizildi ve

Langmuir sabitleri hesaplandı (Çizelge 10).

Langmuir denkleminde bulunan b sabitleri Clausius–Clapeyron denkleminde (Denk.3.6.) değerlendirilerek (Çizelge 11) $(1/T - \log b)$ grafiği çizildi (Şekil 8.). Doğrunun eğiminden metilen mavisi için ΔH değeri belirlendi (Çizelge 12). Ayrıca b sabitlerinin Denk.3.7’de değerlendirilmesinden, üç sıcaklık için ayrı ayrı serbest entalpi değişimleri (ΔG) belirlendi (Çizelge. 13) ΔH ile ΔG değerleri Denk. 3.8’de birlikte değerlendirilerek entropi değişim değerleri (ΔS) belirlendi (Çizelge 13). Ayrıca, Denk. 3.9’dan yararlanarak metilen mavisi için özgül yüzey alanı (S_{MM}) belirlendi (Çizelge 27).

4.2. Metanil Sarısı Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar

Ön çalışma olarak metanil sarısı sulu çözeltisinin maksimum çalışma dalga boyu $\lambda_{max} = 415 \text{ nm}$ olarak belirlendi. Sonra maksimum çalışma dalga boyunda çeşitli metanil sarısı derişimlerine karşılık gelen absorbanslar (A) belirlendi (Çizelge 14). Bu veriler Lambert–Beer Yasasının denkleminde (Denk.3.1.) değerlendirilerek metanil sarısı için çalışma eğrisi elde edildi (Şekil 9).

Daha sonra kinetik çalışma yapıldı. Metanil sarısı çözeltisinin başlangıç derişimi $2,5 \times 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$ olarak alındı. 293 K, 313 K ve 333 K sıcaklıklarında ve 140 rpm çalkalama hızında çalışıldı. Çalkalama sonunda elde edilen verilerden (Çizelge 15) (C-t) grafiği çizildi (Şekil 10). Grafik üzerinden üç sıcaklık için denge temas süreleri sırasıyla 600 dak., 570 dak. ve 540 dak. olarak belirlendi. Daha sonra bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denk.3.2) değerlendirilerek (Çizelge 16), $(t - \log(q_e - q))$ grafikleri çizildi (Şekil 11). Her bir sıcaklık için adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) belirlendi (Çizelge 17). Bulunan bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Denk.3.3) değerlendirilerek (Çizelge 18) $(1/T - \log k_{ads})$ grafiği çizildi (Şekil 12). Grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) belirlendi (Çizelge 25).

Kinetik veriler Weber-Morris denkleminin gözenek difüzyonu hız sabiti ile ilgili ifadesinde (Denk.3.4) değerlendirilerek (Çizelge 19) $(t^{1/2} - q)$ grafikleri çizildi (Şekil 13) ve gözenek difüzyon hız sabitleri (k_p) belirlendi (Çizelge 20).

Bu kinetik çalışmalardan sonra, sulu çözeltiden metanil sarısının talaşla uzaklaştırılmasına ilişkin adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesine ilişkin deneyler yapıldı. Bu amaçla, belirlenen denge temas sürelerinde ve yine 293 K, 313 K ve 333 K sıcaklıklarında ve 140 rpm çalkalama hızında, metanil sarısının adsorpsiyon izotermi için

stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli çözeltilerin 50'şer mL'leri ile talaşın 0.2 gramlık numuneleri çalkalandı. Denge temas süreleri sonunda ortamda kalan denge derişimleri (C_e) belirlendi. Adsorplanan derişim (q_e) ise hesap yoluyla belirlendi, (Çizelge 21). Sonra (C_e-q_e) grafikleri çizildi (Şekil 14). Elde edilen izotermier Langmuir çizgisel izoterm denkleminde (Denk.3.5) değerlendirildi (Çizelge 22) ve $\left(C_e - \frac{C_e}{q_e}\right)$ grafikleri çizildi (Şekil 15). Grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden Langmuir sabitleri hesaplandı (Çizelge 23).

Langmuir denkleminde bulunan b sabitleri Clausius-Clapeyron denkleminde (Denk.3.6) değerlendirilerek (Çizelge 24) ($1/T-\log b$) grafiğı çizildi (Şekil 16). Doğrunun eğiminden metanil sarısı için ΔH değeri hesaplandı (Çizelge 25). Ayrıca b sabitlerinin Denk.3.7'de değerlendirilmesinden, üç sıcaklık için ayrı ayrı serbest entalpi değışimleri (ΔG) belirlendi (Çizelge 26). ΔH ile ΔG değerleri Denk. 3.8'de birlikte değerlendirilerek entropi değışim değerleri (ΔS) belirlendi (Çizelge 26). Ayrıca, Denk. 3.9'dan yararlanarak, metanil sarısı için özgül yüzey alanı (S_{MS}) belirlendi (Çizelge 27).

4.3.Talaşın Yüzey Asitliğı Şiddetinin Belirlenmesi

Bu çalışmada adsorplayıcı olarak kullandığımız talaş yüzeyinin asidik grupları mı, yoksa bazik grupları mı daha iyi adsorpladığını belirlemek için talaşla farklı bazik karakterdeki çözeltiler muamele edildi.

Talaştan 1'er g alınarak 200 mL'lik erlenlere bırakıldı. Daha sonra her bir erlene bir tanesi olmak üzere 0.1 N derişimli NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ve $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ çözeltilerinden 50'şer mL eklendi. Erlenler oda sıcaklığında ve 140 rpm çalkalama hızında 24 saat çalkalandı. Çalkalama sonunda erlenler içerisindeki talaşlar santrifüjlenerek ayrıldı. Elde edilen çözeltilerin her biri 0.01 N HCl ile geri titre edildi. Titrasyon sonucunda talaşın adsorpladığı madde miktarları bulunarak (Çizelge 28) grafiğı geçirildi (Şekil 17).

ÇİZELGELER

Çizelge 1. Metilen mavisinin çalışma eğrisine ilişkin veriler.

A	C.10 ³ (mmol L ⁻¹)
0,169	15
0,217	20
0,265	25
0,314	30
0,362	35
0,410	40
0,458	45

Çizelge 2: Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

293 K		313 K		333 K	
t(dak)	C.10 ³ (mmol L ⁻¹)	t(dak)	C.10 ³ (mmol L ⁻¹)	t(dak)	C.10 ³ (mmol L ⁻¹)
5	27,96	5	26,44	5	25,71
10	26,58	10	23,78	10	22,20
20	24,99	20	20,70	20	19,31
40	21,10	40	17,39	40	14,49
80	16,81	80	12,33	80	8,55
120	12,73	120	8,64	120	5,68
160	9,91	160	6,63	160	3,58
200	8,45	200	4,76	200	3,03
240	6,91	240	4,06	240	3,02
280	6,02	280	4,02	280	3,03
300	5,98	300	3,95		
320	5,99				

Çizelge 3. Sulu çözülden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		313 K		333 K	
t(dak)	log (q _e -q)	t(dak)	log (q _e -q)	t(dak)	log (q _e -q)
5	-2,26	5	-2,27	5	-2,27
10	-2,28	10	-2,30	10	-2,31
20	-2,33	20	-2,36	20	-2,38
40	-2,42	40	-2,48	40	-2,54
80	-2,61	80	-2,71	80	-2,86
120	-2,80	120	-2,94	120	-3,18
160	-2,99	160	-3,17		
200	-3,17				

Çizelge 4. Sulu çözülden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

T(K)	k _{ads} ·10 ² (dak ⁻¹)
293	1,23
313	1,60
333	1,96

Çizelge 5. Sulu çözülden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.

1/T·10 ³ (K ⁻¹)	logk _{ads}
3,41	-1,91
3,19	-1,80
3,0	-1,71

Çizelge 6. Sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber Morris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		313 K		333 K	
$t^{1/2}$ (dak)	$q \cdot 10^3$ (mmol g ⁻¹)	t(dak)	$q \cdot 10^3$ (mmol g ⁻¹)	t(dak)	$q \cdot 10^3$ (mmol g ⁻¹)
2,24	0,51	2,24	0,89	2,24	1,07
3,16	0,85	3,16	1,55	3,16	1,95
4,47	1,25	4,47	2,32	4,47	2,67
6,32	2,22	6,32	3,15	6,32	3,88
8,94	3,30	8,94	4,42	8,94	5,36
10,95	4,32	10,95	5,34	10,95	6,08
12,65	5,02	12,65	5,84	12,65	6,60
14,14	5,39	14,14	6,31		
15,49	5,77				

Çizelge 7. Sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri

T (K)	$k_p \cdot 10^4$ (dak ^{-1/2})
292	4,55
313	5,02
333	6,07

Çizelge 8. Metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler.

293 K		313 K		333 K	
$C_e \cdot 10^3$ (mmol L ⁻¹)	$q_e \cdot 10^3$ (mmol g ⁻¹)	$C_e \cdot 10^3$ (mmol L ⁻¹)	$q_e \cdot 10^3$ (mmol g ⁻¹)	t(dak)	$q_e \cdot 10^3$ (mmol g ⁻¹)
6,11	5,97	4,01	6,50	3,03	6,74
8,30	6,67	5,32	7,42	4,20	7,70
10,73	7,32	7,39	8,15	5,54	8,61
13,31	7,92	9,12	8,97	7,02	9,49
16,11	8,47	11,39	9,65	8,65	10,34
19,11	8,93	12,60	10,35	10,82	11,05
23,92	9,02	16,91	10,77	14,86	11,29
28,92	9,02	21,90	10,78	19,87	11,28
33,92	9,02	26,90	10,78	24,86	11,29

Çizelge 9. Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		313 K		333 K	
$C_e \cdot 10^3$ (mmol L ⁻¹)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g L ⁻¹)	$C_e \cdot 10^3$ (mmol L ⁻¹)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g L ⁻¹)	$C_e \cdot 10^3$ (mmol L ⁻¹)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g L ⁻¹)
6,11	1,05	4,01	0,63	3,03	0,47
8,30	1,24	5,32	0,73	4,20	0,54
10,72	1,44	7,39	0,88	5,54	0,63
13,31	1,66	9,12	1,01	7,02	0,73
16,11	1,90	11,39	1,17	8,65	0,83
19,26	2,17	13,60	1,33	10,42	0,95

Çizelge 10. Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri.

293 K		313 K		333 K	
$q_m \cdot 10^5$ (mmol g ⁻¹)	$b \cdot 10^{-5}$ (L mmol ⁻¹)	$q_m \cdot 10^5$ (mmol g ⁻¹)	$b \cdot 10^{-5}$ (L mmol ⁻¹)	$q_m \cdot 10^5$ (mmol g ⁻¹)	$b \cdot 10^{-5}$ (L mmol ⁻¹)
1,17	1,67	1,37	2,16	1,53	2,44

Çizelge 11. Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki b sabitinin Clausius – Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi.

$1/T \cdot 10^3$ (K ⁻¹)	log b
3,41	5,22
3,19	5,34
3,00	5,39

Çizelge 12. Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin E_a ve ΔH değerleri.

E _a (J mol ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)
9172	7823

Çizelge 13. Sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

293 K		313 K		333 K	
ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ .K ⁻¹)
-29289,74	126,67	-31968,20	127,13	-34347,26	126,64

Çizelge 14: Metanil sarısının çalışma eğrisine ilişkin veriler.

A	C.10 ⁴ (mmol L ⁻¹)
0,324	1,5
0,424	2,0
0,525	2,5
0,625	3,0
0,725	3,5
0,826	4,0

Çizelge 15. Sulu çözeltilerden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

293 K		313 K		333 K	
t(dak)	C.10 ³ (mmol L ⁻¹)	t(dak)	C.10 ³ (mmol L ⁻¹)	t(dak)	C.10 ³ (mmol L ⁻¹)
10	24,13	10	23,73	10	23,22
30	23,38	30	22,61	30	21,78
60	22,20	60	21,52	60	20,39
120	21,00	120	20,23	120	19,01
180	19,85	180	19,49	180	18,19
240	19,40	240	18,48	240	17,74
300	19,11	300	18,33	300	17,34
360	18,51	360	17,91	360	17,09
420	18,13	420	17,68	420	16,91
480	17,89	480	17,44	480	16,82
540	17,75	540	17,35	500	16,77
580	17,65	580	17,34	540	16,76
600	17,63	600	17,35	580	16,76
630	17,64				

Çizelge 16. Sulu çözültiden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi

293 K		313 K		333 K	
t(dak)	log(q _c -q)	t(dak)	log(q _c -q)	t(dak)	log(q _c -q)
10	-2,76	10	-2,78	10	-2,82
30	-2,82	30	-2,85	30	-2,89
60	-2,91	60	-2,95	60	-3,01
120	-3,09	120	-3,15	120	-3,24
180	-3,26	180	-3,35	180	-3,47
240	-3,44	240	-3,55	240	-3,70
300	-3,62	300	-3,75	300	-3,93
360	-3,79	360	-3,95	360	-4,16
420	-3,97	420	-4,15	420	-4,39
480	-4,15	480	-4,34	480	-4,63
540	-4,32				

Çizelge 17. Sulu çözültiden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

T(K)	k _{ads} ·10 ³ (dak ⁻¹)
293	6,75
313	8,83
333	10,91

Çizelge 18. Sulu çözültiden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

1/T·10 ³ (K ⁻¹)	log k _{ads}
3,41	-2,17
3,19	-2,05
3,00	-1,96

Çizelge 19. Sulu çözeltilerden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber – Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi.

293 K		313 K		333 K	
$t^{1/2}$ (dak)	$q \cdot 10^3$ (mmol g ⁻¹)	$t^{1/2}$ (dak)	$q \cdot 10^3$ (mmol g ⁻¹)	$t^{1/2}$ (dak)	$q \cdot 10^3$ (mmol g ⁻¹)
3,16	0,22	3,16	0,32	3,16	0,44
5,48	0,40	5,48	0,60	5,48	0,80
7,75	0,70	7,75	0,87	7,75	1,15
10,95	1,00	10,95	1,19	10,95	1,50
13,42	1,29	13,42	1,38	13,42	1,70
15,49	1,40	15,49	1,63	15,49	1,82
17,32	1,47	17,32	1,67	17,32	1,91
18,97	1,62	18,97	1,77	18,79	1,98
20,49	1,72	20,49	1,83	20,49	2,02
21,91	1,78	21,91	1,89	21,91	2,04
23,24	1,81				

Çizelge 20. Sulu çözeltilerden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri.

T(K)	$K_p \cdot 10^4$ (dak ^{-1/2})
293	1,09
313	1,10
333	1,29

Çizelge 21. Metanil sarısı adsorpsiyon izotmlerine ilişkin veriler.

293 K		313 K		333 K	
$C_e \cdot 10^2$ (mmol L ⁻¹)	$q_e \cdot 10^2$ (mmol g ⁻¹)	$C_e \cdot 10^2$ (mmol L ⁻¹)	$q_e \cdot 10^2$ (mmol g ⁻¹)	$C_e \cdot 10^2$ (mmol L ⁻¹)	$q_e \cdot 10^2$ (mmol g ⁻¹)
1,76	0,19	1,73	0,19	1,70	0,20
1,99	0,20	1,96	0,21	1,93	0,22
2,24	0,21	2,21	0,22	2,19	0,23
2,51	0,22	2,47	0,23	2,45	0,24
2,79	0,23	2,75	0,24	2,72	0,24
3,05	0,24	3,02	0,24	3,00	0,25
3,32	0,24	3,29	0,25	3,27	0,26
3,62	0,25	3,59	0,25	3,57	0,26
3,92	0,24	3,89	0,25	3,87	0,26

Çizelge 22. Sulu çözeltiden metanil sarısı adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

293 K		313 K		333 K	
$C_e \cdot 10^2$ (mmol L ⁻¹)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g L ⁻¹)	$C_e \cdot 10^2$ (mmol L ⁻¹)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g L ⁻¹)	$C_e \cdot 10^2$ (mmol L ⁻¹)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g L ⁻¹)
1,76	9,20	1,73	8,68	1,70	8,29
1,99	9,86	1,96	9,32	1,93	8,93
2,24	10,60	2,21	10,05	2,19	9,64
2,51	11,35	2,47	10,79	2,45	10,38
2,79	12,17	2,75	11,58	2,72	11,16
3,05	12,91	3,02	12,34	3,00	11,93
3,32	13,69	3,29	13,10	3,27	12,69

Çizelge 23. Sulu çözeltiden metanil sarısı adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri.

293 K		313 K		333 K	
$q_m \cdot 10^6$ (mmol g ⁻¹)	$b \cdot 10^{-4}$ (L mmol ⁻¹)	$q_m \cdot 10^6$ (mmol g ⁻¹)	$b \cdot 10^{-4}$ (L mmol ⁻¹)	$q_m \cdot 10^6$ (mmol g ⁻¹)	$b \cdot 10^{-4}$ (L mmol ⁻¹)
3,50	6,85	3,59	7,20	3,55	8,13

Çizelge 24. Sulu çözeltiden metanil sarısı adsorpsiyon izotermlerine ilişkin farklı sıcaklıklardaki b sabitinin Clausius – Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi.

$1/T \cdot 10^3$ (K ⁻¹)	logb
3,41	4,84
3,19	4,86
3,00	4,91

Çizelge 25. Sulu çözeltiden metanil sarısı adsorpsiyonunda E_a ve ΔH değerleri

E _a (J mol ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)
11067	3484

Çizelge 26. Sulu çözeltilerden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler .

293 K		313 K		333 K	
ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
-27122,96	104,46	-29105,78	104,12	-31300,07	104,46

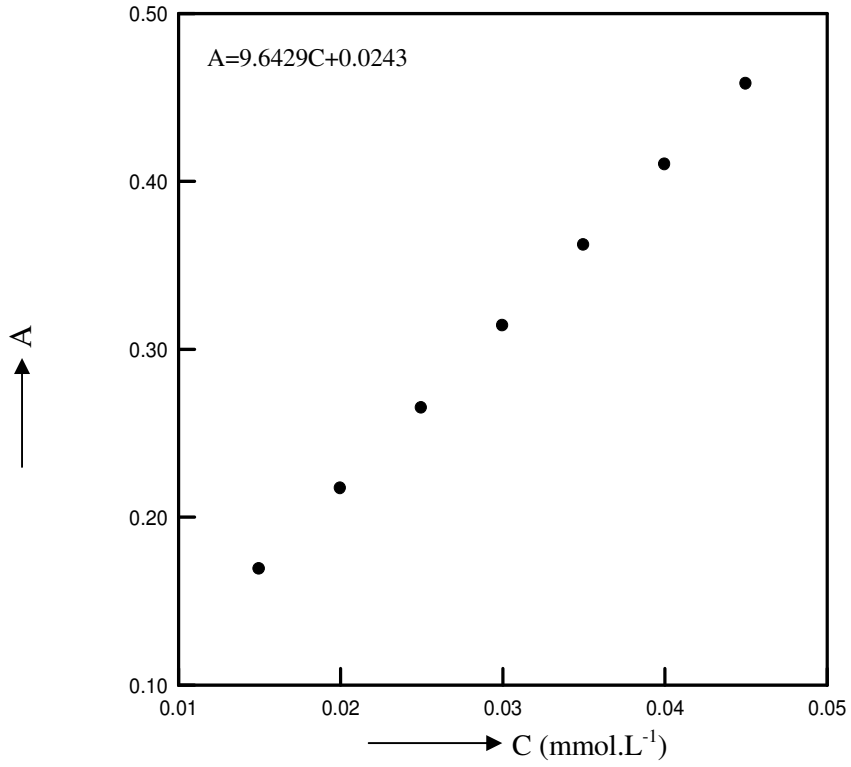
Çizelge 27. Talaşın çeşitli adsorplananlara göre belirlenmiş özgül yüzey alanları.

S_{N_2} (m ² .g ⁻¹)	S_{MM} (m ² .g ⁻¹)	S_{MS} (m ² .g ⁻¹)	S_{MM}/S_{N_2} (%)	S_{MS}/S_{N_2} (%)	S_{MS}/S_{MM} (%)
22,59	4,21	1,10	18,6	4,9	26,3

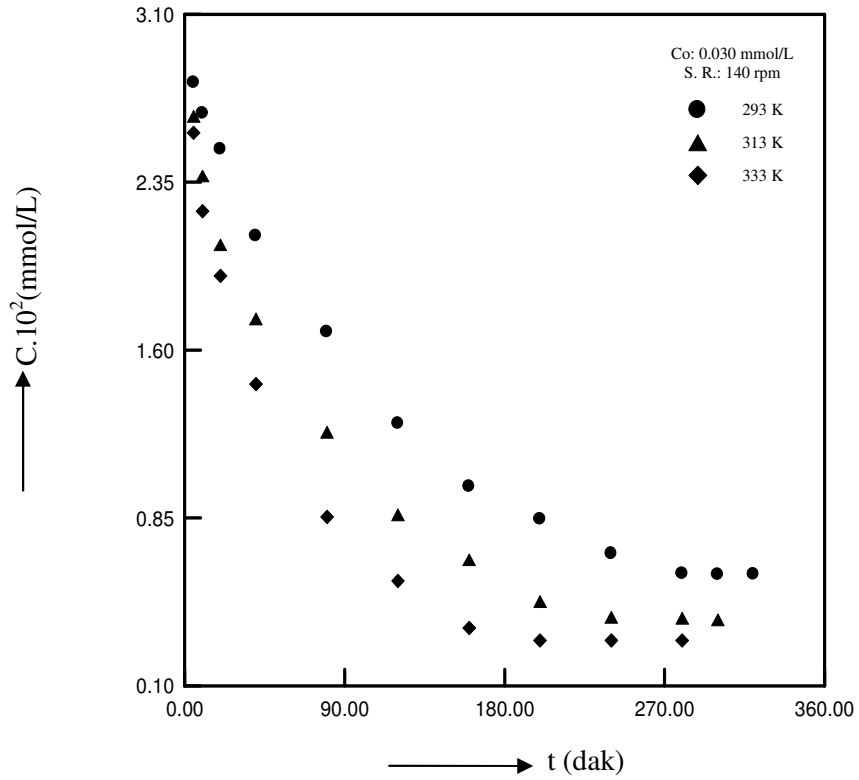
Çizelge 28. Talaşla, sulu çözeltilerden farklı bazik karakterli adsorplananların adsorplanan derişimleri.

NaHCO ₃ .10 ³ (mmol g ⁻¹)	Na ₂ CO ₃ .10 ³ (mmol g ⁻¹)	NaOH.10 ³ (mmol g ⁻¹)	C ₂ H ₅ ONa.10 ³ (mmol g ⁻¹)
2,41	9,93	11,09	16,38

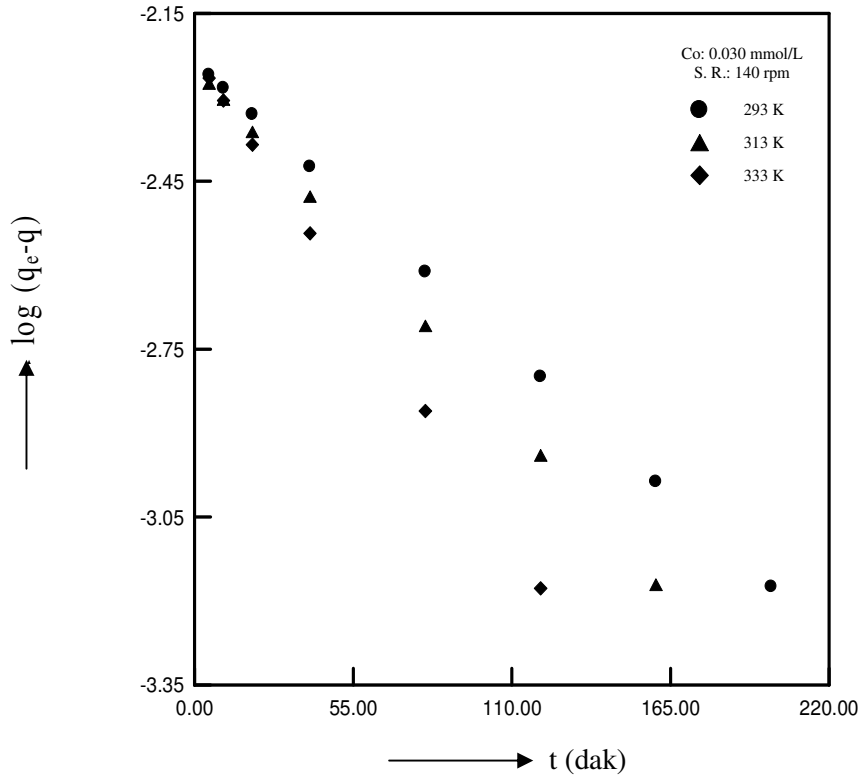
ŞEKİLLER



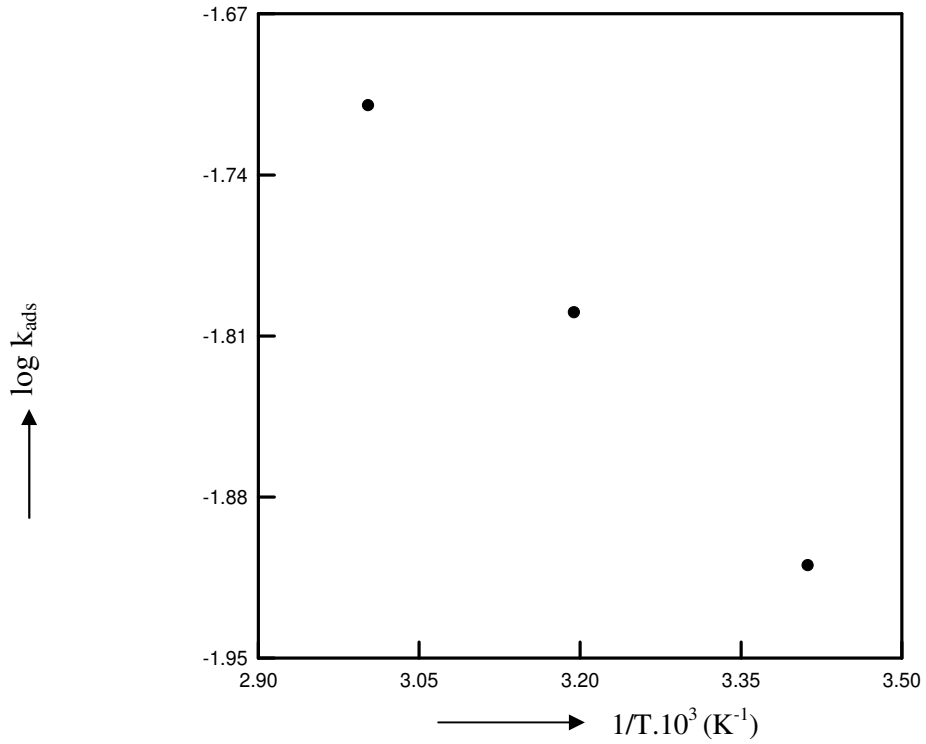
Şekil 1: Metilen mavisi çalışma eğrisi



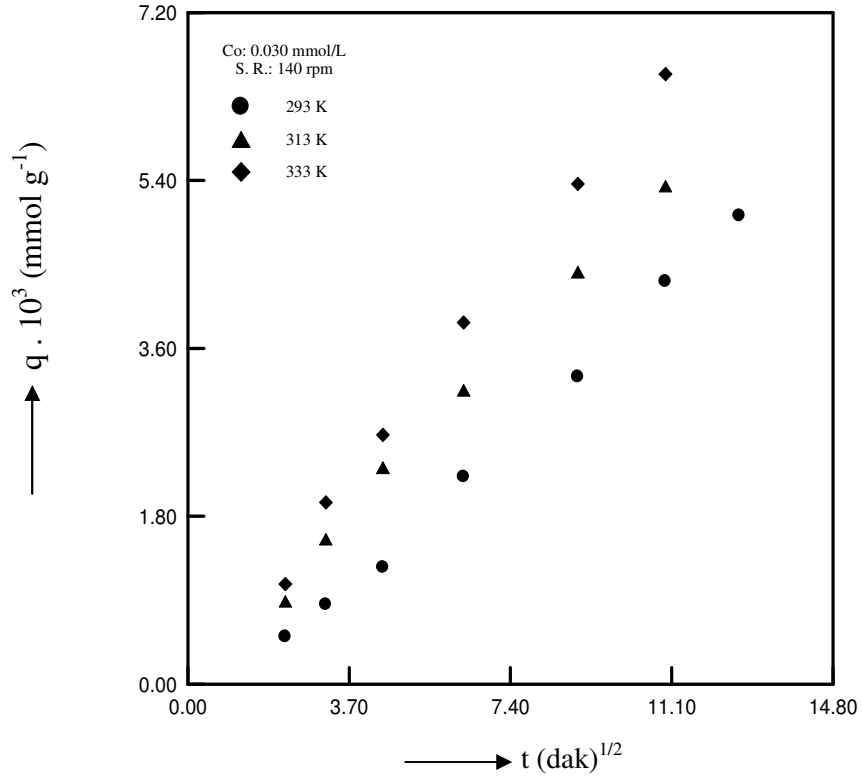
Şekil 2: Sulu çözeltiden talaşla metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi



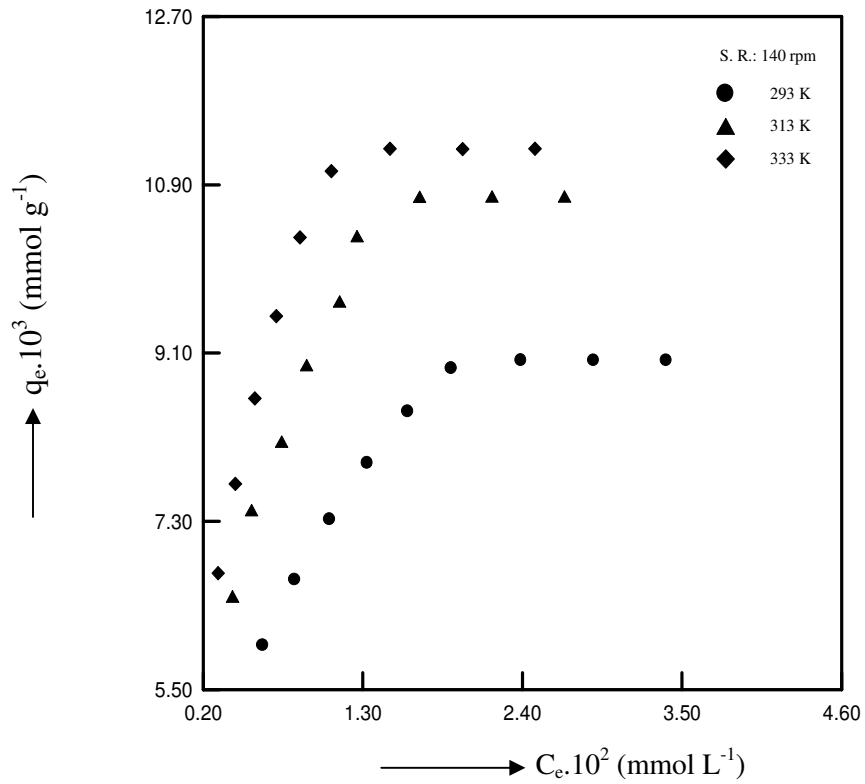
Şekil 3: Sulu çözeltilerden talaşla metilen mavisinin adsorpsiyona ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri



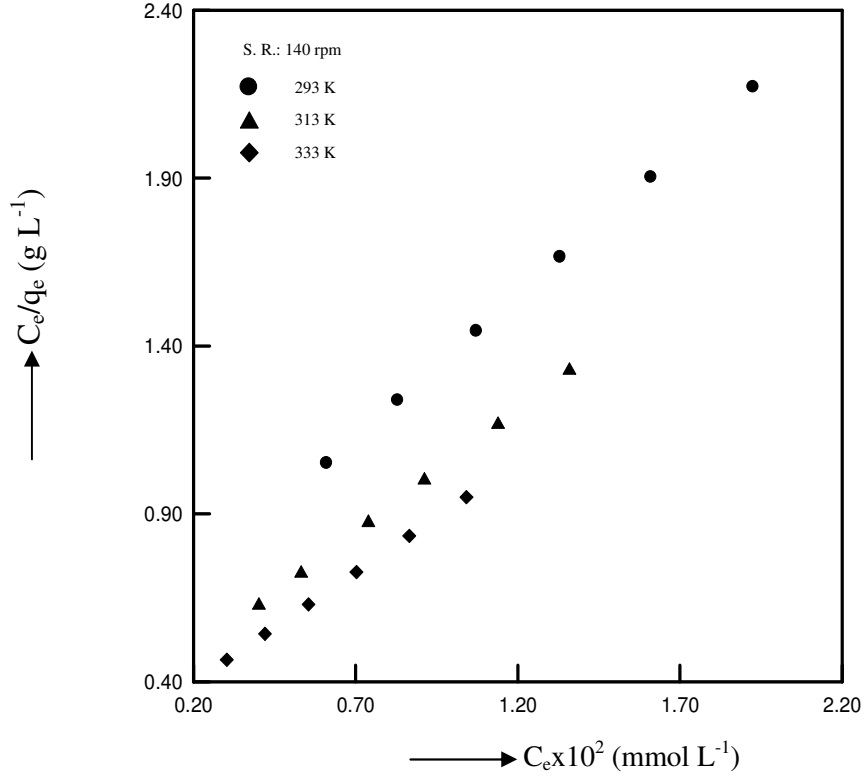
Şekil 4. Sulu çözeltilerden talaşla metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi



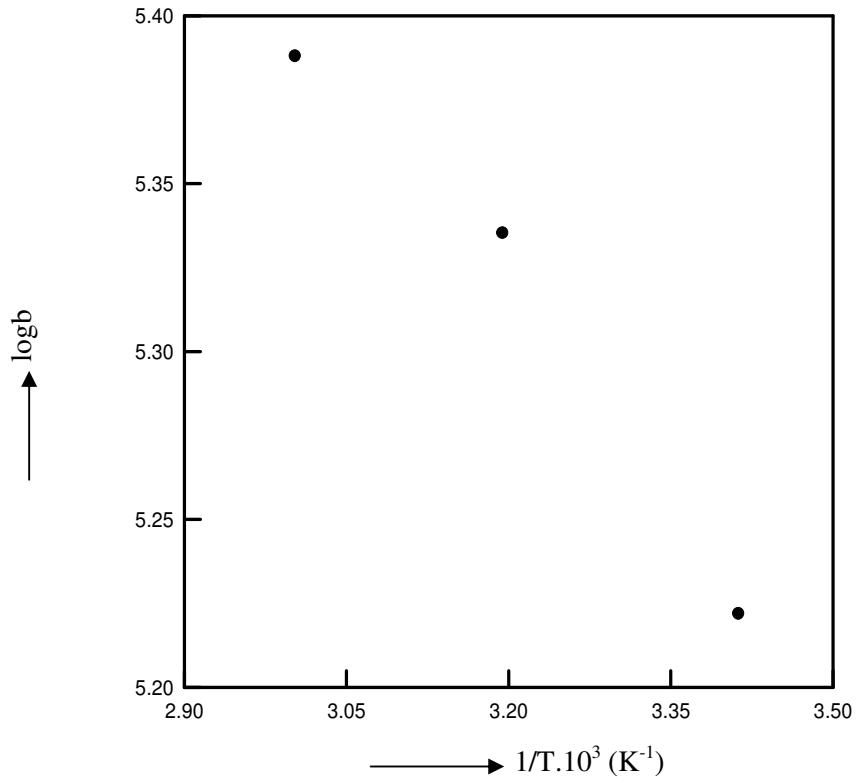
Şekil 5. Sulu çözülden talaşla metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerinin Weber – Morris çizimleri



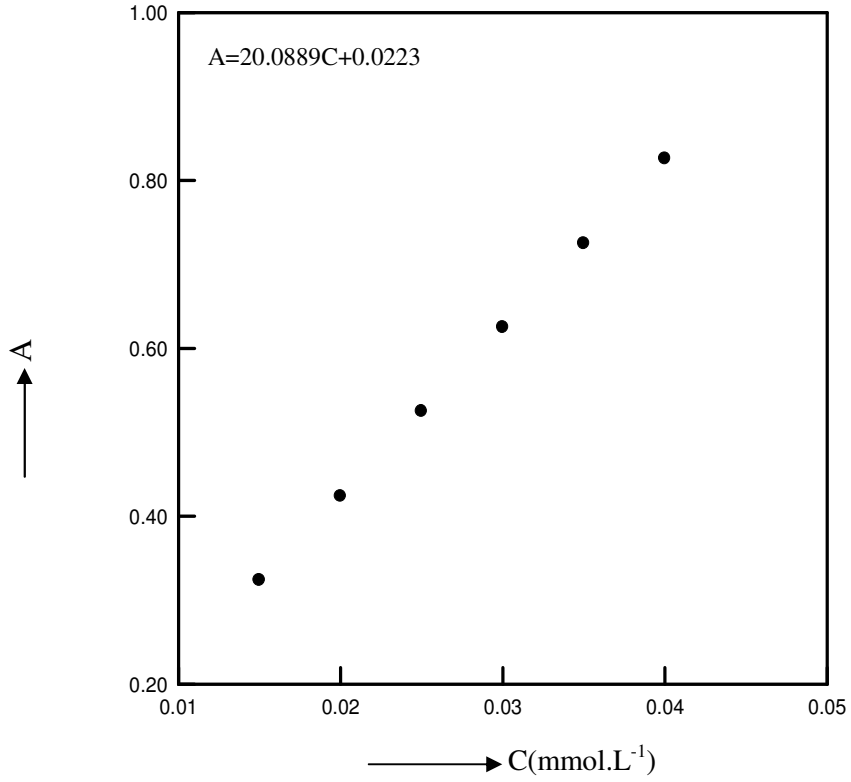
Şekil 6: Sulu çözülden talaşla metilen mavisinin adsorpsiyon izotermini üzerinde sıcaklığın etkisi



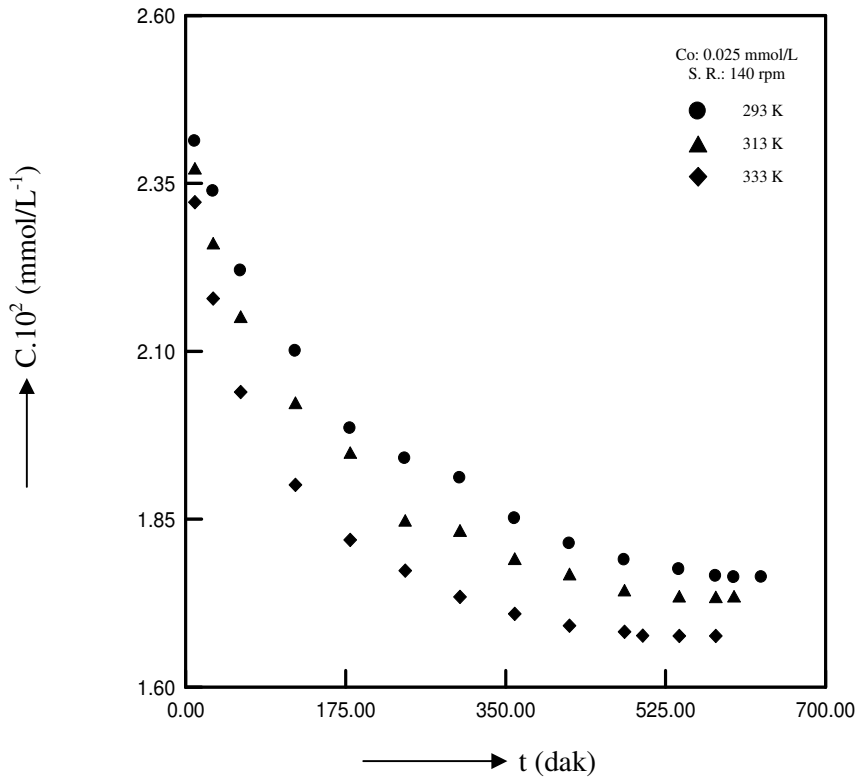
Şekil 7: Sulu çözeltiden talaşla metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri



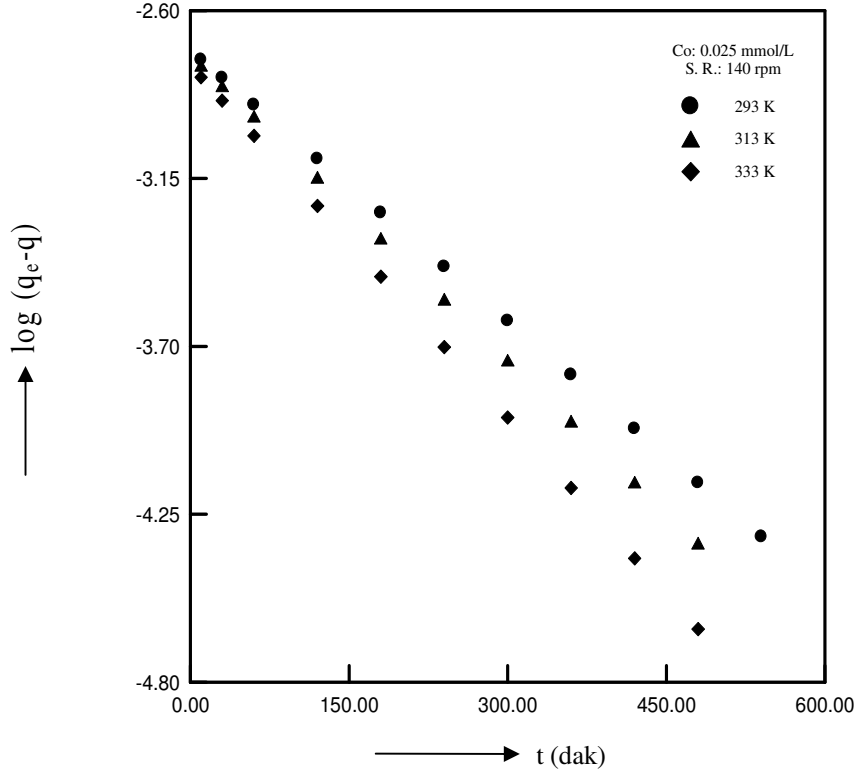
Şekil 8: Sulu çözeltiden metilen mavisini adsorpsiyonuna ilişkin Clasius - Clapeyron çizimi



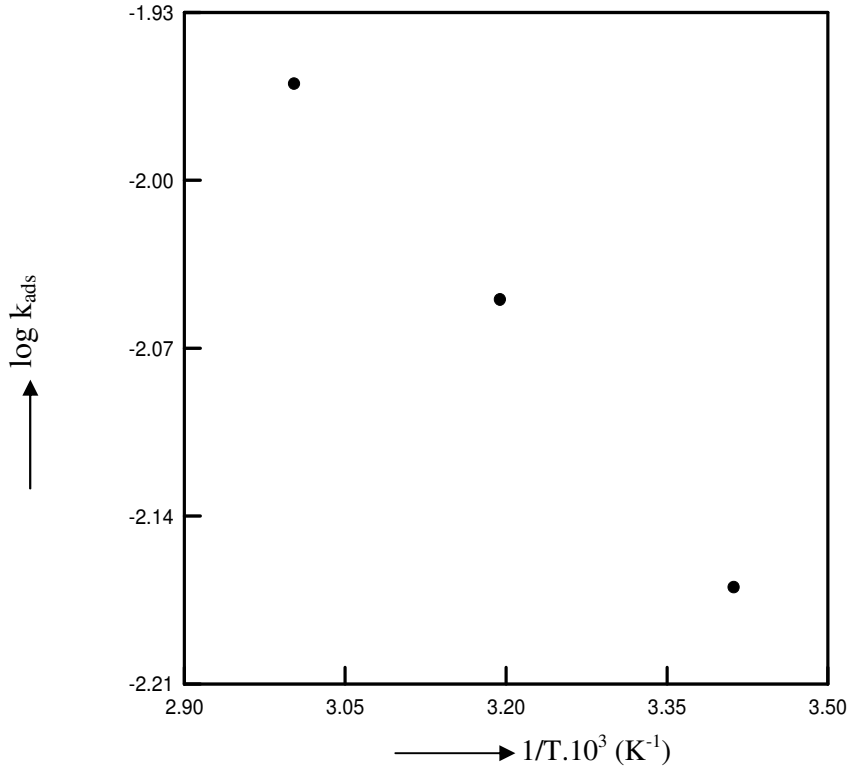
Şekil 9: Metanil sarısı çalışma eğrisi



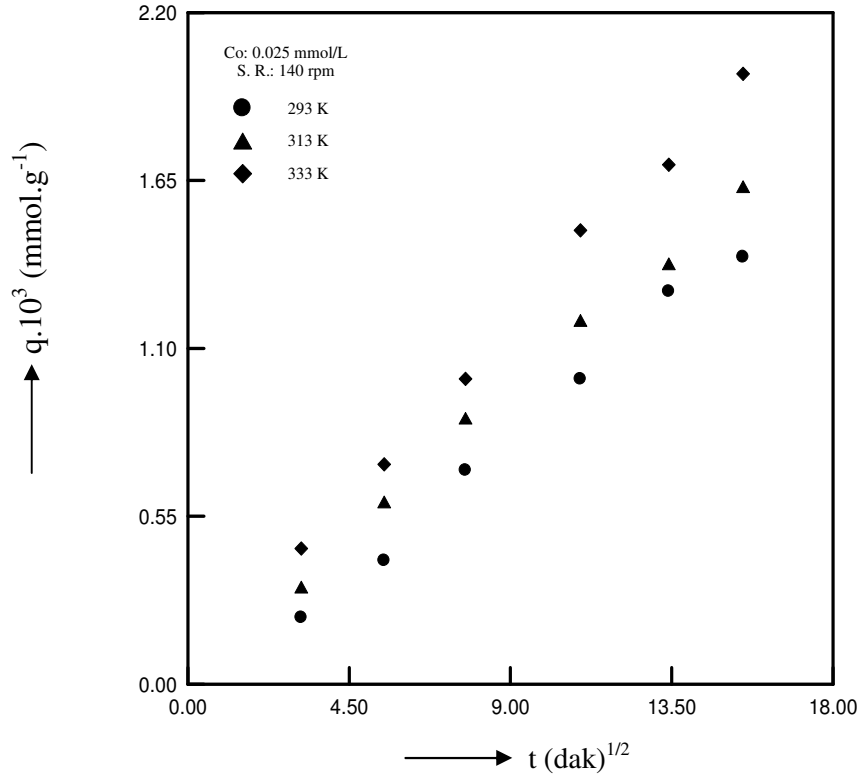
Şekil 10: Sulu çözeltiden talaşla metanil sarısı adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi



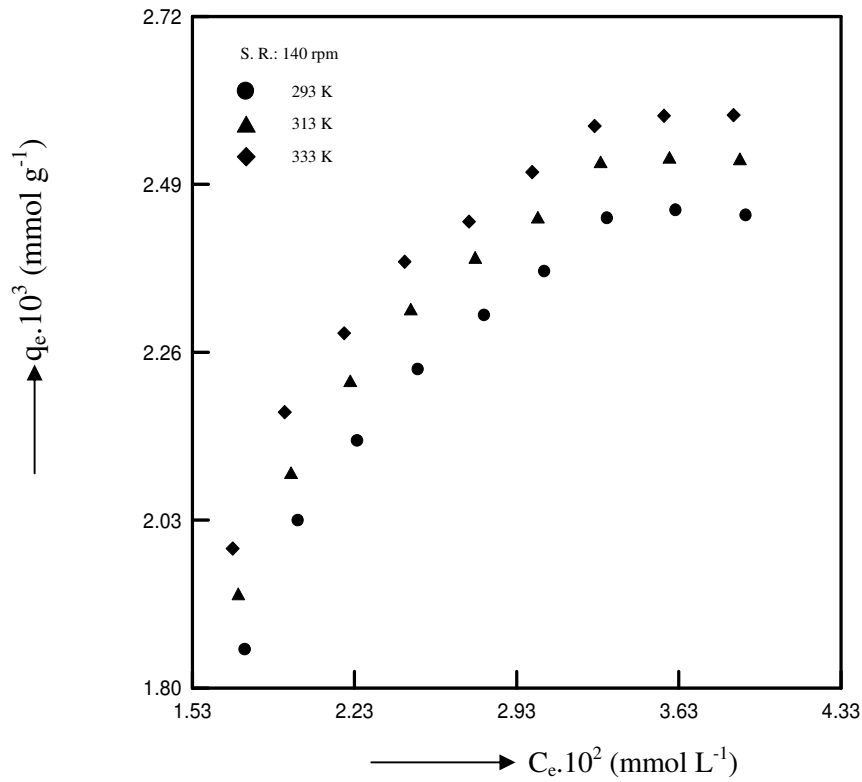
Şekil 11: Sulu çözeltiden talaşla metanil sarısı adsorpsiyona ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri



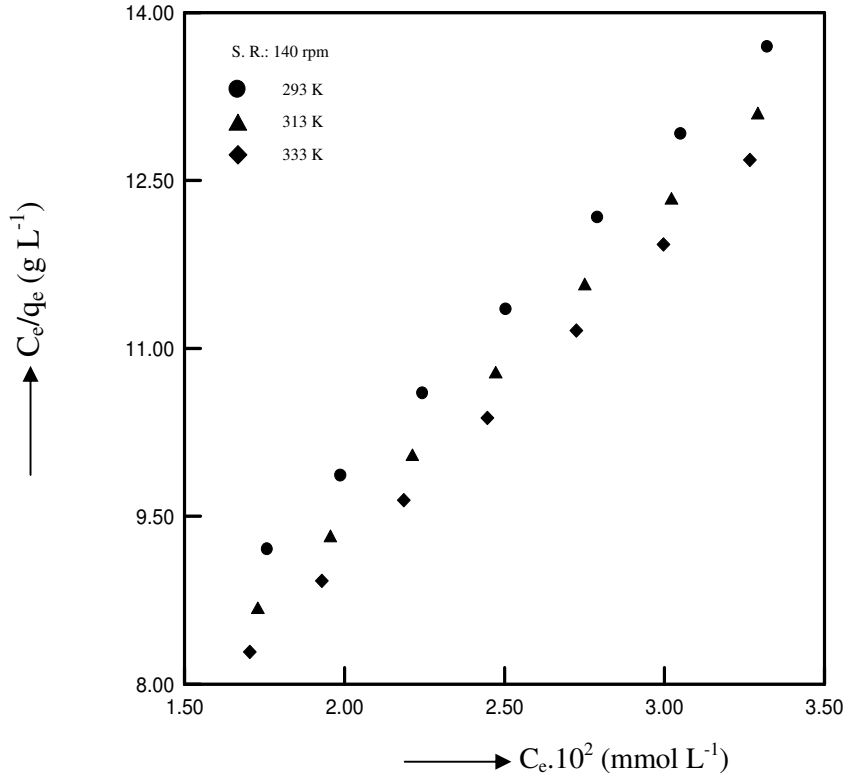
Şekil 12. Sulu çözeltiden talaşla metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi



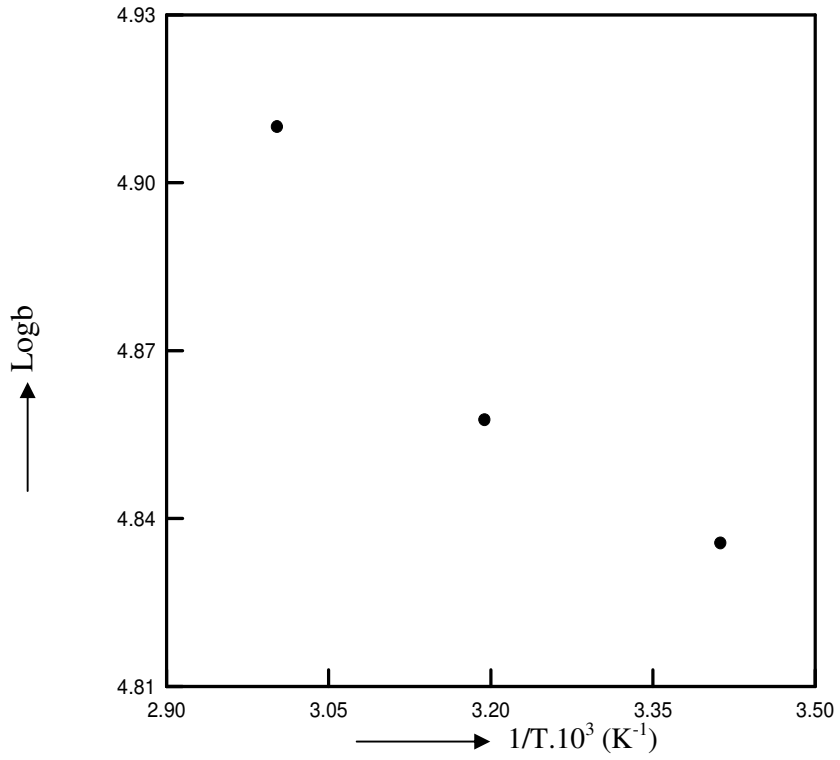
Şekil 13. Sulu çözeltiden talaşla metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerinin Weber – Morris çizimleri



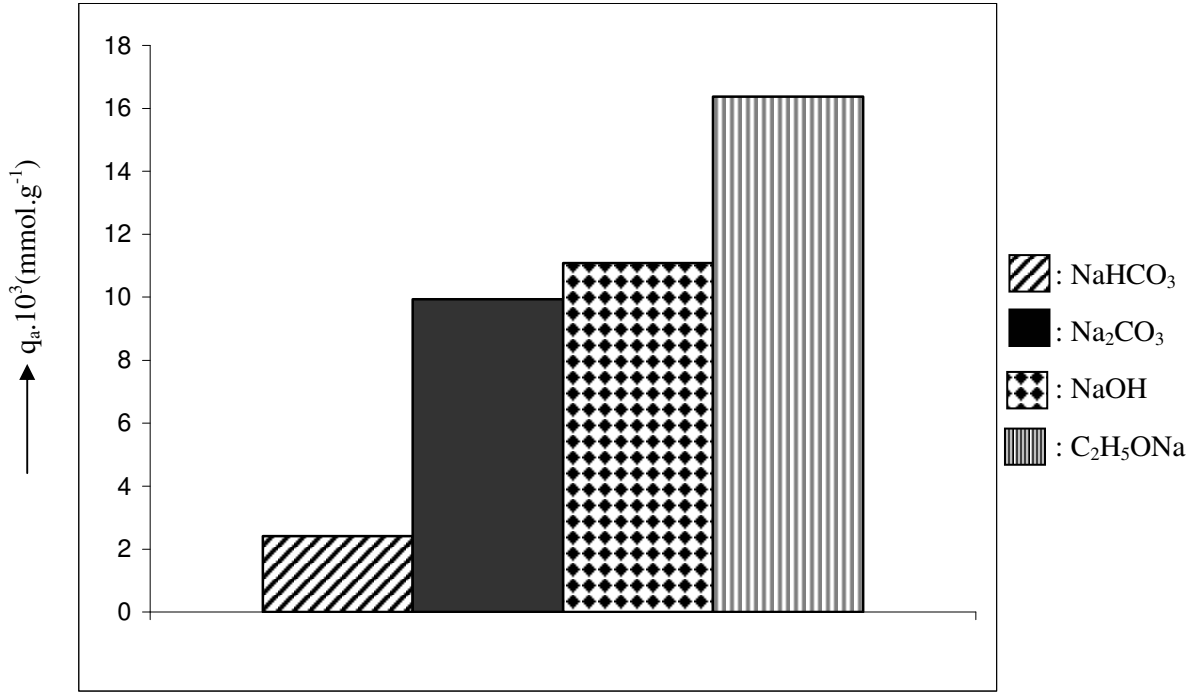
Şekil 14: Sulu çözeltiden talaşla metanil sarısı adsorpsiyon izotermi üzerinde sıcaklığın etkisi



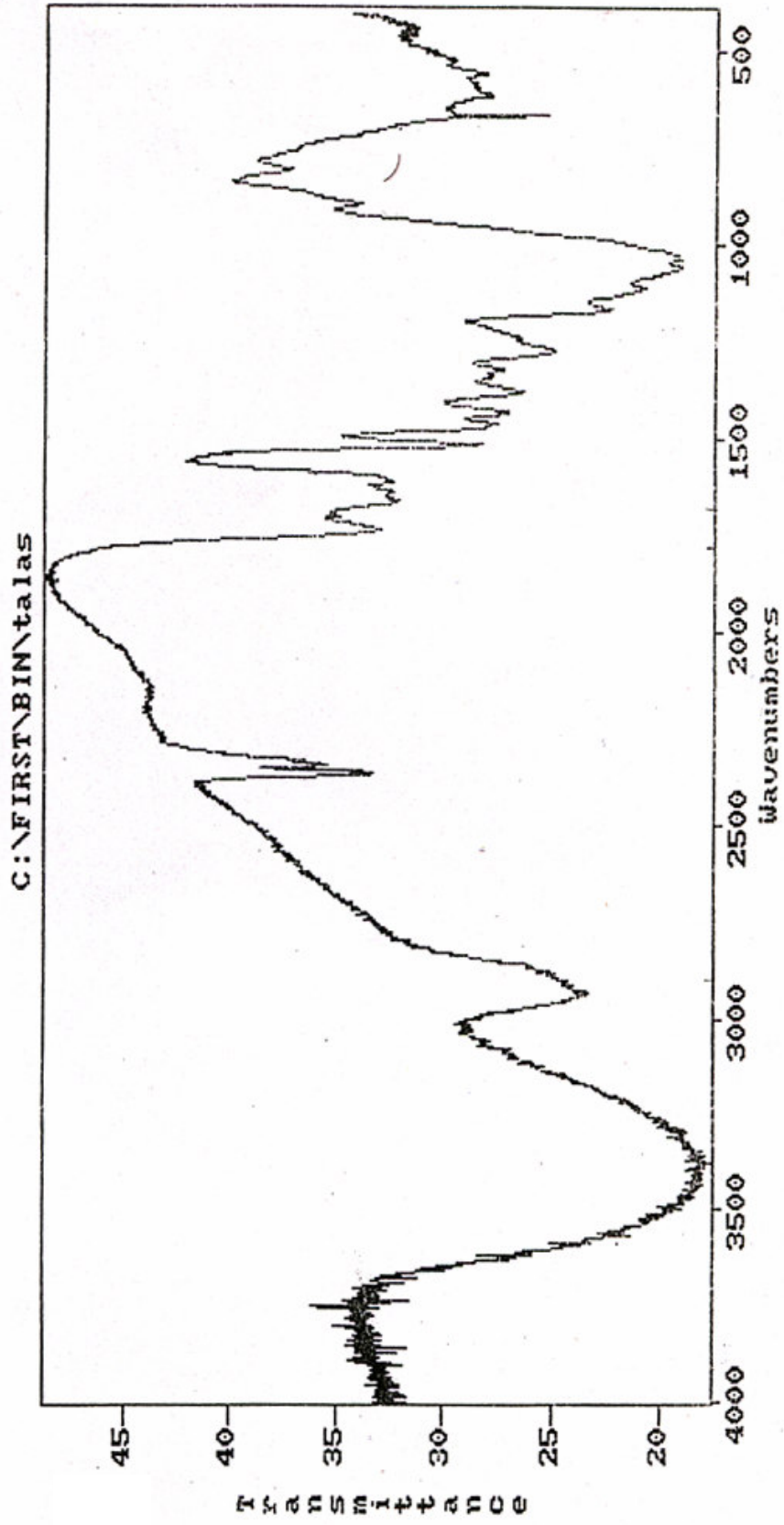
Şekil 15: Sulu çözeltiden talaşla metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri



Şekil 16: Sulu çözeltiden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin Clasius – Clapeyron çizimi



Şekil. 17. Talaşın farklı bazik karakterdeki çözeltilerin adsorpsiyonundaki q_a değerleri.



Şekil 18: Talasın IR spektrumu

5.SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. Sulu Çözüldüden Metilen Mavisini Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 2 sulu çözüldüden farklı sıcaklıklarda metilen mavisinin adsorpsiyonu esnasında çeşitli zaman aralıklarındaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı metilen mavisinin adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 2’de verilen kinetik eğrisi elde edilmiştir. Şekil 2’den görülebileceği gibi, metilen mavisini yüksek sıcaklıklarda daha iyi adsorplanmıştır. Bu sonuç büyük bir olasılıkla talaş ile metilen mavisini arasındaki kimyasal adsorpsiyondan kaynaklanmaktadır. Burada talaş yüzeyi ile katyonik (bazik) karakterli olan metilen mavisinin fonksiyonel grupları arasında kimyasal etkileşim olmaktadır.

Çizelge 2’deki kinetik verilerin Lagergren denkleminde (Denk. 3.2) uygulanması ile Çizelge 3’deki değerler elde edilmiştir. t ’ye karşı $\log (q_e - q)$ ’nun grafiğe geçirilmesi ile Şekil 3 elde edilmiştir. Şekil 3’deki doğruların eğimlerinden metilen mavisinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) belirlenmiştir (Çizelge 4). Belirlenen adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Denk. 3.3) uygulanarak (Çizelge 5), Şekil 4 elde edilmiştir. Şekil 4’deki doğrunun eğiminden metilen mavisinin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) 9172 j/mol^{-1} olarak belirlenmiştir. Çizelge 2’deki deneysel verilerin Weber-Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesine (Denk. 3.4) uygulanması ile de Çizelge 6’daki değerler elde edilmiştir. $t^{1/2}$,’ye karşı q grafiğe geçirilerek Şekil 5 elde edilmiştir. Doğrusal kısımların eğimlerinden gözenek difüzyon hız sabitleri (k_p) belirlendi (Çizelge 7). Çizelge 4’teki adsorpsiyon hız sabitlerinin ve Çizelge 7’deki gözenek difüzyon hız sabitlerinin sıcaklık arttıkça artmaları, metilen mavisinin sıcaklık arttıkça daha hızlı adsorplandığını, yani adsorpsiyonun ısı alan (endotermik) olduğunu göstermektedir.

Çizelge 8 sulu çözüldüden farklı sıcaklıklardaki metilen mavisinin adsorpsiyon izotermine ilişkin denge derişimlerini (C_e) ve adsorplanan miktarını (q_e) içermektedir. C_e ’ye karşı q_e ’nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 6 elde edilmiştir. Şekil 6’dan da görülebileceği gibi sıcaklık arttıkça metilen mavisini talaş üzerinde daha fazla adsorplanmaktadır. Ayrıca her üç izotermin başlangıç noktalarının ordinat üzerinde olmaları, talaş ile metilen mavisini arasındaki kuvvetli kimyasal adsorpsiyonun diğeri bir ifadesidir. Bu tip izoterm bilindiği üzere Giles tarafından yapılan izoterm

sınıflandırılmasında (21), H-tipi izoterm olarak belirtilmiştir. Bu tip izoterm uygunluğu, metilen mavisi ile talaş arasında kuvvetli bir kimyasal ilginin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 8'deki izoterm verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğundan; veriler, Langmuir çizgisel izoterm denkleminde (Denk.3.5) değerlendirilerek, Çizelge 9'daki değerler elde edilmiştir. C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğe geçirilerek Şekil 7 elde edilmiştir. Şekil 7'deki doğruların eğim ve kaymalarından q_m ve b Langmuir sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 10). Buradaki b sabitlerinin sıcaklıkla artıyor olması adsorpsiyon enerjisinin de arttığını göstermektedir. Adsorplanana ilişkin sabit olan b -Langmuir sabitinin sıcaklık arttıkça artması, metilen mavisinin talaşa olan ilgisinin arttığını ve daha fazla adsorplanıyor olmasını doğrulamaktadır.

Her üç sıcaklıktaki b sabitleri Clausius-Clapeyron denkleniminde (Denk.3.6) değerlendirilerek (Çizelge 11) Şekil 8 elde edildi. Buradaki doğrunun eğiminden $\Delta H=7823\text{Jmol}^{-1}$ olarak hesaplandı. Buradaki ΔH değerinin pozitif çıkması adsorpsiyon olayının ısı alan (endotermik) olduğunu doğrulamaktadır. b -sabitleri Denk. 3.7.'de değerlendirilerek ΔG belirlendi (Çizelge 13). ΔH ve ΔG değerlerini Denk. 3.8'de birlikte değerlendirerek ΔS değerleri belirlendi (Çizelge 13). Buradaki ΔG 'lerin negatif olaması olayın kendiliğinden olduğunu, ΔG 'nin artan sıcaklıklarda daha negatif değer olması da metilen mavisinin talaşa olan ilgisinin daha da arttığını ve adsorplanan miktarın sıcaklıkla arttığını doğrulamaktadır. ΔS 'lerin pozitif ve birbirine yakın çıkmaları sistemin düzensiz olduğunu ve düzensizliğin pek fazla değişmediğini göstermektedir.

Çizelge 10'da, 293 K'deki q_m değerinin Denk. 3.9'a uygulanmasından metilen mavisi için özgül yüzey alanı (S_{MM}), $4.2112\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Çizelge 27). Talaşın metilen mavisi adsorpsiyonundan belirlenen yüzey alanının, 77 K'de Azot gazı adsorpsiyonu ile belirlenen yüzey alanından (Çizelge 27) küçük çıkması beklenen bir sonuçtur. Çünkü N_2 gazının molekül büyüklüğü, MM'nin molekül büyüklüğünden daha küçüktür. Dolayısıyla azot gazı daha küçük gözeneklere girebilmektedir.

5.2. Sulu Çözeltilerden Metanil Sarısı Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Çizelge 15 sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklarda metanil sarısının adsorpsiyonu esnasında çeşitli zamanlardaki adsorplanmadan geriye kalan derişimlerini içermektedir. Zamana karşı metanil sarısının adsorplanmadan geriye kalan derişimlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 10 elde edilmiştir. Şekil 10'dan görülebileceği gibi metanil sarısı da yüksek sıcaklıklarda daha iyi adsorplanmıştır. Bunun sebebi daha önceden belirttiğimiz, gibi kimyasal adsorpsiyondur. Çizelge 15'deki deneysel verilerin Lagergren denklemine (Denk. 3.2) uygulanması ile Çizelge 16'daki değerler elde edilmiştir. t 'ye karşı $\log(q_e - q)$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 11 elde edilmiştir. Şekil 11'deki doğruların eğimlerinden metanil sarısının farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri (k_{ads}) belirlenmiştir (Çizelge 17). Bulunan adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denklemine (Denk. 3.3) uygulanarak (Çizelge 18), Şekil 12 elde edilmiştir. Şekil 12'deki doğrunun eğiminden metanil sarısının adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) 11067 j mol^{-1} olarak belirlenmiştir. Çizelge 15.'deki deneysel verilerin Weber-Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesine (Denk. 3.4) uygulanması ile de Çizelge 19'daki değerler elde edilmiştir. $t^{1/2}$ 'ye karşı q grafiğe geçirilerek Şekil 13. elde edilmiştir. Doğrusal kısımların eğimlerinden gözenek difüzyon hız sabitleri (k_p) belirlendi (Çizelge 20). Çizelge 17'deki adsorpsiyon hız sabitlerinin ve Çizelge 20'deki gözenek difüzyon hız sabitlerinin, sıcaklık arttıkça artmaları; metanil sarısının da sıcaklık arttıkça daha hızlı adsorplandığını, yani adsorpsiyonun ısı alan (endotermik) olduğunu göstermektedir.

Çizelge 21 sulu çözeltilerden farklı sıcaklıklardaki metanil sarısının adsorpsiyon izotermine ilişkin denge derişimlerini (C_e) ve adsorplanan miktarlarını (q_e) içermektedir. C_e 'ye karşı q_e 'nin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 14 elde edilmiştir. Şekil 14'den de görüleceği gibi sıcaklık arttıkça metanil sarısı talaş üzerinde daha fazla adsorplanmaktadır. Ayrıca her üç izoterm başlangıç noktalarının ordinat üzerinde olmaları yani Giles'in (21), H-tipi izoterm tiplemesine uymaları, talaş ile metanil sarısı arasındaki kuvvetli kimyasal adsorpsiyonunun diğer bir ifadesidir.

Çizelge 21'deki izoterm verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğundan, veriler Langmuir çizgisel izoterm denkleminde (Denk.3.5) değerlendirilerek Çizelge 22'deki değerler elde edilmiştir. C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğe geçirilerek Şekil 15. elde

edilmiştir. Şekil 15'deki doğruların eğim ve kaymalarından q_m ve b Langmuir sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 22). Buradaki b sabitlerinin sıcaklıkla artıyor olması adsorpsiyon enerjisinin arttığını göstermektedir. b -sabitinin sıcaklık arttıkça artması, metanil sarısının talaşa olan ilgisinin arttığını ve daha fazla adsorplanıyor olmasını doğrulamaktadır.

Her üç sıcaklıktaki b -sabitleri Clausius-Clapeyron denklemine (Denk. 3.6) değerlendirilerek (Çizelge 24), Şekil. 16 elde edildi. Buradaki doğrunun eğiminden $\Delta H=3484 \text{ j mol}^{-1}$ olarak hesaplandı (Çizelge 25). Buradaki ΔH değerinin de pozitif çıkması metanil sarısı adsorpsiyonun ısı alan (endometrik) olduğunu doğrulamaktadır. b -sabitlerini Denk. 3.7'de değerlendirerek ΔG belirlendi (Çizelge 26). ΔH ve ΔG değerlerini Denk. 3.8'de birlikte değerlendirerek ΔS değerleri belirlendi (Çizelge 26).

Buradaki ΔG 'lerin negatif olması, metanil sarısı adsorpsiyonun da kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔG 'nin artan sıcaklıklarda daha negatif değer alması da metanil sarısının talaş üzerine olan ilgisini daha da artırdığını ve adsorplanan miktarının sıcaklıkla arttığını doğrulamaktadır. ΔS 'lerin pozitif ve birbirine yakın çıkmaları sistemin düzensiz olduğunu ve düzensizliğin pek fazla değişmediğini göstermektedir.

Çizelge 23'de, 293 K'deki q_m değerinin Denk. 3.9'a uygulanmasından metanil sarısı için özgül yüzey alanı (S_{MS}), $1.1024 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Çizelge 27). Talaşın metanil sarısı adsorpsiyonundan hesaplanan yüzey alanının azot gazı adsorpsiyonuyla hesaplanan yüzey alanından (Çizelge 27) küçük çıkması da beklenen bir sonuçtur. Çünkü N_2 gazının molekül büyüklüğü metanil sarısının molekül büyüklüğünden daha küçüktür. Dolayısıyla azot gazı daha küçük gözeneklere girebilmektedir.

5.3. Genel Değerlendirmeler

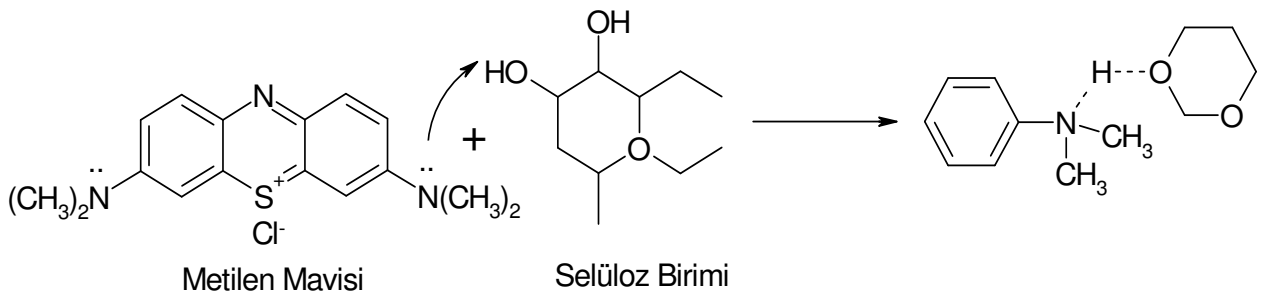
Talaş üzerinde MM ve MS'nin adsorpsiyonları, k_{ads} adsorpsiyon hız sabitleri ve k_p -gözenek difüzyon hız sabitlerine göre (Çizelge 4,7 ve Çizelge 17,20) karşılaştırıldığında çalışılan her üç sıcaklıkta da MM'ninki MS'ninkinden daha büyüktür. Bu, ağırlıklı olarak asidik yüzey özelliğine sahip olan talaşın bazik özellikli MM'yi daha hızlı bir şekilde yüzeye doğru çekerek yüzeyle etkileşmesine ve sahip olduğu gözeneklere yönlendirmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca belirlenen adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi ile elde edilen E_a -adsorpsiyon aktiflenme enerjileri açısından da adsorpsiyon farklılıklarını karşılaştırırsak, MM'ninki MS'ninkinden küçüktür

(Çizelge 12 ve Çizelge 25). E_a - adsorpsiyon aktiflenme enerjisi, adsorplananın adsorplanabilmesi için sahip olması gerekli minimum enerjiye karşılık gelmektedir ve adsorpsiyon sistemine ilişkin bir büyüklüktür. MM-talaş sisteminin E_a 'sı, MS-talaşa göre küçüktür. Diğer bir ifade ile MM-talaş sisteminin adsorpsiyon enerjisi engeli MS-talaş sistemine göre daha düşüktür. Bundan dolayı, düşük enerji MM molekülleri daha iyi adsorplanmış ve adsorplanan miktarı artmıştır.

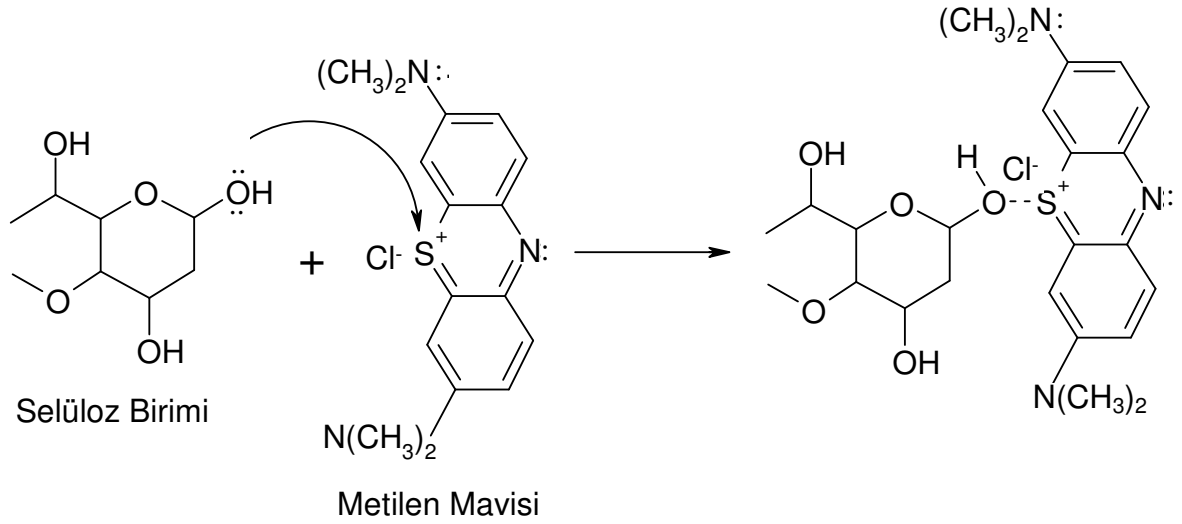
MM'nin MS'den talaş üzerinde daha fazla adsorplandığını q_m ve b Langmuir sabitlerine (Çizelge 10 ve Çizelge 23) göre de kanıtlayabiliriz. q_m , adsorplayıcının adsorplama ve b ise adsorplananın adsorplanabilme yeteneğine ilişkin büyüklüklerdir. MM'nin her üç sıcaklıkta da q_m değerlerinin MS'ninkinden büyük olması; talaşın büyük oranda asidik özellikli yüzeyinin, bazik MM'yi daha çok adsorpladığını, b -sabitinin büyük olması ise MM'yi daha kolay ve daha çok adsorpladığını göstermektedir (Çizelge 10 ve Çizelge 23). Bu veriler sıcaklık arttıkça MM-talaş arasındaki etkileşimin daha fazla arttığını göstermektedir. Bu da q_m ve b -sabitlerinin artmasına, dolayısıyla MM'nin MS'den daha çok adsorplanmasına neden olmuştur. ΔS -adsorpsiyon entropisi, adsorplayıcı ile adsorplanan ara yüzeyinde gerçekleşen etkileşim sonucu oluşan düzensizliği belirten bir büyüklüktür. Gerek MM-talaş ve gerek ise MS- talaş adsorpsiyon sisteminde sıcaklık arttıkça ΔS 'de önemsenecek bir değişme gözlenmemiştir (Çizelge 13 ve Çizelge 26). Ancak MM'nin ΔS 'ı MS'ninkinden büyüktür. Bu da yine talaşın yüzey özelliğinden dolayı MM'ye olan daha fazla kimyasal ilgi sonucu oluşan düzensizliği yansıtmaktadır. Yani MM'nin daha fazla adsorplandığını göstermektedir. ΔG -Adsorpsiyon serbest enerjilerinin (Çizelge 13 ve Çizelge 26) negatif değerler alması ise, olayın kendiliğinden ve tersinmez olarak yürüdüğünü gösterir. MM ve MS'nin her üç sıcaklıkta talaş üzerindeki adsorpsiyonunun ΔG değerlerinin gittikçe artan negatif değerler alması da (Çizelge 13 ve Çizelge 26), sıcaklık arttıkça adsorplanma hızı ve eğilimin arttığını ve dolayısıyla adsorplanma miktarının arttığını da doğrulamaktadır. MM ve MS'nin ΔH ve ΔS değerlerinin pozitif olmasından dolayı ΔG 'lerinin artan sıcaklıkla gittikçe daha negatif değerler alması; sisteme ilişkin $T\Delta S$ değerinin sıcaklık arttıkça, ΔH değerinden daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır.

MM ve MS'nin talaş üzerindeki adsorpsiyon farklılıkları; N_2 , MM ve MS adsorplananlarına göre belirlenen S_{N_2} , S_{MM} ve S_{MS} özgül yüzey alanı değerlerinden de açıklanabilir., N_2 'nin çok küçük molekül olması ve adsorpsiyonun düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için fiziksel adsorpsiyon ile en küçük gözeneklere girip yoğunlaşarak tutunmasından dolayı N_2 gazı ideal bir adsorplanan olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, azot adsorpsiyon izoterminden elde edilen adsorplayıcıya ilişkin V_m -tek tabaka kapasitesi de büyük olacağından S_{N_2} 'de büyük olur. Aynı molekül boyutlu ve adsorplandığında misel içindeki boya iyon sayıları (n) aynı olan (48), MM ve MS'nin talaş üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen q_m 'lerin aynı olması ve dolayısıyla hesaplanan S_{MM} ve S_{MS} 'nin de aynı olması gerekirdi. Aksine S_{MM} , S_{MS} 'den büyük bulunmuştur (Çizelge 27). Bu da yine talaşla MM'nin, MS'den daha fazla bir kimyasal etkileşimle kemisorplandığının göstergesidir. Bundan dolayı, MM'nin azota göre kapladığı alan yüzdesi (S_{MM}/S_{N_2}), MS'nin azota göre kapladığı alanın yüzdesinden (S_{MS}/S_{N_2}) daha büyük olur. MS'nin MM'ye göre kapladığı alan yüzdesinin de % 26.3 olması ise MM'nin MS'den,yaklaşık dört kat fazla yer kaplamasıda MM'nin MS'den talaş yüzeyinde daha fazla adsorplandığını kanıtlamaktadır.

Adsorpsiyon olayının; Şekil 18'deki talaşın IR spektrumunu, Şekil 3.1.1. ve Şekil 3.1.2.'deki boyarmaddelerin molekül yapılarını göz önüne alarak incelediğimizde; talaşın metilen mavisi çözeltilisini, metanil sarısı çözeltilisinden daha iyi adsorplaması; bazik-OH gruplarının pozitif yüklü-S grubuna katılarak nükleofilik aktiflik gösteren bir bağlantı merkezi oluşturabilmelerindendir. Selülozik yapıdaki talaş nükleofilik atak yaparak boyarmaddenin pozitif merkezleri tarafından rahatlıkla tutulabilir.



Ayrıca bazik gücü kuvvetli tersiyer aminlerin, selülozik yapıdaki talaşın-OH gruplarındaki asidik hidrojenleri daha rahat koordine kovalent bağla kendisine bağlayarak tutunmayı artırmaları (adsorpsiyonu kuvvetlendirmeleri), olayın adsorpsiyonun metanil sarısından daha çok metilen mavisini tercih etmesi yönüne kayması gerektiğinin bilimsel olarak da beklenen bir sonuç olduğunun göstergesidir.



KAYNAKLAR

1. SARIKAYA, Y., 1993. Fizikokimya, 1. Gazi Büro Kitapevi, ANKARA.
2. TEZ, Z., 1977. Doktora Tezi, A.Ü.F.F., ANKARA.
3. BRUNAUER, S., 1942. The Adsorption of Gases and Vapors, Vol.1, Oxford University Pres, LONDON.
4. NOLL, K.E., GOUNARIS, V.HOU, W. S., 1992. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, Inc., USA
5. GUZEL, F., 1991. Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR.
6. UZUN, İ., 2001. Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, DİYARBAKIR.
7. YILDIZ, S., 1995. Fizikokimya 1, 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, KONYA.
8. DE BOER, J.H., LINSEN, B.G., DER PLAS, T.V., ZONDERVAN, G.J., CATAL, J., 1965. 4, 649.
9. ALLEN, T., 1975. Particle Size Measurement, Chapman & Hall, LONDON.
10. GREGG, S.J., SING, K.S.W., 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed., Academic Pres, LONDON.
11. ROSS, S., OLIVIER, J.P., 1964. On Physical Adsorption, Interscience Publ., John – Wiley & Sans Inc., N.Y.
12. YOUNG , D.M., CROWELL, A.D., 1962. Physical Adsorption of Grases, Butter worths, N.Y.
13. MOLINA – SABIO, M., SALINOS – MARTINEZ DE LECEA, C., RODRIGUEZ – REINESO, F., PUENTE – RUIZ, C., LINARES – SOLANO, A., 1985. Carbon, 23, 1, 91.
14. HAUL, R., DUMBGEN, G., 1960. Chem. Ing. Tech., 32, 349.
15. SMITH, J.M., 1970. Chemical Engineering Kinetics, 2nd Ed., Mc Graq – Hill Camp., N.Y., LONDON.
16. HAUSER, E.A., 1939. Colloidal Phenomena, McGraw – Hill Camp., N.Y., LONDON.
17. BERNARDIN, F.E., 1976. ChemicalEngineering Deskbook Issue, Oct. 18, 77.
18. KIPLING, J.J., 1965. Adsorption from Solutions of Non – Electolytes, Academic Pres, N.Y., LONDON.
19. GILES, C.H., GRECZEK, J.J., MAKHAWA, S.M., 1961., J. Chem. Soc., 93.
20. GILES, C.H., 1996. Trans. Faraday Soc., 62.

21. GILES, C.H., MAC EWAN, T.H., NAKHWA, S.M., SMITH, D., 1960. *J.Chem. Soc.*, 3973.
22. GILES, C.H., TRIVEDI, A.S., 1969. *Chem. Ind.*, 1426.
23. HAYNES, J.M., 1965. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 60, 6191.
24. PARFITT, G.L., ROCHESTER, C.H., 1983. *Adsorption from Solution at the Solid / Liquid Interface*, Academic Pres, LONDON.
25. GILES, C.H., EASTON, I.A., MCKAY, R.B., PATEL, G.C., SHAN, N.D., SMITH, D., 1966. *Trans. Faraday. Soc.*, 62.
26. TAYLOR, R.H., 1985. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 35, 195.
27. GILES, Ç.H., D'SILVA, A.P., TRIVEDI, A.S., 1970. *Surface Area Determination*, Butterworths, LONDON.
28. LINARES – SOLANO, A., RODRIGUEZ – REINOSO, F., MOLINA – SABIO, M., LOPEZ – GONZALEZ, J. De D., 1984. *Adsorp. Science and Technol.*, 1, 233.
29. MOLINA – SABIO, M., SALINOS – MARTINEZ DE LECEA, C., RODRIGUEZ – REINESO, F., PUENTE – RUIZ, C., LINARES – SOLANI, A., 1985. *Carbon*, 23, 1, 91.
30. PURI, B.R., SINGH, D.D., GUPTA, U., 1979. *Carbon*, 17, 1.
31. BAŞER, I., INANICI, Y., 1990. *Boyarmadde Kimyası*, İSTANBUL.
32. SVER, D., CETINA, M., BACH – DRAGUTINOVIAE, B., 1991. *Tekstil*, 40, 4, 157 – 161.
33. SVER, D., CETINA, M., BACH – DRAGUTINOVIAE, B., 1992., *Tekstil*, 41, 1, 1-6.
34. SVER, D., CETINA, M., BACH – DRAGUTINOVIAE, B., 1991. The adsorption of textile dyestuffs on natural adsorbents at 25°C, XII. *Sostanak Kemieara Hrvatske*, 210, ZAGREB.
35. SVER, D., CETINA, M., BACH – DRAGUTINOVIAE, B., 1991. The influence of High Temperature on the Adsorption of Organic Dyestuffs from Water Solutions, XII. *Sastanak Kemieara Hrvatske*, 211, ZAGREB.
36. AUSTIN, G.T., 1984. *Shreve's Chemical Process Industries*, 5. Edition, Mc Graw – Hill Book Company; NEW YORK.

37. GARK, V.K., GUPTA, R., KUMAR, R., GUPTA, R.K., 2004. Bioresource Technology, 92, 79 – 81,
38. SINGH, D.K., TIWARI, D.P., SAKSENA, D.N., 1993. Indian J. Environ, 35, 169.
39. ANIRUDHAN, T.S., SREEDHAR, M.K., 1998. Indion Journal of Chemical Technology, 5, 41-47.
40. AJMAL, M., RAO, R.A., SIDDIQUI, B.A., 1996. Water Research, 30, 1478 – 1482.
41. YU, B., ZHANG, Y. – H., SHUKLA, A., SHUKLA, S. S., DORRIS, K.L., 2001. Journal of Hozardous Materials, 84, 83 – 94.
42. NAG, A., Process Safety Environ Protection, 73, 299-304.
43. SCHIPPER, L., VOJVODIC – VUKOVIC, M., ENVIRON, J., 1998. Journal of Environmental Quality, 27, 664 – 668.
44. GUPTA, G.S., 1987. Water Research, 24, 5-50
45. BRYANT, P. S., PETERSON, J.N., LEE, J.M., BRONS, T.M., 1992. Apple. Biochem. Biotechnol., 34/35, 777
46. SHUKLA, S. R., SAKHARDANDE, V.D., 1992. Appl. Polym. Sci., 44, 903.
47. MOHAMMED, A., AKHTAR, H.K., SHAMIM, A., 1998. Water Research, 32, 3085-3091.
48. GUZEL, F., 1996. Seperation Science and Technology, 31, 283 – 290.
49. RAJÍ, C., ANIRUDHAN, T.S., 1996. Indian Journal Of Chemical Technology, 3, 49-54.
50. RAJI, C., ANIRUDHAN, T.S., 1997. Indian Journal of Chemical Technology, 4, 157 – 162.
51. RAJI, C., ANIRUDHAN, T.S., 1997. Indian Journal of Chemical Technology, 4, 228 – 236.
52. IBRAHIM, N..A., NASHEM, A., ABOU – SHOSHA, M. H., 1997. Polymer Plastics Technology and Engineering, 36, 569 – 583.
53. AJMAL, M., KHAN, A.H., AHMAD, S., AHMAD, A., 1998. Water Research, 32, 3085 – 3091.
54. YAVUZ, Ö., ALTUNKAYNAK, Y., GUZEL, F., Water Research., 37 (4), 948 - 952

55. JIN – WHA, K., MYOUNG – HOI, S. DONG – SU, K., SEUNG – MAN, S., YOUNG – SHIK, K., 2001. Journal of Hazardous Materials, 85, 301 – 315.
56. NADHEM, K. H., XIAO, D.C., MOHAMMED, M.F., MAX, G.Q. L., 2001. Chemical Engineering Journal, 84, 95 – 105.
57. STEPHEN, J.A., QUAN, G., RONAN, M., PAULINE, A.J., 2003. Bioresource Technology, 88, 1243-152.
58. JAIN, A.K, GUPTA, V.K., BHATNAGAR, A., SUHAS, 2003. Journal of Hazardous Materials, 101, 31 – 42.
59. MALIK, P.K., 2003. Dyes and Pigments 56, 239 – 249.
60. GUPTA, V.K., ALI, I., SUHAS, DINESH, M., 2003. Journal of Colloid and Interface Science, 265, 257 – 264.
61. LAGERGREN, S., 1973. Eur. Polym. J., 9, 525.
62. McKAY, G., BLAIR, H.S., GARDNER, J., 1983. Journal of Colloid and Interface Science, 95, 108.
63. MORTIMER, C.E., 1987. Chemistry, 4. Edition, Van Nostrand Reinhold International Molly Millars Lane, Wokingham, Berkshire, ENGLAND.
64. Jr. WEBER, W. J., MORRIS, J. C., 1963. J. Sanit. Eng. Div. Am. Sac. Civ. Engrs., 89, SA2, 31.
65. LANGMUIR, I., 1918. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361 – 140
66. ODA, H., KISHIDA, M., YOKOKAWA, C., 1981. Carbon Vol. 19, No: 243 – 248.

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge.1.Metilen mavisinin çalışma eğrisine ilişkin veriler.

Çizelge.2.Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

Çizelge.3.Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

Çizelge.4.Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

Çizelge.5.Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.

Çizelge.6.Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber Marris'in gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili denkleminde değerlendirilmesi.

Çizelge.7.Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri.

Çizelge.8.Metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler.

Çizelge.9.Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

Çizelge.10.Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri.

Çizelge.11.Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki b sabitinin Clausius – Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi.

Çizelge.12.Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin E_a ve ΔH değerleri.

Çizelge.13.Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

Çizelge.14.Metanil sarısının çalışma eğrisine ilişkin veriler.

Çizelge.15.Sulu çözeltiden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler.

Çizelge.16.Sulu çözeltiden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Lagergren denkleminde değerlendirilmesi.

Çizelge.17.Sulu çözeltiden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hız sabitleri.

Çizelge.18.Sulu çözeltiden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.

Çizelge.19.Sulu çözeltiden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerin Weber–Morris denkleminin gözenek difüzyon hız sabiti ile ilgili ifadesinde değerlendirilmesi.

Çizelge.20.Sulu çözeltilerden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin gözenek difüzyon hız sabitleri.

Çizelge.21.Metanil sarısı adsorpsiyon izotermine ilişkin veriler.

Çizelge.22.Sulu çözeltilerden metanil sarısı adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki deneysel verilerin Langmuir çizgisel denkleminde değerlendirilmesi.

Çizelge.23.Sulu çözeltilerden metanil sarısı adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri.

Çizelge.24.Sulu çözeltilerden metanil sarısı adsorpsiyon izotermine ilişkin farklı sıcaklıklardaki b sabitinin Clausius – Clapeyron denkleminde değerlendirilmesi.

Çizelge.25.Sulu çözeltilerden metanil sarısı adsorpsiyonunda E_a ve ΔH değerleri.

Çizelge.26.Sulu çözeltilerden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler .

Çizelge.27.Talaşın çeşitli adsorplananlara göre belirlenmiş özgül yüzey alanları.

Çizelge.28.Talaşın, sulu çözeltilerden farklı bazik karakterli adsorplananların adsorplanan derişimleri.

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil.1.Metilen mavisi çalışma eğrisi.

Şekil.2.Sulu çözeltilerden talaşla metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi.

Şekil.3.Sulu çözeltilerden talaşla metilen mavisinin adsorpsiyona ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.

Şekil.4.Sulu çözeltilerden talaşla metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.

Şekil.5.Sulu çözeltilerden talaşla metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerinin Weber – Morris çizimleri.

Şekil.6.Sulu çözeltilerden talaşla metilen mavisinin adsorpsiyon izotermi üzerinde sıcaklığın etkisi.

Şekil.7.Sulu çözeltilerden talaşla metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri.

Şekil.8.Sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin Clasius–Clapeyron çizimi.

Şekil.9.Metanil sarısı çalışma eğrisi.

Şekil.10.Sulu çözeltilerden talaşla metanil sarısı adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi.

Şekil.11.Sulu çözeltilerden talaşla metanil sarısı adsorpsiyona ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri.

Şekil.12.Sulu çözeltilerden talaşla metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi.

Şekil.13.Sulu çözeltilerden talaşla metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerinin çizimi.

Şekil.14.Sulu çözeltilerden talaşla metanil sarısı adsorpsiyon izotermi üzerinde sıcaklığın etkisi.

Şekil.15.Sulu çözeltilerden talaşla metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri.

Şekil.16.Sulu çözeltilerden metanil sarısı adsorpsiyonuna ilişkin Clasius – Clapeyron çizimi.

Şekil.17.Talaşın farklı bazik karakterdeki çözeltilerin adsorpsiyonundaki C_a değerleri.

Şekil.18.Talaşın IR spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Hüseyin PEKKUZ

Doğum Tarihi: 10/06/1976

Doğum Yeri: Zile/ TOKAT

Adres: Dicle Üniversitesi

Eğitim Fakültesi

Kimya Bölümü

21280 Diyarbakır

Mail Adresi: pekkuz@mynet.com

Eğitim ve Akademik Kariyer

İlkokul öğrenimimi Mehmet Akif İlkokulunda, ortaokul öğrenimimi Fevzi Çakmak ortaokulunda ve lise öğrenimimi de Zile Lisesinde tamamladım.

2000 yılında Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünü bitirdim. Aynı yıl Diyarbakır'da öğretmenlik yapmaya başladım. Halen Bismil Anadolu Lisesi'nde kimya öğretmeni olarak görev yapmaktayım.