



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

**BENTONİT, ZEOLİT VE GRAFEN OKSİT KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİDEN BROMOFENOL MAVİSİNİN UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim Gökçe ERDEM

(201492051268)

Kimya Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Nuket KARTAL TEMEL

SİVAS

KASIM 2018

İbrahim Gökçe ERDEM'ın hazırladığı ve “**Bentonit, Zeolit Ve Grafen Oksit Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bromofenol Mavisinin Uzaklaştırılması**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı	Dr. Öğr. Üyesi Nuket KARTAL TEMEL Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Mustafa TÜZEN Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Ramazan GÜRKAN Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından F-497 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.



Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© İbrahim Gökçe ERDEM, 2018



Çalışma sırasında bana destek olan aileme ve tüm arkadaşlarıma...

ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

10.09.2018

İbrahim Gökçe ERDEM

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince yakın ilgisini eksik etmeyen bilgi ve birikimleriyle yol gösteren, bana verdiği bu destekleri sayesinde çalışma azmimi perçinleyen saygı değer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Nuket Kartal Temel'e ve yüksek lisans eğitimi süresince okulda geçirdiğim süreler için bana izin veren Bilfer Madencilik A.Ş. ve çalışmakta bulunduğum Aromsa A.Ş firmalarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında benden desteğini ve yardımlarını esirgemeyen saygı değer hocam Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Mine Hasdemir'e ve deneysel çalışmalarda kullanılan Grafen oksiti sentezleyen Dr. Öğr. Üyesi Ümit Nazlı Temel'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmayı CÜBAP: **F-497** nolu projeyle maddi olarak destekleyen Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonuna teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte beni maddi manevi destekleyen beni hiç bir zaman yalnız bırakmayan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İbrahim Gökçe ERDEM

ÖZET

BENTONİT, ZEOLİT VE GRAFEN OKSİT KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN BROMOFENOL MAVİSİNİN UZAKLAŞTIRILMASI

İbrahim Gökçe ERDEM

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Nuket KARTAL TEMEL

2018, 40+xv sayfa

Bu çalışmada, sulu çözeltiden anyonik bir boyar madde olan Bromofenol mavisinin (BrPB) bentonit (B), zeolit (Z) ve grafen oksit (GO) varlığında adsorpsiyon yöntemiyle giderimi esas alınmıştır. pH, adsorban miktarı, BrPB'nin başlangıç derişimi, sıcaklık ve zaman gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde miktarını ölçmek için ultraviyole-görünür bölge spektrofotometre (UV-VIS) kullanılmıştır. Elde edilen optimum değerlerin; pH değeri B ve Z için 5, GO için 4, adsorban miktarı 0.03g ve denge zamanının 60 dakika olduğu gözlemlenmiştir. Langmiur ve Freundlich izoterm modellerine uyumluluğu, sırasıyla Z>GO>B ve GO>B>Z şeklinde bulunmuştur. Kinetik açıdan değerlendirildiğinde ise tüm adsorbanların yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiğine uyduğu gözlemlenmiştir. B ve Z için ΔG° değerinin pozitif olması adsorpsiyonun fiziksel, GO için ise negatif olması adsorpsiyonun kimyasal olduğunu göstermektedir. Elde edilen ΔH° değerlerine bakıldığında gerçekleşen tepkimenin, B ve Z için endotermik, GO için ise ekzotermik olduğu gözlemlenmiştir. B ve Z adsorban türleri için ΔS° değerinin negatif çıkması katı-sıvı arasındaki rastlantısallığın azaldığını gösterirken, GO için ΔS° değerinin pozitif çıkması katı-sıvı arasındaki rastlantısallığın arttığını göstermektedir. Optimum koşullarda yapılan ölçümler sonrası elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasite değeri GO için 589 mg g⁻¹ olup, B ve Z için sırasıyla 15.7 ve 19.8 mg g⁻¹ dir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Bromofenol mavisi, Grafen oksit, Bentonit, Zeolit

ABSTRACT

REMOVAL OF BROMOPHENOL BLUE FROM WATER SOLUTION BY USING BENTONITE, ZEOLITE AND GRAPHENE OXIDE

İbrahim Gökçe ERDEM

Master of Science Thesis

Department of Chemistry

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Nuket KARTAL TEMEL

2018, 40+xv pages

In this study, an anionic dyestuff bromophenol blue (BrPB) from the aqueous solution was removed by adsorption in the presence of bentonite (B), zeolite (Z) and graphene oxide (GO). The effects of pH, adsorbent amount, initial concentration of BrPB, temperature and time on adsorption were investigated. After the adsorption process, ultraviolet-visible region spectrophotometer (UV-VIS) was used to measure the amount of dyestuff remaining in the solution which is not adsorbed. It's found that; the optimum values obtained for the adsorption process; the optimum pH value 5 for B and Z, 4 for GO; 0.03 g amount of adsorbent and 60 minutes for the equilibrium time. The compatibility of Langmiur and Freundlich isotherm models was found as Z> GO> B and GO> B> Z respectively. In terms of kinetics aspect, it was observed that all adsorbents were comply with pseudo-second order reaction kinetics. To be positive of ΔG° value for B and Z is of physical nature of adsorption, to be negative of ΔG° value for GO requires to be chemical nature of adsorption. When the obtained ΔH° values were examined, it was observed that the reaction was endothermic for B and Z and exothermic for GO. The negative value of ΔS° for B and Z adsorbent species indicates that the randomness between solid and liquid decreases, whereas the positive ΔS° value for GO indicates that the randomness between solid and liquid increases. The highest adsorption capacity value obtained after the measurements made under optimum conditions is 589 mg g⁻¹ for GO and 15.7 and 19.8 mg g⁻¹ for B and Z, respectively.

Keywords: Adsorption, Bromophenol blue, Graphene oxide, Bentonite, Zeolite

İÇİNDEKİLER

ETİK	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
İÇİNDEKİLER.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Boyar Madde	2
1.2 Boyar Maddelerin Özellikleri	2
1.2.1 Boyar Maddelerin Çevreye Etkisi	2
1.3 Atık Sularından Boyar Maddelerin Giderimi	3
1.3.1 Kimyasal Yöntem	3
1.3.1.1 Oksidasyon ile Boyar Maddelerin Giderimi.....	3
1.3.1.2 Kimyasal Çöktürme	4
1.3.2 Biyolojik Yöntemler	4
1.3.2.1 Aerobik Arıtma.....	4
1.3.2.2 Anaerobik Arıtma	4
1.3.3 Fiziksel Yöntemler	4
1.3.3.1 Membran Filtrasyon	4
1.3.3.2 Adsorpsiyon Yöntemi.....	5
1.4 Adsorpsiyon.....	5
1.4.1 Adsorpsiyon İzotermi	5
1.4.1.1 Langmuir İzotermi.....	6
1.4.1.2 Freundlich izotermi	7
1.4.1.3 Adsorpsiyon Kinetiği.....	7

1.4.1.4 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	9
1.5 Adsorbanlar	10
1.5.1 Zeolit.....	10
1.5.1.1 Zeolitlerin Yapısı.....	10
1.5.1.2 Doğal Zeolitlerin Oluşumu.....	11
1.5.2 Bentonit	12
1.5.2.1 Bentonitin Yapısı.....	13
1.5.2.2 Bentonitlerin karakteristik özellikleri.....	14
1.5.3 Grafen Oksit	14
1.5.3.1 Grafen kullanım alanları ve genel özellikleri	15
2. MATERYAL METOT.....	17
2.1 Kullanılan Cihazlar.....	17
2.2 Reaktifler ve Kimyasallar.....	17
2.3 Adsorpsiyon Deneyi	18
2.3.1 pH Etkisi.....	19
2.3.2 Adsorban Miktarının Etkisi	19
2.3.3 BrPB'nin Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	19
2.3.4 Sıcaklık Etkisi.....	19
2.3.5 Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	19
2.3.6 Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi	19
3. BULGULAR	20
3.1 pH Etkisi.....	20
3.2 Boyar Maddenin Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	21
3.3 Adsorban Miktarının Etkisi	22
3.4 Sıcaklık Etkisi.....	23
3.5 İzotermlerin Değerlendirilmesi	25
3.6 Kinetiğin Değerlendirilmesi	27
3.7 Termodinamiğin Değerlendirilmesi	30
4. TARTIşMA VE SONUÇLAR.....	33

KAYNAKLAR.....	35
ÖZGEÇMİŞ	40



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Zeolitin kafes yapısı [22]	11
Şekil 1.2	Bentonitin yapısı [27].....	13
Şekil 1.3	Modifiye Hummers Metodu ile Grafitten Grafen Oksit eldesi [35]	15
Şekil 2.1	BrPB'nin açık moleküler yapısı	17
Şekil 3.1.1	B ve Z'nin BrPB'yi adsorplama kapasitesi üzerine pH etkisi	20
Şekil 3.1.2	GO'nun BrPB'yi adsorplama kapasitesi üzerine pH etkisi.....	20
Şekil 3.2.1	B ve Z adsorpsiyon kapasiteleri üzerine BrPB'nin başlangıç derişiminin etkisi	22
Şekil 3.2.2	GO adsorpsiyon kapasitesi üzerine BrPB'nin başlangıç derişiminin etkisi	22
Şekil 3.3	Farklı adsorbanların BrPB'yi adsorplama kapasitesi üzerine adsorban miktarının etkisi.....	23
Şekil 3.4.1	B ve Z'nin BrPB'yi adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	24
Şekil 3.4.2	GO'nun BrPB'yi adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	24
Şekil 5.1	Bentonitin Langmiur ve Freundlich izotermi	25
Şekil 5.2	Zeolitin Langmiur ve Freundlich izotermi.....	25
Şekil 5.3	Grafen oksit Langmiur ve Freundlich izotermi	26
Şekil 3.6.1.1	Bentonit üzerine BrPB'nin yalancı birinci dereceden kinetiği	27
Şekil 3.6.1.2	Bentonit üzerine BrPB'nin yalancı ikinci dereceden kinetiği.....	28
Şekil 3.6.1.3	Zeolit üzerine BrPB'nin yalancı birinci dereceden kinetiği.....	28
Şekil 3.6.1.4	Zeolit üzerine BrPB'nin yalancı ikinci dereceden kinetiği	29
Şekil 3.6.1.5	Grafen Oksit üzerine BrPB'nin yalancı birinci dereceden kinetiği	29
Şekil 3.6.1.6	Grafen Oksit üzerine BrPB'nin yalancı ikinci dereceden kinetiği.....	30
Şekil 3.7.1	Bentonit adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri	30
Şekil 3.7.2	Zeolit adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri	31
Şekil 3.7.1	Grafen oksit adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri.....	31

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 1.4.1.1 R_L Değerleri Ve İzoterm Tipleri.....	7
Çizelge 1.5.1.1 Doğal zeolitlerin hücre formülleri [22].....	12
Çizelge 3.5.1 B, Zve GO'e BrPB adsorpsiyon izotermlerinden türetilen Langmiur ve Freundlich parametreleri.....	26
Çizelge 3.6.1 Adsorbanlar üzerine BrPB'nin yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiği sabitleri	27
Çizelge 3.7.1 B,Z ve GO üzerine BrPB'nin adsorpsiyon termodinamiği sabitleri	32
Çizelge 4.1 BrPB'nun adsorpsiyon ile gideriminin farklı adsorbanlarla kıyaslanması.....	34

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

B	Bentonit
Z	Zeolit
GO	Grafen oksit
BrPB	Bromofenol mavisi
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi
ΔG^0	Gibbs serbest enerjisi kJ mol^{-1}
ΔS^0	Entropi değişimi $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
ΔH^0	Entalpi değişimi kJ mol^{-1}
T	Mutlak sıcaklık Kelvin
R	Gaz sabiti $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Kc	Adsorpsiyon denge sabiti
Ca	Adsorbent tarafından tutulan madde konsantrasyonu mg L^{-1}
Cc	Çözeltide kalan madde konsantrasyonu mg L^{-1}
Ce	Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin derişimi mg L^{-1}
Qe	Birim adsorban üzerine toplanan madde miktarı mg g^{-1}
KF	Adsorpsiyon kapasitesi g^{-1}
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
$b(a_L)$	Langmuir sabiti L mg^{-1}
a_L	Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit mg^{-1}
Qm	Adsorbanın maximum adsorplama kapasitesi mg g^{-1}

1.GİRİŞ

Günümüzde insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen ana etmenlerin başında, su kirliliği bulunmaktadır. Sanayileşmedeki hızlı artış ve kentleşme, su kalitesinin hızla bozulmasında etkili olmuştur. Yapılan bilimsel çalışmalar, tekstil, deri, gıda, boya vb. gibi farklı endüstriyel kaynaklı atıkların, bazılarının kanserojen olduğu ve toksik bileşiklerden oluştuğunu öne sürmektedir [1]. Kontrolsüz ve bir ön işleme tabi tutulmadan atılan boyar madde içeren atıklar, alıcı ortamlarda düşük derişimler de bile çok büyük çevre felaketlerine yol açabilmektedir. Boya içeren bu atık sular, toksik veya kanserojen olmaları ve yüksek oranda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) / biyolojik oksijen ihtiyacına (BOİ) oranı, askıdaki katı maddeler ve yoğun renk ile karakterize edilirler. Ayrıca bu atıksular alıcı ortamın kendi kendini arıtma kapasitesini engellemekte, alıcı suyun renklenmesine, suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına, akuatik floranın fotosentez hızının yavaşlamasına neden olmaktadır [2].

Su, tüm canlı hayatının vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağıdır. Bu nedenle, var olan su kaynaklarımızın korunması ve atık suların yeniden kullanılabilir hale getirilmesi büyük önem arz etmektedir. Suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlenmesi, suda yaşayan canlıları olumsuz yönde etkilemektedir. Su kirliliği, sucul ekosistemin tahrip olmasına ve suların doğal döngülerini etkileyerek kendini temizleme kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır. Çevre bilimciler ve mühendislerin, kirlilik barındıran sulardan atıkların giderilmesine yönelik çalışmaları her geçen gün yenilenmeye devam etmektedir. Atık suların içerdii kirlilikler arasında toksik etkiye sahip olan boyar maddeler de bulunmaktadır.

Endüstriyel atık sular fazla miktarda ve içerikleri çok büyük değişimler gösterebilen biyolojik bozunmaya dirençli boyar maddeler içermektedir. Aynı zamanda toksik etkiye de sahip olan boyar madde içeren bu atık suların alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyeli de oldukça yüksektir. Bu yüzden endüstriyel kaynaklı atık suların basit, ekonomik ve etkin yöntemlerle giderilmesi kullanılabilir su kaynakları açısından büyük önem taşımaktadır.

1.1 Boyar Madde

Nesnelerin (iplik, pamuk, plastik, gıda maddeleri vb.) renklendirilmesinde kullanılabilen maddelere boyar madde denir. Boyar maddeler, çoğunlukla solisyonlar veya süspansiyon halinde farklı boyama yöntemiyle boyama işleminde kullanılır. Boyar madde taşıyan atık su, önemli bir kirlilik kaynağıdır. Boyalar tekstil, kağıt, baskı, halı, plastik, gıda ve kozmetik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Boyar maddeler, esas olarak, katyonik, anyonik ve iyonik olmayan boyar maddeler olarak sınıflandırılmaktadır. Suda çözünen ve asidik karakterdeki anyonik boyaların giderimi oldukça zor. Dünya genelinde tekstil endüstrisindeki toplam boyar madde tüketiminin yılda 10.000 tondan fazla olduğu ve bu boyar madde yaklaşık % 10-15'inin boyama işlemleri sırasında atık olarak çevreye salındığı tahmin edilmektedir. Bu atık sular, insanlara ve su yaşamına potansiyel kirleticilere neden olabilir. Bu atıkların giderilmesinde çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik ayırma teknolojileri kullanılmaktadır [3].

1.2 Boyar Maddelerin Özellikleri

Boyar maddelerin yapılarında, kromojen adı verilen gruplar bulunmaktadır. Kromojenler kromoforlar olarak da adlandırılan aromatik yapılı moleküllerdir. Kromoforun anlamı renk veren madde olarak bilinmektedir. Azo boyar maddeler kromofor içeren boyar maddeler arasında önemli bir yer tutar. Yapılarında en az bir adet $N = N$ bağı bulunduran yapılara azo boyar maddeler denir. Eğer bir tane çift bağı azot içeriyorsa monoazo boyar madde, 2 ve 3 tane $N = N$ bağı içeriyorsa diazo ve triazo boyaları denir. Azo boyar maddelerin yapılarında genellikle naftalin ve benzen halkaları bulundurmaktadır [4].

Moleküler yapıları, çözünebilme ve renklendirme özellikleri gibi çeşitli karakteristik özellikleri dikkate alındığında boyar maddeler üç grupta sınıflandırılabilir [5].

- Anyonik boyar maddeler: Reaktif, asitidik ve direkt olan boyar maddeler
- Katyonik boyar maddeler: Bazik olan boyar maddeler
- İyonik olmayan boyar maddeler: Dispers olan boyar maddelerdir

1.2.1 Boyar Maddelerin Çevreye Etkisi

Özellikle tekstil endüstrisinden kaynaklanan boyar madde içeren atık sularının herhangi bir arıtım işlemine tabi tutulmadan sucul ortama verilmesi, karsinojenik ve toksik olan aromatik aminlerin oluşmasının ana sebeplerinden birisidir. Düşük derişimlerde bile

boyar madde içeren atık suların, dere ve akarsu yataklarına boşaltılması sularda kirliliğe neden olmaktadır [6]. Alıcı ortamlara deşarj edilen boyar maddeler yapısal özelliklerinden dolayı güneş ışığının suya geçişini engelleyerek alıcı ortamlarda geri dönüşümü mümkün olmayan problemlere neden olabilirler. Boyar maddeler, içerdği kimyasal bileşenlerinden dolayı biyo bozunurluğa karşı direnç gösterirler [7]. Bazı azo boyar maddelerin anaerobik olarak bozunması sırasında aromatik aminlerin açığa çıkması başka bir kirlilik nedenidir [7-8].

1.3 Atık Sularından Boyar Maddelerin Giderimi

Boyar madde kaynaklı atık suların arıtılmasına yönelik önemli araştırmalar yapılmaktadır. Boyar maddelerin arıtımında kullanılan yöntemler arasında kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemler bulunmaktadır. Arıtımda kullanılan yöntemler, alıcı ortamın doğasına bağlı olarak değişmektedir. (9)

1.3.1 Kimyasal Yöntem

Kimyasal yöntemler, endüstriyel üretim sonrası oluşan atık suların arıtımında en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Boyar maddelerin kullanıldığı endüstriyel kaynaklı atık suların arıtımında, oksidasyon, kimyasal çöktürme ve flokülasyon en yaygın kullanılan yöntemlerdir.

1.3.1.1 Oksidasyon ile Boyar Maddelerin Giderimi

Oksidasyon, uygulanması kolay olduğu için kimyasal yöntemler arasında en sık başvurulan yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Çeşitli oksitleyici türler kullanılabilir. Bunlardan birisi hidrojen peroksit (H_2O_2)'tir. H_2O_2 saf halindeki kararlı yapısından dolayı kullanılmadan önce aktifleştirilmesi gerekir [10]. Hidrojen peroksitle kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin (OH^\cdot) oluşumu sağlanır. Reaktif olan OH^\cdot boyar maddeyi okside edebilir. Bir diğer oksitleyici olan ozon (O_3) aromatik hidrokarbonların, pestisitlerin ve fenollerin parçalanmasında da çok etkindir. Ozonun diğer oksitleyici türlere göre üstünlere gaz durumunda uygulanabilir olması ve giderim sonrası ortamda atık çamur oluşturmaması [11]. Boyar madde içeren atık suların oksidasyonla gideriminde klorlu bileşikler de kullanılır. Oksitleyici olarak Cl^\cdot 'ün kullanıldığı yöntemde Cl^\cdot 'ün boya molekülünün amino grubuyla etkileşmesi sonucunda azo bağı parçalanır [10].

1.3.1.2 Kimyasal Çöktürme

Atık sulardaki azo boyar maddelerin kimyasal olarak gideriminde, flokleştirme ve çöktürme yöntemleri de kullanılabilir. Kimyasal çöktürme işleminde kullanılan atık sulara eklenen kimyasallar ($Al_2(SO_4)_3$, FeCl, $FeSO_4$) ile atık sularda çözünmüş ve askıda partikül halinde bulunan maddelerin bir araya toplanmasıyla bu yapılar çökeltme ile sudan ayrılırlar. Kullanılan bu yöntemin dezavantajı atık çamur oluşmasıdır. [12].

1.3.2 Biyolojik Yöntemler

1.3.2.1 Aerobik Arıtma

Atık suların boyar maddelerden aerobik yöntemlerle giderimin de başvurulan fiziksel ve kimyasal aktif çamur sistemlerinde çoğu boyar maddenin biyolojik yöntemlerle giderime karşı direnç gösterdiği bilinmektedir. Alıcı ortamlarda çözünmüş durumda olan bazik ve azo boyar maddelerin mikroorganizmalar tarafından tamamen bozundurulmadığı ancak bir kısmının adsorbe edilerek fiziksel giderilebildiği bilinmektedir. Genellikle endüstride kullanılan azo boyar maddeler mikrobiyal bozunmaya karşı dirençli [13].

1.3.2.2 Anaerobik Arıtma

Genellikle aerobik olarak parçalanmaya karşı dirençli olan bazı azo boyar maddeler, anaerobik ortam parçalanabilir. Anaerobik olarak giderilen boyar madde miktarı ile ortamda bulunan karbon miktarı doğru orantılıdır. Ortamda bulunan fazla karbonun karbondioksit ve metana dönüşmesi sonucu kararsız elektronlar açığa çıkar. Açığa çıkan elektronlar reaktif boyar maddedeki azo bağların indirgenmesine neden olur. Anaerobik giderim oksijenli ortamda gerçekleşmez. Aerobik prosesler uygulanmadan önce anaerobik ortamda azo bağlarının parçalanması sağlanmalıdır [14].

1.3.3 Fiziksel Yöntemler

1.3.3.1 Membran Filtrasyon

Membran filtrasyonu, boyar madde içeren ve partiküller boyutta olan organik türlerin atık sularından ayrılması için uygulanabilir. Membran filtrasyonu atık suların tekrar kullanılabilmesi açısından başarılı bir arıtma yöntemidir. Membran filtrasyonu bakteri, mikroorganizmalar, partiküller ve doğal organik materyallerin uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Membran filtrasyon yöntemi, sıcaklık ve mikrobiyal aktiviteden etkilenmez [15].

1.3.3.2 Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon yönteminin, atık su arıtımında uygulanabilirliği kolay ve çok etkili bir fiziksel ayırma yöntemi olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon yönteminde en çok kullanılan adsorbanlar arasında zeolit, bentonit ve karbon tabanlı nano materyaller bulunmaktadır [16].

1.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon atomların, iyonların, biyo moleküllerin ve sıvı, gaz, çözünmüş katıların bir katı yüzeyine tutunması olayıdır. Atom, iyon ya da moleküllerin yüzeyinde tutunduğu maddeye adsorban, bu katı yüzeye tutunan maddeye ise adsorbat denir. Adsorpsiyon adsorpsiyon ile karıştırılmamalıdır. Adsorpsiyon bir madde diğerinin içinde homojen olarak dağılırken adsorpsiyonda adsorbanın yüzeyinde birikir.

Adsorpsiyon, adsorbat madde ile adsorban arasındaki mevcut kuvvetlerin yapısına bağlı olarak kimyasal ya da fiziksel adsorpsiyon olarak sınıflandırılır. Fiziksel adsorpsiyon adsorbat ile adsorban arasında kimyasal bir etkileşimin olmadığı sadece van der Waals kuvvetlerinin etkin olduğu adsorpsiyon türüdür. Fiziksel adsorpsiyonda iki yapı arasındaki kuvvet oldukça zayıf olduğundan tersinirdir, ayrıca sıcaklık ve basınca bağlı olarak desorpsiyon oluşabilir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasında kimyasal bir bağ oluşumuyla ya da elektron transferi ile gerçekleşir. Kimyasal bir etkileşim olduğundan iki madde arasındaki bağ daha kuvvetlidir ve desorpsiyonu zordur.

1.4.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilen maddenin miktarının denge buhar basıncı veya derişim arasındaki bağıntıya denir. Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak belirlenir. Çözelti fazında adsorpsiyon süreçlerini modellemek için en yaygın kullanılan izoterm modelleri Freundlich ve Langmuir izoterm modelleridir. Adsorpsiyon izotermi, yapılan çalışmada kullanılan adsorbanın kapasitesi ve adsorpsiyon aşamasında olan yüzeyde gerçekleşen olayları açıklamaya yardımcı olur.

1.4.1.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermde adsorban yüzeyinde adsorbatların tek düze ve düzenli olarak tutunduğu ve adsorban yüzeyinde adsorplayıcı noktaların olduğu farz edilir. Bu izotermde adsorbat derişim artış adsorpsiyonla doğru orantılıdır. Denge durumunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilir ve adsorbanın üzeri tek katlı bir şekilde kaplanmış olur. Denge durumu oluştuktan sonra daha fazla adsorbat adsorbe edilemez. Bu izotermde bütün olayların sadece yüzeyde olduğu var sayılmakta. Langmuir izoterm modeli Eşitlik 1.1'de verilmiştir.

Eşitlik 1.1

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

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan maddenin derişimi (mg L^{-1})

q_e : Birim adsorban üzerine toplanan madde miktarı (mg g^{-1})

K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (g^{-1})

q_m : Adsorbanın maximum adsorplama kapasitesi (mg g^{-1})

Genellikle tek tabakada gerçekleşen adsorpsiyonların olduğu özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği homojen olmayan adsorpsiyon sistemlerinde bu izotermle denge durumu net olarak açıklanamaz. Adsorpsiyonların elverişli olup olmadığını öğrenmek için boyutsuz R_L (dağılıma) sabitinden yararlanılır (Eşitlik.1.2) hesaplanan bu sabit eğer 0 ile 1 arasında değerler alıyorsa elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir.

Eşitlik.1.2

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

$b(a_L)$: Langmuir sabiti (L mg^{-1})

C_0 : Çözünen maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg L^{-1})

Çizelge 1.4.1.1 R_L Değerleri Ve İzoterm Tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

1.4.1.2 Freundlich izotermi

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyon yüzey heterojenliği ile ilgili bir varsayım temelinde, çok katmanlı adsorpsiyona uygulanabilen ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu tanımlayan bir izotermdir. Freundlich izoterm modelinin doğrusal olmayan ifadesi;

Eşitlik.1.3

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

C_e : Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin derişimi (mg L^{-1})

q_e : Birim adsorban üzerine toplanan madde miktarı (mg g^{-1})

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (g^{-1}), deneysel olarak hesaplanır.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterminde her iki tarafın logaritması alınarak lineer hale getirilir eşitlik.

Eşitlik.1.4

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşılık değişiminin grafiğe çizilmesiyle oluşan doğrunun y eksenindeki kesim noktasına $\log K_F$ 'yi ve eğim de $1/n$ vermektedir. “n” değeri 1'den büyük olduğu durumlarda adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir.

1.4.1.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminde adsorban ile adsorbat arasındaki temas süresini bulmak için adsorpsiyon kinetiğinden yararlanılır. Adsorpsiyon basamakları hakkında daha doğru

yaklaşımlar getirmek için adsorpsiyon izoterminden yararlanılır [17]. Adsorpsiyon işleminde adsorbanla adsorbat arasındaki etkileşim farklı şekillerde oluşur. Bunlar adsorpsiyon, sınır tabakası difüzyonu ve parçacık içi difüzyondur.

Adsorpsiyon işleminde adsorbanın olduğu faz hareketsiz ise, adsorpsiyonun birinci basamağı en yavaş olan adsorpsiyon hızını belirler. Adsorpsiyon süresinde karıştırma veya çalkalama işlemi uygulanırsa yüzey tabakasındaki kalınlık azalacağından adsorpsiyon hızında bir artış gözlenecektir. Adsorplama esnasında ilk başta sınır tabakası difüzyonu etkin olup kısa sürer ve parçacık içi difüzyon aktif hale gelir. Parçacık içi difüzyon adsorpsiyon esnasında daha uzun süre devam ettiği için hızı etkileyen ana faktörlerdendir.

Adsorpsiyon kinetiğini değerlendirmek için yalancı birinci dereceden Lagregen eşitliği ve yalancı ikinci dereceden Ho eşitliği kullanılmıştır. Yalancı birinci dereceden kinetiğin eşitliği, Lagregen eşitlik Eşitlik 1.5 ile verilmektedir.

Eşitlik 1.5

$$\log q_e - q_t = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t$$

Yalancı ikinci dereceden kinetiğin eşitliği, Eşitlik 1.6 İle açıklanmaktadır.

Eşitlik 1.6

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Bu denklemlerde;

q_e : Birim adsorban üzerine toplanan madde miktarı (mg g^{-1})

q_t : t anında birim adsorbanın üzerine toplanan madde miktarı (mg g^{-1})

k_1 : Birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1})

k_2 : İkinci dereceden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$)

t: Temas süresi (dak)

Sınır tabakası difüzyonunun etkisini anlamak için adsorpsiyonda $-\log C_t/C_0$ değerinin zamana (ilk 10 dk'lık bölüm) karşı grafiğe geçirilmesi ile oluşan doğrunun eğiminin 1'e olan yakınlık derecesi adsorpsiyonda film difüzyonun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyonda

parçacık içi difüzyonunun etkisinin hesaplanması ise q_t değerinin zamanın kareköküne karşı grafiğe çizilmesiyle bulunur. Buradan çıkan eğim hız sabitini verecektir.

1.4.1.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun doğası hakkında bilgi edinmek için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimlerinin incelenmesi gereklidir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerinin negatif olması; adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini, pozitif olması ise kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir. Entalpi değişimi (ΔH°) değerinin negatif olması; adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu, pozitif olması ise endotermik olduğunu gösterir. Entropi değişimi (ΔS°) değerinin negatif olması arayüzeydeki raslantısallığın azaldığını, pozitif olması ise rastlantısallığın arttığını göstermektedir. K_c , ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak hesaplanmıştır.

Eşitlik 1.7

$$K_c = \frac{C_a}{C_e}$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg L^{-1})

Eşitlik 1.7 yararlanarak bulunan K_c ' değeri eşitlik 1.8'de yerine konularak ΔG° bulunur.

Eşitlik 1.8

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

$$\ln K_c = - \frac{\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T}$$

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

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ mol^{-1})

ΔS° : Entropi değişimi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

1.5 Adsorbanlar

Adsorban, sıvı veya gazda çözünen molekülleri toplamak için kullanılan katı maddelerdir. Adsorpsiyon da genellikle bentonit, zeolit, aktif karbon veya silika jel gibi adsorbanlara bağlanması sağlanarak atık sulardan ağır metalleri, boyar maddeleri gidermek için kullanılırlar. Adsorbanlar, yüzeylerinde sıvı, gaz veya suda çözünmüş halde olan molekülleri bağlayan gözenekli katılardır.

1.5.1 Zeolit

Zeolitlerin büyük bir bölümünü doğal alüminyum silikatlar oluşturmaktadır. Zeolitler birbirine oksijen atomları ile bağlanmış, dörtyüzlü AlO_4 ve SiO_4 'in bir ağ yapısı oluşturması ile meydana gelmiş alümina silikatlardır. Zeolitler, bir dizi endüstriyel proste iyon değiştirme maddeleri, katalizörler ve moleküler filtreler olarak geniş kullanım alanı bulurlar [18]. Zeolitler keşfedildikten yaklaşık iki yüz yıl sonra, kimyager Weigel ve Steinhoff'un yaptığı araştırmalar sonucu ne amaçla kullanılacaklarına dair bilgiler elde edilmiştir. Zeolitler, küçük boyutlu moleküllerin direk geçmesine izin verir, ancak daha büyük olan molekülleri yakalayan sabit büyüklükte düzenli bir boşluklu yapıya sahiptir; Bu yüzden moleküler elekler olarak anılırlar. İlk sentetik zeolit 1948 yılında A.B.D'de Union Carbide şirketinden Milton ve arkadaşları gerçekleştirmiştir [19]. Günümüze kadar yapılan değişik çalışmalarla toplamda iki yüzün üzerinde zeolit sentezlenmiştir.

1.5.1.1 Zeolitlerin Yapısı

Zeolitler su varlığında düşük basınç ve sıcaklık altında oluşan yüksek miktarda porlu yapıya sahip bir minareldir. Şekil 1.1'de Zeolitler, kafesli yapılarından kaynaklanan büyük hacimlerinin etkisiyle düşük yoğunluklu bir yapıları vardır. Ortalama gözenek çaplar 2 ile 8 angström arasında değişen zeolitler renksiz kristal tuzlar halinde bulunurlar [20]. Zeolitlerin yapısında bulunan katyonların cinsine bağlı olarak yoğunlukları $1,9$ ile $2,3 \text{ g cm}^{-3}$ aralığında değişmektedir. Si / Al oranı adsorban olarak kullanılan zeolitlerde yüzey seçiciliğini etkileyen ana etmendir [21].



Şekil 1.1 Zeolitin kafes yapısı [22]

Zeolitlerin ampirik formülleri “ $M_2/n Al_2O_{3,x} SiO_2.y H_2O$ ” şeklinde gösterilmektedir. Burada **M**; **Na, K, Ca, Mg, Ba** gibi alkali ve toprak alkali metalleri simgeler. “**n**” kationun değeri, “**y**” birim hücredeki su molekülü miktarıdır. “**x**” ise iskelet yapısında bulunan silisyum sayısıdır. Komşu dörtyüzlülerdeki iki Al atomunun aynı oksijeni paylaşamayacağını söyleyen Lowenstein kuralına göre **x**, 2 veya ikiden fazladır [23]. En çok bilinen bazı zeolitlerin formülleri Çizelge 1.1’de gösterilmiştir.

1.5.1.2 Doğal Zeolitlerin Oluşumu

Gelişen XRD analiz teknikleri sayesinde bin dokuz yüzlü yılların ikinci yarısından itibaren zeolitlerin sedimanter kayalarda ve volkansedimanter ortamlarda bulunduğu görülmüştür. Zeolitlerin zamanla gelişiminde ve oluşumunda pH, sıcaklık, basınç, zaman, oluştuğu kayaların yapısal özellikleri Al / Si oranı, kation oranları ve tuzluluk durumu gibi farklı etkiler yer almaktadır [24]. Tortu kayalarda porlardaki suyun aluminosilikatlarla reaksiyonu sonucu zeolitler oluşurlar. Tortu kayalardan sığ sularda zeolitlerin oluşumu için düşük sıcaklıkların eğer oluşum derinlerde oluyor ise daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Zeolitlerin oluşumu sırasında zeolite eşlik eden sepiolit, kristobalit, kristobalit ve smektit oluşumlarında gözlenebilmektedir. [25]. Bunlardan çok az bir miktardaki zeolit ticari bir değere sahiptir. Genellikle adsorban ve katalizör olarak kullanılan doğal zeolitler klinptilolit, filispit, mordenit, erylit ve çapazittir. Bu doğal zeolitlerin oldukça yüksek bir rezerv alanlarına sahip oldukları bilinmektedir.

Çizelge 1.5.1.1 Doğal zeolitlerin hücre formülleri [22]

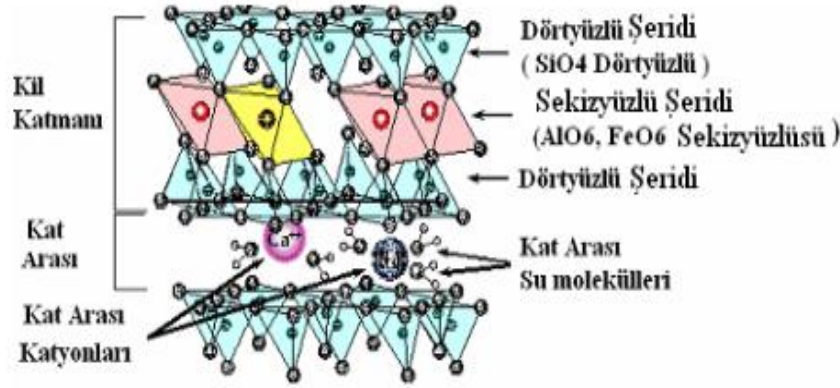
Doğal Zeolit Türü	Birim Hücre Formülü
Analsim	$\text{Na} \cdot \text{Al} \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Çabazit	$(\text{Na}_2 \cdot \text{Ca}) \cdot \text{Al}_2 \cdot \text{Si}_4 \cdot \text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Klinoptilolit	$(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Ca})_3 \cdot \text{Al}_6 \cdot \text{Si}_{30} \cdot \text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Epistilbit	$(\text{Na}_2 \cdot \text{Ca}) \cdot \text{Al}_6 \cdot \text{Si}_{18} \cdot \text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Eriyonit	$(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Ca})_{4.5} \cdot \text{Al}_6 \cdot \text{Si}_{27} \cdot \text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Fojasit	$(\text{Na}_2 \cdot \text{Ca})_{1.75} \cdot \text{Al}_{3.5} \cdot \text{Si}_8 \cdot \text{O}_{24} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Ferrierit	$(\text{Na} \cdot \text{K})_2 \cdot (\text{Ca} \cdot \text{Mg})_2 \cdot \text{Al}_6 \cdot \text{Si}_{30} \cdot \text{O}_{72} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Gismondin	$(\text{Na} \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Ca})_4 \cdot \text{Al}_8 \cdot \text{Si}_8 \cdot \text{O}_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Gonnardit	$\text{Na}_2 \cdot \text{Ca} \cdot \text{Al}_4 \cdot \text{Si}_6 \cdot \text{O}_{20} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Harmatom	$(\text{Na}_2 \cdot \text{Ba})_2 \cdot \text{Al}_4 \cdot \text{Si}_{12} \cdot \text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Hölandit	$(\text{Na}_2 \cdot \text{Ca})_4 \cdot \text{Al}_8 \cdot \text{Si}_{28} \cdot \text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Lomontit	$\text{Ca}_4 \cdot \text{Al}_8 \cdot \text{Si}_{16} \cdot \text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Mordenit	$(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Ca}) \cdot \text{Al}_2 \cdot \text{Si}_{10} \cdot \text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Natrolit	$\text{Na}_4 \cdot \text{Al}_4 \cdot \text{Si}_6 \cdot \text{O}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Filipsit	$(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Ca})_3 \cdot \text{Al}_6 \cdot \text{Si}_{30} \cdot \text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Skolesit	$\text{Ca}_2 \cdot \text{Al}_4 \cdot \text{Si}_6 \cdot \text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Stilbit	$(\text{Na}_2 \cdot \text{Ca})_4 \cdot \text{Al}_8 \cdot \text{Si}_{28} \cdot \text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
Thompsonit	$\text{Na} \cdot \text{Ca}_2 \cdot \text{Al}_5 \cdot \text{Si}_5 \cdot \text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Wairakit	$\text{Ca} \cdot \text{Al}_2 \cdot \text{Si}_4 \cdot \text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Yugawaralit	$\text{Ca} \cdot \text{Al}_2 \cdot \text{Si}_6 \cdot \text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1.5.2 Bentonit

Bentonit yaygın olarak bulunan bol miktarda doğal bir kil minarelidir, su ve atık su arıtımı için düşük maliyetli bir adsorban olarak bilinmektedir. Bentonite ilk kez ABD'nin Wyoming eyaletinde rastlanmıştır. Kolloidal özellik gösteren bu kil grubunun bir benzerine de Fransa da Montmorillon bölgesinde rastlanmıştır ve buraya ait olan ismi alarak montmorillonit killer olarak adlandırılmıştır. Bentonitin kimyasal yapısı ve gözenek yapısı genellikle adsorpsiyon kapasitelerini belirler. [26]

Bentonitlerin koloidal yapı göstermeleri, elektrik yüklü partikülleri, yüksek sıvı emiciliği yetenekleri, çok fazla miktarda su tutma kapasiteleri ve küçük boyutlarına rağmen geniş yüzey alanları sayesinde yüksek kapasitede adsorban özelliği gösterirler.

1.5.2.1 Bentonitin Yapısı



Şekil 1.2 Bentonitin yapısı [27]

Bentonitin, yüksek kation değişim kapasitesi, yüksek özgül yüzey alanı, mükemmel fiziksel ve kimyasal stabilite ve yüzey özellikleri gibi kendine özgü özellikleri nedeniyle diğer kil minerallerine göre birçok avantajı vardır. Bentonit önceli alüminosilikat olan montmorillonitden oluşur. İç tabakalarındaki iki SiO₂ tetrahedral levha arasında yer alan bir oktahedral tabakadan oluşur. Oktahedral tabakadaki üç değerlikli alüminyum için alt değerlik iyonlarının ikameleri, bentonite yüzeyler üzerinde net bir negatif yük ile sonuçlanır. Yük dengesizliği, tabaka yüzeyleri üzerinde H⁺, Na⁺ veya Ca₂⁺ gibi değiştirilebilir kationlarla dengelenir.[26]

Bu kil gruplarında bentonitler Al₂Si₄O₁₀(OH)₂ formülleri ile gösterilir. Oktahedral ve tetrahedral katmanlardaki benzer simetri gösteren oksijen atomu bu tabakalar arasında ortaklaşa kullanılır. Bazı durumlarda merkez atomları olan Al ve Si atomları yerine değerlikleri daha düşük olan Fe²⁺, Mg²⁺, Li²⁺ benzeri iyonlar yapıdaki elektriksel dengenin bozulmasına neden olur ve oluşan pozitif yük eksikliğinden dolayı kenarlar pozitif yükle yüklenirken yüzeylerde negatif yükler bulundurur. Bentonitleri oluşturan katmanlar arasında iyonik bağlar olmasına rağmen, hücreler arasında iyonik bağa göre daha zayıf olan van der Waals bağlarıyla bağlıdırlar. Bu sebepten sulu çözeltilerinde

suda çözünen maddeler ve su molekülleri tabakalar arasına kolayca girerek bentonit yapısının şişmesine neden olur. [28]

1.5.2.2 Bentonitlerin karakteristik özellikleri

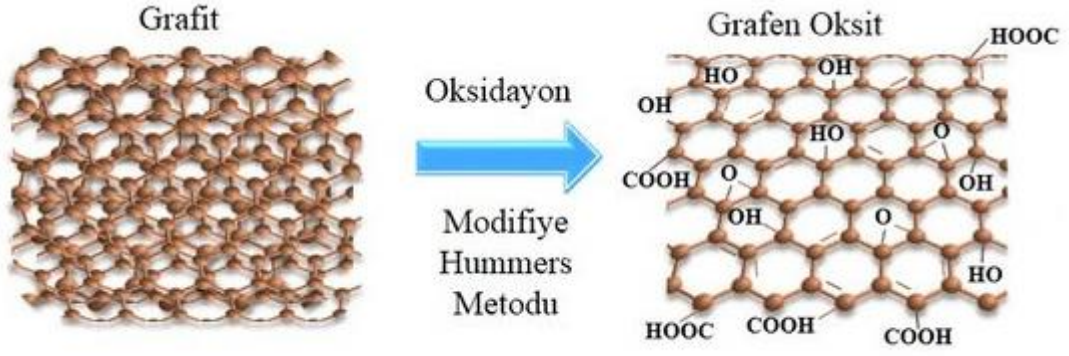
Bentonitlerin partikül boyutlarını değişen katyonlar ve cinsine bağlı olarak değişebilmektedir. Buna örnek olarak Ca bentonit, Na bentonit oranla daha büyük boyutlarda partiküller içerir. Bentonitler sulu ortamlarda yüksek miktarda su adsorplama kapasitelerinden dolayı boyutları değişik ölçülerde olabilmektedir. Bu mesafe 10 \AA uzunluğunu dahi bulabilmektedir. Farklı bentonit örneklerinde yapılan ölçümlerde bu mesafe $0,002 \text{ \mu m}$ ile 2 \mu m arasında olduğu gözlemlenmiştir [28].

Bentonitlerin yapısındaki tabakalar biri sabit ve diğeri hareketli olmak üzere iki ayrı tabakadan söz edilebilir. Dışardan gelen çekim kuvvetlerinin etkisiyle yüzeylerde iyonların derişimi daha yüksek olurken difüze olma eğilimi gösteren iyon miktarı daha azdır. Oluşan bu iki bölge arasındaki potansiyele zeta potansiyeli denir. Bentonitler çok fazla miktarda su alarak şiştikleri için yoğunluklarını ölçmek oldukça zordur, kil gruplarının ortalama yoğunlukları $2,6 \text{ g cm}^{-3}$ tür. [29]

1.5.3 Grafen Oksit

Karbon atomlarının altıgenler şeklinde pal peteği yapısında dizilmesiyle oluşan iki boyutlu düzlemsel yapısı bulunan karbonun allotroplarına grafen denir. Karbonun elmas ve grafit gibi günlük yaşantımızda sıkça rastladığımız alotroplarının yanında fulleren ve nanotüp gibi yeni keşfedilen formları da vardır. Düzlemsel altıgen yapısında, sp^2 melezleşmesi yapan grafitin, nanotüp ve fulleren'in temel yapıtaşı olan grafen 2004 yılına gelindiğinde sentezlenebilmiştir. [30]

Grafen tabakası küresel halde yuvarlandığında fulleren, silindir şekli verildiğinde ise Karbon nanotüp oluşmaktadır. Karbon atomları 2s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120° derece açılı sp^2 melezleşmesi yaparken boşta kalan pz orbitalleri ise grafenin elektronik özelliklerini belirleyerek ona sıra dışı özellikler kazandırır.[31]



Şekil 1.3 Modifiye Hummers Metodu ile Grafitten Grafen Oksit eldesi [35]

Grafen oksit (GO) ilk olarak 1859'da Brodie tarafından sentezlendi [30]. Sonra, 1898'de Staudenmaier [32] tarafından ve 1958 yılında da Hummers tarafından diğer yöntemler daha da geliştirilerek GO sentezlenmiştir [33].

Grafitten, grafen oksitin elde edilmesi için kimyasal yöntemlerden modifiye Hummers metodu kullanılmıştır. Grafit tabakaları oksitlendiğinde, oksit türevleri sayesinde tabakalar arası açılmakta ve açılan bu tabakalar sonikasyon işlemiyle birbirinden ayrılmaktadır. Bu sayede grafen oksit tabakaları elde edilmektedir [34]

1.5.3.1 Grafen kullanım alanları ve genel özellikleri

Karbon atomları 2s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120 derece açılı sp^2 melezleşmesi yaparken boşta kalan **pz** orbitalleri ise grafenin elektronik özelliklerini belirleyerek ona sıra dışı özellikler kazandırır. Grafen tabakasında iki karbon atomu arasındaki uzaklık 1.42 Angstromdur. Saydam olan bu grafen tabakasının özelliği ise elektriği ve ısıyı çok hızlı bir şekilde iletebilmesidir

Grafen günümüzde birçok uygulama alanında kullanılmakla beraber yapısal özelliklerinden dolayı geleceğin malzemesi olarak da umut vaat etmektedir. Grafenin uygulama alanları; sensörler, adsorban, transistörler, şeffaf iletken elektrotlar, kompozit materyali, hidrojen depolama, yakıt hücreleri, entegre devre komponentleri, katalizör destek malzemesi, ısı transfer malzemesi, bataryalar (şarj ömrü çok uzun süper pil malzemesi, kapasitörler (elektrik depo eden ultra kapasitörler) olarak sıralanabilir [31].

Hidroksil, epoksit, karboksil ve karbonil fonksiyonel grupları gibi bir çok oksijen içeren gruba sahip olan GO hidrofildir, negatif yüklüdür ve kararlı bir kolloidal süspansiyon oluşturmak için suda kolaylıkla dispers edilebilirler [36].

GO ve grafen yeni keşfedilen karbona ait nano boyutlu malzemeler, karakteristik yapıları ve elektronik özellikleri, Van der Waals etkileşimleri gibi kovalent olmayan kuvvetler sayesinde organik moleküller ile güçlü bir şekilde etkileşime girerler. Nano boyuttaki yapıları, hızlı bir şekilde dengeye gelmeleri, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması ve geniş bir pH aralığında çalışması gibi adsorban olarak kullanmak için avantaj sağlayan birçok yönleri vardır [37].



2. MATERYAL METOT

2.1 Kullanılan Cihazlar

UV-Visible Spektrofotometre: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-GB) (Shimadzu UV-1800 PC, Kyoto, Japonya).

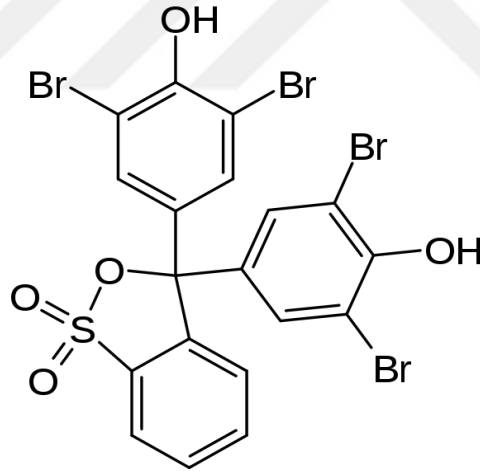
pH Metre: (pH-2005 model, JP Selecta, İspanya)

Santrifüj: Universal Hettich model (Londra, İngiltere)

2.2 Reaktifler ve Kimyasallar

Tüm deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltiler, ultra saf sudan günlük olarak hazırlanmıştır.

Bromofenol Blue (BrPB) boyar maddesinin (Merck, Almanya) 50 mg L⁻¹'lik çözeltilisini hazırlamak için 1000 mg L⁻¹'lik BrPB stok çözeltilisi hazırlandı. BrPB'nin açık moleküler yapısı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. BrPB'nin açık moleküler yapısı

Çözelti pH'sının ayarlanmasında 1.0 mol L⁻¹ HCl ve NaOH'in (Merck, Almanya) seyreltik çözeltileri kullanıldı.

Adsorban olarak kullanılan Bentonit (B) ve Zeolit (Z) hazır olarak satın alındı. Grafen oksit (GO) ise modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile grafitin oksidasyonu ile sentezlendi. Toz halinde bulunan grafit parçaları üzerine asit karışımları eklenerek oda sıcaklığında sonifikasyon cihazında karıştırıldı. Tartılan belirli bir miktardaki KMnO₄ eklenerek sonifikasyon işlemine devam edildi, 55 °C'de 30 dakika tutulduktan sonra sonifikasyon cihazından alınarak oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Soğuyan karışım üzerine % 30'luk H₂O₂ içeren buzlu su içine alınan süzüntü sonifikasyona devam edildi. Bu işlem sonrası pH 7'ye ulaşana kadar distile su ile yıkanarak 60 °C etüvde kurutuldu. GO Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi laboratuvarında sentezlenmiştir.[31,33]

2.3 Adsorpsiyon Deneyi

Günlük olarak hazırlanan belirli derişimlerde ve hacimlerde BrPB çözeltisinden deney tüpüne koyuldu. Çözeltiler doğal pH ortamında tutularak, farklı derişimlerdeki BrPB çözeltilerinin bulunduğu tüpler üzerine 0.1g B, 0.1g Z ve 0.05g GO eklendi, 24 saat oda sıcaklığında bekletilerek dengeye gelmesi sağlandı. 24 saat sonra her bir tüp santrifüj cihazında 4000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenerek adsorbanın çözeltilerden ayrılması sağlandı. Santrifüj sonrası fazlar birbirinden ayrılarak, adsorban üzerinde tutunmadan kalan boya derişimini belirlemek amacıyla alınan çözeltilerin absorbans değeri UV-VIS spektrofotometresinde 592 nm'de ölçüldü. Her bir adsorban için çözeltilerin dengeye gelme süresi belirlendikten sonra, diğer deneysel şartlar optimize edilmeye çalışıldı. Eşitlik 2.3.1 kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

Eşitlik 2.3.1

$$q_e = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V$$

q_e = Adsorban tarafından adsorplanan tür miktarı (mg g⁻¹)

C_0 = Adsorplanacak türün başlangıç derişimi (mg L⁻¹)

C = Adsorpsiyon sonrası sulu çözeltilerde kalan adsorplanacak derişimi (mg L⁻¹)

m = Adsorban miktarı (g)

V = Çözelti hacmi (L)

2.3.1 pH Etkisi

Yukarıda bahsi geçen adsorpsiyon işlemleri temel alınarak, ayrı tüplere alınan 10 mL 50 mg L⁻¹'lik BrPB çözeltisinin üzerine 0.1g B, 0.1g Z ve 0.05g GO eklendi. Çözelti pH'ı seyreltik HCl ve NaOH ile istenilen pH değerine ayarlanarak 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Santrifüj sonrası, 592 nm'de absorbans değerleri ölçüldü. Optimum pH değerini tayin etmek için pH 3-9 aralığında eş zamanlı deneyler yürütüldü.

2.3.2 Adsorban Miktarının Etkisi

Başlangıç derişimi ve pH değeri tayin edildikten sonra, adsorban miktarının etkisi araştırıldı. 50 mg L⁻¹'lik BrPB çözeltisinin pH 5'de, B ve Z için 0.01-0.7 g aralığında adsorban miktarının etkisi araştırıldı. GO için ise doğası gereği daha etkin bir adsorban olduğundan dolayı adsorban miktarı oldukça azaltılarak 0.001-0.1 g aralığında çalışıldı.

2.3.3 BrPB'nin Başlangıç Derişiminin Etkisi

5-100 mg L⁻¹'lik BrPB çözeltisinin BrPB'nin başlangıç derişiminin etkisi, her bir adsorban türü için bir önceki aşamada belirlenmiş olan pH değerinde sistem pH'sı sabit tutularak 0.1 g B ve Z, 0.05 g GO ile 25 °C sıcaklıkta araştırıldı.

2.3.4 Sıcaklık Etkisi

Önceki deneysel aşamalarda belirlenmiş olan optimum koşullarda sıcaklığın sistem üzerine olan etkisini araştırmak amacıyla, 5-40 °C aralığında bir dizi deney yapıldı.

2.3.5 Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Optimum deneysel koşullar belirlendikten sonra, her bir adsorban türü için tepkime kinetiği belirlendi.

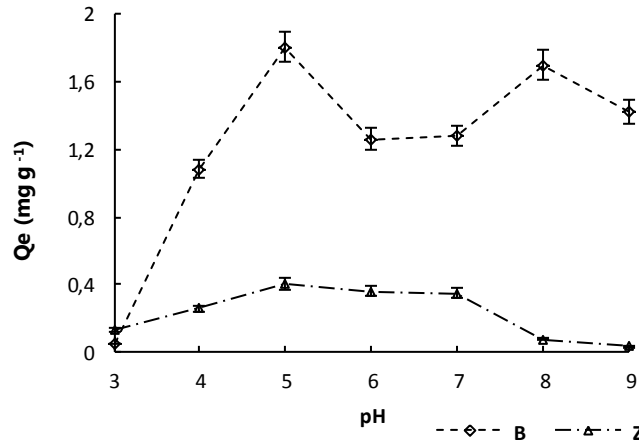
2.3.6 Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi de yine tayin edilmiş optimum şartlar altında değerlendirilerek; K_c , ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik parametreleri hesaplanmıştır.

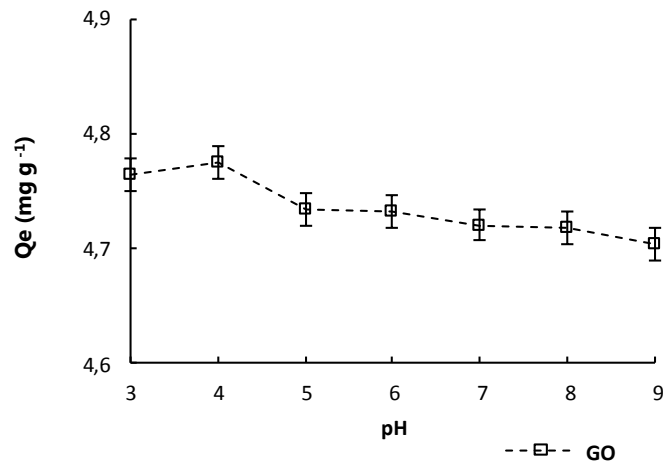
3. BULGULAR

3.1 pH Etkisi

pH değeri, adsorbanın yüzey yükünü ve iyonlaşma derecesini etkilediğinden, adsorpsiyon kapasitesinin değişmesinde en önemli parametrelerden biridir. pH'nın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi pH 3-9 aralığında, 0.1 g B ve Z, 0.05 g GO, 50 mg L⁻¹ BrPB, 25 ± 1 °C'de araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1.1 B ve Z'nin BrPB'yi adsorplama kapasitesi üzerine pH etkisi

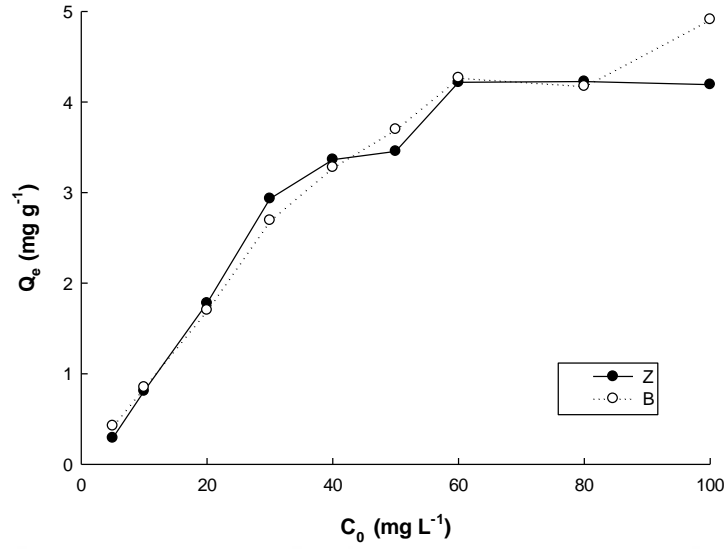


Şekil 3.1.2 GO'nun BrPB'yi adsorplama kapasitesi üzerine pH etkisi

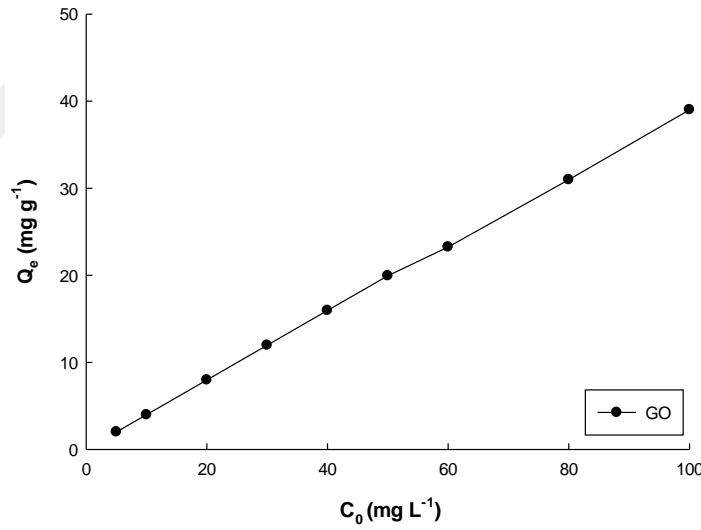
Şekil 3.1.1 ve Şekil 3.1.2'den de görüldüğü gibi artan pH ile tüm adsorbanlar için BrPB'nin adsorpsiyon kapasitesi belli bir değere kadar artmış, daha sonra hemen hemen sabit değerlerde seyretmiştir. B ve Z için en iyi adsorpsiyon kapasitesi pH 5'de gözlenirken, GO için pH 4'de göstermiştir. BrPB zayıf asidik anyonik bir bileşiktir, bu nedenle $pH < 7$ iken nötr bir formda ve $pH > 7$ iken iyonik formda bulunur [38]. pH 7'nin üzerinde iken adsorbanın yüzey yükünün daha negatif hale gelmesi ve BrPB'nin de anyonik halde olması nedeniyle, negatif gruplar arasındaki elektrostatik itmenin etkin hale gelmesi söz konusudur [39].

3.2 Boyar Maddenin Başlangıç Derişiminin Etkisi

5-100 mg L⁻¹'lik BrPB çözeltisinin başlangıç derişiminin etkisi, her bir adsorban türü için sabit değerdeki çözelti pH'ında, 0.1 g B ve Z, 0.05 g GO adsorban miktarında, 25 ± 1 °C'de araştırılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.2'den de görüleceği üzere tüm adsorban türleri için, BrPB'nin başlangıç derişiminin artması ile belli bir değere kadar adsorpsiyon kapasitesi artmış daha sonra sistem dengeye geldiğinde bu değer hemen hemen sabit kalmaya başlamıştır. BrPB'nin başlangıç derişiminin artması demek çözültideki adsorplanacak türün artması anlamına gelmekte ancak sistemdeki mevcut adsorban miktarı sabit olduğundan adsorbanın adsorplayacağı maksimum değer değişmemektedir. Denge ve doyma noktasından sonra, adsorplanmadan kalan BrPB çözültide kalır ve adsorpsiyon yüzdesi azalır ya da sabit kalır [40, 41].



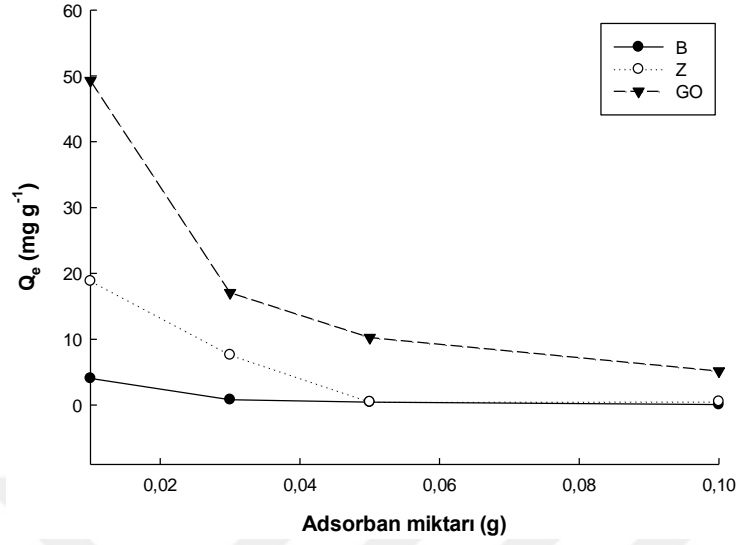
Şekil 3.2.1 B ve Z adsorpsiyon kapasiteleri üzerine BrPB'nin başlangıç derişiminin etkisi



Şekil 3.2.2 GO adsorpsiyon kapasitesi üzerine BrPB'nin başlangıç derişiminin etkisi

3.3 Adsorban Miktarının Etkisi

B ve Z için 0.01-0.7 g, GO için 0.001-0.1 g aralığında alınan adsorban miktarının adsorplama kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla deneyler, B ve Z için pH 5, GO için pH 4, 50 mg L⁻¹ BrPB, 25 ± 1 °C'de yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.3'de verilmiştir.

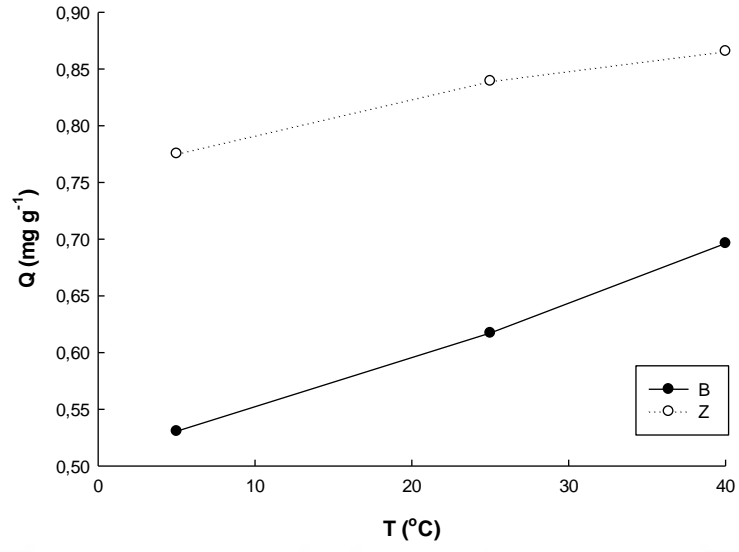


Şekil 3.3 Farklı adsorbanların BrPB'yi adsorplama kapasitesi üzerine adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının artmasıyla, tüm adsorban türleri için adsorplama kapasitesinin ilk başta arttığı belli bir değerden sonra ise azaldığı şekil 3.3'de görülmektedir. Adsorban miktarının artması ile birlikte adsorplama kapasitesinin de artması beklenirken, tam tersine adsorpsiyonda bir azalış görülmüştür. Bir yandan adsorban miktarı artarken diğer yandan adsorplanacak tür olan BrPB'nin miktarı sabit olup, adsorban yüzeyi doygun hale geldiği için adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır [42]. Eşitlik 2.3.1'deki değerlere bakılacak olursa, adsorban miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesinin azalması beklenen bir durumdur.

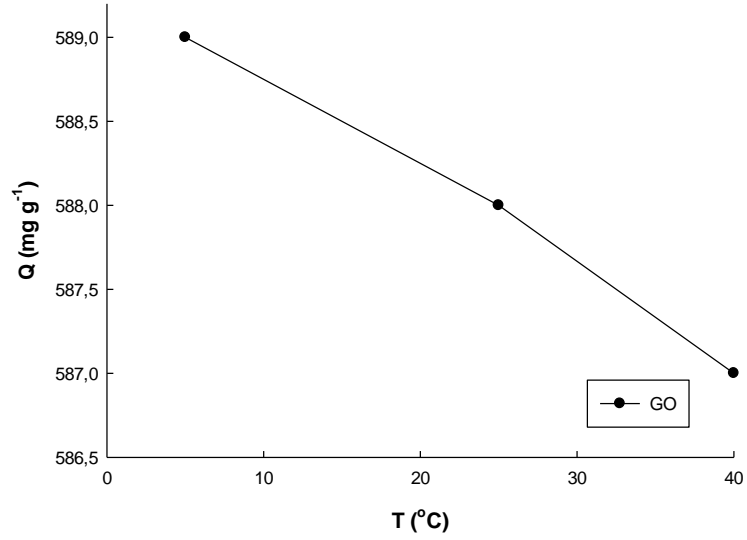
3.4 Sıcaklık Etkisi

Çözelti pH'sı, B ve Z için 5, GO için 4'e ayarlanıp, adsorban miktarı B ve Z için 0,1g, GO için 0,01g alınarak, B ve Z için 50 mg L⁻¹, GO için 600 mg L⁻¹ BrPB başlangıç derişiminde sıcaklığın adsorpsiyon üzerine olan etkisi 5, 25 ve 40 °C'de incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.4 (1-2)'de verilmiştir. B ve Z adsorbanları için sıcaklıktaki artışla birlikte adsorpsiyon kapasitesilerinin arttığı gözlenmiştir. Artan sıcaklıkla beraber adsorpsiyon kapasitesinin artması, sistemin endotermik yani ısılanan bir sistem olduğunu göstermektedir.



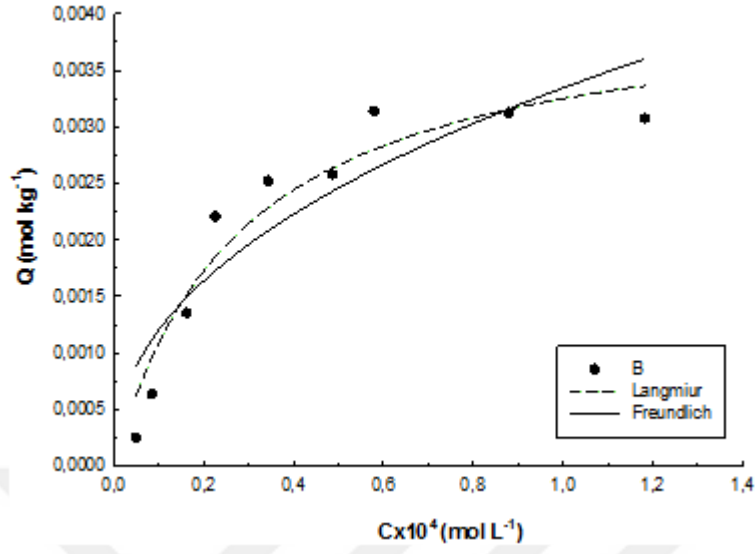
Şekil 3.4.1 B ve Z'nin BrPB'yi adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

GO için ise B ve Z adsorbanlarının tam tersine, sıcaklık artışı ile beraber adsorpsiyon kapasitesi azalmaya başlamıştır. Sıcaklığın artması, GO üzerindeki fonksiyonel grupların kopmasına neden olabileceğinden, adsorpsiyon kapasitesini azaltıcı etki göstermiş olabilir.

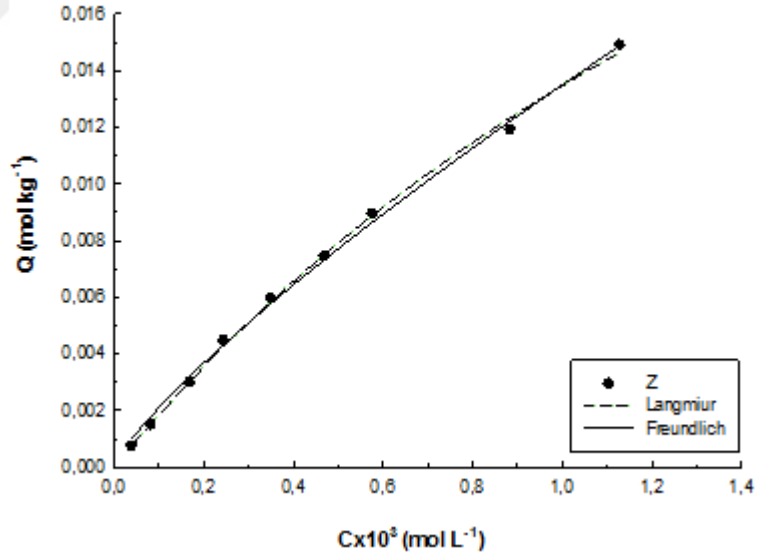


Şekil 3.4.2 GO'nun BrPB'yi adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

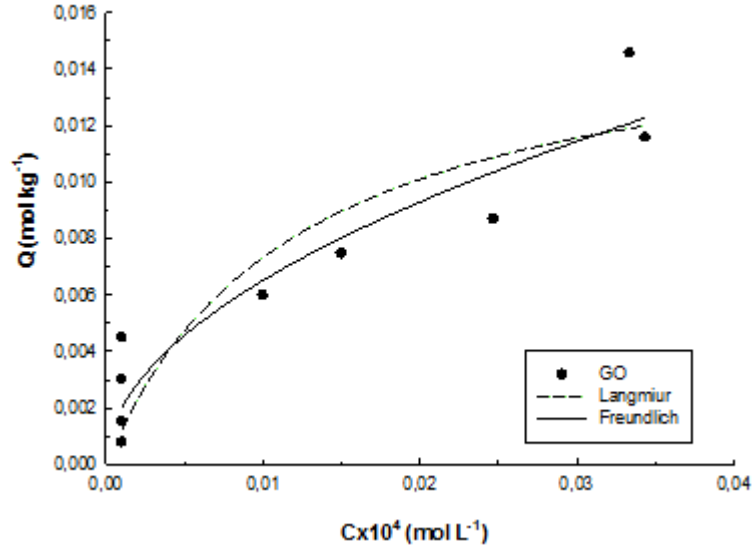
3.5 İzotermlerin Değerlendirilmesi



Şekil 5.1 Bentonitin Langmiur ve Freundlich izotermleri



Şekil 5.2 Zeolitin Langmiur ve Freundlich izotermleri



Şekil 5.3 Grafen oksit Langmiur ve Freundlich izotermi

Çizelge 3.5.1 B, Z ve GO'ye BrPB adsorpsiyon izoterminden türetilen Langmiur ve Freundlich parametreleri

Materyal	Langmiur			Freundlich		
	$X_L/molkg^{-1}$	$K_L/Lmol^{-1}$	R^2	X_F	B	R^2
B	0.0042	35340	0.931	0.198	0.443	0.829
Z	0.045	4252	0.998	22.9	0.807	0.998
GO	0.02	464100	0.831	7.75	0.513	0.889

Langmiur modelinden bulunan 'tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri, X_L ' kıyaslandığında sıralamanın $Z > GO > B$ şeklinde olduğu görülmektedir. Freundlich ve D-R modellerinden bulunan X_F değerleri de aynı eğilimi teyit etmektedir. Adsorpsiyonun istemliliğinin ölçüsü olan K_L değerleri kıyaslanmasından ise $GO > B > Z$ sıralamasında olduğu bulunmuştur. Freundlich modelindeki heterojenlik ölçüsü β (azalan değer artan ilgi) için ise $Z > GO > B$ sıralamasında bulunmuştur.

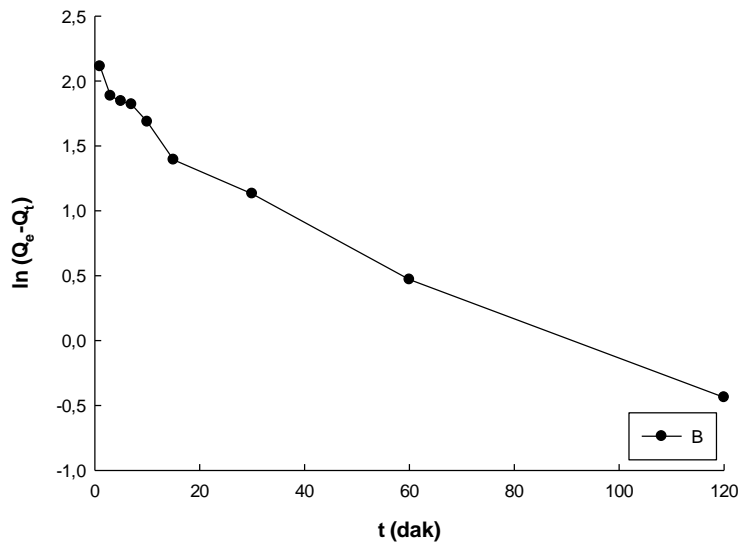
Sonuç olarak adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirildiğinde, BrPB adsorbantı için Z'nin adsorpsiyon kapasitesinin B ve GO'ye kıyasla en yüksek değere sahip olduğu ve adsorpsiyon istemlilik değerleri kıyaslamasında ise GO'nun B ve Z'ye kıyasla en yüksek değere sahip olduğu bulunmuştur.

3.6 Kinetiğin Değerlendirilmesi

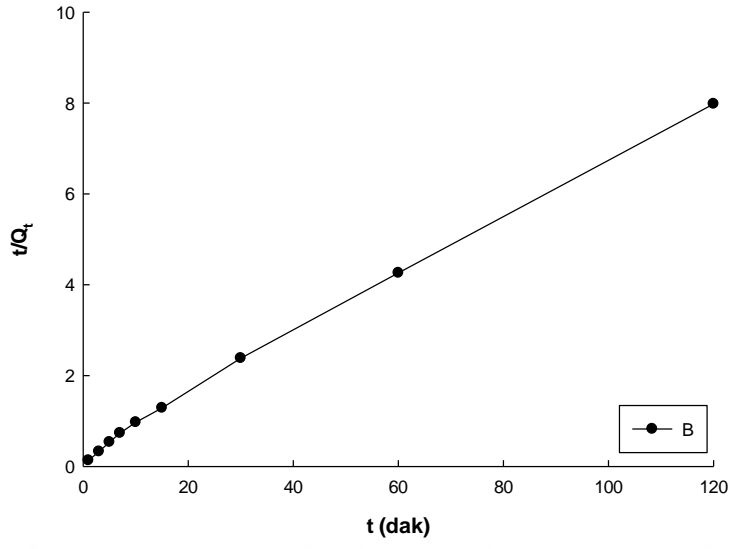
Her bir adsorban türü için kinetik değerler hesaplanmış, sonuçlar Şekil 3.6.1 (1,2,3,4,5,6) ve Çizelge 3.6.1’de verilmiştir. $\ln(Q_e - Q_t)$ ve t/Q_t değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmesiyle sırasıyla, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden sabitler hesaplanmıştır. Her iki kinetik değerlerin incelenmesi sonucunda, B, Z ve GO’nun R^2 (korelasyon katsayısı) değerine bakıldığında, yalancı ikinci dereceden hız kinetiğine uyduğu görülmektedir. B, Z ve GO için hız sabitleri $Z > B > GO$ sıralamasında bulunmuştur. Sonuçlar, her üç materyal için de adsorpsiyonun yaklaşık 30-60 dak. içerisinde tamamlandığını göstermiştir.

Yalancı birinci dereceden kinetik			
Adsorbanlar	$k_1(\text{dak}^{-1})$	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	R^2
B	0,0207	6,638	0,9671
Z	0,0021	3,454	0,5621
GO	0,0256	15,706	0,8074
Yalancı ikinci dereceden kinetik			
Adsorbanlar	$k_2(\text{g mg}^{-1}\text{dak}^{-1})$	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	R^2
B	0,0171	15,31	0,998
Z	0,253	17,0357	0,998
GO	0,00974	583,235	0,997

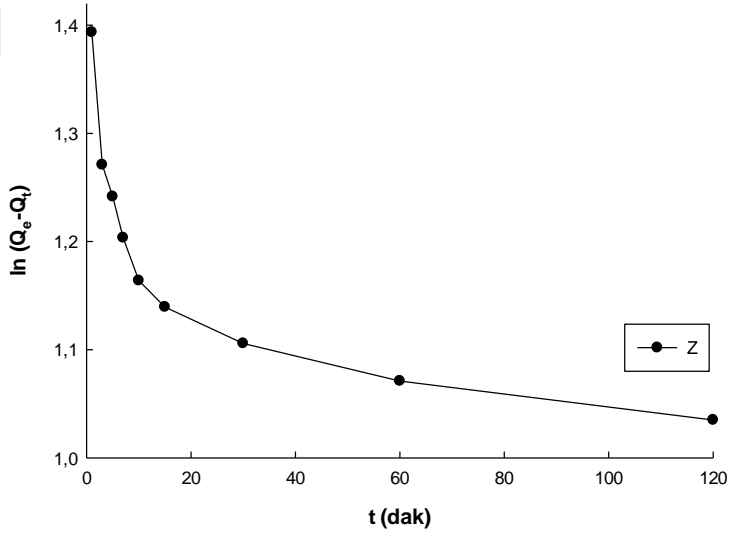
Çizelge 3.6.1 Adsorbanlar üzerine BrPB’nin yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiği sabitleri



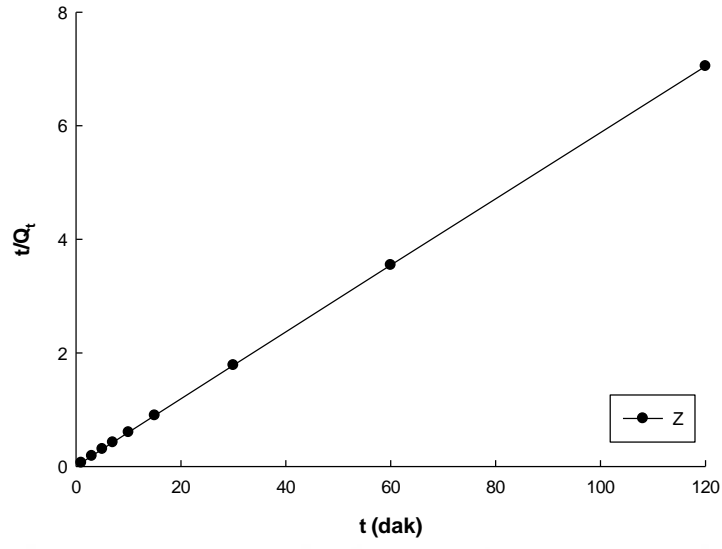
Şekil 3.6.1.1 Bentonit üzerine BrPB’nin yalancı birinci dereceden kinetiği



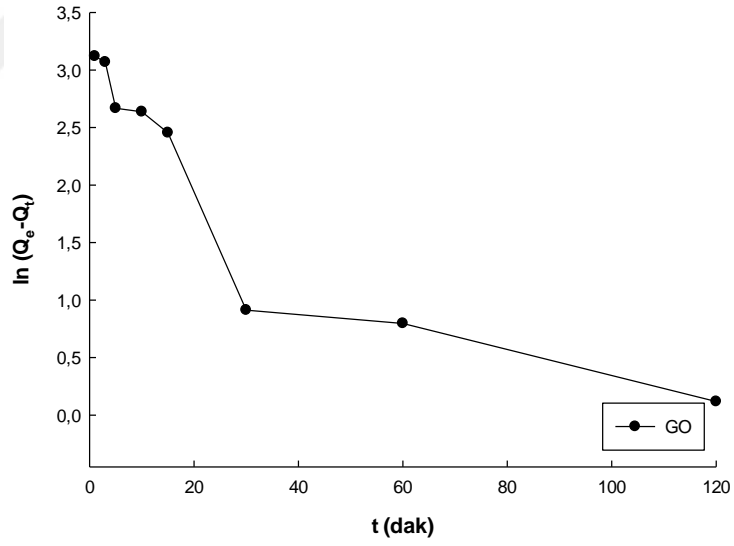
Şekil 3.6.1.2 Bentonit üzerine BrPB'nin yalancı ikinci dereceden kinetiği



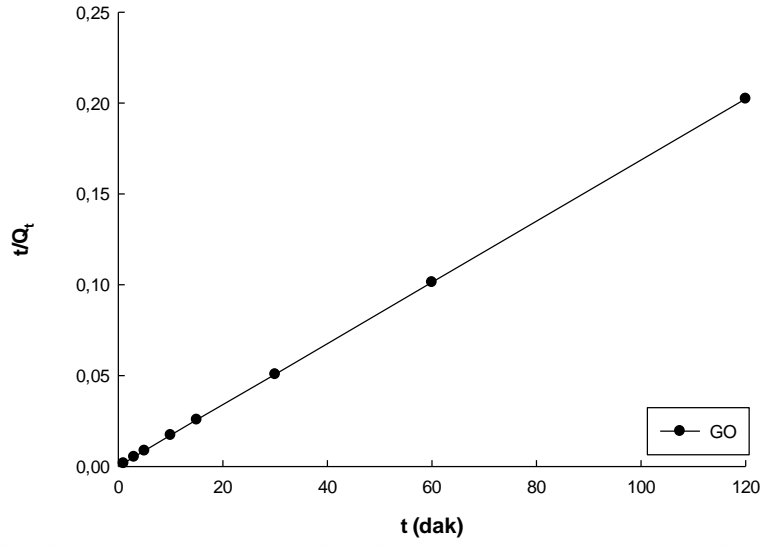
Şekil 3.6.1.3 Zeolit üzerine BrPB'nin yalancı birinci dereceden kinetiği



Şekil 3.6.1.4 Zeolit üzerine BrPB'nin yalancı ikinci dereceden kinetiği



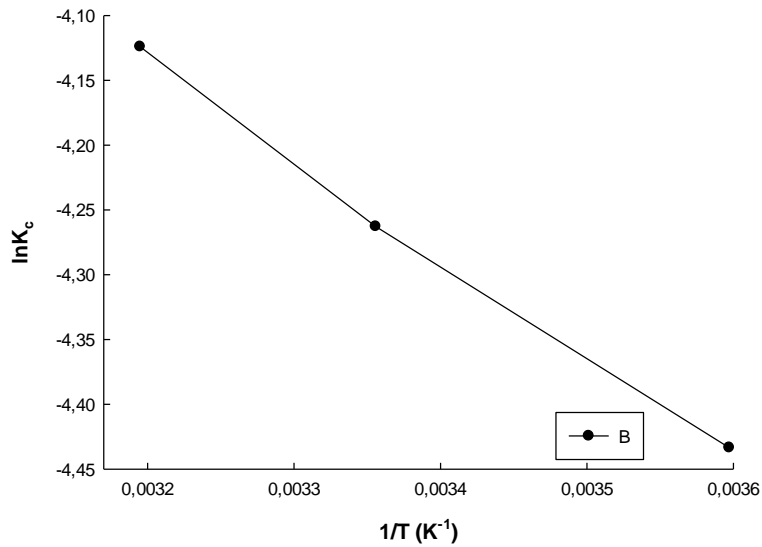
Şekil 3.6.1.5 Grafen Oksit üzerine BrPB'nin yalancı birinci dereceden kinetiği



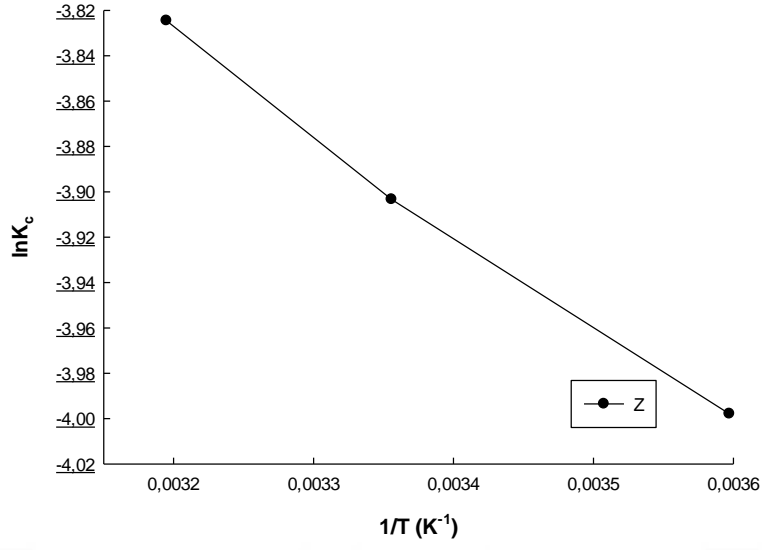
Şekil 3.6.1.6 Grafen Oksit üzerine BrPB'nin yalancı ikinci dereceden kinetiği

3.7 Termodinamiğin Değerlendirilmesi

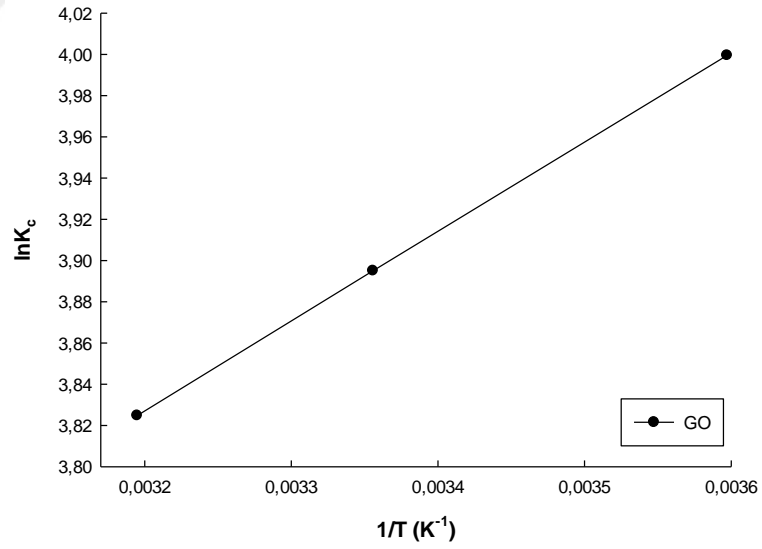
Her bir sıcaklık değeri için, eşitlik 1.7'den K_c ve eşitlik 1.8'den faydalanılarak ΔG° değerleri hesaplanmıştır. $\ln K_c$ değerinin $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle de (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğim ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen termodinamik değerler çizelge 3.7.1'de verilmiştir.



Şekil 3.7.1 Bentonit adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri



Şekil 3.7.2 Zeolit adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri



Şekil 3.7.1 Grafen oksit adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri

Çizelge 3.7.1 B,Z ve GO üzerine BrPB'nin adsorpsiyon termodinamiği sabitleri

	T(K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
B	278	10,25		
	298	10,56	6,36	-14,03
	313	10,73		
Z	278	9,24		
	298	9,67	3,56	-20,46
	313	9,95		
GO	278	-9,24		
	298	-9,65	-3,61	20,27
	313	-9,95		

Çizelge 3.7.1'e bakıldığında, B ve Z için ΔG° değerinin pozitif çıkması gerçekleşen adsorpsiyon olayının istemsiz olduğunu (kendiliğinden olmaya meyilli olmadığını), GO için ise ΔG° 'nin negatif çıkması, tepkimenin yani adsorpsiyon olayının ilerlediği yönde istemli (kendiliğinden olmaya meyilli) olduğunu göstermektedir. B ve Z için ΔH° değerinin pozitif olması gerçekleşen tepkimenin endotermik (ısı alan), GO için ise ΔH° 'ın negatif çıkması ise tepkimesinin ekzotermik (ısı veren) olduğunu göstermektedir. B ve Z adsorban türleri için ΔS° değerinin negatif çıkması katı-sıvı arasındaki rastlantısallığın azaldığını gösterirken, GO için ΔS° değerinin pozitif çıkması katı-sıvı arasındaki rastlantısallığın arttığını göstermektedir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada bir boyar madde olan BrPB'nin kirletici tür olarak mevcut ortamlardan geleneksel adsorpsiyon yöntemiyle giderimi amaçlanmıştır. Basit, hızlı ve ekonomik olmasının yanı sıra, karbon-tabanlı nanomalzemelerin adsorban tür olarak kullanılması bu çalışmayı geleneksel yöntemlerden üstün kılmaktadır. Karbon-tabanlı nanomalzemeler sadece kirlilik gideriminde değil pek çok uygulama alanında da büyük ilgi gören yüzyılın maddesi olarak bilinmektedir. Bu amaçla BrPB'nin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde adsorban tür olarak B ve Z gibi geleneksel adsorban türler yanında bir karbon-tabanlı nanomalzeme olan GO kullanılmıştır. pH, adsorban miktarı, BrPB'nin başlangıç derişimi, sıcaklık, zaman gibi adsorpsiyonu etkileyen parametreler çeşitli aralıklarda çalışılmıştır. Diğer yandan izoterm, kinetik ve termodinamik parametreler araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, izoterm açısından tüm adsorban türleri için Langmuir izotermine daha yatkın olduğu, kinetik açıdan ise yalancı ikinci derecen kinetik denkleminde uyduğu gözlenmiştir. Termodinamik açıdan değerlendirildiğinde GO türü için tepkimenin kendiliğinden olmaya daha istekli olduğu sonucuna varılmıştır. GO'in diğer adsorban türlerden daha etkin olmasının nedeni adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel grupların adsorbanın yüzey alanını artırmasıdır.

Adsorbanın yüzeyindeki aktif fonksiyonel gruplar sayesinde de adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir artış gözlenmiştir. BrPB'nin adsorpsiyon ile giderimi üzerine yapılmış olan literatür çalışmalarının bir kısmı ve mevcut çalışma ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Bu çizelgede yer alan çalışmalar gerek kendi aralarında gerekse mevcut çalışmamızla kıyaslandığında, bu çalışmada GO için elde edilen adsorpsiyon veriminin (589 mg g⁻¹) oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Yine Çizelge 4.1'de referans olarak gösterilen çalışmalarda adsorban olarak kullanılan karbon tabanlı nanomateryallerin adsorpsiyon kapasitesi değerinin diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1 BrPB'nun adsorpsiyon ile gideriminin farklı adsorbanlarla kıyaslanması

Adsorbanlar	Boyar madde	Qmax (mg g ⁻¹)	
CNP		22,72	[41]
Magnetite Nanoparticles		400,50	[43]
CuS-NP-AC		106,38	[44]
Activated carbon obtained from Astragalus bisulcatus tree		51,21	[45]
Sorel's cement nanoparticles		4,88	[46]
Fe ₂ O ₃ -ZnO-ZnFe ₂ O ₄ /carbon nanocomposite		90,91	[47]
Polymer-clay composite	BrPB	10,78	[48]
Thermally modified granular charcoal		101,62	[49]
Mesoporous hybrid gel derived from tetraethoxysilane and bis(trimethoxysilyl)hexane		27,60	[50]
Bentonit		15,7	Bu çalışma
Zeolit		19,8	Bu çalışma
Grafen oksit		589	Bu çalışma

Sentetik olarak hazırlanmış BrB'nin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi üzerine yapılmış olan bu çalışmanın sonuçları, yöntemin gerçek atık su örneklerine uygulanabilir olabileceğini göstermektedir. Böylece, insan ve çevre sağlığını büyük ölçüde tehdit eden organik ve inorganik türler içeren atık suların doğaya doğrudan deşarj edilmeden giderimi gerçekleştirilebilir. Çağımızın büyük sorunlarından biri olan mevcut su kaynaklarının yetersiz olması ve var olanların da zamanla daha kirli hale gelmesi, içilebilir ve kullanılabilir su ihtiyacını da zamanla artmaktadır. Nanomateryallerin her alanda olduğu gibi bu alanda da ihtiyaçlarımızı büyük oranda karşılayacağı ümit edilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Rai, H. S., Bhattacharyya, M. S., Singh, J., Bansal, T. K., Vats, P., & Banerjee, U. C.** (2005). Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Critical reviews in environmental science and technology*, 35(3), 219-238.
- [2] **Ada, K., Ergene, A., Tan, S., & Yalçın, E.** (2009). Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Journal of hazardous materials*, 165(1-3), 637-644.
- [3] **Kapdan, I., Kargi, F., McMullan, G., & Marchant, R.** (2000). Comparison of white-rot fungi cultures for decolorization of textile dyestuffs. *Bioprocess Engineering*, 22(4), 347-351.
- [4] **Zollinger, H.** (1991). *Synthesis, Properties And Applications Of Organic Dyes And Pigments*. Weinheim: 367
- [5] **Fu, Y., & Viraraghavan, T.** (2002). Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Advances in Environmental Research*, 7(1), 239-247.
- [6] **Nigam, P., Armour, G., Banat, I. M., Singh, D., & Marchant, R.** (2000). Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource technology*, 72(3), 219-226.
- [7] **Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., & Marchant, R.** (1997). Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review (vol 58, pg 217, 1996). *Bioresource Technology*, 61(1), 103-103.
- [8] **Brown, M. A., & De Vito, S. C.** (1993). Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology*, 23(3), 249-324..
- [9] **Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A., & Zhu, Z. H.** (2005). Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water research*, 39(1), 129-138.
- [10] **Slokar, Y. M., & Le Marechal, A. M.** (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and pigments*, 37(4), 335-356.
- [11] **Wu, J., & Wang, T.** (2001). Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Research*, 35(4), 1093-1099.

- [12] **Lin, S. H., & Liu, W. Y.** (1994). Continuous treatment of textile water by ozonation and coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, 120(2), 437-446.
- [13] **Willmott, N., Guthrie, J., & Nelson, G.** (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114(2), 38-41.
- [14] **Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P.** (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
- [15] **Buscio, V., García-Jiménez, M., Vilaseca, M., López-Grimau, V., Crespi, M., & Gutiérrez-Bouzán, C.** (2016). Reuse of textile dyeing effluents treated with coupled nanofiltration and electrochemical processes. *Materials*, 9(6), 490.
- [16] **Annadurai, G.** (2002). Adsorption of basic dye on strongly chelating polymer: batch kinetics studies.
- [17] **Ho, Y. S., & McKay, G.** (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [18] **Soylu, M., & Gökkuş, Ö.** (2017). Türkiye'deki Doğal Zeolitler Ve İyon Değişimi Uygulamaları. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 11-20.
- [19] **Davis, M. E.** (1991). Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts. *Industrial & engineering chemistry research*, 30(8), 1675-1683.
- [20] **Dikmen, Z., & Orhun, Ö.** (2013). Manyetik Modifiye Edilmiş Sentetik ve Doğal Zeolitlerin Hazırlanması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin Kıyaslanması.
- [21] **Şener, A. G.** (2013). *Zeolit süspansiyonunun farklı değerlikli katyonlara sahip inorganik tuzlar ile koagülasyonu* (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [22] **Bozoğlu, A.** (2009). *Ag-klinoptilolit Hazırlanması Ve Çocuk Bezlerinde Antimikrobiyel Madde Olarak Kullanılması* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [23] **Ata, U. H.** (2003). *Antibakteriyel Klinoptilolit* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [24] **Çelenli, A.** (1993). *Bigadiç bölgesi (Balıkesir) zeolitlerinin jeokimyası ve iyon değiştirme özelliklerinin incelenmesi* (Doctoral dissertation).

- [25] **Sirkecioğlu A.**, (1993). Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin NH₄⁺ Değişimi ve CO₂ Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] **İşçi, S.** (2002). *Bentonit dispersiyonlarına organik ve inorganik katkıların adsorpsiyonunun reolojik özellikleri üzerine etkisi*(Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [27] **Kayır Y. Z.** (2007) Bentonit Nedir. Sakarya Endüstriyel Fırınlar Ve Refrakter Sempozyumu.
- [28] **Grim, R. E.**, (1968). Clay Minerology, 2nd ed., Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York.
- [29] **Güngör, N.**, (1981). Bentonik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonlarının etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.
- [30] **Firdhouse, M. J., & Lalitha, P.** (2013). Eco-friendly synthesis of graphene using the aqueous extract of *Amaranthus dubius*. *Carbon: Science and Technology*, 5(2), 253-259.
- [31] **Temel, N. K., Sertakan, K., & Temel, Ü. N.** Grafen Oksitin Hummers Metodu ile Sentezlenmesine Etki Eden Parametrelerin İyileştirilmesi. *Cumhuriyet Science Journal*, 38(4), 674-680..
- [32] **Staudenmaier, L.** (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487.
- [33] **Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E.** (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.
- [34] **Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M. H., Ersoy, M. S., & Karataş, Ş.** (2016). Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya University Journal of Science*, 20(2), 349-357.
- [35] **Alma, M. H., Yazıcı, M., Yıldırım, B., & Tiyek, İ.** (2017). Spunbond Dokusuz Tekstil Yüzeyi Üzerine Elektro Çekim Yöntemi ile Nano Boyutta Grafen Kaplanması ve Karakterizasyonu. *Tekstil ve Mühendis*, 24(108), 243-253.
- [36] **Zhang, W., Zhou, C., Zhou, W., Lei, A., Zhang, Q., Wan, Q., & Zou, B.** (2011). Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 87(1), 86.

- [37] **LI, Yanhui, et al.** (2013) Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 91.2: 361-368.
- [38] **Liu, J., Yao, S., Wang, L., Zhu, W., Xu, J., & Song, H.** (2014). Adsorption of bromophenol blue from aqueous samples by novel supported ionic liquids. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(2), 230-238..
- [39] **Okoye, C. C.** (2018). Adsorptive Removal of Bromophenol Blue Dye from Aqueous Solution using Acid Activated Clay. *International Journal of Scientific Research and Management*, 6(03).
- [40] **El-Sayed, G. O.** (2011). Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. *Desalination*, 272(1-3), 225-232.
- [41] **Dhananasekaran, S., Palanivel, R., & Pappu, S.** (2016). Adsorption of methylene blue, bromophenol blue, and coomassie brilliant blue by α -chitin nanoparticles. *Journal of advanced research*, 7(1), 113-124.
- [42] **El-Dars, F. M., Ibrahim, H. M., Farag, H. A., Abdelwahhab, M. Z., & Shalabi, M. E. H.** (2015). Adsorption kinetics of bromophenol blue and eriochrome black t using bentonite carbon composite material. *International journal of scientific & engineering research*, 6(5), 679-688.
- [43] **Saha, B., Das, S., Saikia, J., & Das, G.** (2011). Preferential and enhanced adsorption of different dyes on iron oxide nanoparticles: a comparative study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(16), 8024-8033.
- [44] **Mazaheri, H., Ghaedi, M., Asfaram, A., & Hajati, S.** (2016). Performance of CuS nanoparticle loaded on activated carbon in the adsorption of methylene blue and bromophenol blue dyes in binary aqueous solutions: using ultrasound power and optimization by central composite design. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 667-676.
- [45] **Ghaedi, M., Ghaedi, A. M., Negintaji, E., Ansari, A., Vafaei, A., & Rajabi, M.** (2014). Random forest model for removal of bromophenol blue using activated carbon obtained from *Astragalus bisulcatus* tree. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1793-1803.
- [46] **El-Gamal, S. M. A., Amin, M. S., & Ahmed, M. A.** (2015). Removal of methyl orange and bromophenol blue dyes from aqueous solution using Sorel's cement nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 1702-1712.

- [47] **Mohammadzadeh, A.; Ramezani, M.; Ghaedi, A. M.** (2016) Synthesis and characterization of Fe₂O₃-ZnO-ZnFe₂O₄/carbon nanocomposite and its application to removal of bromophenol blue dye using ultrasonic assisted method: optimization by response surface methodology and genetic algorithm. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59: 275-284.
- [48] **El-Zahhar, Adel A.; Awwad, Nasser S.; El-Katori, Emad E.** (2014) Removal of bromophenol blue dye from industrial waste water by synthesizing polymer-clay composite. *Journal of Molecular Liquids*, 199: 454-461.
- [49] **Haider, Sajjad, Et Al.** (2011) Adsorption of bromo-phenol blue from an aqueous solution onto thermally modified granular charcoal. *Chemical Engineering Research and Design*, 89.1: 23-28.
- [50] **You, Laijiang, et al.** (2006) Kinetics and thermodynamics of bromophenol blue adsorption by a mesoporous hybrid gel derived from tetraethoxysilane and bis (trimethoxysilyl) hexane. *Journal of colloid and interface science*, 300.2: 526-53

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel bilgiler

Adı Soyadı İbrahim Gökçe ERDEM
Doğum Yeri ve Tarihi KANGAL, 21.08.1989
Medeni Hali Evli
Yabancı Dil İngilizce
İletişim Adresi Esenyalı mah. Istranca Sok. No:29/8
Pendik / İstanbul
E-posta Adresi ibogokcerdem@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise Kongre Lisesi, 2006
Lisans Giresun Üniversitesi, 2013
Yüksek Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2018

İş Tecrübesi

Bilfer Madencilik A.Ş Kalite kontrol uzmanı 2013 - 2016
Aromsa A.Ş Ar-Ge Laboratuvar Uzmanı 2016 -

Yayınlar

Karaca, A. C., Erdem, I. G., & Ak, M. M. (2018). Effects of polyols on gelation kinetics, gel hardness, and drying properties of alginates subjected to internal gelation. *LWT*, 92, 297-303.

<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.02.036>

Kongreler ve Bildiriler

Ödüller, Teşvikler ve Üyelikler