

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SODYUM DODESİL SÜLFAT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
MONTMORİLLONİT KİLİ KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN BR13
BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Serap BUCAK
I. Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi. Tuba BAYRAM
II. Tez Danışmanı: Arş. Gör. Dr. Dilara ÖZTÜRK

VAN-2020

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SODYUM DODESİL SÜLFAT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
MONTMORİLLONİT KİLİ KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN BR13
BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Serap BUCAK

VAN-2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAYRAM danışmanlığında, Serap BUCAK tarafından sunulan “Sodyum Dodesil Sülfat ile Modifiye Edilmiş Montmorillonit Kili Üzerine Sulu Çözeltilerden BR13 Boyar Maddesinin Gideriminin İncelenmesi” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 07/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Pınar ILGIN

İmza: 

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet TÜRKMENÖĞLU

İmza: 

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAYRAM

İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17./01./2020 tarih ve 2020.14..1 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza: 
Enstitü Müdürü
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.


Serap BUCAK

ÖZET

SODYUM DODESİL SÜLFAT İLE MODİFİYE EDİLMİŞ MONTMORİLLONİT KİLİ KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN BR13 BOYAR MADDESİNİN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

BUCAK, Serap

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

I. Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAYRAM

II. Tez Danışmanı: Arş. Gör. Dr. Dilara ÖZTÜRK

Ocak 2020, 59 sayfa

Son zamanlarda, yüksek giderim verimi, kullanım kolaylığı ve adsorbentin geri kazanımı gibi avantajlarından dolayı, sudaki kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılması konusunda montmorillonit (MMT) kullanımı çok yaygınlaşmıştır. Bu tez çalışmasında, sodyum dodesil sülfat ile modifiye edilmiş montmorillonit kili (organokil) kullanılarak sulu çözeltilerden BR13 boyar maddesinin giderimi incelenmiştir. Modifikasyon işlemi, adsorbent yüzey yapısını değiştirdiğinden bu işlem ile kil yüzeyinin adsorplama özellikleri geliştirilmiştir. MMT, sudaki BR13 boyar maddesi gibi kirleticileri, yüzeyi asidik ortamda aktifleştirip, SDS ile modifiye edildikten sonra kolaylıkla adsorplamaktadır. Sodyum dodesil sülfat ile modifiye edilmiş montmorillonit kilinin XRD(X-Işını Difraktometresi) , BET(Brunauer Emmet and Teller) yüzey alanı ve SEM (Taramalı elektron mikroskopu) analizleri yapılmıştır. Çalışmada pH'nın, tuzluluğun, temas süresinin, sıcaklığın, karıştırma hızının, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun ve adsorbent dozunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. En iyi giderim verimi, 20 mg/l boya konsantrasyonunda, 0.01 g MMT-SDS dozunda, pH 4.38 (doğal), 150 rpm karıştırma hızında, 20 °C reaksiyon sıcaklığında gözlenmiş olup verim %98.24 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca adsorbentin yeniden kullanılabilirliğinin anlaşılması için; NaOH, NaCl, HCl ve Etanol gibi çözücülerin desorpsiyon verimine etkileri incelenmiştir. Desorpsiyon verimi; Etanol>NaOH>HCl>NaCl olarak belirtilmiştir. BR13'ün giderim mekanizmasını anlamak için Adsorpsiyon kinetiği ve İzoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun; Pseudo ikinci derece hız eşitliğine uyduğu, endotermik karakterli olduğu ve en iyi Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, BR13, Montmorillonit, Organokil, SDS.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF BR13 DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH THE USE OF SODIUM DODECYL SULPHATE MODIFIED MONTMORYLLONITE CLAY

BUCAK, Serap

Master Thesis, Environmental Engineering Department

I. Advisor: Assist. Prof. Dr. Tuba BAYRAM

II. Advisor: Res. Assist. Dr. Dilara ÖZTÜRK

January 2020, 59 pages

Recently, the use of montmorillonite (MMT) has become widespread for the removal of contaminants in the water due to its advantages such as high removal efficiency, ease of use and recovery of adsorbent. In this thesis, the removal of BR13 dye from aqueous solutions was investigated by using montmorillonite clay (organoclay) modified with sodium dodecyl sulfate. Since the modification process changed the adsorbent surface structure, the adsorption properties of the clay surface were improved with this process. MMT easily adsorbs contaminants such as BR13 dyes in water. In addition, XRD (X-Ray Diffractometer), BET surface area (Brunauer Emmet and Teller) and SEM (Scanning Electron Microscope) analyzes of sodium dodecyl sulfate modified montmorillonite clay (MMT-SDS) were performed. In this study, the effect of pH, salinity, contact time, temperature, mixing speed, initial dye concentration and adsorbent dose on adsorption efficiency were investigated. The best removal efficiency was observed at 20 mg / l dye concentration, 0.01 g MMT-SDS dose, pH 4.38 (natural), 150 rpm stirring speed, 20 °C reaction temperature and the yield was calculated as 98.24%. In addition, the effects of solvents such as NaOH, NaCl, HCl and Ethanol on the reusability of adsorbent on desorption efficiency were investigated. In the light of the obtained data, the order for desorption efficiency was found as follows; Ethanol > NaOH > HCl > NaCl. In addition, to understand BR13's removal mechanism; Adsorption kinetics, thermodynamics and isotherm studies were performed. As a result of the studies, it has been determined that adsorption complies with Pseudo second order kinetic model, adsorption is endothermic and adsorption is best suited to Langmuir isotherm.

Keywords: Adsorption, BR13, Desorption, Montmorillonite, Organoclay, SDS.



ÖN SÖZ

Çalışmalarım boyunca her türlü desteği ve imkânı sağlayarak beni motive eden, bilgi ve önerilerinden faydalandığım ve bundan sonraki yaşantımda da bilgisine her zaman ihtiyaç duyacağım danışman hocam, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAYRAM'a;

Her konuda bilgi ve engin tecrübelerini benden esirgemeyen, laboratuvar çalışmalarım için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, yardımları ve katkılarıyla beni yönlendiren sayın ikinci danışman hocam Arş. Gör. Dr. Dilara ÖZTÜRK'e;

Değerli katkılarından ötürü değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Pınar ILGIN'a;

Değerli katkılarından ötürü değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Mehmet TÜRKMENOĞLU'na;

Tez yazım aşamasında yanımda olan geç saatlere kadar gösterdikleri sonsuz sabır ve destekleri için canım annem ve canım kardeşim Abdullah BUCAK'a;

Eğitimim için teşvik ve takdirleriyle daima yanımda olan, hiçbir konuda fedakârlıktan kaçınmayarak bugünlere gelmemi sağlayan, çalışma süresi boyunca tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

2020

Serap BUCAK



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Materyal	19
3.1.1. Adsorbentin temini ve hazırlanması	19
3.1.2. Boyar maddenin özellikleri.....	19
3.2. Yöntem.....	21
3.2.1. Adsorpsiyon çalışmaları	21
3.2.2. Adsorpsiyon izotermi.....	21
3.2.3. Adsorpsiyon kinetiği.....	25
3.2.4. Adsorpsiyon termodinamiği	27
3.2.5. Desorpsiyon çalışmaları.....	27
3.2.6. Adsorbentin karakterizasyon çalışmaları.....	29
3.2.6.1. BET ile yüzey alanı ve por boyut analizi	29
3.2.6.2. SEM (scanning electron microscope) analizi	29
3.2.6.3. XRD (X-Ray Diffraction) ve XRF (x-ray fluorescence) analizi	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Adsorpsiyon Verimliliğine Etki Eden Parametreler	31
4.1.1. pH'nın etkisi	31
4.1.2. Tuzluluğun etkisi	32
4.1.3. Temas süresinin etkisi.....	33
4.1.4. Sıcaklığın etkisi.....	34
4.1.5. Karıştırma hızının etkisi.....	35

	Sayfa
4.1.6. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	36
4.1.7. Adsorbent dozunun etkisi	37
4.2. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması.....	39
4.3. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	40
4.4. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi.....	42
4.5. Desorpsiyon Çalışmalarının İncelenmesi	44
4.6. Adsorbentin Karakterizasyon Çalışmalarının İncelenmesi.....	45
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR.....	53
ÖZ GEÇMİŞ.....	59

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması	4
Çizelge 3.1. BR13 Boyar maddesinin genel özellikleri	20
Çizelge 4.1. İzoterm sabitleri (T=20 °C, Adsorbent Mik.=20-400 mg/l aralığında, K.Hızı=150 rpm, pH=4.38, MMT-SDS Dozu=0.01 g).....	40
Çizelge 4.2. Kinetik model eşitlikleri katsayıları	42
Çizelge 4.3. Pseudo ikinci derece kinetik modelden hesaplanan termodinamik parametreler.....	43
Çizelge 4.4. Mikronize montmorillonit mineral kayaç analizleri.....	45
Çizelge 4.5. Montmorillonit mineral kimyasal analizi.....	46

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1.	a) Bir tane oktahedral hücre (Oktahedron), b) Oktahedronların bir araya gelerek oluşturduğu oktahedral tabaka. 6
Şekil 1.2.	a) Bir tane tetrahedral hücre (Tetrahedron), b) Tetrahedronların bir araya gelerek meydana getirdiği tetrahedral katman..... 6
Şekil 1.3.	Montmorillonit kilinin kristal yapısı. 11
Şekil 3.1.	(a) MMT-SDS modifikasyon hazırlığı (b) MMT-SDS modifiye edilmiş hali. 19
Şekil 3.2.	Filtreleme işlemi..... 21
Şekil 3.3.	NaOH ve HCl ile desorpsiyon işlemleri..... 28
Şekil 3.4.	Etanol ve NaCl ile desorpsiyon işlemi. 28
Şekil 4.1.	pH'nın BR13'ün giderilmesi üzerindeki etkisi (C0: 100 mg / L, m: 0.01 g, T: 20 °C, K. hızı: 150 rpm, t: 60 dakika). 31
Şekil 4.2.	İyonik kuvvetin BR13'ün uzaklaştırılması üzerindeki etkisi (C0: 100 mg / l, m: 0.01 g, pH: 4.38 (doğal), T: 20 ° C, K. hızı: 150 rpm, t: 60 dakika)..... 33
Şekil 4.3.	BR13'ün uzaklaştırılması üzerine temas süresinin etkisi (C0: 100 mg / L, m: 0.01 g, pH: 4.38 (doğal), T: 20 °C, K. hızı: 150 rpm)..... 34
Şekil 4.4.	BR13'ün giderimine sıcaklığın etkisi (C0: 100 mg/l, m: 0.01 g, pH: 4.38 (doğal), K. hızı: 150 rpm, t: 60 dakika)..... 35
Şekil 4.5.	Karıştırma hızının BR13'ün uzaklaştırılması üzerindeki etkisi (C0: 100 mg / L, m: 0.01 g, pH: 4.38 (doğal), T: 20 °C, t: 60 dk)..... 36
Şekil 4.6.	Başlangıç boyar madde konsntrasyonunun BR13'ün uzaklaştırılması üzerindeki etkisi (pH: 4.38 (doğal), T: 20 °C, karıştırma hızı: 150 rpm, adsorbent dozu: 0.01 g t: 60 dakika). 37
Şekil 4.7.	MMT-SDS dozunun BR13'ün uzaklaştırılması üzerindeki etkisi (C0: 100 mg / l, pH: 4.38 (doğal), T: 20 ° C, karıştırma hızı: 150 rpm, t: 60 dakika)..... 38
Şekil 4.8.	BR13 adsorpsiyonuna ait (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Dubinin Radushkevich'in izoterm grafikleri..... 39

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. Pseudo 1. dereceden kinetik model.	41
Şekil 4.10. Pseudo 2. dereceden kinetik model.	41
Şekil 4.11. Elovich kinetik modeli.	41
Şekil 4.12. 1/T ye karşı lnK eğrisi.	43
Şekil 4.13. Desorpsiyon verimi üzerine NaOH, HCl, NaCl ve Etanol kullanımının etkisi.	44
Şekil 4.14. SDS-MMT'nin ham (sol) ve adsorpsiyon sonrası (sağ) taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.	46
Şekil 4.15. Montmorillonitin saf haldeki X ışını kırınım deseni.	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
%	Yüzde
K_C	Denge sabiti
°C	Santigrat derece sıcaklığı
Å	ångström (10^{-10} m)
C_0	Başlangıç derişimi
C_t	Adsorpsiyon sonrası konsantrasyon
dak	Dakika
E	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
J	Joule
k	Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1})
k	Hız sabiti
K	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
kJ	Kilojoule
K_L	Langmuir sabiti
L	Litre
mg	Miligram
ml	Mililitre
mM	Mili molar
mmol	Milimol
Mw	Molecular weight (molekül ağırlığı)
N	Deney sayısı
nm	Nanometre
n^0	Merkezdeki deney sayısı
q_e	Dengede adsorbe edilen boyar madde miktarı

Simgeler	Açıklama
q_t	t zamanında adsorbe edilen boyar madde miktarı
R	İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
R²	Regresyon katsayısı
α	Başlangıç Adsorpsiyon hızı
β	Yüzey alanının büyüklüğü
ΔG	Serbest entalpi değişimi
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
λ_{max} (nm)	Maximum dalga boyu
μm	Mikrometre

Kısaltmalar	Açıklama
AIPEA	Association International Pour L'etude des Argiles
BDMHDACl	Benzil Dimetil Hekzadesil Amonyum Klorür
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BR13	Basic Red 13 (Temel Kırmızı 13)
CAS	Tanımlayıcı Kayıt Numarası
D-R	Dubin-Radushkevich
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
GTMACl	Glisidil Trimetil Amonyum Klorür
KDK	Kasyon Değişirme Kapasitesi
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MLD	Minimal Letal Doz (Asgari Ölümcül Doz)
MMT	Montmorillonit
MMT-SDS	Sodyum Dodesil Sülfat ile Modifiye Edilmiş Montmorillonit
Na- MMT	Sodyum Montmorillonit
ODACl	Mineral Oktadesil Amonyum Klorür

Kısaltmalar**Açıklama**

pH	Power of Hydrogen (Hidrojenin Gücü)
ppm	Part Per Milion (Milyonda Bir Kısım)
rpm	Rotation Per Minute (Dakikada Devir Sayısı)
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Scaning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
UV	Ultra Viole (Mor Ötesi)
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
XRD	X- Işını Difraktometresi
XRF	X-ray fluorescence (X-ışını floresansı)



1. GİRİŞ

Son yüzyılda sanayileşme hızının artması, tarım, iklim ve benzeri durumların değişmesi sonucunda, doğal kaynaklardan önemli bir yere sahip olan suyun kullanımını arttırmıştır. Organik, inorganik, radyoaktif ve biyolojik kaynaklı su kirlilikleri nedeniyle suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinde olumsuzluklar meydana gelmektedir. Çevre kirliliği açısından suyun kirlenme oranı fazladır (Taşkaya ve ark., 2004).

Konutların inşası, tarımsal uygulamalar ve hayvancılık uygulamaları sonucunda oluşan ve içinde zararlı biyolojik ve kimyasal maddeler bulunduran sular, endüstriyel kaynaklı atıksular sınıfındadır. Arıtılması gereken endüstri atık sularının içinde bulunan, endüstriyel üretimi %40 oranından fazla olan tekstil endüstrisi atık suları önemli derecede çevresel problemlere yol açmaktadır. Bu endüstri alanında büyük oranda su tüketildiğinden atık su üretimi yüksek miktarlarda olur. Tekstil endüstrisinde kullanılan proseslerden, son işlem prosesi ve boyama prosesi sonrası Türkiye’de senede yaklaşık 150 milyon tona yakın atık su üretilmektedir (Adaotu ve ark., 1996; Şeker ve ark., 2000).

Tekstil endüstrisi kimyasal madde kullanımının fazla olmasından dolayı, boyaların kullanılacak elyaf türüne göre değişim göstermesi, üretim aşamasında kullanılan proseslerin farklılığı, ortaya çıkan atık sularda kirleticilerin içeriklerinin değişmesine ve özelliklerinin kaybolmasına yol açmaktadır. Bahsi geçen atık sular, proseslerden kaynaklı kimyasallar, boyama işlemi sonucu çıkan boyar maddeler ve ham maddelerde olması mümkün safsızlıklar nedeniyle renklidirler (Bhattacharya ve ark., 1992; Fernandes ve ark., 2004).

Boyama işlemi, tekstil endüstrisindeki proseslerden en önemli olanıdır ve endüstriyel atık su kaynağının meydana getirdiği en önemli faktördür. Işık geçirgenliğini azaltan renk, doğadaki canlı türlerinde azalmalara sebep olurken beraberinde toksik ve kansere neden olan ürünler oluşturmaktadır. Bundan dolayı bu atıksuların deşarj işlemleri öncesinde arıtılmaları gerekmektedir (Ölmez ve ark., 2002; Barrera-Diaz ve ark., 2003).

Tekstil endüstrisi sonucu çıkan atık suların tabiatta oluşturduğu olumsuz etkileri minimize etmek için uygulanan ön arıtma (renk giderme) proseslerinde; Fizikokimyasal arıtma metotları, biyolojik yöntemler, elektrokimyasal uygulamalar ve aynı zamanda oksidasyon metotları gibi işlemler uygulanmaktadır (Snowden-Swan ve ark., 1995).

Biyolojik arıtma yöntemlerinin ekonomik olmasına karşın renk gideriminde fizikokimyasal metotlara kıyasla etkileri daha azdır. Yakın zamanlarda arıtım veriminin yüksek oluşu, bakım-onarım maliyetinin düşük oluşu, pratik uygulanabilirliğinden dolayı, adsorpsiyonla su arıtımı yöntemi sık tercih edilen ve kazançlı arıtım yöntemlerinden biri durumuna gelmiştir (Kapdan ve ark., 2000; Daneshvar ve ark., 2006).

Son zamanlarda canlıların sağlığının kötü yönde etkilenmesine neden olan birtakım organik kimyasal maddelerin, yeraltı ve yüzeysel sulardan arındırılması için kil kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları fazlasıyla önemli bir yere sahip olmuştur. Atıksu arıtma proseslerinden olan ön arıtımda kullanılan kil mineralleri, yüksek iyon değiştirme, absorpsiyon ve kataliz özelliklerinin yanı sıra doğal oluşu ve düşük maliyetli olması nedeniyle atıksu arıtımında kullanılabilir (Ingram ve ark., 2003). Farklı kaynaklarda , farklı bölgelerden çıkarılıp elde edilen kil grubuna ait minerallerin, zararlı kirleticilerin, boyalar ile bazı metal iyonlarının gideriminde etkin biçimde kullanılabilceğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Li ve ark., 2003).

Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kirletici Parametreler

Tekstil atıksuları yüksek KOI ve BOI ye sahip askıda katı maddelerin fazla olduğu yoğun renkli atıksulardır. Tekstil atıksularındaki temel kirletici parametreler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç grupta toplanır:

Fiziksel parametreler: sıcaklık, koku, renk, köpük miktarı, çözülmüş oksijen, bulanıklık

Kimyasal parametreler: Çözülmüş bileşikler, organik ve inorganik bileşikler, asidite ve alkalinite, pH, toplam organik karbon, KOİ, Cl⁻ ve F⁻iyonu, sertlik (kalsiyum ve magnezyum), toplam çözülmüş tuzlar, fenol, yağ ve hidrokarbonlar, ağır metaller ve iz elementler (As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sn, Ag).

Biyolojik parametreler: BOİ, patojenik bakteriler .

Tekstil Endüstrisi Atıksularınının arıtılması için Kullanılan Proseslerden Adsorpsiyon Prosesi

Tekstil atıksularındaki boyar maddeler adsorpsiyon ile başarılı bir şekilde arıtılmaktadır. Boyar maddenin adsorpsiyonu OH⁻, NO₂⁻ ve -N≡N- gibi grupların varlığında azalırken, sülfonatlı ve asit grupların varlığında artar. Montmorillonit kili iyi

adsorbe edici özelliğinden dolayı boyar madde giderimde kullanılmak için uygun görülmüştür.

Kil Mineralleri

Kil minerallerinin fiziksel ve kimyasal yapılarını ortaya koymak amacı ile bir çok bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Genel olarak kil, tane büyüklüğü bakımından çoğunlukla 2 mikrondan küçük taneciklerden oluştuğundan farklı sıcaklıklarda tepkimeye sokulduğunda plastik (esnek) özellik gösterirken pişirildiği zaman ise daima sert kalan, içeriğinde su molekülleri bulunduran ve genellikle alüminyum silikat minerallerinden meydana gelen sistemi tanımlar (Güngör, 1981). AIPEA (Association International Pour L'etude des Argiles) tarafından yapılan çalışma sonuçlarına bakılarak killerin ince taneli minerallerden oluştuğu ve toprağın doğal kısmından oluştuğu belirlenmiştir (Alemdar, 2001). Daha önce amorf yapıda olduğu belirtilen kil minerallerinin ilk olarak Hendricks (1930) ve Kelly (1931) tarafından X-Işınları cihazı kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda killerin katmanlı yapıya sahip olduğu görülmüştür (Güngör, 1981). Kil, kimyasal yapıları farklı minerallerden oluşan bir karışımın genel adı olarak tanımlanmaktadır .

Yapılmış olan kimyasal analizler sonucunda killerin silika mineralleri, alüminyum, su, demir, alkali ve toprak alkali metaller, kalsit, illit ve pirit mineralleri gibi mineraller de bulundurduğu ortaya konulmuştur. Killer mineral içerikleri ve kimyasal yapılarından dolayı renkleri beyaz, gri, pembe, mavi, yeşil ve kahverenginin farklı tonlarında olabilirler (Worral, 1986).

Kil mineralleri kimyasal özellikleri göz önünde bulundurulduğunda sulu alüminyum silikatlar olarak tanımlanırlar. Killerin basit formülleri $H_4Al_2Si_2O_9$ ve $HAlSi_2O_6$ (MMT) şeklindedir. Asıl bileşimler bu kadar basit değildir. Aynı zamanda, bu formüller Si/Al oranındaki ile su miktarındaki değişimi ve çoğunlukla demir, magnezyum, alkali metal, kalsiyum bağlı miktarlarını ifade ederler. Elementleri aynı miktarda olan iki kil karşılaştırıldığında; iyon değişim kapasitesi, tutulma ve plastisite yönünden değişiklikler göstermektedirler. Killer ısıtıldığı zaman çok yumuşayabilirler ve bozulmadan şekil alabilirler. Dolayısıyla istenilen şekle sokulabilirler. Suyu ve elektriği geçirmezken yüksek sıcaklıklara da dayanabilirler. Killerin boşluklu yapıları yüksek olduğu için iyi adsorblama özelliğine sahiptirler. Yalnız, hidrofilik karakterde oldukları için suda yüksek oranda çözünen polar ya da katyonik haldeki organik maddeler dışındaki

organik moleküllere nispeten gösterdikleri tutulma verimleri oldukça düşük oranlardadır (Worral, 1986).

Killerin fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olduğundan, bu durum killerde farklı özellikler ve dolayısıyla çeşitli kullanım alanları sağlamıştır. Killerin kullanıldığı öncelikli alanlar: atık suların arıtılması, ilaç ve yağ sanayisi, tuğla üretimi, kauçuk sanayisi, gübre yapımı, seramik malzeme yapımı, sabun yapımı, boya endüstrisi, saflaştırma işlemleri gibi alanlardır (Worral, 1986; Ale mdar, 2000).

Killerin Sınıflandırılması

Killer mineralojik yapılarına göre sınıflandırıldığında kristal yapıları dikkate alındığında çoğunlukla yaprak/tabaka ile iplik/zincir yapıda olmalarıyla iki sınıfa ayrılırlar (Özkan ve ark., 1977). Bu sınıflandırma Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Sınıf ve Yapı	Tabaka	Grup	Çeşit
Yaprak yapısı olanlar	1:1 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu	Kaolinit
		Eş boyutlu olanlar	Dikit
		Bir yönde uzamış olanlar	Halloysit
	2:1 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu	MMT
		İllit Grubu	Bediellit, İllit
		Vermikülit Grubu	Vermikülit
2:1:1 Tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit	
Zincir/iplik yapılı olanlar	Lifli	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit
		Paligorsit Grubu	Paligorsit, Atapulgit

Kaolinit Grubuna Ait Killer

Kaolinit, dikit ve halloysit olmakla beraber bunun genel formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklinde ifade edilir. Tabiatta ham halde kaolinit rezervleri bulunmamaktadır. Çoğunlukla killer demir oksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeleri içermektedirler. Seramiklerde kullanılmakta olan boya malzemesi olarak, kauçuk ve plastiklerde dolgu malzemesi olarak kullanılır. Ayrıca kâğıt sanayisinde parlak kâğıt imalatında yüksek kullanım alanına sahiptir (Worral, W.E., 1986).

Smektit Grubu Kil Mineralleri

Magnezyum (Mg), kalsiyum (Ca), demir (Fe), sodyum (Na) gibi elementlerin bulunduğu smektit grubu killerin genel formülü $(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ 'dur. Talk $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ iken, MMT ise $Na_{0.2}Ca_{0.1}Al_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_{10}$ olarak örneklendirilebilir. Farklı bir kil türü olan bentonit ise daha çok MMT mineralinin saflaştırılmadan önce kullanılan ticari bir terimdir. Boya ve kauçuklarda, ısıya, aside ve elektriğe dayanıklılığı fazla olan porselenlerde dolgu malzemesi olarak diğer materyaller ile kumun biçimlendirilmesi aşamasında plastikleştirici şeklinde kullanılmaktadırlar (Worral, 1986; Özkan ve ark., 1977).

İllit Grubu Kil Mineralleri

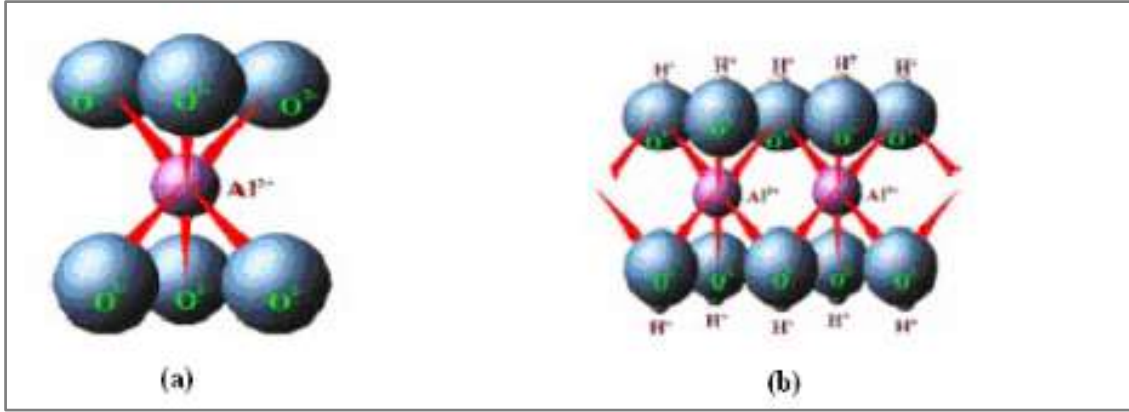
İllit grubuna ait killeri, smektit grubuna ait killerden ayrı olarak içeriğinde K (potasyum) elementi bulundurmaktadırlar. Aynı zamanda mika grubu olarak isimlendirilirler. Bu grup su içermektedir ve mikroskobik muskovit mineralleridir. Genel formülleri $(K,H)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ şeklindedir. Grubun yapısı ise silikat katmanlı MMT grubuna benzerdir. Dolgu malzemesi olarak ve aynı zamanda sondaj çamurunda da kullanılmaktadırlar (Worral, 1986).

Klorit Grubu Kil Mineralleri

Klorit grubundaki killeri yeşil renkli ve ince taneli killerdir. Bu grup killerin yapılarında fazla oranda, Mg, Fe (II), Fe (III) ve alümina bulunmaktadır. Genel formülleri $X_4.6Y_4O_{10}(OH)_8$ şeklindedir. Bu formülde X; alüminyum, demir, lityum, magnezyum, mangan, nikel, çinko ve nadiren krom elementlerini, Y ise alüminyum silisyum, bor, demir elementlerini belirtmektedirler. Bu grubun endüstriyelde kullanım alanları bulunmamaktadır (Özkan ve ark., 1977; Penner ve ark., 2000).

Killerin Kristal Yapısı

Kil minerallerinin iki tip atomik dizilişi bulunmaktadır. Biri oktahedral diğeri ise tetrahedral yapıdadır. Oktahedral yapı üç oksijen veya hidroksilden meydana gelen iki katman arasında iyi bir biçimde paketlenmiş katyon (Fe, Al ya da Mg) atomu modelini oluşturur.



Şekil 1.1. a) Bir tane oktahedral hücre (Oktahedron), b) Oktahedronların bir araya gelerek oluşturduğu oktahedral tabaka.

Bir diğer yapı birimi ise tetrahedral yapıda olup kenarlarda oksijen atomu bulunan bir düzgün dört yüzlünün orta kısmına bir silikon atomunun yerleşmiş şeklidir. SiO_4 şeklinde gösterilir (Şekil 1.2.a.). Şekil 1.2.b.'de ise tetrahedronların meydana getirdiği tetrahedral katman bulunmaktadır.



Şekil 1.2. a) Bir tane tetrahedral hücre (Tetrahedron), b) Tetrahedronların bir araya gelerek meydana getirdiği tetrahedral katman.

Tek veya çift silikadan meydana gelen katmana birim tabaka denilmektedir. Kil minerallerinin genelinde birim tabakalar birbirine paralel bir şekilde kenetlenirler. Kil minerallerinin katmanlı yapıları bu birim tabakaları değişik şekillerde üst üste gelmeleri sonucu oluşmaktadır.

Killerin Karakteristik Özellikleri

Bütün killerin sahip oldukları önemli karakteristik özellikler; adsorpsiyon verimliliği, yüzey yükleri, değişebilir pozitif yüklü veya negatif yüklü oluşu, sıcaklıkla değişimi, suyu adsorbe etmeleri, tanecik yapıları ile yüklerin meydana getirdiği

elektriksel niteliklerdir. Saymış olduğumuz bu nitelikler killerin türlerine göre değişiklikler gösterebilirler (Ünlü ve ark., 1993).

Kil minerallerinin tek T-O-T (Tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) veya T-O katmanları içerisinde iç katman ve dış katman yüzeyleri bulunurlar. Sadece smektit ve vermikülitlerde su taneciklerinin adsorbe edilebileceği iç yüzeyler bulunur. Ayrıca bu yüzey aralıkları 10 Å'dan büyük olup değişebilen aralıklardır. Saf haldeki bir smektitin tahmini yüzey alanı 800 m²/g kadardır (Ünlü ve ark., 1993; Olphen, 1979).

Birçok kil mineralinde net negatif katman yükü bulunur. Bahsi geçen net negatif yük katmanlardaki elementlerin düşük değere sahip olan diğer elementlerle yer değiştirmesi sonucu oluşurlar. Oktahedral katmanda Mg⁺² ile tetrahedral katmandaki Si⁺⁴, Al⁺³ ile konum değiştirirler. Böylece atomlar arasındaki yer değiştirme ise izomorf yer değiştirmedir. Bu değişimin bağlı bulunduğu şey kil minerali ve kaynağıdır. Sonuç olarak pozitif yük eksikliği doğar ve bu pozitif yük Na⁺ ve Ca⁺² gibi katyonların katman yüzeyine tutunması ile karşılanır (Worrall, 1986).

Negatif katman yükü, montmorillonitte genellikle oktahedral katmandaki Al⁺³/Fe⁺³ ün Mg⁺²/Fe⁺² ile yerlerinin değişmesi ile oluşur. Killerin hacimli yüzeyleriyle birlikte yüzey dışındaki alanları da katyon değiştirebilirler. Bütün killerin OH gruplarının çözünmeden kaynaklı pH bağımlılığı bulunur. Düşük pH larda kenarların taşıdığı yük pozitifdir. pH'nın arttığı durumlarda yük düşer. Yüzeylerde bulunan yükün ise pH'a bağımlılığı bulunmamaktadır (Penner ve ark., 2000; Lagaly, 1993).

Killerin sahip olduğu en belirgin özellik polar madde ya da su adsorpsiyonu ile hacminde olan değişimlerdir. Bu açıdan kil mineralleri smektit ve mika tip olarak iki şekilde sınıflanırlar. Doğal smektit kil minerallerinde Na⁺, Li⁺ şeklinde hidratlı katyonlar bulunurlar. Smektitler havadaki nemi adsorplayarak bile şişerler. Mika tip killer genel anlamda katmanlar arası pozitif yüklü olup hidratlı olmayan K⁺ ie iki değerliğe sahip katyon bulundurlar. Değişebilen katyonlardaki tip ve sayısı, killerin şişme özelliklerini etkileyen faktörlerdir (Fukushima, 1984).

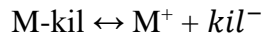
100 gram kilin adsorpladığı katyonların milieşdeğer sayısı (meq) katyon değiştirme kapasitesi şeklinde belirtilir. Birimi meq/100 g şeklindedir. Genel olarak sembolleri KDK dır. KDK (katyonların mili eşdeğer sayısı) 100 g kildeki meq Na₂O miktarı şeklinde de tanımlanır. Kil minerallerinde katyonları değiştiren nedenler şöyle belirtilebilir:

- 1) Silika-alümina birimlerinin kenarlarında bulunan kırık bağlar, değişebilir katyonlar ile dengeye ulaşmış olan doyurulmamış yükler oluşturmaktadırlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağların sayısı artar ve buna bağlı kalarak katyon değiştirme verimliliği de artmaktadır.
- 2) Örgü içi yer değiştirme ile örgü içinde dengeye varmamış yüklerin bir çoğu adsorbe olmuş katyonlar tarafından dengelenmiştir.
- 3) Açıkta bulunan hidroksillerin (OH) hidrojeni değişebilir.

Killerin bazı iyonları adsorplama ve onları yeniden desorbe etme özelliği bulunmaktadır.

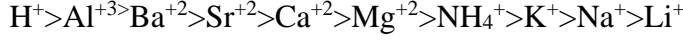
Böyle bir durum esnasında iyonlar kendi aralarında yer değiştirebilmektedirler. Örneğin MMTteki tetrahedral plakadaki Si^{+4} 'ün yerini Al^{+3} ; oktahedral plakadaki Al^{+3} 'ün yerini de Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} ile Li^{+} iyonları almaktadırlar. Bu yer değiştirme olayı tetrahedral diziliminde az olmakla birlikte oktahedral diziliminde fazladır. Katyonların yer değiştirmeleri sonucunda pozitif değerlik eksikliği oluşur. İki plakalı killer elektriksel yük açısından nötr bir yüzey alanına sahip, üç katmanlılar ise çoğunlukla nötr olmayan yüzeye sahiptirler. Pozitif yük eksikliği sorunu, Na^{+} , K^{+} , Li^{+} ya da Ca^{+2} iyonlarının birim boşluklarındaki su tabakasından kristal kafesine bağlanmaları yoluyla çözülebilir (Penner ve ark., 2000; Ünlü ve ark., 1993).

Killerin değişken haldeki tuttıkları bu tarz iyonlar “değişebilen iyonlar” olarak tanımlanır ve bunların genellikle katyon omalarından dolayı iyon değişme gücü, katyon değişim kapasitesi olarak adlandırılır. Ayrıca bunların belirli değeri o kil minerallerinin jel yapma gibi özelliklerinin ne oranda olacağını göstermektedir. Kil minerali yapısındaki bir katyonun, daha küçük yüke sahip katyon ile yeri değiştirildiğinde, kilde bulunan pozitif yüklerin noksanlığı, katyonlarının yapıya dıştan tutunması ile karşılanmış olur. Kil mineralinin adsorpladığı katyona M^{+} denildiğinde, kil, M-kil şeklinde gösterilir. Kil minerali suda aşağıda belirtildiği gibi belirli bir oranda iyonlaşır.



M^{+} katyonunun, öbür bazı katyonlarla yer değiştirme olanağı bulunmaktadır. Kilin, değişim reaksiyonları tersinir, stokiometrik ve difüzyon kontrollü bir değişimdir. Büyük bir olasılıkla bütün iyon değişimlerinin yürüdüğü süreçler sorpsiyon ya da

desorpsiyonun eşliğindedir. Bütün katyonların eşit oranda konum değiştirme özelliği bulunmamaktadır. Ayrıca sadece bir yer değiştirme dizisi verilmesi de olanaksızdır. Bu sıranın bağlı olduğu durumlar deney koşulları, katyon ve kilin özellikleridir. Katyonların adsorpsiyon sıralaması aşağıda olduğu gibi gösterilebilir:



Bu sıralama göz önünde bulundurulduğunda; H^+ veya Ca^{+2} nin Na^+ ile konum değiştirmesi kolay olabilir, ancak bunun tersinin gerçekleşmesi zordur. Fakat kil minerali üzerine tutunmuş Ca^{+2} 'nin sodyum klorür çözeltisi kullanılarak Na^+ ile yer değiştirmesi istenildiği takdirde, fazla yoğun NaCl çözeltisi kullanılmalıdır. Ayrıca, eğer kil minerali üzerinde Na^+ tutunmuşsa, seyreltilmiş $CaCl_2$ kullanılıp Na^+ 'nın Ca^{+2} ile yer değiştirmesine müsaade edilebilir. Kil minerallerinde genellikle değişebilir katyonlar; Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ , anyonlar ise SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , Cl^{-1} ve NO_3^{-1} 'dır.

İyonun değeri arttığı durumlarda aynı zamanda değiştirme kapasitesi de artmaktadır. Örneğin; H iyonunun, +2 veya +3 değeriyle sahip iyonlarla, iyon yarıçapının büyüdüğü durumlarda konum değiştirme işlemi daha kolay olur. Çözeltide bulunan anyonun bulunduğu durum katyonu yer değiştirme açısından etkiler. Fakat anyonun kil tarafından tutulması kolaysa, katyonun da kil ile adsorpsiyonunun fazla olacağı düşünülür.

Kil mineralindeki değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kildeki bir çok özelliğe etki eder. pH, bağıl nem, özgül iletkenlik, gözeneklilik, geçirgenlik, suda şişme durumu, dağılıma kapasitesi, tanecik dağılımı şeklinde sahip olunan özellikler kil mineralindeki net yük derecesi ile değişebilen katyonların türüyle bağlantılıdır. Araştırmalar sonucunda MMT nin katyon değişim kapasitesinin 80-150 meq/100 gram olduğu ortaya çıkmıştır (Penner ve ark., 2000).

Genel olarak doğal veya suni kil minerallerinin katyon değiştirme kapasitesi değerleri 50-200 meq/100 g'dır. Katyon değiştirme kapasitesi 200 meq/100 g'dan fazla olan killerde katmanlar arasındaki bağ kuvveti katmanların ayrılmasına neden olacak kadar fazla kuvvete sahiptir. Bu sebeplerden ötürü katmanların ayrılmasına yol açabilecek organik katyon tipindeki şişirme maddeleri, kullanımı açısından iyon

değiştirme kapasitesi 80-150 meq/100 g olan montmorillonit uygun bir kildir (Penner ve ark., 2000).

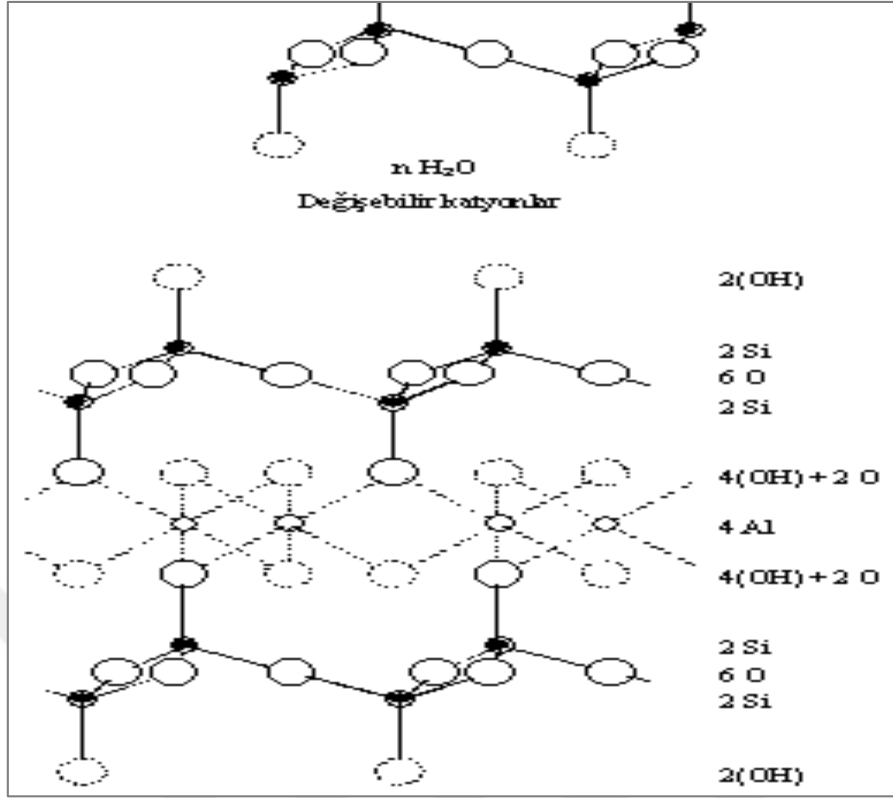
Kasyon değişim kapasitesi, 100 gram kil mineralinin meq Na_2O miktarı olduğu için 1 eşdeğer sodyum miktarı “ Eş. 1.1” deki gibi hesaplanabilir (Penner ve ark., 2000).

$$\text{Eşdeğer Na} = \frac{Na_2O \text{ (Mol Ağırlık)}}{\text{Toplam (+) veya (-) değer}} = \frac{46+16}{2} = 31 \text{ veya} \quad (1.1)$$

1 meq/100 % 0.031 olur.

Montmorillonit kil minerali

MMT, bentonit kiline ait bir mineral olduğu gibi, simektit ailesinin bir üyesidir ve bazı bentonitlerin MMT oranı %90'a kadar çıkabilmektedir (İdiz 2008). MMT mineral özelliğine göre simektit grubuna, kimyasal özelliğine göre silikat içerikli gruba dahilken, yapısal özelliğine göre kristal kil minerallerinin üç tabakalı kil minerali grubu içerisinde yer almaktadır. Montmorillonitin ampirik formülü $Na_{0.2}Ca_{0.1}Al_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_{10}$ şeklindedir. Monoklinik-prizmatik kristal yapıya sahiptir. Ortalama olarak yoğunluğu 2.35 g/cm³, 549.07 g/mol molekül ağırlığına sahip olan, yumuşak, kolay şekillenebilir, gözenekli yapısı olan bir kildir. Beyaz, pembe, gri, mor, yeşil, sarı, ve kırmızı renge sahip olabilir. Oldukça yüksek itonlaşma kapasitesine sahiptirler. Bütün simektit killerinde olduğu gibi montmorillonit 2:1 tabakaya sahiptir. Açıkçası iki tetrahedral (silika) tabaka arasında bir oktahedral tabaka bulunan birim hücreye sahiptirler (Şekil 1.3) (Bektaş, 2009).



Şekil 1.3. Montmorillonit kilinin kristal yapısı (Bektaş, 2009).

(Si-O) katmanlarında, silisyum atomları 4 tane oksijen atomu ile bağlanmıştır. Tabakalarda tetrahedronda bulunan 4 oksijen atomundan üçü komşu tetrahedraller tarafından paylaşılır. Bütün tetrahedronların dördüncü oksijen atomu Şekil 1.3’de de görüldüğü gibi aşağı tarafa yönelmiştir ve alümina oktahedral tabakasının sahip olduğu hidroksil gruplarıyla aynı düzlemedir (Penner ve ark., 2000).

Al-O-OH katmanlarında Al atomları sekiz tane oksijen atomuyla ya da bir oktahedranın altı köşesinin de üstünde merkezleri olan alüminyum atomlarının çevresinde sınırlandırılmış hidroksil gruplarıyla bağlıdır (Bektaş, 2009). Oksijen atomlarının komşu oktahedranlarla bölüşülmesi sonucu oluşan yapı şeklinde görülmektedir (Bektaş, 2009). Oksijen atomları ya da hidroksil grupları iki izomorf tabaka olarak uzanır ve hegzagonal olan sıkı bir yapı meydana getirirler (Bektaş, 2009). Tetrahedral ve oktahedral kısımlardaki homolog simetri ve aynı büyüklükteki oksijen atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını sağlar (Bektaş, 2009). Tetrahedral kısımdan çıkan dördüncü oksijen atomu oktahedral katman tarafından ortak kullanılır (Bektaş, 2009). Montmorillonitte bir tane alümina tabakası oksijen atomlarını iki tane tetrahedral tabaka ile bölüşür (Bektaş, 2009). Keza bir oktahedral ve iki tetrahedral

tabakadan meydana gelen yapı bir birim hücre olarak isimlendirilir (Bektaş, 2009). Yüzlerce birim hücrenin üst üste gelerek tabaka oluşturması ile MMT minerali meydana gelir (Penner ve ark., 2000).

Bu çalışmada kullanılan MMT'nin, yüksek iyon değiştirme, adsorpsiyon kapasitesi özelliklerinin yanısıra tabii oluşu ve az bir maliyete sahip oluşu dolayısıyla adsorpsiyon proseslerinde çokça kullanılan malzemeler arasındadır. Literatürde farklı bölgelerden çıkartılan kil grubu minerallerin toksik kirleticilerin, boyaların ve bazı metal iyonlarının ve benzeri iyon gideriminde etkin biçimde kullanılabilceğini kanıtlayan çalışmalar bulunmaktadır (Tangaraj ve ark., 2017; Marco-Brown ve ark., 2018; Hu ve ark., 2017; Wang ve ark., 2019).

Bu çalışmanın amacı, tabakalı silikat yapısı özelliği gösteren MMT (montmorillonit)'nin yüzeyinin asidik ortamlarda aktifleştirildikten sonra SDS ile modifiye edilmesi ve atık sulardan BR13 boyar maddesinin arıtılmasındaki etkisinin adsorpsiyon kinetiği çalışmaları uygulanarak belirlenmesidir.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Malayoğlu ve Akar (1995) karmaşık bir yapıya ve mineral içeriğine sahip olan killerin genel olarak; seramik, gıda, petrol, sondaj, dolgu, plastik, ilaç ve benzeri çoğu endüstriyel alanında kullanılan bir malzeme grubunu oluşturduklarını vurgulamışlardır. Killerin mineral yapılarının ve kimyasal bileşimlerdeki farklılıklarından kaynaklı farklı özellikler gösterdiklerinden, ticari olarak kullanılan killerin hangi endüstriyel alandaki işlemler için en uygun olduğunu belirlerken, bu kilin belirli özelliklerinin reformu için yapılan çalışmaların, endüstriyel uygulamalar için büyük önem taşıdığını belirtmişlerdir.

Chiang ve arkadaşları (2003) tarafından biosorbent olarak eğrelti otunu kullanan bir takım emme sistemi, Bazık Kırmızı 13'ü sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için araştırılmıştır. Sorbent partikül büyüklüğu ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Sonuçlar, düşük maliyetli bir sorbent olarak bir tarım ürünü olan eğrelti otunun potansiyelini ortaya çıkarmıştır. Langmuir izoterminin ölçülen sorpsiyon verilerini iyi temsil ettiği bulunmuştur. Emici parçacık boyutu azaldıkça, eğrelti otunun boya emme kapasitesi artmıştır. Temel Kırmızı 13 için ağaç eğrelti otunun maksimum doymuş tek tabakalı emme kapasitesi 408 mg / g olduğu anlaşılmıştır. ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi çeşitli termodinamik parametreler hesaplanmıştır ve endotermik olduğu görölmüştür.

Tekin ve arkadaşları (2005) çalışmalarında kaolinite yüzeyinde polyakrilamidin (PAM) adsorpsiyonunu incelemişlerdir ve adsorpsiyonun sıcaklığının 25 °C den 55 °C ye, pH 5.50 tan 10.50 e, iyonik şiddetin 0 dan 0,1 e artmasıyla arttığını tespit etmişlerdir. Kalsine edilen kaolinite örneklerine uygulanan adsorpsiyon çalışmalarından ise yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş olup, Langmuir izotermine uygunluğu tespit edilmişlerdir. Farklı PAM konsantrasyonları için aynı çalışmada kaolinitin yüzey zeta potansiyeli çalışılmıştır. Bu çalışmada izoelektrik nokta için pH: 2,35 tespit edilmiştir.

El Qada ve arkadaşları (2006) aktifleştirilmiş bütimli kömürden elde edilen aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada, denge adsorpsiyon izotermi araştırılmıştır ve Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson izotermine uygulanmıştır. Adsorpsiyonun Redlich-Peterson izoterm modeline uygunluğu tespit edilmiştir.

Potgieter ve arkadaşları (2006) Güney Afrika'nın Kuzey Bölgesi'nin Dwaalboom bölgesinde çıkarılan paligorskit kilinin, kurşun, nikel, krom ve bakır gibi metal iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için bir adsorban olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Bu çalışmada, bu metallerin paligorskit üzerine adsorpsiyonu oda sıcaklığında incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları hem Langmuir hem de Freundlich modellerine uygulanmıştır. Deneysel veriler ile modelin öngördüğü değerler arasında tatmin edici uyum korelasyon katsayısı (R^2) ile ifade edilmiştir. Langmuir modeli, sorpsiyon işlemini Freundlich modelinden daha iyi temsil etmiştir ve korelasyon katsayısı (R^2) değerleri 0.953 ila 0.994 arasında değişmiştir. Bu adsorpsiyon çalışmalarında, temas süresi, adsorban miktarı ve çözelti pH'ı arttıkça adsorblama verimi artmıştır. Bu çalışmadan elde edilen veriler, sulu çözeltiden metal katyonlarının paligorskit tarafından önemli miktarlarda başarılı bir şekilde adsorbe edilebildiğini kanıtlamıştır. Bu, palygorskite kili için yeni olasılıklar ve potansiyel ticari kullanımlara yol açmaktadır. Metallerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu $Pb > Cr > Ni > Cu$ şeklinde olmuştur.

Fil (2007) yapmış olduğu MMTin metilen mavisi gideriminde kullanılması adlı araştırmada, metilen mavisi gideriminde MMT kullanılarak kesikli adsorpsiyon çalışmıştır. Çalışmada başlangıç boyar madde konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, çözeltinin başlangıç pH'sının etkisi, sıcaklığın etkisi, karıştırma hızının etkisi, iyon şiddeti ile değişimi zamanı gibi parametreler çalışmış ve Freundlich izotermi ile Langmuir izotermi kullanılmış olup, Langmuir izoterminin daha uygun olduğu bulunmuştur. Çalışılan parametrelerde metilen mavisinin adsorpsiyonunda fiziksel adsorpsiyonun daha etkili olduğu ve adsorpsiyonun endotermik olduğunu tespit etmiştir.

Kahraman (2008) farklı şartlarda gerçekleştirilen H_2SO_4 aktivasyonunun bir kalsiyum simektit mineralinin (CaS) kristal yapısı, yüzey alanı ve gözenekliliğine etkisinin araştırmıştır. Doğal ve asit ile aktiflenmiş örneklerin kristal yapılarında meydana gelen değişimleri XRD ile izlemiştir. Gözenek boyut dağılımı eğrilerinden yola çıkarak mezo gözenek yarıçaplarının 1-10 nm aralığında değiştiği ve 2-3 nm aralığında maksimum seviyeye ulaştığı tespit edilmiştir. Bütün bu özelliklerinden dolayı aktiflenmiş CaS örneklerinin ağartıcı toprak, katalizör ve katalizör yatağı olarak kullanılabilirken, organokil, sütunlanmış ve kil-polimer nanokompozitlerinin hazırlanması için de kullanılabileceğinin sonucuna varmıştır.

Bektaş (2009) bu çalışmada, sodyum MMTin (Na MMT) mineral oktadesil amonyum klorür (ODACl), benzil dimetil heksadesil amonyum klorür (BDMHDACl), glisidil trimetil amonyum klorür (GTMACl) ile modifiye edilerek çok yönlü organokiller ile aynı zamanda çift katyonlu organo MMT ler hazırlayıp çalışmıştır ve metilen mavisinin sulu çözeltiden organo MMT ler üzerine adsorpsiyon kinetiği incelemiş, yalancı ikinci derece kinetiğine uyduğunu tespit etmiştir. Birçok deneysel çalışma yapıp deneysel çalışmalarda glisidil trimetil amonyum klorür MMTin metilen mavisini adsorplama veriminin benzil dimetil heksadesil amonyum klorür MMT ve oktadesil amonyum klorür MMT ten daha fazla olduğunu ortaya koymuştur. Adsorplama kapasitesinin KDK değerleri ile doğru orantılı oluşunun sebebi KDK değerlerinin aynı kil minerali için kullanılması olarak belirtilmiştir. En yüksek adsorplama verimine sahip örneğin GTMACl MMT olduğunu belirtmiş olup, çift katyona sahip olan örneklerde de KDK değeri yani adsorplama kapasitesi en yüksek olan örnek, GTMACl yüzdesi en yüksek -% 70 GTMACl % 30 BDMHDACl MMT- örneğinin olduğunu ortaya koymuştur.

Duman (2012) MMT kilinin, sulu çözeltilerden kurşun ve çinko metal iyonlarını adsorplama verimini çalışmıştır. Yaptığı deneyler sonucunda iki metal iyonunun da adsorpsiyonu en çok langmuir izotermine uygun olmuştur. Birçok parametre çalışıp MMTin ağır metal gideriminde adsorplama veriminin çok yüksek olduğunu tespit etmiştir. Sonuçlarına bakıldığında en iyi giderim verimi kurşun iyonu için: 0.25 g kil dozunda, 200 rpm karıştırma hızında, pH 5'te, 200 mg/l giriş konsantrasyonunda ve 120 dakika denge süresinde ulaşılmış, % 84 giderim verimi elde edilmiştir. Çinko iyonu için; 0.3 g kil dozunda, 200 rpm karıştırma hızında, pH 5'de, 200 mg/l giriş konsantrasyonunda ve 180 dakikalık denge süresinde % 81 giderim verimi elde edilmiştir.

Kolancılar (2013) çalışmasında montmorillonitin katalizör özelliğini incelemiştir. Bol ve ucuz olduğu belirtilen montmorillonit kilinin önemli bir katalizör olabileceğini belirtmiştir. Montmorillonit kilinin şişebilme ve katyon değiştirebilme özellikleri, montmorillonitin katalizör ve katalizör destekleyicisi olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuştur. Değişik modifiye işlemleri (Metal yükleme, sütunlama gibi) montmorillonitin katalizör özelliğini arttırdığını vurgulamıştır. Montmorillonit kilinin, birçok organik reaksiyon için çok yaygın bir şekilde kullanılan katı asit katalizörlerinden biri olduğunu belirtmiştir.

Bayar (2017) bu çalışmada, kesikli sistem adsorpsiyon prosesini kullanarak sentetik hazırlanan sulu çözeltilerden metilen mavisi (MM) boyar maddesinin giderilmesinde Erzurum ilinin Narman ilçesinden temin ettiği doğal kilin kullanılabilirliğini araştırmıştır. Deneysel parametreler olarak; pH, karıştırma hızı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorban dozajı ve NaCl konsantrasyonu çalışılmıştır. Çalışmalarda adsorpsiyon verimini, artan başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, pH ve karıştırma hızı arttırırken, NaCl konsantrasyonu ve adsorban dozajının verimi azalttığı görülmüştür. İncelemeler sonucunda doğal kilin en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 25 °C’de, 300 rpm hızında, doğal Ph’da ve 500 mg.L⁻¹ boyar madde konsantrasyonunda 338.15 mg.g⁻¹ olduğu tespit edilmiştir.

İrdemez ve arkadaşları (2017) Bu çalışmada, Erzurum’un Narman ilçesinden temin ettiği montmorilloniti kullanarak, sentetik olarak hazırlanmış krom (III) içerikli sulardan adsorpsiyon yöntemiyle krom giderimi çalışılmıştır. Çalışmada adsorpsiyonu etkileyen parametreler incelenmiş olup optimum değerler bulunmuştur. İncelemeler sonucunda en uygun pH = 5, karıştırma hızı = 300 rpm olarak tespit edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında uygun pH, adsorban konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızı kullanılarak %90’a kadar giderme verimlerine ulaşılmıştır.

Önal ve Tantekin (2018) bu çalışmada, adsorban madde olarak, aktif karbon (Dew11Zn5), ham kil ve zeolit kullanmışlardır. Dew11Zn5 aktif karbonun, atık kayıdan ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonla hazırlandığı belirtilmiştir. Deneylerde kullanılan Aktif karbon (Dew11Zn5), ham kil ve zeolitin, karakterizasyon çalışmaları yapılmış olup, Dew11Zn5, kil ve zeolitin BET yüzey alanı sırasıyla 1060, 7.61 ve 1.84 m²/g olarak tespit etmişlerdir. Malatya tekstil işletmeleri tarafından kullanılan 23 farklı boya adsorban madde olarak kullanmışlardır. DB2RN boyar maddesinin zeolit üzerine adsorpsiyonu, 500 mg/l boya konsantrasyonunda fiziksel adsorpsiyon, 1000 mg/l boya konsantrasyonunda kimyasal adsorpsiyon olduğunu tespit etmişlerdir.

Mosaleheh ve arkadaşları (2019) çalışmasında MMTi, HDTMA (hexadecyl trimethylammonium) kullanılarak modifiye edip ve tetrasiklinin antimikrobiyal aktivitesini en aza indirmek için tetrasiklin adsorpsiyonu için uygulamıştır. Sonuçlar, tetrasiklin için modifiye edilmemiş MMT nin yüksek adsorpsiyon kapasitesine rağmen, muhtemelen tetrasiklinin MMT yapısından kısmi salımı ile ilişkili olan yüksek atık antimikrobiyal aktivitenin hala kaldığını göstermiştir. Öte yandan, HDTMA ile modifiye

edilmiş MMT üzerine adsorbe edilmiş tetrasiklin, HDTMA ile tetrasiklin arasındaki güçlü çekim kuvveti nedeniyle ortamdaki kompleksi serbest bırakırken desorpsiyon olasılığını en aza indiren çok daha zayıf kalıntı antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. HDTMA modifikasyon prosesinde bir takım değişiklikler yapılarak (MMT'in ara katmanlarında HDTMA düzenlemesinin iyileştirilmesi gibi), HDTMA ile modifiye edilmiş MMT nin en az atık antimikrobiyal aktivitesi ile tetrasiklinin ara katman boşluklarında adsorpsiyonunu arttırmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, antibiyotik dirençli bakterilerin gelişimi gibi antibiyotiklerin etkisini en aza indirmek için antibiyotiklerin adsorpsiyonunda büyük bir artış olduğunu göstermektedir.

Xiao ve arkadaşları (2019) Bu çalışmada MMT, iyonik sıvı 1-heksadesil-3-metilimidazolium klorür ($C_{16}mimCl$) ile modifiye edilmiştir ve daha sonra XRD, FTIR, BET, SEM ve TGA ile karakterize edilip, iyonik sıvıların MMT üzerindeki yükleme özellikleri ve mekanizmaları incelenmiştir. Sonuçlar, $C_{16}mimCl$ 'nin MMT ara katmanında başarılı bir şekilde yerleştiğini veya yüzeyinde adsorbe edildiğini göstermektedir. $C_{16}mimCl$ dozunun artmasıyla, MMT üzerine adsorbe edilen $C_{16}mimCl$ miktarı da artmıştır. Belirli bir dozun üstüne çıktığında adsorpsiyon dengede kalmıştır. pH artışının adsorpsiyon verimini düşürdüğü anlaşılmıştır. Langmuir modeline ve pseudo ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu çalışma, organik MMT'in sentezi ve kirleticilerin giderilmesinde uygulanması için yeni fikirler sağlayabilmektedir.

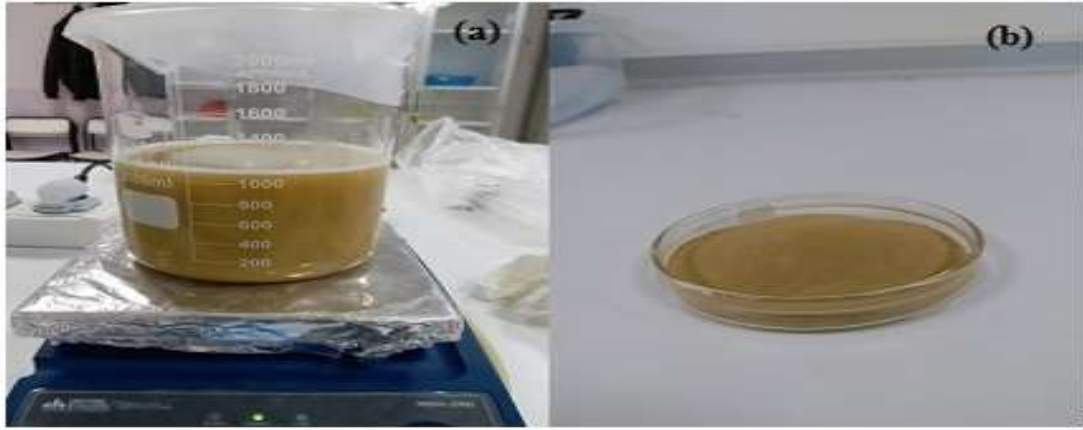


3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Adsorbentin temini ve hazırlanması

MMT örnekleri Erzurum'un Narman bölgesinden temin edilmiştir. Örnekler öncelikle öğütülmüştür ve sonra MMT'in yüzeyindeki kirleri ve tuzları ortadan kaldırmak için 2 saat boyunca 30 °C'de 150 rpm hız koşulları altında saf suyla muamele edilmiştir. Numuneler daha sonra 40 °C'de 48 saat etüvde kurutulup 10 mM sodyum dodesil sülfat 1/1 saf su içinde çözülmüştür. SDS çözeltisine 20 g MMT ve 5 ml aseton ilave edilmiştir. Kil süspansiyonunu daha az yapışkan ve kullanımı daha kolay hale getirmek için aseton kullanılmıştır. İçerikler 2 saat boyunca 300 rpm'deki bir karıştırıcıda iyice karıştırılıp Karışım santrifüjlenip ve yüzeysel olarak SDS'yi çıkarmak için kil yaklaşık 10 kez saf suyla yıkanmıştır. Daha sonra 40 °C'de bir etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş MMT-SDS örnekleri elenmiş (elek boyutu, 250 µm) ve sonra desikatörde saklanmıştır.



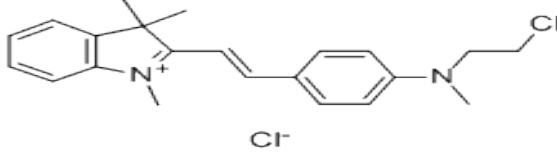
Şekil 3.1. (a) MMT-SDS modifikasyon hazırlığı (b) MMT-SDS modifiye edilmiş hali.

3.1.2. Boyar maddenin özellikleri

Çalışmalar boyunca Basic Red 13 (BR13) boyar maddesi (TCI marka) kullanılmıştır. BR13 moleküler formülü $C_{22}H_{26}Cl_2N_2$, moleküler ağırlığı 389.36 olup % 95 saflıktadır. Boya stoğu çözeltisi (1000 mg/l), BR13'ün saf su içinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Belirli konsantrasyonlarda çözelti hazırlamak için stok çözeltiden gerekli

seyreltmeler yapıp, çözeltiler, istenen pH'a 0.05 M HNO₃ ve NaOH ile ayarlanmıştır. Boyanın genel özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. BR13 Boyar maddesinin genel özellikleri

Kimyasal yapı	
CAS Numarası	3648-36-0
Mw (g/mol)	389.36
Suda çözünürlük (g/L, 25 ° C)	14
λ_{max} (nm)	522
Doğal pH	4.38
Yapı	Katyonik

Filtrelenmiş çözeltilerde adsorbe edilmeyen BR13 boya konsantrasyonu, 522 nm dalga boyunda spektrofotometre (WTW Spektroflex 6100) ile belirlenmiştir. MMT-SDS'nin gramı başına adsorbe edilen boya miktarı ve giderim verimi, sırasıyla "Eş. 3.1." ve "Eş. 3.2." kullanılarak hesaplanmıştır (Şahan ve Öztürk, 2014).

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) * V \quad (3.1)$$

$$Giderim\ verimi(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (3.2)$$

q_e (mg), gram MMT-SDS başına adsorbe edilen miktardır. C_0 ve C_t (mg/l) sırasıyla t zamanında adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası konsantrasyonlarını belirtir. m (g), MMT-SDS miktarını belirtir ve V (litre) , boya çözeltisinin hacmini gösterir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Adsorpsiyon çalışmaları

Tüm deneyler ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcıda (DaihanC) 100 mL boya çözeltisi içeren 250 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Deneyin sonunda her bir çözelti filtre kağıdı ile filtrelenmiştir (Whatman No 42) (Şekil 3.2). Süzildükten sonra, filtre kağıdı ve cam birkaç kez 0.1 M HNO₃ ile yıkanmıştır. Yıkama çözeltisindeki boya miktarı UV ile analiz edilmiştir, analiz sonuçlarına göre filtre kâğıdında kalan boyar madde konsantrasyonunun 0.01 mg/l olan UV saptama sınırından daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu sebeple filtre kağıdından kaynaklı olabilecek boyar madde kaybı ölçümlerde göz ardı edilmiştir.



Şekil 3.2. Filtreleme işlemi.

3.2.2. Adsorpsiyon izotermi

Bu çalışmada aşağıda belirtilen izoterm eşitlikleri BR13 boyar maddesi adsorpsiyonu için uygulanmış ve hangi denklemin en çok uyum sağladığı tespit edilmeye çalışılmıştır. İzoterm denklemlerinin grafiğe dökülmesi ve korelasyon katsayılarının (R^2) hesaplanması için Excel programı kullanılmıştır.

Literatürde çok sayıda adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır. Bu izotermi; Brouner, Emet ve Teller beş ayrı sınıfta toplamışlardır. Bu izotermi I. tipine

kimyasal adsorpsiyonda rastlanmasınırken fiziksel adsorpsiyonda beş tipine de rastlanır (Glasstone ve Lewis, 970). Çalışmada daha fazla bilinen izoterm eşitliklerinden Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm eşitlikleri kullanılmıştır.

Langmuir izotermi: Yüzey düzleminde giderilmeyen adsorbat ile adsorpsiyon enerjileri aynı olan kısıtlı sayıda adsorpsiyon bölgesi bulunduran bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek katmanlı olduğunu düşünmüştür (Langmuir, 1918). Gaz maddelerin katı yüzeyinde adsorpsiyonuyla alakalı ilk niceleyici teorik yaklaşım Langmuir tarafından önerilmiştir. Langmuir'in bu teorik yaklaşımı aşağıdaki maddeleri uygun görmüştür;

- Adsorplanmış gazlar mono molekülerdir.
- Adsorpsiyon dengesi aktif olan bir dengedir. Bir dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden kopan gazın miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, gazdaki basınç ve katının kaplanmamış yüzeyiyle orantılıyken, desorpsiyon hızı ise, önceden bir mono moleküler tabaka ile örtülmüş yüzeye orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller iyonlarına ayrılmamışlardır, iyonlarına ayrıldıkları halde hipotez genelleştirilebilir.

Langmuir denklemi;

$$Q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.3)$$

“ Eş. 3.3.” ile tanımlanır. Burada;

Q_e (mg/g) : Denge halinde adsorbent tarafından adsorplanan adsorbatın konsantrasyonu,

C_e (mg/l) : Denge halindeki çözeltilde bulunan adsorbatın konsantrasyonu,

K_L (L/mg), q_{max} (mg/g) : Langmuir sabitleri,

olarak tanımlanır. Bunlardan K_L adsorbatın adsorplanabilirliğini, q_{max} ise adsorbentin tek tabaka kapasitesini belirtir. Bu sabitlerin değerleri “ Eş. 3.4.” ile gösterilir.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3.4)$$

Bunun için C_e ile C_e/Q_e arasında grafik çizilir. Çizilen grafikten bir doğru elde edilir. Elde edilmiş olan doğrunun eğimi ve kaymasından q_{max} ve K_L bulunur.

Langmuir izotermi 1. ve 2. tip izotermi belirtir, ayrıca çözeltilere uygulandığında ise olumlu sonuçlar vermektedir (Panday ve ark., 1985).

Ayrıca Langmuir izoterminden elde edilen veriler boyutsuz ayırma faktörü denilen R_L bulunabilir, R_L adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığı ile ilgili deneycinin öngöründe bulunmasına olanak sağlar (Ma ve ark., 2002). R_L “Eş. 3.5.” de olduğu gibi tanımlanır;

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.5)$$

Burada;

C_0 (mg/l) : En yüksek başlangıç metal iyonu derişimi

K_L (L/mg) : Langmuir izoterm sabiti olarak tanımlanmaktadır.

Bu eşitlikten elde edilen sonuca göre;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir.

$R_L = 1$ ise lineerdir.

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur.

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmezdir.

Freundlich izotermi: Freundlich izotermi heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanmaktadır ve adsorplanan madde miktarının çözeltideki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi varsaymaz (Freundlich,1906). Freundlich denklemi “Eş. 3.6.” da ki gibidir.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.6)$$

şeklindedir. Burada; K_F (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri, sırasıyla adsorbent kapasitesi ve heterojenlik faktörü tanımlamaktadır. K_F ve n sabitlerini bulmak için (3.6) eşitliğinin logaritması alınıp “Eş. 3.7.” de belirtilen lineer Freundlich izotermi elde edilir.

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (3.7)$$

$\ln C_e$ ile $\ln Q_e$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i verir, ordinatı kestiği nokta ise $\ln K_F'$ yi verir.

Temkin izotermi: Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbat-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini açıklayan bir adsorpsiyon izoterimidir. Temkin izotermine göre, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı doğrusal olarak azalmaktadır. Temkin izotermi genel olarak “Eş. 3.8” de gösterildiği gibidir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (3.8)$$

Temkin izoterminin lineer hale getirilmiş hali de “Eş. 3.9” da verilmiştir.

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (3.9)$$

Burada RT/b yerine B yazılır ve A ile B sabitleri ve $\ln C_e$ 'ye karşı Q_e nin grafiğinden elde edilir.

Burada;

R : Gaz sabiti (J/mol K)

T : Ortamın sıcaklığı (K)'nı tanımlar.

Dubinin-Radushkevich izotermi: Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi, yüksek derecede dikdörtgensel izoterm veren sistemleri çözümlmek için önerilmiş bir adsorpsiyon izoterimidir (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Bu izoterm;

$$Q_e = q_m e^{-B_D \varepsilon^2} \quad (3.10)$$

eşitliği ile ifade edilir ve bu bağıntının doğrusal şekli “Eş. 3.11” ile verilir.

$$\ln Q_e = \ln q_m - B_D \varepsilon^2 \quad (3.11)$$

Burada, q_m (mg/g) Dubinin-Radushkevich tek tabaka kapasitesi, B_D (mg^2/J^2) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ve \mathcal{E} ise denge konsantrasyonu ile ilişkilendirilen poloni potansiyelini ifade eder (Hasany ve Chaudhary, 996) ve “Eş. 3.12” ile tanımlanır.

$$\mathcal{E} = RT \ln \left(\frac{1}{C_e} + 1 \right) \quad (3.12)$$

Burada; R gaz sabiti(J/mol K), T sıcaklık (K) olarak belirtilir. \mathcal{E}^2 ye karşı $\ln Q_e$ grafiğinden q_m ve B_D katsayıları hesaplanabilir. B_D (mg^2/J^2) sabiti adsorpsiyon enerjisini (E) bulmamızı sağlar. Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal karakterli olup olmadığı hakkında bilgi verir. E değeri “ Eş. 3.13” ile hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (3.13)$$

E'nin değeri 8– 16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon mekanizması kimyasal iyon değişimi olduğunu gösterir. Bu değer 8 kJ/mol'den küçük ise adsorpsiyon prosesi fiziksel olduğunu gösterir (Tunalı ve ark., 2006). Bu çalışmada ise hesaplanan E değeri 2.236 bulunduğundan adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu anlaşılmıştır.

3.2.3. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden mekanizmanın nasıl bir rol oynadığını belirlemek adına ileri sürülen çeşitli kinetik modeller bulunmaktadır. Bu çalışmada ise Pseudo 1. ve 2. derece kinetik eşitlikler ile Elovich eşitliği kullanılmıştır.

Pseudo birinci dereceden hız eşitliği: Genel olarak “ Eş. 3.14” ile ifade edilir (Lagergren,1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.14)$$

(3.14) eşitliğinin qt , 0'dan qt' 'ye, zaman ise 0'dan t' 'ye integrali alınarak düzenlenirse aşağıdaki “ Eş. 3.15” e dönüşür.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3.15)$$

Burada q_e ve q_t , *Dengede* ve t zamanında adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mg/g)'ni simgelerken, k_1 Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1}) ni gösterir. t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiğinin eğim ve kaymasından k_1 ve q_e hesaplanabilir.

Pseudo ikinci dereceden hız eşitliği: Genel olarak, “Eş. 3.16” da olduğu gibi ifade edilir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.16)$$

Bu denklemde k_2 İkinci derece adsorpsiyon hız sabitini belirtmektedir (g/mg.dak). “Eş. 3.16” nın sınır değerleri arasında integrali alınıp lineer forma dönüştürülürse;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.17)$$

eşitliği elde edilir. t 'ye karşı grafik çizilirse eğim ve kaymadan k_2 ve q_e hesaplanır.

Elovich hız eşitliği: Denklem “Eş. 3.18” de olduğu gibi ifade edilir (Elovich ve Larinov, 1962).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q_t} \quad (3.18)$$

Bu eşitliğin sınır değerleri arasında integrali alındığında ise “Eş. 3.19” da gösterildiği gibi lineer haldeki Elovich hız eşitliği elde edilmiş olur.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3.19)$$

Burada; α , başlangıç adsorpsiyon hızını gösterirken (mg/g.dak), β ise yüzey alanının büyüklüğü ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi ile ilişkilendirilmiş

sabit bir parametredir (g/mg). $\ln t$ 'ye karşı qt grafiğinin eğim ve kaymasından yararlanarak bu sabitler bulunabilir.

Adsorpsiyon prosesinin kinetik eşitliklerden hangisine uyduğu çizilen grafiklerin doğrusallığı ile belirlenir. En yüksek doğrusallık yani R^2 ye sahip olan grafiğin eşitliği MMT üzerine BR13 boyar maddesi adsorpsiyonu kinetiğinin uyduğu eşitliktir.

3.2.4. Adsorpsiyon termodinamiği

BR13 boyar maddesi adsorpsiyonu için bazı termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi) “Eş. 3.23” kullanılarak belirlenmiştir.

$$K_C = \frac{C_A}{C_S} \quad (3.20)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (3.21)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3.22)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Tunalı ve ark., 2006}) \quad (3.23)$$

Burada;

K_C : Denge sabiti

C_A : Dengede adsorbe edilen BR13 boyar maddesi miktarı (mol/l)

C_S : Dengede çözültide kalan (adsorbe edilmeyen) BR13 boyar maddesi miktarı (mol/L) olarak tanımlanır (C_A ve C_S , deneysel veriler kullanılarak bulunmuştur). $\frac{1}{T}$ 'ye karşı $\ln K_C$ grafiği çizildiği zaman eğim ve kayma değerleri kullanılarak ΔH° ve ΔS° bulunur.

3.2.5. Desorpsiyon çalışmaları

Adsorbe edilmiş boyaları boya yüklü MMT-SDS'den çıkarmak için desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu modifiye kilin tekrar tekrar kullanılabilirliğinin anlaşılması açısından önemlidir. Adsorpsiyon dengesine ulaştıktan sonra, boya yüklü SDS-MMT'ler

süzülüp ve birkaç kez saf suyla yıkanmıştır. 0.1 g boya yüklü numuneler, desorpsiyon maddesi olarak 100 mL, 0.05 M NaCl, NaOH, HCl ve etanol ile desorbe edilmiştir.

Desorpsiyon çalışmaları 250 rpm karıştırma hızında, 20 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Desorbe edilmiş MMT-SDS'ler birkaç kez damıtılmış suyla yıkanmıştır ve yeniden kullanımdan önce 60 °C'de etüvde kurutulmuştur. Yeniden kullanım için hazırlanan MMT-SDS'ye adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. 100 mg/l BR13 çözeltisine 0.1 g MMT-SDS'nin pH'ı 4.38 (doğal pH), 250 rpm çalkalama hızı ve 20 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca ilave edilerek desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her döngü için MMT-SDS'nin (%) desorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.3. NaOH ve HCl ile desorpsiyon işlemleri.



Şekil 3.4. Etanol ve NaCl ile desorpsiyon işlemi.

3.2.6. Adsorbentin karakterizasyon çalışmaları

MMT'nin XRD, XRF, SEM ve BET analizleri aynı kilin daha önce kullanıldığı bir çalışmada (Bayram 2012) yapılmıştır, bu çalışmada MMT-SDS'nin yüzeysel değişimlerini anlamak için ise SEM ve BET analizleri yapılmıştır. MMT'nin X-ray diffraction (XRD) analizi, Rigaku Dmax 2200 (açı derecesi $0.02^\circ 2\theta$) ile yapılmış olup FT-IR analizleri Perkin Elmer cihazı ile yapılmıştır (Bayram, 2012). MMT'nin X-ray fluorescence (XRF) analizi Philips PW-204 ile yapılmış olup (Bayram, 2012), JEOL/JSM-6510LV ile MMT (Bayram, 2012) ve Zeiss Sigma 300 ile MMT-SDS'nin SEM analizi yapılmıştır. MMT (Bayram, 2012) ve MMT-SDS'nin BET yüzey alanı analizi, sırasıyla Quantachrome Nova 4000e ve Micrometrics 3Flex ile yapılmıştır.

3.2.6.1. BET ile yüzey alanı ve por boyut analizi

Kilin boşluk oranının (H_2O içeriği) ve buna bağlı olarak değişen yüzey alanının adsorpsiyon kapasitesine olan etkisini incelemek için çok noktalı BET yüzey alanı analizleri yapılmıştır. Ham kil ve kimyasal işleme tabi tutulan kil numunelerinin (SDS li kil) ön hazırlık aşamasında etüvde $105^\circ C$ 'de 16 saat, cihazın (Quantachrome NOVA 4000E) degas bölümünde ise $300^\circ C$ 'de yaklaşık 7 saat azot gazı altında kurutma işlemi yapılmış olup, ölçüm sonucunda elde edilen yüzey alanı değerleri belirlenmiştir.

3.2.6.2. SEM (scanning electron microscope) analizi

SEM malzemelerin morfolojik yapısını incelemek için kullanılır. SEM görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektron demetlerinin örnek üzerine odaklanması, bu elektronların numune yüzeyinde taratılırken elektron ve örnek atomları arasında oluşan farklı girişimler sonucunda oluşan etkilerin uygun algılayıcılarda birikmesi ve sinyal güçlendiricilerinden geçirilip katot ışınları tüpünün ekranına yansıtılmasıyla oluşur. Daha modern sistemlerde algılayıcılardan aktarılan sinyaller dijital sinyallere dönüştürülüp bilgisayar monitörüne yansıtılmaktadır. Ayrım gücü, odak derinliği ve görüntü ile analizi birleştirebilme gibi özelliklere sahip oluşu, SEM cihazının kullanım alanını arttırmaktadır.

Farklı boşluk oranına sahip kil numunelerinin morfolojik yapısı ve sülfolandıktan sonra numunelerin morfolojik yapısında oluşan değişimler SEM cihazından (ZEISS Sigma 300) alınan görüntüler aracılığıyla belirlenmiştir.

3.2.6.3. XRD (X-Ray Diffraction) ve XRF (x-ray fluorescence) analizi

X-ışını difraksiyonu (XRD), malzemelerin kristalografik özelliklerini ve içerdikleri fazları belirlemek için kullanılan analiz yöntemlerindedir. XRD, her bir kristal fazın kendine münhasır atomik dizilimlerine bağlı olarak üzerine gönderilen X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Bütün kristallerin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izinde de olduğu gibi o kristali belirtir. X-ışını kırınım analiz yöntemi, analiz yapılırken örneği ziyan etmez ve çok az miktardaki örneklerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-ışını difraksiyonu sonucu kristal yapı anlaşılırken, tane boyutu ve tercihli yönlenme gibi özellikler de belirlenebilir. Ayrıca, içeriğinde bulunan fazlarla ilgili bilgi sahibi olunmayan numunelerin analizi sonucunda elde edilen verilerin ilgili veri tabanı ile karşılaştırılması sonucunda numunenin içerdiği fazlar hakkında bilgi sahibi olunabilir. Kil minerali tipleri birbirinden ayırt edilirken, daha çok X ışınları difraksiyonu (XRD) gibi tanıma metotlarından yararlanır ve killerin kimyasal analizleri nadir olarak kullanılır.

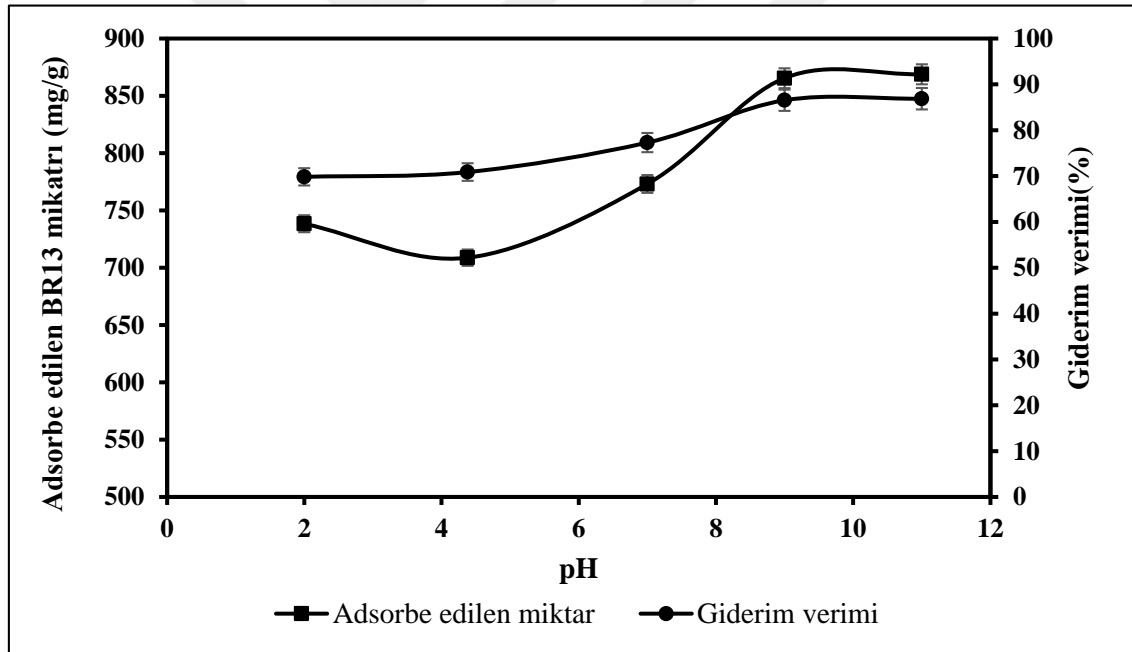
Killerde yapı ve miktar belirlemede XRD ve XRF analizleri çabuk sonuç veren hassas metotlar olduğu için özellikle kullanılır. Kil içindeki kil mineralleri ve kuvars, kalsit, pirit, feldspat gibi yabancı maddelerin tespiti bu usuller ile mümkün olabilmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyon Verimliliğine Etki Eden Parametreler

4.1.1. pH'nın etkisi

Adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametrelerden biri çözeltinin pH'sıdır, çünkü hem adsorbanın yüzey bağlama alanını hem de sulu çözeltideki yük dağılımını etkiler (Kamboh ve ark. 2011). pH'ın adsorpsiyon etkinliği üzerindeki etkisi beş farklı değerde araştırılmıştır (2, 4.38, 7, 9 ve 11). Deneyler 100 mg/l boya konsantrasyonunda (C_0), 150 rpm karıştırma hızında, 0.01 g MMT-SDS dozunda, 20 °C reaksiyon sıcaklığında ve 60 dakikalık reaksiyon zamanında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. pH'nın BR13'ün giderilmesi üzerindeki etkisi (C_0 : 100 mg / L, m: 0.01 g, T: 20 °C, K. hızı: 150 rpm, t: 60 dakika).

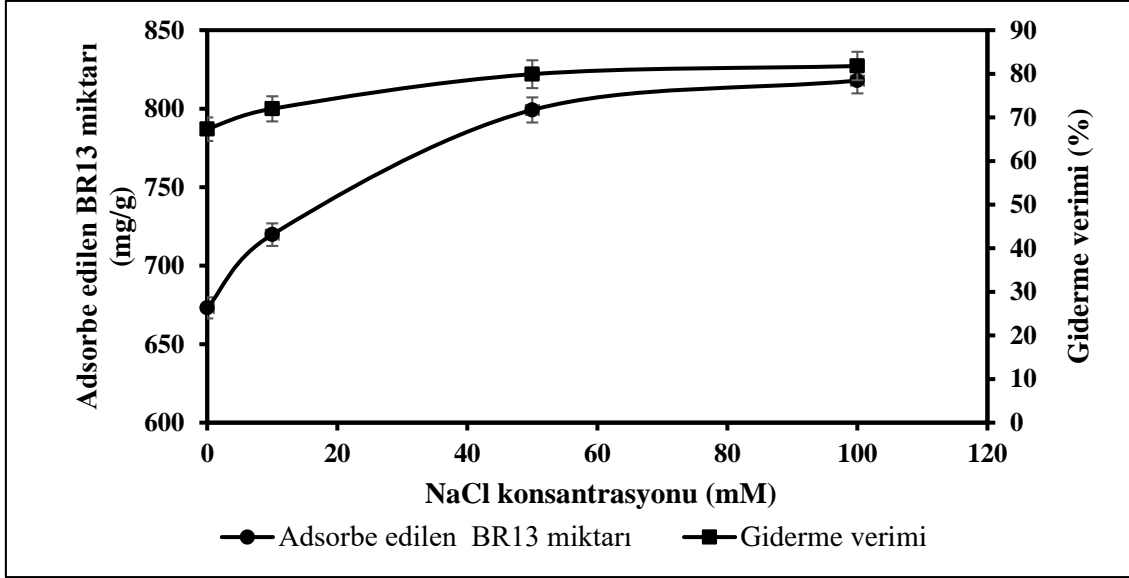
Sıfır yük noktası (pzc) genellikle izoelektrik noktanın (iep) yerine kullanılır. H^+/OH^- iyonları sistemlerde arayüz belirleyici iyonlar olduğu için sıfır yük noktası pH cinsinden verilmiştir (Yukselen-Aksoy ve Kaya, 2011). Pzc yüzeydeki net elektriksel yükün sıfır olduğu pH değeri olarak tanımlanır. Negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu $pH < p_{H_{PZC}}$ de avantajlıdır, pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonu ise $pH > p_{H_{PZC}}$ de

avantajlıdır (Ecer ve ark., 2018). Daha önce literatürde pHPzc'nin belirlenmesinde kullanılan yöntemlere göre (Balistreri ve Murray, 1981), MMT-SDS'nin pHPzc değeri 7.2 olarak bulunmuştur.

MMT-SDS yüzeyinin asidik pH'larda pozitif bir yüke sahip olduğu söylenebilir. Asidik ortamlarda pozitif yüklü BR13 kationları ile H⁺ iyonları arasında elektrostatik bir itme kuvveti gerçekleşmiştir bu sebeple düşük pH değerlerinde düşük giderim verimliliği gözlenmiştir (Şekil 4.1). Pozitif yük yoğunluğu, artan pH ile azalır (Zhao ve ark., 2008). Şekil 4.1 incelendiğinde yüksek adsorpsiyon verimlerinin pH 7'nin üzerinde gözlemlendiği açıktır, bu durum MMT-SDS'nin anyonik yüzey başlığı grupları ve kationik boya molekülleri arasındaki güçlü elektrostatik etkileşim ile açıklanabilir. PHpzc'nin üzerindeki pH artışıyla, MMT-SDS yüzeyi negatif yük açısından zenginleşir (Shariati ve ark. 2011) ve bu durumda pozitif yüklü boya moleküllerinin daha fazla yüzeye bağlanması artar böylece adsorpsiyon verimliliğinde artış görülür.

4.1.2. Tuzluluğun etkisi

İyonik kuvvet, adsorpsiyon deneylerinde önemli bir parametredir, çünkü endüstriyel atık suların çoğu inorganik tuzlar gibi kirletici maddeler içerir (Abidi ve ark., 2019). İyonik kuvvetin adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkisini araştırmak için dört farklı konsantrasyonda (10, 50 ve 100 mM) NaCl kullanıldı. Deneyler, 100 mg/l'lik boya konsantrasyonunda (C₀), 150 rpm karıştırma hızında, 4.38'lik (doğal) pH çözeltisinde, 20 °C'lik reaksiyon sıcaklığında 0.01 g MMT-SDS dozunda (m) ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde yapıldı. Sonuçlar, Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

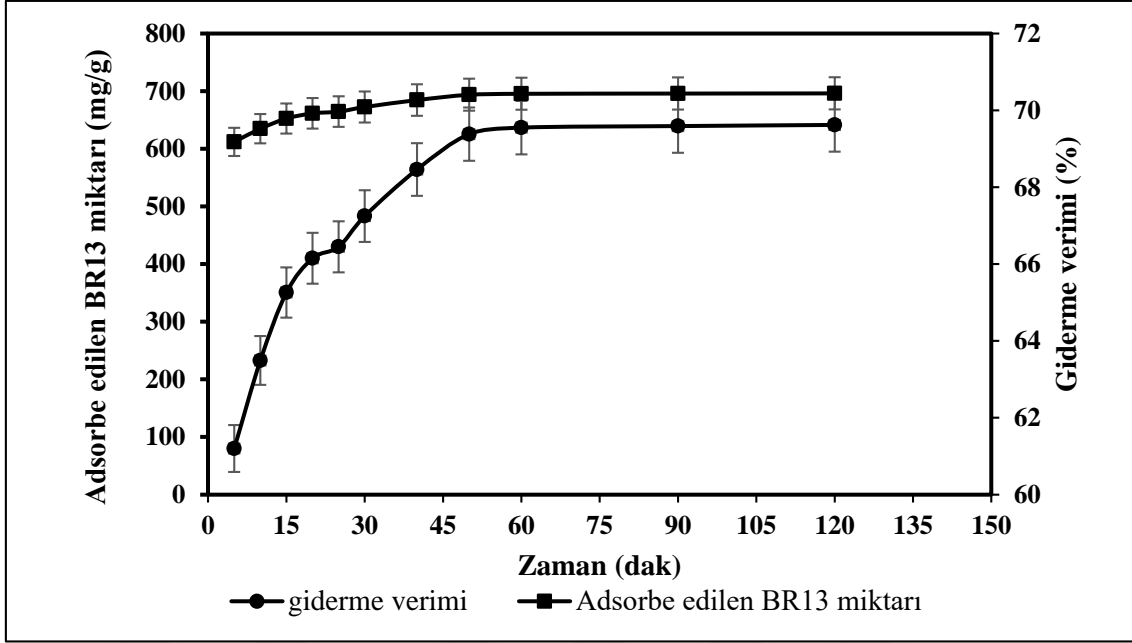


Şekil 4.2. İyonik kuvvetin BR13'ün uzaklaştırılması üzerindeki etkisi (C_0 : 100 mg / l, m: 0.01 g, pH: 4.38 (doğal), T: 20 ° C, K. hızı: 150 rpm, t: 60 dakika).

Şekil 4.2'den de anlaşılacağı üzere BR13'ün NaCl konsantrasyonundan etkilendiğini görebiliriz. BR13 adsorpsiyonu, NaCl konsantrasyonu 0'dan 50 mM'ye yükselirken ve 100 mM'de maksimum seviyeye ulaştığında arttı. Literatürde atık suda bu tür inorganik tuzların bulunmasının yüksek iyonik kuvvetlere yol açtığı ve ardından boyanın sulu ortamlardan uzaklaştırılmasını olumlu etkilediği bildirilmiştir (Özdemir ve ark., 2006; Anirudhan ve Ramachandran, 2015). NaCl, boya moleküllerinde ayrışma derecesinde bir artışa neden olur (Özdemir ve diğerleri, 2006). Böylece, adsorbe edilen BR13 miktarı, NaCl konsantrasyonunun artırılmasıyla artırılmıştır. Benzer yorumlar başkaları tarafından da bildirilmiştir (Vermöhlen ve ark., 2000, Tekin ve ark., 2005; Özdemir ve ark., 2006).

4.1.3. Temas süresinin etkisi

Temas süresi, adsorpsiyon dinamiklerini anlamada önemli bir parametredir. Temas süresinin adsorpsiyon etkinliği üzerine etkisi on farklı zamanda (5-120 dk) incelenmiştir. Deneyler 100 mg/l boya konsantrasyonunda (C_0), 150 rpm karıştırma hızında, pH 4.38 (doğal), 0,01 g MMT-SDS dozunda (m) ve 20 °C reaksiyon sıcaklığında yapıldı. Sonuçlar, Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

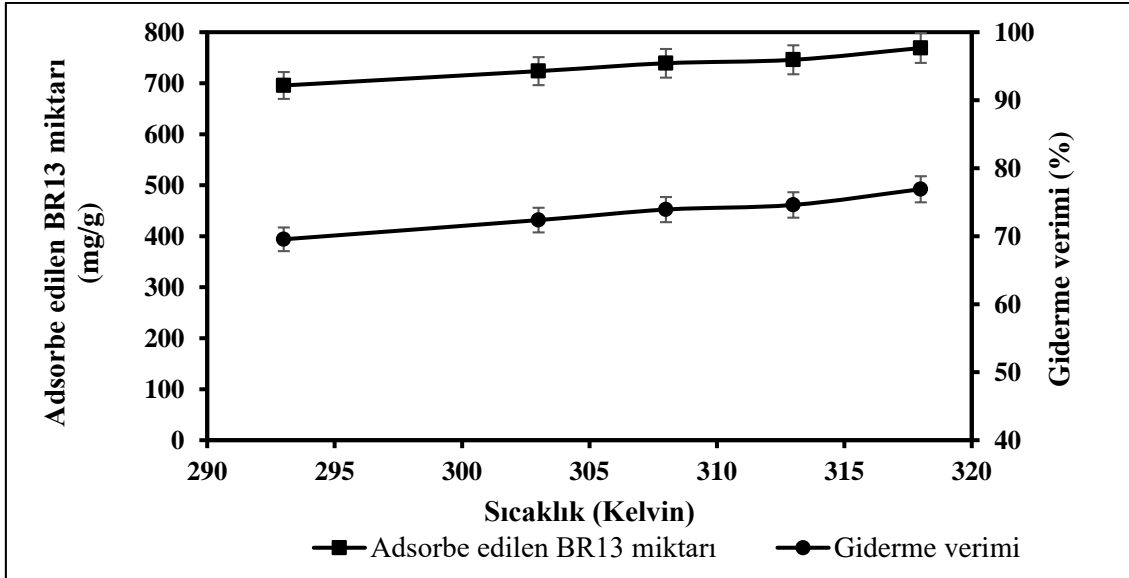


Şekil 4.3. BR13'ün uzaklaştırılması üzerine temas süresinin etkisi (C₀: 100 mg / L, m: 0.01 g, pH: 4.38 (doğal), T: 20 °C, K. hızı: 150 rpm).

Şekil 4.3, deney başlangıcından 50. dakikaya yükselen temas süresi arttıkça, uzaklaştırma verimliliğinin arttığını, sonraki dakikalarda adsorpsiyon verimliliğinde önemli bir artış olmadığını göstermektedir. BR13 adsorpsiyonu, 50 dakika sonra maksimum 695.5 mg /g değerine ulaşmıştır. Bu nedenle sonraki çalışmalarda reaksiyon süresi 60 dakika olarak seçilmiştir.

4.1.4. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın BR13 uzaklaştırılmasındaki etkisi, 20, 30, 35, 40 ve 45 ° C'de 100 mg/l'lik boya konsantrasyonunda (C₀), 4.38 (doğal) pH'ta, 0,01 g MMT-SDS dozunda (m), 150 rpm karıştırma hızında ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde incelenmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. BR13'ün giderimine sıcaklığın etkisi (C0: 100 mg/l, m: 0.01 g, pH: 4.38 (doğal), K. hızı: 150 rpm, t: 60 dakika).

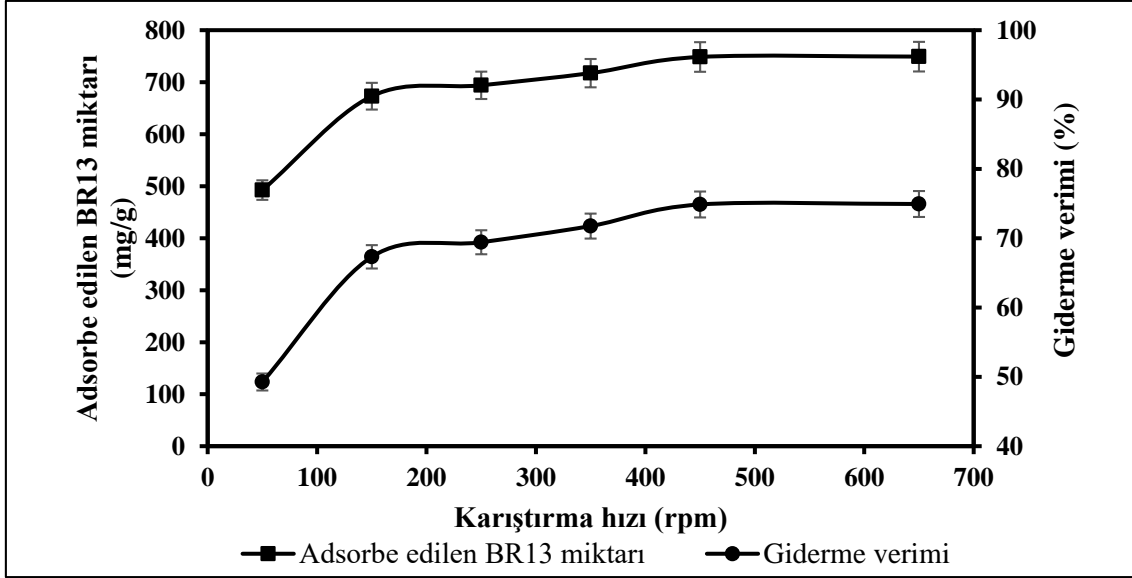
Şekil 4.4'ten MMT-SDS'nin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla arttığı anlaşılmıştır.

Sıcaklık arttıkça, sulu çözeltinin viskozitesi de artar, böylece sulu çözeltinin adsorbana nüfuz etmesini kolaylaştırır. Ek olarak, BR13 moleküllerinin hareketliliği sıcaklıkla arttıkça, boya moleküllerinin adsorbanlara difüzyonu artar. Bu artış aşağıdakilerden dolayı olabilir:

- i. Adsorban gözenekliliğindeki artış, boyanın gözeneklere nüfuz etmesine izin verir;
- ii. Adsorbat ile adsorbantın yüzey işlevleri arasındaki kimyasal etkileşimlerdeki artış;
- iii. Adsorbe edilen türlerin çözünürlüğü ile ilişkilendirilen kimyasal potansiyellerdeki değişim.

4.1.5. Karıştırma hızının etkisi

Hızın BR13 giderimi üzerindeki etkisi, 100 mg /L'lik ilk boya konsantrasyonunda (C₀), 0,01 g MMT dozunda (m), pH 4.38 (doğal) çözelti pH'ında, 50,150, 250, 350, 450 ve 650 rpm'de 20 ° C reaksiyon sıcaklığında ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde incelenmiştir. Sonuçlar, Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



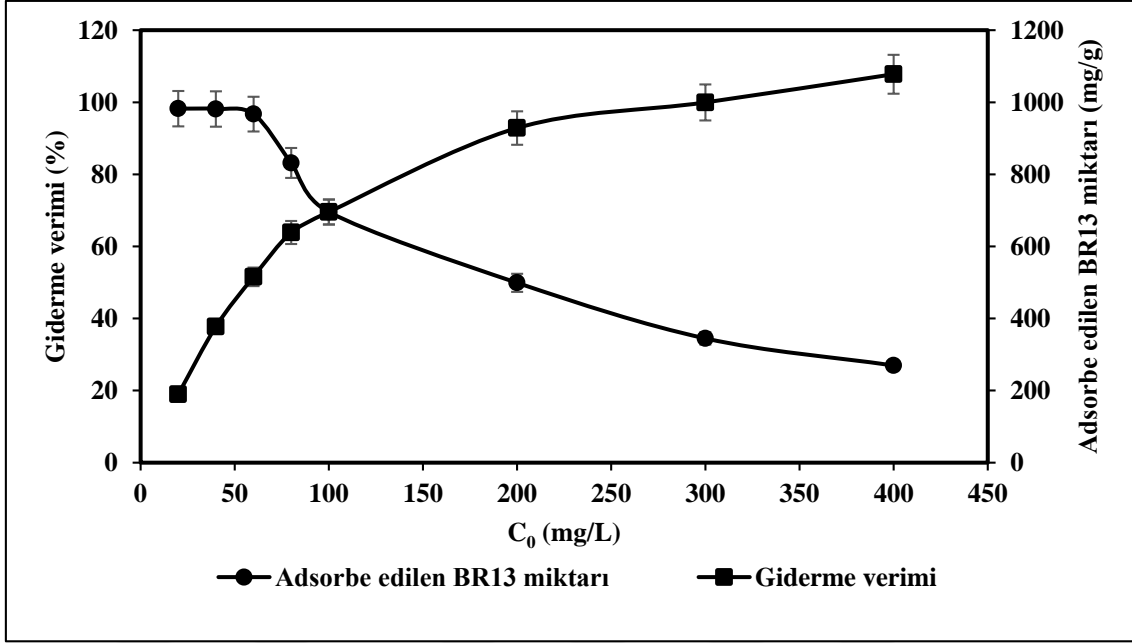
Şekil 4.5. Karıştırma hızının BR13'ün uzaklaştırılması üzerindeki etkisi (C0: 100 mg / L, m: 0.01 g, pH: 4.38 (doğal), T: 20 °C, t: 60 dk).

Şekil 4.5'den açıkça görülebileceği gibi, karıştırma hızı 450 rpm'ye kadar yükseltildiğinde adsorpsiyon miktarı artmıştır. Ancak karıştırma hızı 450 rpm'den 650 rpm'ye yükseldiğinde adsorpsiyon etkisi sabit kalmıştır. Yüksek hızda artırılmış adsorpsiyon verimliliği, BR13 moleküllerinin MMT-SDS yüzeyine doğru gelişmiş difüzyonu ile ilişkilendirilebilir.

Adsorpsiyon verimliliğinin daha yüksek karıştırma hızlarında artması, moleküllerin çarpışma sayısının artması ve MMT-SDS'nin boş yüzeylerinin BR13 molekülleri ile dolmuş olması ile açıklanabilir. Karıştırma hızı 50 rpm'den 150 rpm'ye yükselirken, adsorpsiyon verimi % 49,26'dan % 67,31'e yükselmiştir. Karıştırma hızı 150 rpm'den 450 rpm'ye yükseldiğinde, adsorpsiyon verimi sadece % 67,31'den % 71,75'e yükselmiştir. Enerji tüketim değerlerini en aza indirmek için, gelecekteki çalışmalar için karıştırma hızı 150 rpm'de sabit tutuldu.

4.1.6. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisinin incelendiği bu denemelerde boyar madde konsantrasyonu 20-400 mg/l aralığında çalışılmış olup, denemelerde karıştırma hızı 150 rpm de, pH 4.38 (doğal) değerinde, adsorbent dozu 0.01 g'da, reaksiyon sıcaklığı 20 °C de reaksiyon süresi 60 dakikada sabit tutulmuştur.

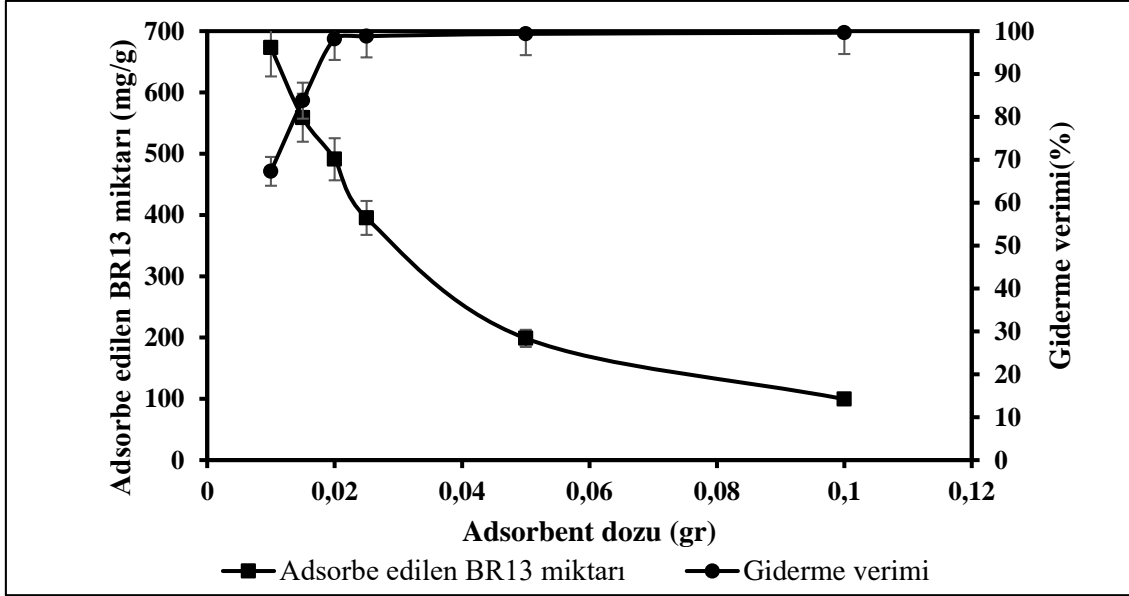


Şekil 4.6. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun BR13'ün uzaklaştırılması üzerindeki etkisi (pH: 4.38 (doğal), T: 20 °C, karıştırma hızı: 150 rpm, adsorbent dozu: 0.01 g t: 60 dakika).

Şekil 4.6'dan da görüleceği üzere başlangıç boyar madde konsantrasyonları 20, 40 ve 60 mg/l'de yapılan denemelerde giderim verimleri birbirlerine yakındır ve yaklaşık olarak %100'e yakın değerlerdedir. Ancak 80 mg/l ve üzerindeki denemelerde giderim verimliliğinin gittikçe düştüğü ve en düşük giderim verimliliğinin 400 mg/l'de olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan, artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile MMT-SDS'nin gramı başına adsorpladığı BR13 miktarı ise artmıştır. Bu durumun gösterdiği gibi MMT-SDS'nin BR13'ü adsorplama kapasitesi yüksek olup 400 mg/l dozda dahi adsorplanan madde miktarı 1000 mg/g'ın üzerindedir.

4.1.7. Adsorbent dozunun etkisi

Optimum adsorbent dozunun belirlenmesi, adsorpsiyon işleminde maliyeti düşürmenin önemli yollarından biridir. Adsorbent dozun adsorpsiyon etkinliği üzerindeki etkisi, altı farklı MMT-SDS dozu kullanılarak incelenmiştir: 0.010, 0.015, 0.020, 0.025, 0.050 ve 0.100 g. Deneyler, 100 mg / l'lik bir boya konsantrasyonunda (C₀), 150 rpm karıştırma hızında, pH 4.38 (doğal), 20 °C reaksiyon sıcaklığında ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleştirildi. Sonuçlar, Şekil 4.7 de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. MMT-SDS dozunun BR13'ün uzaklaştırılması üzerindeki etkisi (C0: 100 mg / l, pH: 4.38 (doğal), T: 20 ° C, karıştırma hızı: 150 rpm, t: 60 dakika).

Şekil 4.7'den, adsorbent dozu 0.010 g'dan 0.025 g'a yükseldiğinde, adsorpsiyon etkisinin %67.31'den % 98.81'e yükseldiği görülmektedir. 0.025 g'ın üzerinde artan adsorbent dozlarında (0.05 ve 0.10 g), çıkarma veriminde önemli bir artış gözlenmemiştir. Ayrıca, Şekil 4.7'den adsorbe edilen boya miktarının artan adsorbent dozu ile arttığı, ancak birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen boya miktarının azaldığı görülmektedir. Adsorbent dozunun artmasıyla artan adsorpsiyon etkisi, adsorbent yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin sayısındaki artışla alakalıdır.

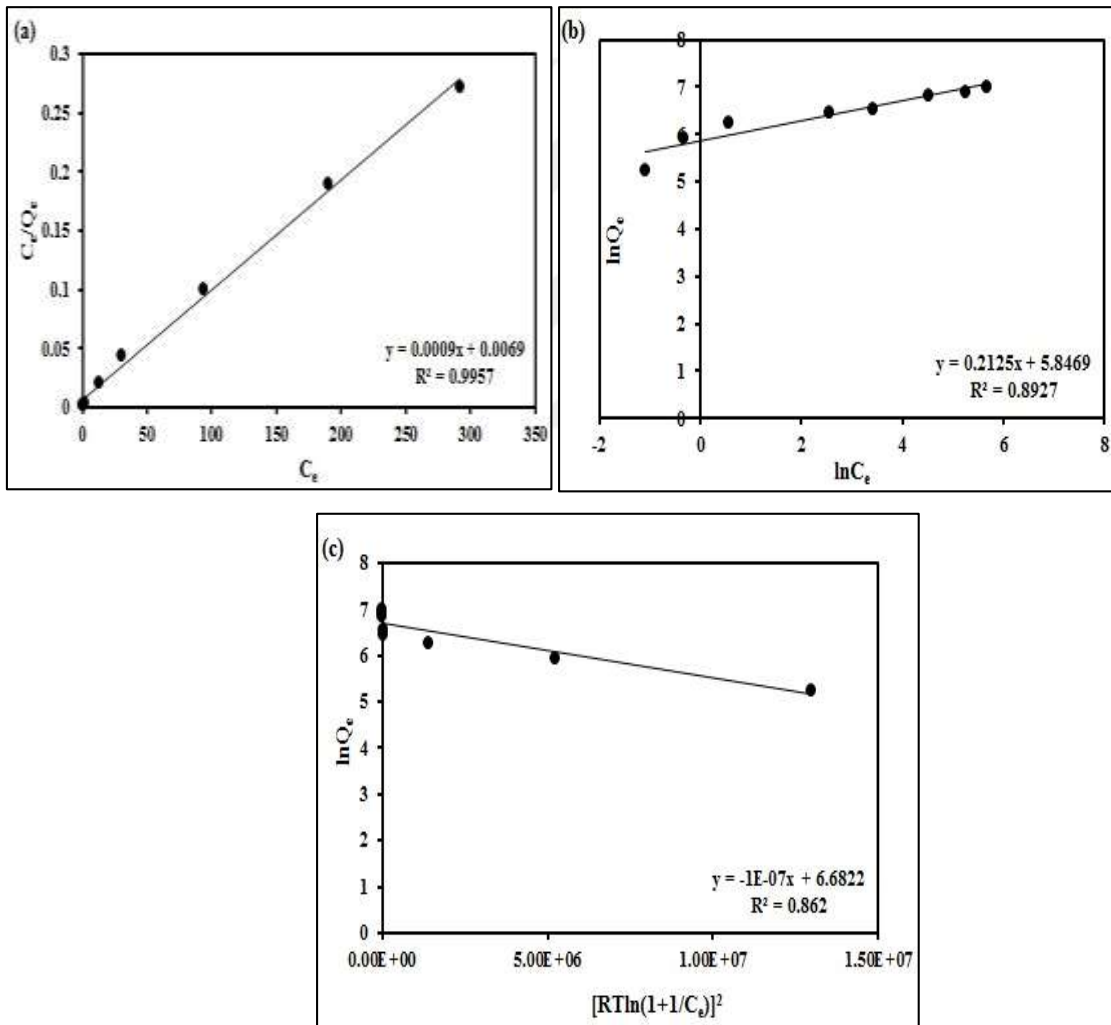
Birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen dozda bir artış ile adsorbe edilen boya miktarındaki azalma, çoğunlukla adsorpsiyon sırasında adsorbentteki boşluklardan kaynaklanmaktadır (Yu ve ark., 2003). Literatürde benzer gözlemler raporlanmıştır (Hameed ve ark., 2017; Yan ve ark., 2019; Saini ve ark., 2019). Adsorbe edilen maksimum BR13 miktarı 673.10 mg/g olarak bulunmuştur.

Adsorbent kullanımını en aza indirmek ve diğer parametrelerin sistem optimizasyonu üzerindeki net etkisini anlamak için, gelecek deneylerde adsorbent dozu 0.01 g'da sabit tutulmuştur.

4.2. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında önemli bir rol oynar. Adsorbatın sıvı faz ve katı faz arasında nasıl dağıldığının sonuçları, adsorpsiyon izoterminden elde edilen verilerle yorumlanabilir. Bu çalışmada Freundlich, Langmuir ve Dubinin Radushkevich gibi bazı iyi bilinen izoterm modelleri incelenmiştir.

Denge çalışmaları, boyar madde konsantrasyonu 20-400 mg /L aralığında, 150 rpm karıştırma hızında, pH 4.38 (doğal) çözeltisinde, 20 °C reaksiyon sıcaklığında, 0.01 g MMT-SDS dozunda (m) ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.8. BR13 adsorpsiyonuna ait (a) Langmuir (b) Freundlich (c) Dubinin Radushkevich'in izoterm grafikleri.

Çizelge 4.1. İzoterm sabitleri (T=20 °C, Adsorbent Mik.=20-400 mg/l aralığında, K.Hızı=150 rpm, pH=4.38, MMT-SDS Dozu=0.01 g).

Langmuir		Freundlich		Dubinin – Radushkevich	
q_{max} (mg/g)	1111.111	n	4.706	q_m (mg/g)	798.073
K_L (l/mg)	0.130	K_f	346.159	B_D (mol ² /J ²)	1.00E-07
R_L	0.119	R^2	0.893	E (Kj/mol)	2.236
R^2	0.995			R^2	0.862

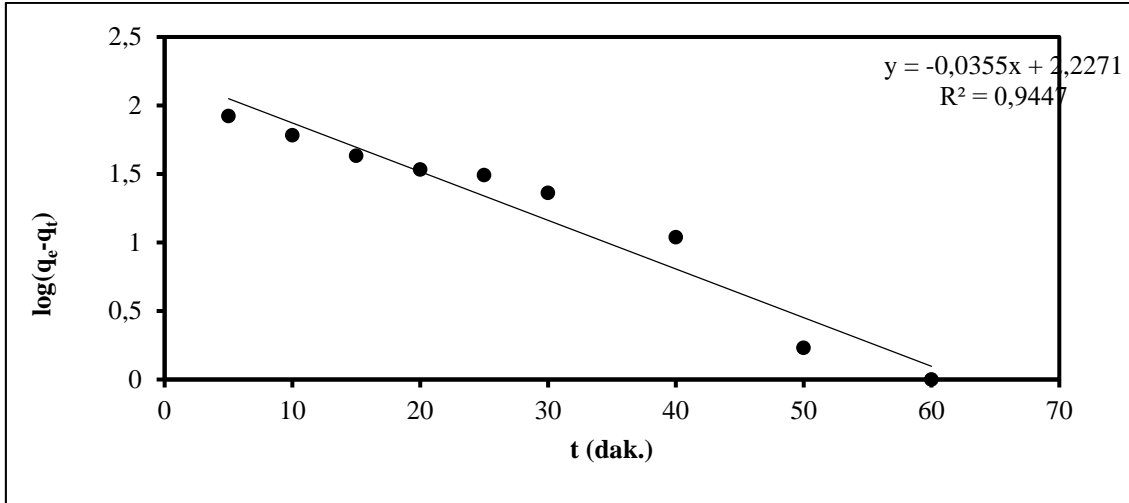
Çizelge 4.1. deki korelasyon katsayılarına (R^2) bakıldığında langmuir izoterminin diğerlerine oranla daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Dubinin- Radushkevich izoterm denklemleri kullanılarak hesaplanan E değeri ise 2.236 Kj/mol olarak hesaplanmıştır. Bu bilgilere bakıldığında adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğu görülmektedir.

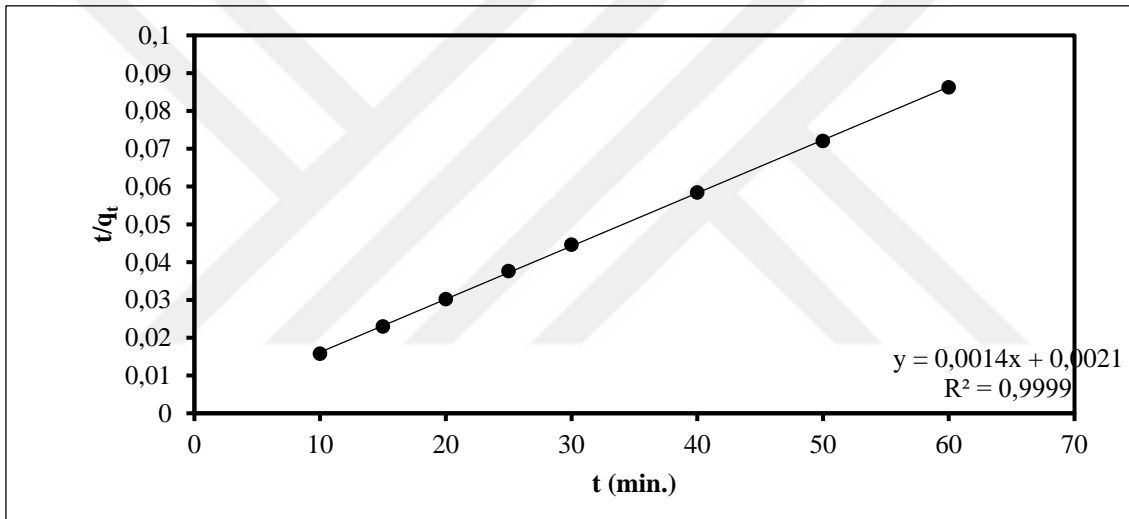
4.3. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyonun mekanizması hakkında önemli bilgiler verir. Bu çalışmada Pseudo 1. dereceden kinetik modeli, Pseudo 2. dereceden kinetik modeli ve Elovich kinetik modeli gibi bazı iyi bilinen kinetik modelleri incelenmiştir.

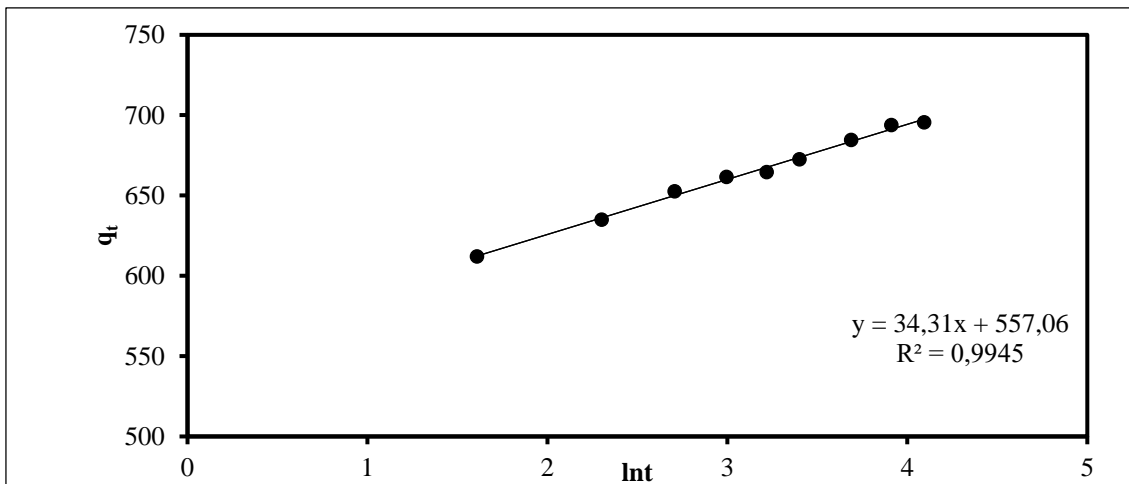
Denemeler 5-60 dakikalık reaksiyon sürelerinde, 0.01 g adsorbent dozunda, 100 mg/l başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 150 rpm karıştırma hızında, 25 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kinetik model grafikleri Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmiştir. Kinetik model eşitliklerine ait katsayılar ise Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.9. Pseudo 1. dereceden kinetik model.



Şekil 4.10. Pseudo 2. dereceden kinetik model.



Şekil 4.11. Elovich kinetik modeli.

Çizelge 4.2. Kinetik model eşitlikleri katsayıları

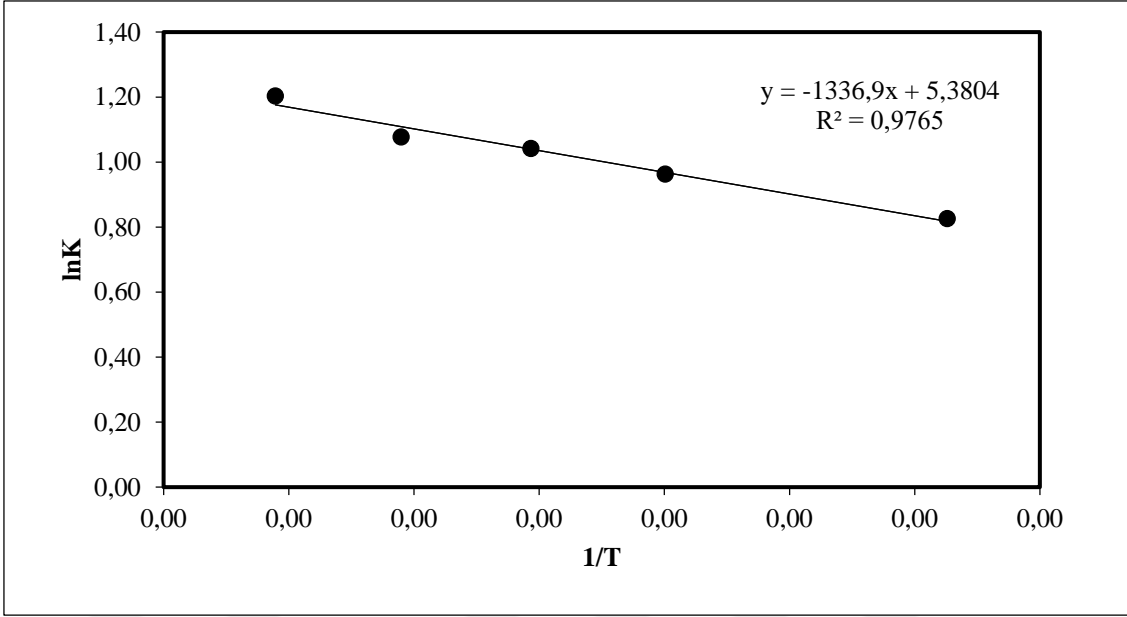
<i>Pseudo birinci dereceden model</i>	
q_e (mg/g)	168.69
k_1 (min^{-1})	0.08
R^2	0.9447
<i>Pseudo ikinci dereceden model</i>	
q_e (mg/g)	714.29
k_2 (g/mg min)	0.0009
R^2	0.9999
<i>Elovich modeli</i>	
β (g/mg)	0.03
α (mg/g min)	386066283.49
R^2	0.9945

q_e ve q_t : Dengede ve t zamanında adsorbe edilen BR13 miktarı (mg/g)

Çizelge 4.2'deki değerler incelendiğinde Pseudo ikinci derece kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayıları (R^2) diğerlerine göre yüksektir. Bu kinetik modelden hesaplanmış olan q_e değerlerinin deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile iyi uyum gösterdiği görülmüştür. Dolayısıyla adsorpsiyon sistemi Pseudo ikinci dereceden kinetik modele daha uyumlu olduğu anlaşılmıştır.

4.4. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini belirler ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal tepkimelere eşlik eden termal olayların ve tepkimeye giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi tepkimelerin verimliliği hakkında genel bir ölçüt belirlememize ve denge hakkında bilgi elde etmemize yardımcı olur. Denemeler 20-45 °C sıcaklık aralığında, 60 dakikalık reaksiyon sürelerinde, 0.01 g adsorbent dozunda, 100 mg/l başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Termodinamik verilere ait eğri Şekil 4.12'de, termodinamik verilerden elde edilen katsayılar ise Çizelge 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.12. 1/T ye karşı lnK eğrisi.

Çizelge 4.3. Pseudo ikinci derece kinetik modelden hesaplanan termodinamik parametreler

T(K)	lnK	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
293	0.83	-1.99		
303	0.96	-2.44		
308	1.04	-2.66	11.11	44.73
313	1.08	-2.99		
318	1.20	-3.11		

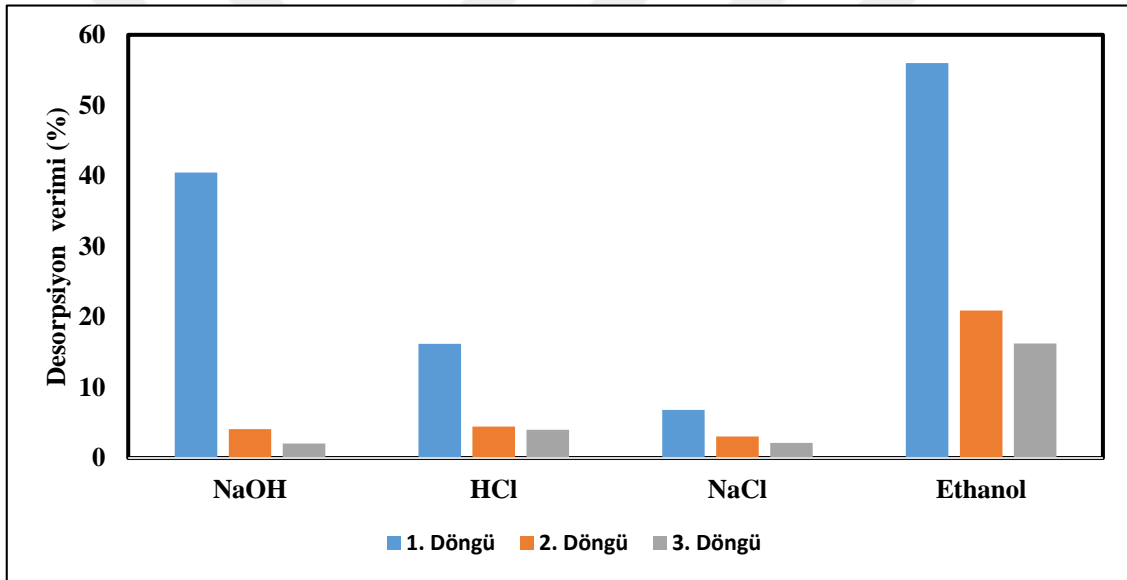
ΔG° ve ΔH° değerleri “Eş. 3.22” de yerine konularak hesaplanan ΔS° değerleri çizelge 4.3. te verilmiştir. Pozitif ΔS° değeri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını gösterirken ve söz konusu boyar madde için adsorban materyalin ilgisini göstermektedir.

Çizelge 4.3’te yer alan sonuçlar gözlemlendiğinde ΔH° değeri 11.11 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. ΔH° ’nin pozitif değerde olduğu görülmektedir (Bulut ve Baysal, 2006; Sarı ve ark., 2007). Bu da adsorpsiyonun endotermik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Negatif ΔG° değeri adsorpsiyonun termodinamik bir şekilde kendiliğinden gerçekleştiğini gösterirken artan sıcaklıkla ΔG° değerindeki azalma adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha fazla uygulanabilir olduğunu

göstermektedir. Pozitif ΔS° değeri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını gösterirken ve söz konusu boyar madde için adsorban materyalin ilgisini göstermektedir. Aynı zamanda pozitif ΔS° değeri boyar maddenin ve adsorban materyalin bazı yapısal değişikliklerinin olduğunu göstermektedir (Ajmal ve ark., 2003).

4.5. Desorpsiyon Çalışmalarının İncelenmesi

Adsorpsiyon prosesinde en önemli noktalardan biri de sürecin sürekliliğidir. Adsorbentın süreç sonunda yeniden ne kadar kullanılabilceği yenileme işlemlerinin başarısı ile ilgilidir. Bu çalışmada yenileme işlemleri NaOH, HCl, NaCl ve Etanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Desorpsiyon verimi üzerine NaOH, HCl, NaCl ve Etanol kullanımının etkisi.

Şekil 4.13’ten görüldüğü üzere adsorbentten BR13 desorpsiyonununda en etkili çözücü Etanol’dür. NaOH, HCl, NaCl arasında büyük bir fark olmamakla beraber desorpsiyon verimi için genel sıralama şu şekildedir; Etanol > NaOH > HCl > NaCl. Elde edilen veriler ışığında görülmektedirki Etanol kullanılarak rejenerasyonu sağlanan MMT-SDS’nin en az üç desorpsiyon döngüsünü takip eden üç adsorpsiyon prosesi boyunca başarılı bir şekilde uygulanabileceği ve tekrar kullanımının mümkün olduğu görülmektedir. Bu durumun bir sonucu olarak bu çalışmada adsorbent olarak seçilen materyalin adsorpsiyon prosesi sonrası bir atık olmaktan çıkıp yeniden kullanılabilir bir materyal olduğu sonucuna varılabilir.

4.6. Adsorbentin Karakterizasyon Çalışmalarının İncelenmesi

Adsorbentin adsorplama kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biri de materyalin yüzey morfolojisidir. MMT kilinin, kimyasal yapısını yorumlayabilmek için KBr ile 100:3 oranında karıştırılmayla hazırlanan kil minerali numunesinin FTIR spektrumları daha önceki bir çalışmada (Bayram, 2012) alınmıştır. 700-1500 cm^{-1} aralığında olan pikler Si-O ve Si-O-Si bağlarının gerilme titreşimini gösterdiği raporlanmıştır (Bayram, 2012). MMT'nin SEM analizlerinde ise kil partiküllerinin plakalar halinde kaolinit ve kuars minerallerine rastlanmış olup tabakalar halinde ayrık olduğu bildirilmiştir (Bayram, 2012).

Çizelge 4.4. Mikronize montmorillonit mineral kayaç analizleri (Bayram, 2012)

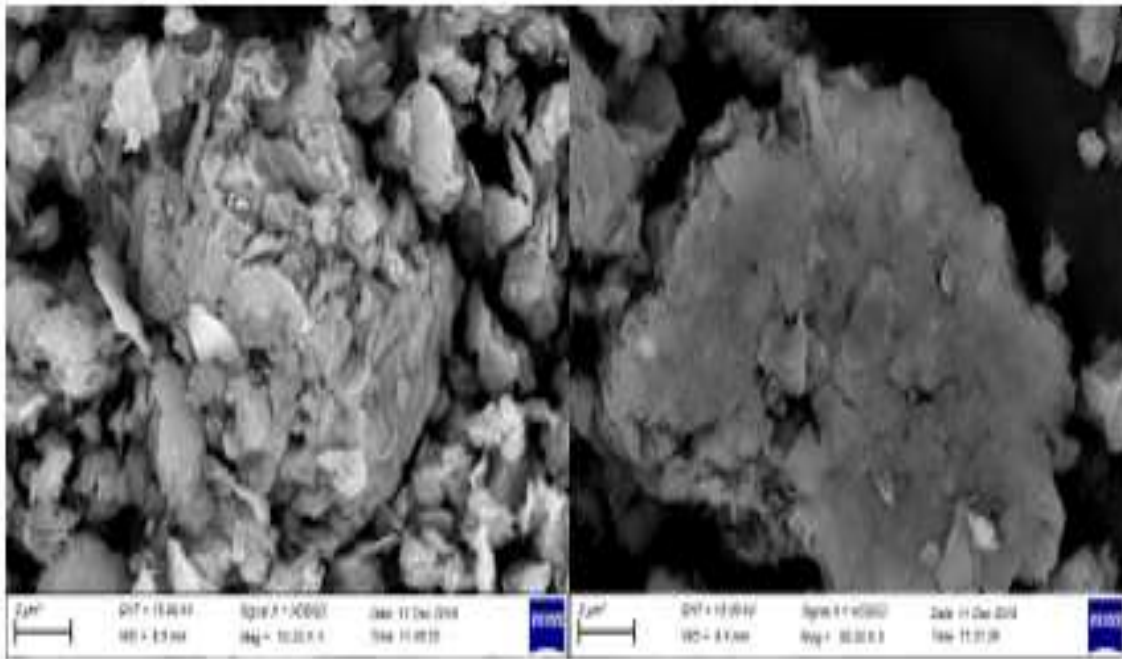
Simektit %	Kaolinit %	Kil %	Kuars %	Diğer
68-78	15-20	94	4	2

Saf haldeki kil numunesinin (MMT) X-Işını kırınımında ise kilin tabakaları arasındaki homojen olmayıp, çoklu tabakalı bir yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir (Şekil 4.15) (Bayram, 2012). MMT'nin BET analizinde yüzey alanının ise 46.877 m^2/g olduğu rapor edilmiştir (Bayram, 2012). Bu çalışmada yapılan BET analizi sonucu MMT-SDS'nin yüzey alanının 22,473 m^2/g olduğu tespit edilmiştir. MMT nin daha yüksek olan yüzey alanının modifikasyon işlemi sonrası düştüğü görülmektedir buda bu çalışma ile hedeflenen SDS'nin başarılı bir şekilde MMT'nin yüzeyine bağlandığını göstermektedir. Düşen yüzey alanının MMT'de bulunan boş alanlara SDS'nin bağlanmasının bir sonucu olduğu anlaşılmaktadır. XRD ve XRF sonuçları yorumlandığında kil minerali olan Simektit grubu mineral ve az şişme potansiyeline sahip kaolinit mineralinden oluştuğu rapor edilmiştir (Çizelge 4.4. ve Çizelge 4.5.) (Bayram, 2012).

Çizelge 4.5. Montmorillonit mineral kimyasal analizi (Bayram, 2012)

Sembol	%
Na ₂ O	0,20-2,30
MgO	2,82-7,20
Al ₂ O ₃	20,60-13,70
SiO ₂	45,10-58,20
K ₂ O	0,82-2,60
CaO	1,71-7,40
TiO ₂	0,52-0,63
Fe ₂ O ₃	5,62-6,13
LoI	12-13

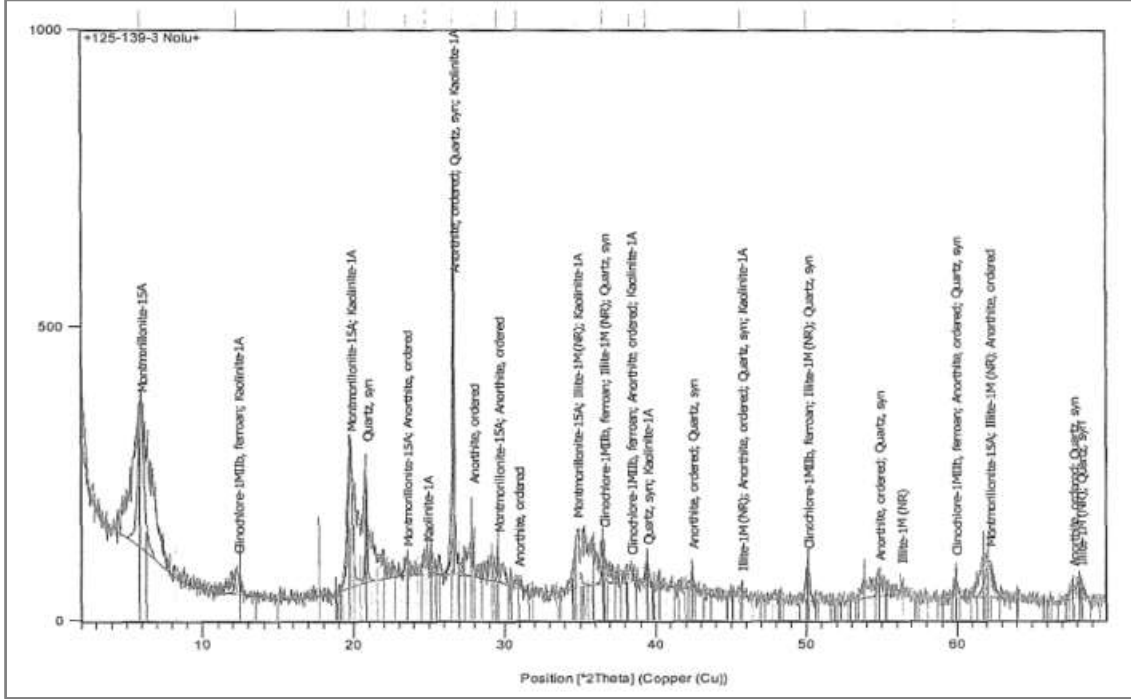
Ayrıca bu çalışmada adsorpsiyon işlemi öncesi ve adsorpsiyon işlemi sonrasında adsorbentin yüzeyindeki değişimleri gözlemek amacıyla MMT-SDS'nin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. SDS-MMT'nin ham (sol) ve adsorpsiyon sonrası (sağ) taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

Şekil 4.14'ten (sol) adsorbente ait boşluklu (flag) yapılar görülmektedir. Bu yapılar yaprak gibi kat kat olup adsorbata tutunmak için iyi bir alan sağlamaktadırlar. Adsorpsiyon sonrası (sağ) yüzeydeki flag yapıların neredeyse tamamınının kaybolduğu ve yüzeyin boyar madde molekülleri ile dolduğu görülmektedir. Adsorpsiyon sonrasındaki taramalı elektron mikroskobu görüntülerine dikkatli bakıldığında az da olsa

hala aktif yüzey alanlarının varlığı görülebilmektedir, bu da adsorbentin yüzey alanının ve gözenek hacminin adsorpsiyon için uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.15. Montmorillonitin saf haldeki X ışını kırınım deseni (Bayram, 2012).



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkan verileri özet şeklinde aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1. MMT-SDS yüzeyi asidik pH'larda pozitif bir yüke sahiptir. Asidik ortamlarda pozitif yüklü BR13 katyonları ile H⁺ iyonları arasında elektrostatik bir itme kuvveti gerçekleştiği için düşük pH değerlerinde düşük giderim verimliliği gözlenmiştir. Yüksek adsorpsiyon verimlerinin pH 7'nin üzerinde gözlemlendiği görülmüştür. Bu durum MMT-SDS'nin anyonik yüzey grupları ve katyonik boya molekülleri arasındaki güçlü elektrostatik etkileşim ile açıklanabilir. PHpzc'nin üzerindeki pH artışıyla, MMT-SDS yüzeyi negatif yük açısından zenginleşmiştir ve bu durumda pozitif yüklü boya moleküllerinin daha fazla yüzeye bağlanmıştır. Shariati ve ark. 2011'de benzer sonuçlar bulmuştur. Böylece adsorpsiyon verimliliğinde artış görülmüştür. Ayrıca literatürde sentetik olarak hazırlanan sulu çözeltilerden metilen mavisi (MM) boyar maddesinin giderilmesinde Erzurum ilinin Narman ilçesinden temin edilen doğal kilin, artan pH' da adsorpsiyon veriminin arttığı çalışmalar bulunmaktadır (Bayar, 2017).
2. BR13 adsorpsiyonuna tuzluluğun etkisi incelendiğinde, NaCl konsantrasyonu 0'dan 50 mM'ye yükselirken ve 100 mM'de maksimum seviyeye ulaştığında artmıştır. Böylece tuzluluk arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı yapılan deneyler sonucunda görülmüştür. 100 mM'da en yüksek olarak %81.79 adsorpsiyon verimi sağlanmıştır.
3. Adsorpsiyon temas süresinin etkisinin anlaşılması için yapılan deneyler sonucunda, deney başlangıcından 50. dakikaya yükselen temas süresi arttıkça, uzaklaştırma verimliliğinin arttığını, sonraki dakikalarda adsorpsiyon verimliliğinde önemli bir artış olmadığı görülmüştür. BR13 adsorpsiyonu, 50 dakika sonra maksimum 695.5 mg /g değerine ulaşmıştır. 120. dakikada %69.62 verim sağlanmıştır.
4. Sıcaklığın BR13 uzaklaştırılmasındaki etkisi, 20, 30, 35, 40 ve 45 ° C'de 100 mg/l'lik boya konsantrasyonunda (C₀), 4.38 (doğal) pH'ta, 0,01 g MMT-SDS dozunda (m), 150 rpm karıştırma hızında ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde

incelenmiştir. MMT-SDS'nin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla arttığı anlaşılmıştır. Sıcaklıkta en yüksek giderme verimi %76.91 bulunmuştur. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirildiği için 45 °C üzerindeki sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmamıştır. MMT-SDS'nin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla arttığı anlaşılmıştır.

5. Karıştırma hızı 450 rpm'ye kadar yükseltildiğinde adsorpsiyon miktarı artmıştır. Ancak karıştırma hızı 450 rpm'den 650 rpm'ye yükseldiğinde adsorpsiyon etkisi sabit kalmıştır. Yüksek hızda arttırılmış adsorpsiyon verimliliği, BR13 moleküllerinin MMT-SDS yüzeyine doğru gelişmiş difüzyonu ile ilişkilendirilebileceği ortaya konmuştur. Deneysel çalışmalar maliyetin yükselmemesi için 150 rpm'de gerçekleştirilmiştir. %74.93 giderme verimi sağlanmıştır.
6. Adsorbent dozu 0.010 g'dan 0.025 g'a yükseldiğinde, adsorpsiyon etkisinin %67.31'den % 98.81'e yükseldiği görülmüştür. 0.025 g'ın üzerinde artan adsorbent dozlarında (0.05 ve 0.10 g), çıkarma veriminde önemli bir artış gözlenmemiştir. Ancak, adsorbe edilen boya miktarının artan adsorbent dozu ile arttığı, ancak birim adsorbent kütlesi başına adsorbe edilen boya miktarının azaldığı görülmüştür. Adsorbent dozunun artmasıyla artan adsorpsiyon etkisi, adsorbent yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin sayısındaki artışla alakalı olduğu ortaya konmuştur.
7. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400 mg/l konsantrasyonlarında çalışılmıştır. 20 mg/l de % 98.24 olarak en yüksek giderim verimi sağlanmıştır.
8. Çıkan sonuçlar izoterm denklemlerine uygulandığında ve korelasyon katsayılarına (R^2) bakıldığında langmuir denklemlerinin diğerlerine oranla daha uyumlu olduğu görülmektedir. Dubinin- Radushkevich izoterm denklemleri kullanılarak hesaplanan E değeri ise 2.236 KJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu bilgilere bakıldığında prosesinin fiziksel adsorpsiyon olduğu görülmektedir. Daha önce yapılmış çalışmalarda da (Fil, 2007) adsorpsiyonun langmuir denklemlerine uyumlu olduğu ve fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmüştür.
9. Çıkan sonuçlar kinetik eşitliklere uygulandığında Pseudo ikinci derece kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayıları (R^2) diğerlerine göre yüksek olduğu

(0.9999), bu yüzden de adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo ikinci derece hız modeline uygun olduğu tespit edilmiştir.

Termodinamik sonuçlar gözlemlendiğinde ΔH° değeri 11.11 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. ΔH° 'nin pozitif değerinde olduğu görülmüştür. Bu da adsorpsiyonun endotermik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Daha önceki çalışmalarda (Fil, 2007) termodinamik sonuçlar gözlemlendiğinde adsorpsiyonun endotermik özelliğe sahip olduğu görülmüştür.

10. Yapılan desorpsiyon çalışmalarında, adsorbentten BR13 desorpsiyonunda en etkili çözücünün etanol olduğu görülmüştür. NaOH, HCl, NaCl arasında büyük bir fark olmamakla beraber desorpsiyon verimi için genel sıralama şu şekilde olmuştur; Etanol>NaOH>HCl>NaCl. Deneyler üç döngü halinde yapıp en yüksek verim %97.89 olmuştur. Bu sonuçlar modifiye edilmiş montmorillonit kilinin desorpsiyon işleminden sonra tekrar kullanılabilirliğini göstermiştir.
11. Adsorbentin karakterizasyon çalışmaları incelendiğinde taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden, adsorbente ait boşluklu (flag) yapılar görülmektedir. Bu yapılar yaprak gibi kat kat olduğu ve adsorbata tutunmak için iyi bir alan sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyon sonrası yüzeydeki flag yapıların neredeyse tamamınının kaybolduğu ve yüzeyin boyar madde molekülleri tarafından dolduğu tespit edilmiştir. Yapılan BET analizi sonucu MMT-SDS'nin yüzey alanının 22,4734 m²/g olduğu tespit edilmiştir. MMT nin daha yüksek olan yüzey alanının modifikasyon işlemi sonrası düştüğü görülmektedir buda bu çalışma ile hedeflenen SDS'nin başarılı bir şekilde MMT'nin yüzeyine bağlandığını göstermektedir. Düşen yüzey alanının MMT'de bulunan boş alanlara SDS'nin bağlanmasının bir sonucu olduğu anlaşılmaktadır. Literatürde, (Xiao ve ark., 2019), C₁₆mimCl' nin MMT ara katmanında başarılı bir şekilde adsorbe edildiğini raporlamıştır. Bu sonuçlar MMT nin modifiye işlemlerine başarılı bir şekilde uyumlu olduğunu göstermektedir.
12. Sanayide tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında yaygın bir şekilde kullanılan aktif karbonun kg fiyatı 4 euro civarında iken , maden işleri genel müdürlüğünün IV-A grubu madenler 2018 yılı ocak başı satış fiyatı listesinde MMT için belirlediği kg fiyatı ise 0.119 tl dir. Ayrıca MMT kendi ülkemizden temin edebilirken aktif karbon ülkemize ithal edilmektedir. Bu da MMTnin

maliyet açısından ekonomik olduğunu göstermektedir ve MMTin maliyet açısından tercih edilebileceğini ortaya koymaktadır.



KAYNAKLAR

- Abidi, N., Duplay, J., Jada, A., Errais, E., Ghazi, M., Semhi, K., & Trabelsi-Ayadi, M. 2019. Removal of anionic dye from textile industries'effluents by using Tunisian clays as adsorbents. Zeta potential and streaming-induced potential measurements. *Comptes Rendus Chimie*, **22** (2-3): 113-125.
- Adaotu, A., 1996. *Water Minimization Strategies For Best Environmental Management Practices In Textile Dyeing And Finishing Industries*, (Master Thesis), Boğaziçi University, İstanbul.
- Ajmal, M. , Rao, R.A.K., Anwar, S., Ahmad, J., Ahmad, R., 2003. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Bioresource. Technology*, **86**: 147–149.
- Alemdar, A., 2001. *Bentonit ve MMT Dispersiyonlarının Reolojik, Viskoelastik, Koloidal Özellikleri Üzerine Organik Ve İnorganik Katkıların Etkisi*, (Doktora Tezi), İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Anirudhan, T.S., Ramachandran, M., 2015. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection*, **95**: 215-225.
- Balistreri, L.S., Murray, J.W., 1981. The surface chemistry of goethite (alpha FeOOH) in major ion seawater. *American Journal of Science*, **281** (6): 788-806.
- Barlas, H., 1999. Endüstriyel atıksular için renk parametresi önerisi. *Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*. 14-15 Ekim 1999, Kocaeli. 576-585.
- Barrera-Diaz, C., Urena-Nunez, F., Campos, E., Palomar-Pardava, M. And Romero-Romo, M., 2003. A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiation Physics and Chemistry*, **67**: 659 – 662.
- Bayar, S., 2018. Metilen mavisinin doğal kil üzerine adsorpsiyonu. *GÜFBED/GUSTIJ*, **8** (2): 264-272.
- Bhattacharya, S.K., 1992. *Treatment of textile wastes. in: Handbook of Industrial Waste treatment*. Boğaziçi Üniversitesi, 1, İstanbul. 309 – 320.
- Bulut, Y., Baysal, Z., 2006. Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran. *Journal of Environmental Management*, **78**: 107-113.
- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., Djafarzadeh, N., 2006. *Journal of Hazardous materials*, **129**: 116-122.
- Derakhshani, E., Naghizadeh, A., 2018. Optimization of humic acid removal by adsorption onto bentonite and montmorillonite nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, **259**: 76-81.
- Dubinina, M.M., Radushkevich, L.V., 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, **1**: 875.
- Ecer, Ü., Yılmaz, Ş., Şahan, T. 2018. Highly efficient Cd (II) adsorption using mercapto-modified bentonite as a novel adsorbent: an experimental design application based on response surface methodology for optimization. *Water Science and Technology*, **78** (6), 1348-1360.

- El Qada, E.N., Allen, S.J., Walker, G.M., 2006. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chem. Eng. J.*, **124** (1–3): 103–110.
- Elovich, S.Y., Larionov, O.G., 1962. Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form (II), verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **2**: 209-216.
- Fernandes, A., Mora, A., Magrinho, M., Lopes, A. And Gonçalves, I., 2004. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, **61**: 286 – 295.
- Freundlich, H., 1906. Adsorption in solutions. *Phys. Chem.* **57**: 384–410.
- Fukushima, Y., 1984. *Clays and Clay Mineralogy*, **32**: 320-326.
- Glasstone, S., Lewis, D., 1970. *Elements of Physical Chemistry*. Macmillan Co. Ltd, Yay. no :2, London. 609.
- Golob V, Vinder A, Simonic M 2005. Efficiency of the coagulation-flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments* **67**: 93-97.
- Güngör, N., 1981. *Bentonitik Kil Minerallerinin Yapı Ve Özellikleri Üzerine Değişebilen Katyonların Etkilerinin Fiziksel Yöntemlerle İncelenmesi* (Doktora Tezi). İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hameed, K. S., Muthirulan, P., Sundaram, M.M., 2017. Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: equilibrium and kinetics studies. *Arabian Journal of Chemistry*, **10**: 2225-2233.
- Hasany, S.M, Chaudhary M.H., 1996. Sorption potential of hare river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes*, **47**: 467.
- Hu, C., Zhu, P., Cai, M., Hu, H., Fu, Q., 2017. Comparative adsorption of Pb (II), Cu (II) and Cd (II) on chitosan saturated montmorillonite: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, **143**: 320-326.
- Ingram D.S., Vince-Prue D., Gregory P.J., 2003. *Science and The Garden The Scientific Basis of Horticultural Practice*. Blackwell Science Ltd., Oxford.
- İdiz, N., 2008. *Montmorillonit Kilinin Değişik Metaller İle Desteklenmesi Ve Oluşan Katalizörün Kullanım Alanlarının Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). TÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- İrdemez, Ş., Torun, F., Durmuş, G., 2017. Montmorillonit mineral kayacı kullanılarak çözeltilerden krom (III) iyonlarının giderimi ve etki eden parametrelerin incelemesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*. **19** (57): 701- 711.
- Kahraman, S., 2008. *Bir Simektit Mineralinin Kristallliği, Yüzey Alanı Ve Gözenekliliği Üzerine Asit Aktivasyonunun Etkisi* (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kamboh, M. A., Solangi, I. B., Sherazi, S. T. H., & Memon, S. 2011. A highly efficient calix [4] arene based resin for the removal of azo dyes. *Desalination*, **268** (1-3): 83-89.
- Kapdan İ.K., Kargı, F., 2000. Atık sulardan tekstil boya maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, *Turkish Journal of Engineering Environmental Science*, **24**: 162 – 172.

- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Bhatti, H. N., & Nouren, S. 2018. Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. *Journal of Molecular Liquids*, **256**: 395-407.
- Kim, J.S., Lee, C.H., Chang, I.S., 2004. Effect of Pump Shear on the Performance of a Crossflow Membrane Bioreactor. *Water Research*, **35** (9): 2137-2144.
- Kocaer, F.O. ve Aklan, U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **7**: 47-55.
- Kolancılar, H., 2013. Toprakta gelen katalizör: montmorillonit. *Trakya Univ J Nat Sci*, **14** (1): 43 -59.
- Lagaly, G., 1993. *Coagulation and Flocculation Theory and Applications*. 2. Marcel Dekker Inc, 126, New York. 427-491.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, **4**: 1-39.
- Langmuir, I., 1918. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**:1361-1403.
- Li H., Sheng G., Teppen B.J., Johnston C.T., Boyd S.A., 2003. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Science Society of America Journal* **67**: 122-131.
- Ma, X., Li, L., Yang, L., Su, C., Wang, K., Yuan, S., Zhou, J., 2012. Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO₃-maltose meso/macroporous hybrid materials: Adsorption isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*. **209-210**: 467-477.
- Malayoğlu, U., Akar, A., 1995. Killerin sınıflandırmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*. 21-22 Nisan 1995, İzmir. 125 – 132.
- Marco-Brown, J. L., Guz, L., Olivelli, M. S., Schampera, B., Sánchez, R. T., Curutchet, G., & Candal, R. 2018. New insights on crystal violet dye adsorption on montmorillonite: kinetics and surface complexes studies. *Chemical Engineering Journal*, **333**: 495-504.
- McKay, G., Otterburn, M.S., and Aga, A.J., 1985. Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs, *Water Air Soil Poll.* **24**: 307.
- Kocatepe, M., Kont, Ö.F., Dikmen, İ., 2016. *Tekstil Atık Sularının Biyolojik Arıtımı*, (Çevre Mühendisliği Bölüm Bitirme Projesi). Bartın Üniversitesi, Bartın.
- Olphen, H., 1979. *Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic Minerals*, Oxford Pergamon Pres, 28, New York. 346.
- Ölmez, T., Kabdaşlı, I. Ve Tünay, O., 2002. Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimine etki eden faktörlerin belirlenmesi. *İTÜ 8.Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 20 Eylül 2002, İstanbul, 190 – 198.
- Önal, Y., Tantekin, T., 2018. Aktif karbon, kil ve zeolit ile malatya tekstil fabrikalarında kullanılan tekstil boyalarının adsorpsiyonu. *DÜMF Mühendislik Dergisi*. **9** (2): 837-847.
- Özdemir, Y., Doğan, M., & Alkan, M. 2006. Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **96** (1-3): 419-427.
- Özkan, O.T., ve Erkalfa, H., 1977. *Türkiyede'ki Ticari Bentonit Killerinin Özellikleri ve Kullanılış Alanlarının Tespiti*, Proje No:04-7652-1, TÜBİTAK, Malzeme Araştırma Ünitesi, Gebze, Kocaeli.

- Panday, K.K., Prasad, G., Singh, V.N., 1985. Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, **19**: 869–873.
- Penner, D. and Lagaly, G., 2000. *Clays and Clay Minerals*, **2**: 246-255.
- Potgieter, J. H., Potgieter-Vermaak, S. S., Kalibantonga, P. D., 2006. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay, *Min. Eng.* **19**: 463–470.
- Saini, A., Tripathy, S. S., Maheshwari, P. H., & Dhakate, S. R. 2019. Surface modified exfoliated graphite as a novel adsorbent for de-fluoridation of drinking water. *Materials Research Express*, **6** (8): 085605.
- Sarı, A., Tuzen, M., Cıtaç, D., Soylak, M., 2007a. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, **149**: 283–291.
- Shariati, S., Faraji, M., Yamini, Y., & Rajabi, A. A. 2011. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions. *Desalination*, **270** (1-3): 160-165.
- Snowden-Swan, L.J., 1995. *Pollution Prevention In Textile Industries, In Industrial Pollution Prevention Handbook*. McGraw- Hill Education, 1, New York. 976.
- Şahan, T., & Öztürk, D. 2014. Investigation of Pb (II) adsorption onto pumice samples: application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **16** (5): 819-831.
- Şeker S., İleri R., Öztürk M., 2000. *2000 GAP Çevre Kongresi*. Haran Üniversitesi Yayınları, 2, Şanlıurfa. 654 – 661.
- Tangaraj, V., Janot, J. M., Jaber, M., Bechelany, M., & Balme, S. 2017. Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant. *Chemosphere*, **184**: 1355-1361.
- Taşkaya, B., 2004. Çevre ve Çevre Sorunları, *TEAE-Bakış*, **5**: 1– 6.
- Tchobanoglous G, Burton FL 1991 *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*. McGraw-Hill, Inc., New York
- Tekin, N., Demirbaş, Ö., & Alkan, M. 2005. Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **85** (3): 340-350.
- Temkin, M.J., Pyzhev, V., 1940. Acta Pysiochim. *USSR Journal*, **12**: 217.
- Tunalı, S., Akar, T., 2006. Zn(II) biosorption properties of Botrytis cinerea biomass. *Journal of Hazardous Materials*, **131**: 137-145.
- Tunalı, S., Akar, T., Özcan, A.S., Kıran, İ., Özcan, A., 2006. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by Cephalosporium aphidicola. *Separation and Purification Technology*, **47**: 105-112.
- Turabik, M., Kumbur, H., 2002. Sulu Çözeltilerden Bazı Azo Boyalarının Bentonit Kili Kullanımı ile Giderilmesi, *8.Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*. 20 Eylül 2002, İstanbul. 309-316.
- Turan Bayram, T., 2012. *Atatürk Üniversitesi Pilot Süt Fabrikası Atıksularının Membran Biyoreaktörde Arıtılması* (doktora tezi) Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Uslu, O., Türkman, A., 1987. *Su Kirliliği ve Kontrolü*. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, 1, Ankara. 328-336.
- Ünlü, N., Bozbyık, A., Kestir, Ç., Eruslu, N., 1993. Dünyadaki Bentonit Üretimi Tüketimi ve Türkiyede'ki Bentonit Yatakları ile Kullanım Alanlarının İncelenmesi. *VI. Ulusal Kil Sempozyumu*. 8-11 Eylül 1993, İstanbul. 267-277.

- Vermöhlen, K., Lewandowski, H., Narres, H.D., Schwuger, M.J., 2000. Adsorption of polyelectrolytes onto oxides—the influence of ionic strength, molar mass, and Ca^{2+} ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **163** (1): 45-53.
- Wang, H., Wang, S., Jiang, J.Q., Shu, J., 2019. Removal of sulfadiazine by ferrate (VI) oxidation and montmorillonite adsorption-synergistic effect and degradation pathways. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7** (4): 1-9
- Worrall, W.E., 1986. *Clays and Ceramic Raw Materials*, Elsevier, 1, London. 233.
- Yu, L.J., Shukla, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A., Margrave, J.L., 2003. Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. *Journal Of Hazardous Materials*, **100** (1-3): 53-63.
- Yukselen Aksoy, Y., Kaya, A., 2011. A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder. *Environmental Earth Sciences*, **62** (4): 697-705.





ÖZ GEÇMİŞ

Yazar 1991 yılında Van'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Van'da tamamladıktan sonra 2011 yılında Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2015 yılında mezun oldu ve 2017 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisansa başladı. Van Katı Atık Entegre Tesisinde Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 16/01/2020

Tez Başlığı / Konusu: Sodyum Dodesil Sülfat İle Modifiye Edilmiş Montmorillonit Kili Kullanılarak Sulu Çözeltilerden BR13 Boyar Maddesinin Gideriminin İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 61 sayfalık kısmına ilişkin, 16/01/2020 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 6 (altı) dır.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

16.01.2020

S. Bucak

Adı Soyadı : Serap BUCAK
Öğrenci No : 169101176
Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı : Yüksek Lisans
Statüsü : Y. Lisans Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

T. Tüser

Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAYRAM

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR



(Unvan, Ad Soyad, İmza)