

**ULTRASONİK İŞLEM İLE SEPIYOLİT
MİNERALİNİN SULU ORTAMDAN AĞIR
METAL VE BOYARMADDE GİDERİMİNDE
ADSORBENT OLARAK KULLANIMININ
GELİŞTİRİLMESİ**

İLKNUR KÜNCEK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN – 2007**

**ULTRASONİK İŞLEM İLE SEPIYOLİT MİNERALİNİN
SULU ORTAMDAN AĞIR METAL VE BOYARMADDE
GİDERİMİNDE ADSORBENT OLARAK KULLANIMININ
GELİŞTİRİLMESİ**

İLKNUR KÜNCEK

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği
Ana Bilim Dalı**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Savaş ŞENER**

**MERSİN
HAZİRAN - 2007**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul ediyoruz.

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Savaş ŞENER

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Halil KUMBUR

Jüri Üyesi
Doç. Dr. Sedat BİLGİN

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../.....tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Bu çalışmada, ultrasonik işlem sırasında oluşan akustik kaviteyonun sepiyolit minerallerinin özgül yüzey alanları üzerine etkisi ve bunun sonucunda metilen mavisi (MB) boyar maddesinin ve Pb^{2+} iyonlarının sepiyolit minerali üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali adsorbent olarak kullanılmıştır. $322,09 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülen sepiyolit mineralinin özgül yüzey alanı 5 saatlik ultrasonik işlem uygulaması sonunda $487,36 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a çıkarılmıştır.

Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit mineralleri üzerine MB boyar maddesi ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için yapılan denge çalışmalarında adsorpsiyon dengesi en iyi Langmuir izotermi ile ifade edilebilmiştir. MB boyar maddesi için doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerallerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $72,46 \text{ mg/g}$ ve $120,48 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur. Pb^{2+} iyonları için doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerallerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $112,36 \text{ mg/g}$ ve $208,33 \text{ mg/g}$ olarak bulunmuştur.

Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit mineralleri üzerine MB boyar maddesi ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için yapılan kinetik çalışmalarda yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tane içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmış; tüm numunelerde adsorpsiyon kinetiği en iyi yalancı ikinci derece kinetik denklemi ile ifade edilebilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sepiyolit, Ultrasonik İşlem, Adsorpsiyon, Metilen mavisi (MB), Pb^{2+}

ABSTRACT

In this study, effect of acoustic cavitation produced during the ultrasonic treatment on the specific surface area of sepiolite mineral and, on adsorption of cationic dye methylene blue (MB) and Pb^{2+} ions onto sepiolite mineral were investigated.

In the adsorption experiments, natural and ultrasonically treated sepiolite minerals were used as an adsorbent. Specific surface area of sepiolite was measured as $322,09 \text{ m}^2/\text{g}$ and increased to $487,36 \text{ m}^2/\text{g}$ after sonication for 5 hours.

Adsorption equilibrium for the natural and ultrasonically treated sepiolite samples was better expressed with the Langmuir adsorption isotherm model. The maximum monolayer adsorption capacities of the natural sepiolite for MB and Pb^{2+} ions uptake were calculated as $72,46 \text{ mg/g}$ and $112,36 \text{ mg/g}$ and increased to $120,48 \text{ mg/g}$ and $208,33 \text{ mg/g}$ after sonication, respectively.

The kinetics of MB and Pb^{2+} ions adsorption were evaluated with pseudo first-order, pseudo second-order and intraparticle diffusion kinetic models. In all conditions operated, the kinetics of adsorption was better expressed with the pseudo second-order kinetic equation.

Keywords: Sepiolite, Ultrasonic treatment, Adsorption, Methylene Blue (MB), Pb^{2+}

TEŞEKKÜR

Tezimi yöneten ve tez çalışmalarımın hemen her aşamasına gerek bilimsel alanda gerek manevi açıdan destek olan danışmanım Doç. Dr. Savaş ŞENER'e,

Çalışmalarım süresince tüm destekleri için bölüm başkanım Prof. Dr. Halil KUMBUR'a,

Araştırmalarımnda yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr. Nurcan KÖLELİ'ye,

Çalışmalarım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli eşim Ü.Aydın KÜNCEK'e ve değerli arkadaşım Zeynep ÖZPINAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
EKLER DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. ADSORPSİYON	5
2.1.1. Adsorpsiyon Mekanizmaları	5
2.1.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	6
2.1.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	7
2.1.3.1. Langmuir modeli	8
2.1.3.2. Freundlich modeli	10
2.1.4. Adsorpsiyon Kinetiği	11
2.2. ADSORBENT MADDELER	13
2.2.1. Adsorbent Yüzeyinin Aktifleştirilmesi	14
2.2.1.1. Aktivasyon teknikleri	14
2.2.2. Özgül Yüzey Alanının Artırılması	15
2.2.2.1. Asit aktivasyonu	15
2.2.2.2. Baz aktivasyonu	15
2.2.2.3. Isıl aktivasyon	16
2.2.2.4. Tane boyutunun küçültülmesi	16

2.3. ELEKTRİKSEL ÇİFT TABAKA VE ZETA POTANSİYELİ	17
2.4. SEPIYOLİT	19
2.4.1. Tanımı ve Oluşumu	19
2.4.2. Kristal Yapısı	20
2.4.3. Kimyası	24
2.4.4. Mineralojik Özellikleri	26
2.4.5. Fiziksel Özellikleri	26
2.4.6. Fizikokimyasal Özellikleri	27
2.4.6.1. Sorptif özellikleri	27
2.4.6.2. Yüzey alanı modifikasyonları	29
2.4.6.3. Kolloidal özellikleri	30
2.4.7. Sepiyolit kullanım alanları	30
2.4.8. Doğal ya da yüzeyi değiştirilmiş Sepiyolit mineralinin Adsorptif özelliğinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmalar	31
2.5. BOYAR MADDELER	36
2.5.1. Renk teorileri	41
2.5.2. Metilen mavisi	41
2.6. ULTRASONİK DALGA	42
2.6.1. Proses parametreleri	44
2.6.2. Ultrasonik proseslerin endüstrideki uygulama alanları	45
2.6.3. Ultrasonik dalgaların kil minerallerine etkisi üzerine yapılan çalışmalar	46
2.7. AĞIR METALLER	47
2.7.1. Kurşun	48
2.7.1.1. Fiziksel özellikleri	48
2.7.1.2. Kurşunun kimyasal özellikleri	49
2.7.1.3. İnorganik ve organik kurşun formları ve kullanım alanları	49

3. MATERYAL VE METOD	51
3.1. MATERYAL	51
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Adsorban Madde	51
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Boyar Madde	51
3.1.3. Çalışmada Kullanılan Ağır Metal Numunesi	51
3.2. METOD	51
3.2.1. Doğal Sepiyolit Karışımının Hazırlanması	51
3.2.2. Doğal Sepiyolit Numunesine Uygulanan Ultrasonik İşlem	52
3.2.3. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Sepiyolit Karışımının Hazırlanması	52
3.2.4. Metilen Mavisi (MB) Stok Çözeltisinin Hazırlanması	53
3.2.5. Boyar Maddenin Standart Eğrisinin Çıkarılması ve Dalga Boyunun Saptanması	53
3.2.6. Pb(NO ₃) ₂ Stok Çözeltisinin Hazırlanması	53
3.2.7. Adsorpsiyon Deneyleri	53
3.2.7.1. MB adsorpsiyonu	54
3.2.7.2. Pb ²⁺ adsorpsiyonu	55
3.2.8. Özgül Yüzey Alanının Ölçümleri	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	57
4.1. SEPIYOLİT NUMUNESİNİN MİNERALojİK ANALİZİ	57
4.2. ULTRASONİK İŞLEM UYGULANMIŞ SEPIYOLİTİN ÖZGÜL YÜZEY ALANININ BELİRLENMESİ	58
4.3. MB ADSORPSİYONU	58
4.3.1. Doğal Sepiyolit Üzerine MB Adsorpsiyonu	58
4.3.2. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Sepiyolit Üzerine MB Adsorpsiyonu	63

4.4. MB ADSORPSİYONU KİNETİK ÇALIŞMALARI	68
4.4.1. Doğal Sepiyolit Üzerine MB Adsorpsiyonu İçin Kinetik Çalışmalar	68
4.4.2. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Sepiyolit Üzerine MB Adsorpsiyonu İçin Kinetik Çalışmalar	74
4.5. Pb ²⁺ İYONLARI ADSORPSİYONU	79
4.5.1. Doğal Sepiyolit Üzerine Pb ²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonu	79
4.5.2. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Sepiyolit Üzerine Pb ²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonu	83
4.6. Pb ²⁺ İYONLARI ADSORPSİYONU KİNETİK ÇALIŞMALARI	88
4.6.1. Doğal Sepiyolit Üzerine Pb ²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonu İçin Kinetik Çalışmalar	88
4.6.2. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Sepiyolit Üzerine Pb ²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonu İçin Kinetik Çalışmalar	95
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	111
EKLER	112

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Tipik kil minerallerinin pH=7’de belirlenmiş KDK değerleri	25
Çizelge 2.2. Tabakalı sepiyolit (sanayi sepiyoliti) fiziksel özellikleri	27
Çizelge 2.3. Sepiyolit kullanım alanları	31
Çizelge 2.4. Boyar maddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom gruplar	41
Çizelge 2.5. Frekansın fonksiyonu olarak ultrasonik güç çevirici parametreleri	45
Çizelge 2.6. Ultrasonik uygulamalar	46
Çizelge 4.1. Sepiyolit numunesinin kimyasal bileşimi (kütlesel yüzde olarak)	57
Çizelge 4.2. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu	59
Çizelge 4.3. Doğal sepiyolit numunesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri	61
Çizelge 4.4. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu	64
Çizelge 4.5. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit numunesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri	65
Çizelge 4.6. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB boyar maddesi adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	68
Çizelge 4.7. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine MB adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik verileri	73
Çizelge 4.8. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine MB adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik verileri	73
Çizelge 4.9. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine MB adsorpsiyonunun tane içi difüzyon kinetik verileri	74

Çizelge 4.10. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu	79
Çizelge 4.11. Doğal sepiyolit numunesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri	81
Çizelge 4.12. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu	84
Çizelge 4.13. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit numunesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri	85
Çizelge 4.14. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	88
Çizelge 4.15. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik verileri	93
Çizelge 4.16. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik verileri	94
Çizelge 4.17. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun tane içi difüzyon kinetik verileri	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	Sayfa
Şekil 2.1. Elektriksel çift tabaka-difüze kısmı	17
Şekil 2.2. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli	19
Şekil 2.3. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü	20
Şekil 2.4. Sepiyolitın 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şeması	22
Şekil 2.5. Sepiyolitın 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şeması	23
Şekil 2.6. Metilen mavisi molekülünün açık formülü	42
Şekil 2.7. Negatif basınç yüklü, yüksek enerjili kavitasyon kabarcığı	43
Şekil 2.8. Pozitif basınç yüklü düşük enerjili normal hava kabarcığı	44
Şekil 4.1. Ham sepiyolit numunesinin X-ışını difraktogramı	57
Şekil 4.2. Farklı derişimlerdeki MB boyar madde çözeltisinin doğal numune ile adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin zamana göre değişimi	60
Şekil 4.3. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunda denge izotermi	61
Şekil 4.4. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği	62
Şekil 4.5. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği	63
Şekil 4.6. Farklı derişimlerdeki MB boyar madde çözeltisinin ultrasonik işlem uygulanmış numune ile adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin zamana göre değişimi	64
Şekil 4.7. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunda denge izotermi	65
Şekil 4.8. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği	66
Şekil 4.9. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği	67
Şekil 4.10. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi	69
Şekil 4.11. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonununun yalancı birinci	70

derece kinetik grafiği	
Şekil 4.12. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik grafiği	71
Şekil 4.13. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun tane içi difüzyon grafiği	72
Şekil 4.14. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi	75
Şekil 4.15. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik grafiği	76
Şekil 4.16. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik grafiği	77
Şekil 4.17. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun tane içi difüzyon grafiği	78
Şekil 4.18. Farklı derişimlerdeki $Pb(NO_3)_2$ çözeltilisinin doğal numune ile adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin zamana göre değişimi	80
Şekil 4.19. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunda denge izotermi	80
Şekil 4.20. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği	82
Şekil 4.21. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği	83
Şekil 4.22. Farklı derişimlerdeki $Pb(NO_3)_2$ çözeltilisinin ultrasonik işlem uygulanmış numune ile adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin zamana göre değişimi	84
Şekil 4.23. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunda denge izotermi	85
Şekil 4.24. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği	86
Şekil 4.25. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği	87
Şekil 4.26. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna	89

başlangıç derişiminin etkisi	
Şekil 4.27. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik grafiği	90
Şekil 4.28. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik grafiği	91
Şekil 4.29. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun tane içi difüzyon kinetik grafiği	92
Şekil 4.30. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi	95
Şekil 4.31. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik grafiği	96
Şekil 4.32. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik grafiği	97
Şekil 4.33. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun tane içi difüzyon kinetik grafiği	98

EKLER DİZİNİ

EK

EK 1. Metilen mavisi Boyarmaddesinin UV/VIS Spektrumu

EK 2. Metilen mavisi Boyarmaddesinin Kalibrasyon Eğrisi

KISALTMALAR DİZİNİ

- BOİ Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK Toplam Organik Karbon
KDK Katyon Değişim Kapasitesi
BET Brauner-Emmet-Teller Yöntemi
FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy
XRF X-Ray Fluorescence
XRD X-Ray Diffraction
AAS Asit Aktivasyonu Yapılmış Sepiyolit
NWF Natural Wool Fibers (Doğal Yün Lifleri)
RWNM Recycled Wool Based Nonwoven Material
(Yeniden İşlenmiş Dokusuz Yün Malzeme)
MB Methylene Blue (Metilen Mavisi)
DS Doğal Sepiyolit
US Ultrasonik İşlem Uygulanmış Sepiyolit

1. GİRİŞ

Tekstil, boya, gıda ve deri vb. endüstriyel kollardan çıkan atık sular farklı derişimlerde ve yapılar da boyar maddeler içerirler. Bu atık sulardaki boyar maddelerin veya renklerinin giderilmesinde genellikle kimyasal ve biyolojik yöntem ve teknikler uygulanmaktadır.

En yaygın arıtım uygulaması kimyasal yöntemlerdir. Ancak çıkan atık suların hacimsel debisinin fazla olması ve arıtım uygulamalarının yüksek maliyette oluşu, yine kullanılan kimyasal maddelerin ve parçalanma ürünlerinin toksik özellikte olabilmesi nedeniyle, son yıllarda bu tür arıtım uygulamalarına alternatif yöntemlerin araştırılması bilim adamlarının araştırma konusu olmuştur. Alternatif yöntem olarak biyolojik olarak parçalama ve adsorpsiyon yoğun olarak çalışılmaktadır.

Bazı endüstriyel atık sular biyolojik olarak parçalanması zor ya da imkânsız olan boyar maddeler içerdikleri için giderimlerinde fizikokimyasal yöntemlerin kullanılması daha uygundur [1].

Sentetik boyarmaddeler, tekstil boyama, renkli basımda ve fotoğrafçılıkta ve katkı maddesi olarak da petrol ürünlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dünya çapında 7.10^5 ton'un üzerinde ve yaklaşık olarak 10 000 farklı boyar madde ve pigment üretilir. Boyama işlemlerinde, çıkış suyu atığında boyar maddenin % 10-15'nin atıldığı tahmin edilmektedir [2]. Pek çok endüstri, boyar madde ve pigmentleri ürünleri renklendirmek için kullanır. Pek çok boyarmadde, alıcı ortamlara verildiğinde inert ve non-toksiktir ancak kullanılan suya istenilmeyen renk verirler. Bazı boyar madde atık suları özellikle de oldukça toksik metal kompleksi içeren boyar maddeler (örneğin Cr ve Co kompleksleri) sulu ortamlar için zararlıdır [3]. Halı ve yünlü mamul üretim endüstrisinde boyama işlemlerinde çoğunlukla krom boyalar kullanılmaktadır. Bu işlemler boyunca halıların boyanması ve yıkanması yapılır ve bu işlemlerde çıkan suları alıcı ortam olarak toprak ve suya bırakırlar. Bu durum da suda yaşayan canlıları ve toprağın verimliliğini etkilemesi bakımından olumsuz etkiler gösterir. Bu boyarmaddelerin sindirimle alınması acı verebilir,

kusma, mide bulantısı, ciddi ishale neden olabilir [4]. Tekstil atık sularından renk giderilmesi, klasik kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemlerinin uygulanmasının zorluğu nedeniyle büyük bir çevresel problemdir [3].

Atık sulardan renk giderimi için flokülasyon/koagülasyon (yumaklaştırma/pıhtılaştırma) [5, 6], adsorpsiyon [7, 8, 9] ve kimyasal oksidasyon [10, 11, 12] gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel metotlarla, biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilir. Fakat bu metotların hiç biri tek başlarına etkin olarak kullanılamaz. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atık sudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, atık sulardan renk giderimi için uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır [1].

Koagülasyon prosesi, çözünmeyen boyaları etkin olarak giderir; örneğin dispers boyalar gibi, ancak çözünbilir boyalar için etkin değildir. Koagülasyon prosesi boyunca oldukça fazla miktarda çamur oluşur, oluşan bu çamur da tek başına bakıldığında bir kirleticidir ve arıtım maliyetini artırır. Ozonlama ve klorlama yöntemleriyle de rengin tamamen giderilmesi mümkündür. Ancak ozon üretiminin ekonomik olmaması, çıkış suyunda ozon miktarını artırması, klorlama sonucunda da kanserojen klorlu organik bileşiklerin meydana gelmesi bu metotların kullanımını kısıtlamaktadır. Ancak, normal düzeyde ve yüksek düzeydeki kuvvetli atık sular için ozonasyon rengi gidermek için yeterli görülmesine karşın bulanıklılığı gidermek için yeterli değildir [2]. Ters ozmoz, ultrafiltrasyon ve iyon değişimi yöntemleriyle de renk giderimi sağlanabilmesine rağmen, ekonomik nedenlerden dolayı bu yöntemler yaygın olarak uygulanmamaktadır. Boyar maddelerin karmaşık organik yapıya sahip olmaları biyolojik olarak parçalanmalarını zorlaştırmakta, bu nedenle klasik biyolojik sistemler renk gideriminin de yetersiz kalmaktadır. Biyolojik prosesler ticari boyar maddelerin rengini etkin olarak gideremez çünkü pek çok ticari boya proste kullanılan organizmalara karşı toksik etki gösterir [13].

Adsorpsiyonun renk ve boyar madde gibi kirleticilerin giderilmesinde ve BOI kontrolünde etkili ve ekonomik yönden de ucuz bir proses olduğu tespit edilmiştir. Alüminyum, silika ve karbon gibi inorganik oksitler adsorban olarak yaygın bir

şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbonun kullanıldığı adsorpsiyon prosesinin atıksu içerisinde bozunmayan pek çok organik kirleticinin uzaklaştırılmasında etkili olduğu görülmüştür.

Tekstil endüstrisi atıksularında çok fazla bulunan azo boyar maddeler, en büyük renk çeşitliliğine sahip sınıfı oluşturan boyar maddelerdir. Bu boyarmaddeler aerobik şartlar altında tipik olarak parçalanmazlar ancak anaerobik şartlar altında azo bağı, renksiz olan fakat kanserojenik ve toksik olan aromatik aminlere dönüşebilirler [2, 14].

Adsorpsiyon, atıksulardan boyarmaddelerin gideriminde daha etkin bir metottur. Aktif karbonun adsorban olarak kullanılmasıyla boyar madde gideriminde başarı sağlanmıştır, ancak maliyeti oldukça yüksektir [15]. Bu nedenle tekstil atıksuların da, boyarmaddelerin gideriminde etkin ve ucuz materyallerin araştırılması son yıllarda büyük bir önem kazanmıştır [16].

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, genellikle BOI değeri düşük ve asidik sularlardır. Atıksuların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atıksularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atıksuların arıtma verimini etkilemekte ve oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkânsız hale getirmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemine deşarjı büyük önem arz etmektedir.

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallere biri de kurşundur. Kurşun, genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atıksularında bulunur. Metal sanayi atıksuları nicelik açısından az olmakla birlikte, toksik özellikte olmaları nedeniyle alıcı ortama verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Kurşun alkali bileşikleri oldukça toksik olmalarının yanısıra biyolojik birikime uğrama eğilimindedir [17].

Yüksek derişimde ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtımında nötralizasyon ve kimyasal çökeltim, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, ters ozmoz, buharlaştırma ve membran yöntemleri uygulanabilmektedir [18, 19, 20, 21].

Bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi onun özgül yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorbentin özgül yüzey alanını arttırmanın en yaygın yolu öğütme tane boyutunu küçültmektir. Ancak öğütme üzerine yapılan çalışmalar öğütme ile tane boyutunun küçülmesinin sınırlı kalması ve işlemin çok uzun süre gerektirmesi nedeniyle bu yöntemin pratikte uygulanabilir olmadığını göstermiştir. Son zamanlarda, kaolinit, pirofilit, talk ve vermikulit gibi kil minerallerinin tane boyutunun küçültülmesinde öğütme işlemine alternatif olarak ultrasonik işlemin aşındırma (cavitation) etkisinin uygulandığı çalışmalara literatürde rastlanmaktadır [22, 23, 24]

Mekanik dalga olarak tanımlanan ultrasonik dalganın yayılım sırasında negatif basınçtan dolayı oluşan akustik boşluklara dolan çözünmüş hava ve gazların patlaması ile oluşan şok dalgası parçacıkların çarpışmasına ve bunun sonucu olarak tane boyutunun aşınarak küçülmesine neden olmaktadır.

Magnezyum hidrosilikat $[\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, olan sepiyolit minerali sahip olduğu yüksek yüzey alanı nedeniyle adsorptif amaçlı pek çok teknolojik kullanım alanına sahiptir. Sepiyolitın mevcut yüzey alanı ultrasonik işlemlerle artırılabilirse, mineralin adsorptif özelliğinin de bu oranda artacağı beklenmektedir. Böylece doğal bir kil minerali olan sepiyolit aktif karbona alternatif bir adsorbent olarak kullanılabilir.

Bu projede sepiyolit mineralinin ultrasonik işlemin aşındırma etkisini kullanarak tane boyutun küçültülmesi sonucu özgül yüzey alanının arttırılarak adsorptif özelliğinin geliştirilmesi ile ağır metal ve boyar madde gideriminde karşılaştırmalı olarak incelenmesi amaçlanmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon bir yüzey veya arakesit üzerinde maddenin birikimi ve derişimini arttırması olarak tanımlanabilir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Yüzeğe tutulan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutanlara adsorbent denir. Adsorpsiyon diğer bir ifadeyle, bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom veya moleküller arasına oldukça homojen biçimde geçerek bu faza yerleşmesidir [3].

Herhangi bir katı örgüsü içindeki iyonlar, atomlar ve moleküllerarası çekim kuvvetleri etrafındaki diğer kuvvetler tarafından sarıldıkları için dengelenmiştir. Fakat katı yüzeyindeki bir molekül dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözeltide çözünmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilerek, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Böylece çözeltide çözünmüş maddenin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir [25].

2.1.1. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin çözücüden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin bir kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, bu arada çözünürlük adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı katı sisteminde çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır.

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olarak üçe ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyon; adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki bağı sağlar ve bu bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve geri kazanımı kolaydır. Adsorpsiyon sonucu, yoğuşma enerjisinden biraz fazla ısı çıkar (2–5 kcal/mol) ve aktivasyon enerjisi düşüktür.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorbent ve adsorblanan madde arasında kimyasal bağlanma olur. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve genel anlamda bilinen kimyasal bileşenler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyondaki adhesif kuvvet fiziksel adsorpsiyondan daha büyüktür. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Adsorplanan maddenin desorpsiyonunda bir değişim geçirdiği bulunmuştur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi büyüktür (10–50 kcal/mol). Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir.

İyonik Adsorpsiyon; seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutulmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişiminde iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir [3].

2.1.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler pH, sıcaklık, polarite, adsorbentin özellikleri, adsorplanan madde ve çözücünün özellikleridir.

Ortamın pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltilerin pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik

bileşiklerin iyonizasyon derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir.

Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarı fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbent geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

Genellikle hidrofobik yapıdaki adsorbentlerde, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü - çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanır.

Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir evreyi tercih edeceğidir. Yani polar olmayan bir çözücüden daha çok adsorplanacaktır [26].

2.1.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzerdir. Çözelti belirli miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde hem çözücü hem de çözünen adsorpsiyonu gerçekleşir. Toplam adsorpsiyon ölçülemediğinden çözünenin göreceli veya görünen adsorpsiyonu tayin edilir [27].

Bir adsorbentte adsorplanan madde miktarı, adsorplanan derişimi ve sıcaklığa bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan

çözünen derişimine karşı birim adsorbent ağırlığında çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir [26]. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden pek çok model vardır. Ancak yaygın olarak başlıca iki model kullanılır [25]:

2.1.3.1. Langmuir modeli

Tek tabaka adsorpsiyon için en basit teorik model Langmuir modelidir ve aşağıdaki varsayımları içerir:

1. Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
2. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki yoktur. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
3. Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
4. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
5. Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Bu varsayımlara göre yapılan modelin matematiksel eşitlikleri:

$$q_{den} = \frac{Q^0 \cdot b \cdot C_{den}}{1 + b \cdot C_{den}} \quad (2.1)$$

$$q_{den} = \frac{C_0 - C_{den}}{m} \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte;

q_{den} : Denge de birim adsorbent ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent)

C_{den} : Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L),

C_o : Başlangıç çözünen derişimi (mg/L),

m : Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (adsorpsiyon sabiti),

Q^0 : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli vardır:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{b.Q^0} + \frac{C_{den}}{Q^0} \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{b.Q^0.C_{den}} \quad (2.4)$$

Adsorpsiyon çok az, yani $b.C_{den} \ll 1$ ise özgül adsorpsiyon çözeltideki adsorplananın son derişimi ile orantılıdır.

$$q_{den} = Q^0.b.C_{den} \quad (2.5)$$

şeklinde doğrusal bir adsorpsiyon bağıntısı elde edilir. Adsorpsiyonun fazla olduğu durumlarda, $b.C_{den} \gg 1$ ise;

$$q_{den} = Q^0 \text{ dir.}$$

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.6)$$

b: Langmuir sabiti

C₀: Maddenin çözültideki başlangıç derişimi

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
R _L >1	Elverişli Olmayan
R _L =1	Lineer
0< R _L <1	Elverişli
R _L =0	Tersinmez

2.1.3.2. Freundlich modeli

Bu model Langmuir modelinde bulunan b'nin q'nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durum ifade eder:

$$q_{den} = K_f \cdot C_{den}^{1/n} \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte K_f ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan maddeye bağlıdır. n'nin değeri 1'den büyük olmalıdır [25].

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli; eğimi 1/n ve kayması K_f olan bir doğru denklemi ile ifade edilir [28].

$$\ln q_{den} = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_{den} \quad (2.8)$$

Yukarıda anlatılmış olan izotermeler genel kullanım gören izotermelere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir:

- BET: Çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için. Bu model, adsorplanan maddenin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir.
- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için.
- Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbentin gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için.
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için.
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda. Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorplanan maddenin çeşitli özellikleridir.

2.1.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği ile adsorbent ve adsorplanan madde miktarı arasındaki temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır [29]. Adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki mekanizma dört ana basamak altında açıklanır [30]:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorplanan madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu ya da film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Daha sonra adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (tane içi difüzyon ya da intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorplanan maddenin adsorbentin gözenek yüzeyine tutunması olayı gerçekleşir (sorpsiyon).

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir [31, 32]. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, ama tane içi difüzyon ise daha uzun zaman almaktadır. Bu nedenle tane içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu kabul edilmektedir [31, 32]. Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonun etkisinin olup olmadığını anlamak için (Denklem 2.9) $-\log C_t/C_0$ değerinin zamana karşı grafiği çıkartılır. Meydana gelen eğrinin doğrusallığı 1'e ne kadar yakınsa sınır tabakası difüzyonun etkisinin o kadar etkili olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işlemine tane içi difüzyonun etkisinin bulunması için ise q_t değerinin zamanın kareköküne (Denklem 2.10) karşı grafiği çıkartılır. Eğim hız sabitini verecektir [33].

$$-kt = \log \frac{C_t}{C_0} \quad (2.9)$$

C_t : Her bir temas zamanında çözültide kalan adsorplanan madde derişimi (mg/L)

C_0 : başlangıçtaki adsorplanan madde derişimi (mg/L)

k : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman⁻¹)

$$k_i = \frac{q_t}{\sqrt{t}} \quad (2.10)$$

q_t : t zamanında birim adsorbentin üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t : zaman (dakika)

k_i : tane içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika^{0.5})

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log(q_{den} - q_t) = \log(q_{den}) - \frac{k_1}{2,303}t \quad (2.11)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{qt} = \left[\frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}}t \quad (2.12)$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_{den} - qt)} = \frac{1}{q_{den}} + kt \quad (2.13)$$

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

k_2 : yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_{den} : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_{eq} : Hesaplanan adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_{den}-q_t)$, t/q_t ve $1/(q_{den}-q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla k_1 , k_2 ve k değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyonun hızının derecesi bulunur [31, 34].

2.2. ADSORBENT MADDELER

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli doğal ve sentetik maddeler kullanılmaktadır. Alümina, killer, silikajel, fuller toprağı, makroboşluklu reçineler;

bazik makroboşluklu iyon değiştirici reçineler, aktif silika, zeolit ve aktif karbon en çok bilinen adsorbent maddeleridir.

2.2.1. Adsorbent Yüzeyinin Aktifleştirilmesi

2.2.1.1. Aktivasyon Teknikleri

Aktif karbon üretimi için, karbonca fakir olmayan tüm maddeler, çeşitli aktifleştirme yöntemleriyle aktifleştirilerek kullanılabilirler. Bu aktifleştirme yöntemleri kimyasal aktivasyon ve ısıl işlem aktivasyonu olmak üzere ikiye ayrılır.

Kimyasal aktivasyon: Bu teknik genellikle turba ve odun temel kaynaklı çiğ materyallerin aktivasyonu için kullanılır. Çiğ materyal çinko klorür, fosforik asit veya potasyum hidroksit ile doyurulur. Daha sonra karbonu aktive etmek için 500–800°C sıcaklığa kadar ısıtılır. Aktive edilen karbon yıkanır, kurutulur ve öğütülerek toz haline getirilir. Kimyasal aktivasyon sonucu oluşturulan aktif karbonlar, genellikle büyük moleküllerin adsorpsiyonu için kullanılırlar ve oldukça geniş gözenek yapısı sergilerler.

Gaz aktivasyonu: Bu aktivasyon tekniği genellikle kömür ve meyve kabuklarının aktivasyonunda kullanılır. Çiğ materyal öncelikle karbonizasyon olarak adlandırılan (800–1100°C sıcaklık aralığında) ısıl bir işleme tabi tutulur. Böylece, başlangıçta karbonizasyon ile oluşturulan ara materyal, gaz fazına dönüştürülerek mevcut gözenekler genişletilir ve sayıları artırılır. Bu işlem gözenekleri küçük olan karbonlu bir ürün oluşmasına yardımcı olur. Elde edilen aktif karbon sınıflandırılır ve elenip tozu giderilerek kullanıma hazır hale getirilir. Gaz aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar da kimyasal aktivasyondan elde edilenler gibi iyi bir gözenek yapısı sergilerler. Hem sıvı hem de gaz fazdan moleköl ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir şekilde kullanılırlar.

2.2.2. Özgöl Yüzey Alanının Artırılması

2.2.2.1. Asit Aktivasyonu

Asit ile aktifleştirme; mineralde zaten bulunan gözenekleri, mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan artırma işlemidir. Asit aktivasyonu sırasında kilin katmanları arasında bulunan K^+ , Na^+ ve Ca^{2+} katyonları yanında kristal örgüsünde yer alan Al^{3+} , Fe^{3+} ve Mg^{2+} katyonları da H^+ iyonları da yer değiştirerek uzaklaşır. Uzaklaşan katyonların yerleri mikro gözenek ($0,4 < r < 1 \text{ nm}$) olarak ortaya çıkmaktadır. Asit aktivasyonu ilerledikçe mikro gözenekler arası duvarların ortadan kalkması ile mezo gözenekler ($1 < r < 25 \text{ nm}$) oluşmaktadır. Böylece aktivasyondaki asit miktarına bağlı olarak kilin özgöl yüzey alanı, özgöl gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri yanında, katyon değiştirme kapasitesi de değişmektedir. Bu değişimler kilin mineralojik bileşimi yanında kimyasal değişimine de bağlıdır.

Asitle aktifleştirme sırasında K^+ , Na^+ , Al^{3+} , Fe^{2+} ve Mg^{2+} gibi iyonların bir kısmı asit etkisiyle çözelti fazına geçerken, kil yüzeyinde Lewis ve Bronsted asit merkezleri oluşmaktadır. Aktifleştirme işleminin istenilen seviyeden daha büyük olması halinde mineralden uzaklaşan metal atomlarının oranı çok fazla artmaktadır. Bu durumda Lewis ve Bronsted merkezlerinin sayısı da azalmakta ve bu olay adsorpsiyon kapasitesinin değişmesine neden olmaktadır. Aktifleştirmede kullanılan asit miktarı arttırılırsa oktahedral tabakadaki alüminyum ve magnezyum iyonları daha fazla çözünür ve sonuçta mineral yapısı çökerek sadece silika tetrahedronlarından ibaret bir iskelet kalır. Bu durum kilin adsorplama kapasitesini artırabilir.

2.2.2.2. Baz Aktivasyonu

Kalsiyum ve diğer toprak alkali bentonit grubu içerisinde yer alan, şişme oranı yüksek sodyum bentonit üretimi, alkali aktivasyon adı verilen ve iyon değiştirme esasına dayanan işlem ile gerçekleştirilir. Aktivasyon işleminde alkali olarak soda (Na_2CO_3) veya hafif soda ($NaHCO_3$) kullanılmakta olup bu işlem genel

olarak yüzey alanı yüksek, kalsiyumlu bentonit ve karışık bentonitlere uygulanmaktadır. Baz aktivasyonu genellikle Na_2CO_3 ile yapılmakta ve buna da 'soda aktivasyonu' adı verilmektedir.

2.2.2.3. Isıl Aktivasyonu

Isıtılan killerden sırayla şişme suyu, gözenek suyu, adsorplanmış su ve eğer varsa yapıya bağlı olan su 400°C sıcaklığa dek tümüyle uzaklaşmaktadır. Dehidratasyon tamamlandıktan sonra 900°C 'a kadar $-\text{OH}$ gruplarının uzaklaşması anlamına gelen dehidroksilasyon tamamlanmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda kil minerallerinin kristal yapısı çökerek yeni inorganik fazlar oluşmaktadır. Sıcaklığın daha da yükseltilmesi ile sinterleşme ile seramik oluşmaktadır. Isıtılan killerin kimyasal ve mineralojik yapısındaki değişimlere paralel olarak tüm fizikokimyasal özellikleri de değişmektedir.

2.2.2.4. Tane Boyutunun Küçültülmesi

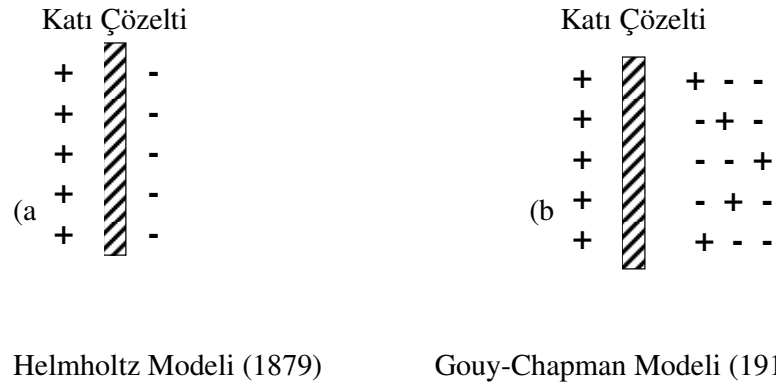
Adsorbentlerin tane boyutunun küçültülmesi özgül yüzey alanının artmasına neden olur. En yaygın kullanılan tane boyutu küçültme işlemi öğütmedir. Son zamanlarda tane boyutu küçültmede, öğütme işlemine göre daha avantajlı olan ultrasonik işlem kullanılmaya başlanmıştır.

Öğütme işlemi ile özellikle killerin kristal yapısının bozulması ve yüzeyin deaktivasyonunun yanı sıra, tane boyutunun belli boyuta kadar küçültülebilmesi ve uzun öğütme süresinin gereksinimi öğütme işleminin dezavantajları olarak görünmektedir.

Ancak ultrasonik işleme; submikron ($r < 0,4 \text{ nm}$) boyutuna kadar tane boyutunun küçültülmesi, öğütmeye göre daha kısa işlem süresinin olması bu yöntemin en önemli avantajları arasında görülmektedir.

2.3. ELEKTRİKSEL ÇİFT TABAKA VE ZETA POTANSİYELİ

Küçük tane boyundaki katı maddeler suya konulduğu zaman, su içindeki başka iyonlar ve katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren H^+ ve OH^- iyonları sebebi ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır. Bu durumda, Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilir. Böylece çözelti içindeki yüzeye ters yüklü iyonların (counter-ions) derişimi katı yüzeyi civarında artarken, yüzeye aynı yüklü iyonlarınki (co-ions) azalır. Ara yüzeylerde bazı iyonların derişiminin artmasına adsorpsiyon denir. Mineral yüzeyinde adsorbe oldukça derişim yüzeyden uzaklaştıkça azalır ve neticede çözeltinin denge derişimine erişir. Zıt işaretli iyonların yüzeye toplanması ile mineral yüzey potansiyeli yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Katı-çözelti ara yüzeyinde elektrokinetik durum, Helmholtz (1879), Gouy (1909) ve Stern (1924) tarafından incelenmiştir [35].



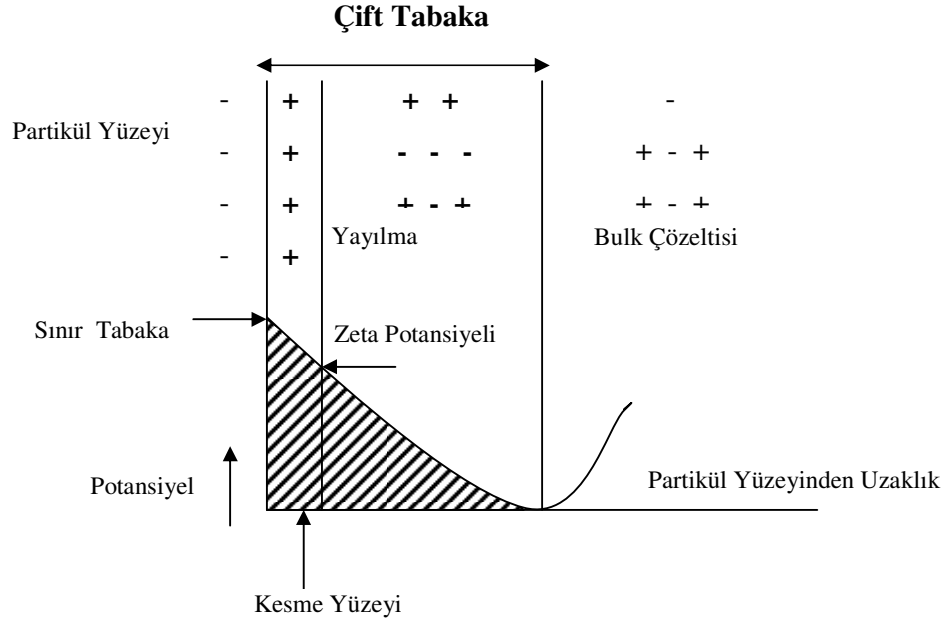
Şekil 2.1. Elektriksel Çift Tabaka – Difüz Kısmı

Su veya bir çözelti içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması, potansiyeli tayin eden iyonlar dolayısıyla meydana gelmektedir. Yüzeye zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Yüzey yakınında, yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara, dengeleyici iyonlar (counter-ions) adı verilir. Dengeleyici iyonların, yüzey civarında artan derişim yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal derişimine erişir.

Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü dağılmış iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzeyi potansiyeli sıfıra inecektir. Bu durum, bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhaları model alınarak, elektriksel çift tabaka (electrical double layer) adını almıştır.

Katı-sıvı ara yüzeyinde meydana gelen ve yüzey elektrik yükünü dengeleyen elektriksel çift tabaka, ne Helmholtz modelinde olduğu gibi, yüzeye zıt işaretli iyonların toplanması ile meydana gelen bir molekül kalınlığında açıklığı bulunan bir kondansatörün plakaları gibidir ne de yüzey elektrik yükü, Gouy-Chapman modelindeki gibi, dağılmış iyonlar tabakasında bulunan zıt işaretli iyonlar tarafından dengelenir. Yüzey potansiyelinin değişimi incelenirse, bunun yüzey civarında hızla düştüğü, sonra yavaş yavaş azalarak sıfıra eriştiği görülür.

Helmholtz ve Gouy-Chapman modelini birleştiren elektriksel çift tabaka modeli olan Stern (1924) modeline göre, katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede Stern düzlemi adı verilen hayali bir düzlem düşünülür. Bu arada bulunan zıt işaretli iyonlar, yüzey potansiyelini lineer olarak azaltırlar. Bunun dışında, dağılmış iyonları bulunduran tabaka bulunur. Burada potansiyel azalışı lineer değildir, daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşer, yani iyon derişimi yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal derişimine erişir. Katı yüzeyindeki elektrik yükü Stern düzlemindeki elektrik yüküdür. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeline ise zeta potansiyeli denir.



Şekil 2.2. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli [35]

2.4. SEPIYOLİT

2.4.1. Tanımı ve Oluşumu

Sepiyolit, sepiyolit-paligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikat ($\text{Si}_2\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_2\text{O}$)'ten ibaret doğal bir kil mineralidir [36]. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir [37].

Sepiyolit tabiatta iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve günümüzde lületaşı adı ile bilinen α -sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak parçacıklar veya amorf agregalar halinde oluşan β -sepiyolittir [38].

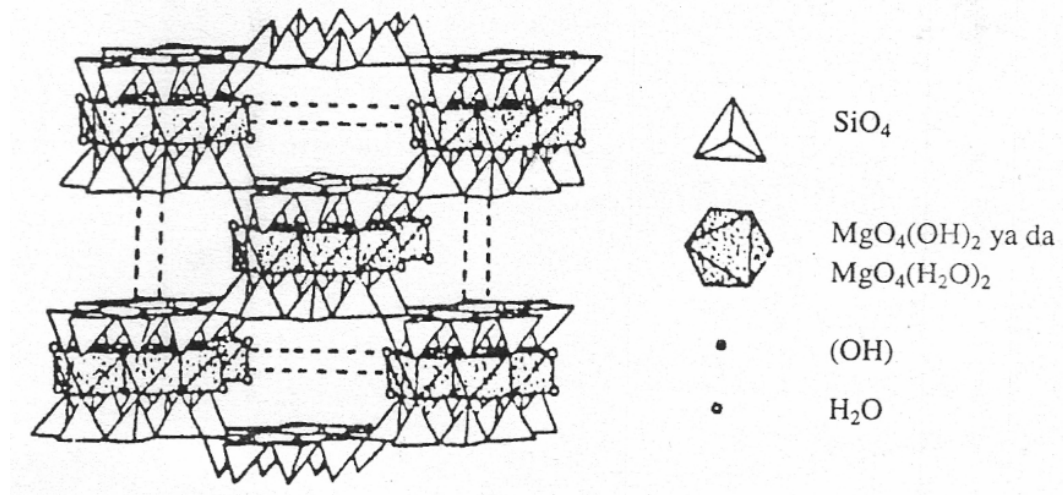
Kil minerallerinin hemen hemen tamamı ayrışma ürünüdür. Bir kısmı hidrotermal, bir kısmı da yüzey ayrışması ile ortaya çıkar. Sepiyolit de serpantinlerin

ayrışmasıyla ortaya çıkan ikincil bir mineraldir ve oluşumu özel şartlar gerektirir [39].

2.4.2. Kristal Yapısı

Sepiyolit kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan fillosilikatlar grubuna ait bir kil mineralidir; ancak, amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsî yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır.

Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brüst benzeri oktahedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir. Burada tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, X-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif X-ekseni boyunca sürekli, Y-ekseni boyunca sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapı oluştururlar. Şeritlerin sepiyolitte üç, paligorskite ise iki piroksen zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşan genişlikleri vardır. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda Ca ve Mg iyonları ile değişebilen zeolitik su bulunur. Yapı formülünde (OH)₂ olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar.

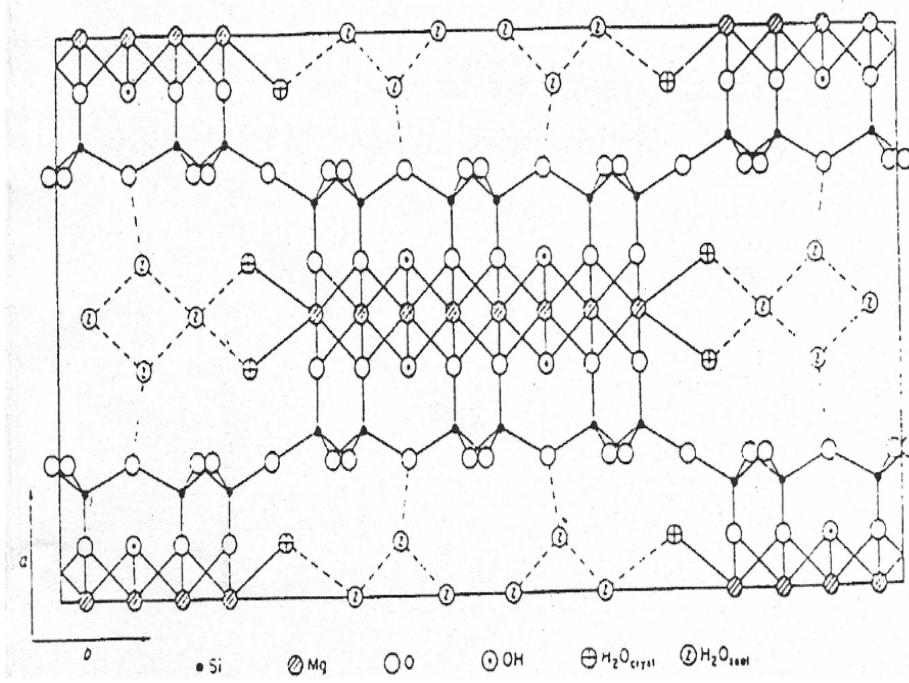


Şekil 2.3. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü [40]

Sepiyolit iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunlardan birincisi; uzun lif demetleri şeklinde bulunan α - ya da parasepiyolit, ikincisi; küçük, yassı, yuvarlak parçacıklar veya amorf agregalar halinde oluşan β -sepiyolit' tir [41].

Tabiatta ortorombik yapıda kristalleşen sepiyolitın bir kil minerali olarak tanımlanmasından sonra onun yapısını belirlemeye yönelik çalışmalarla, iki piroksen zinciriyle bir amfibol zincir oluşturacak şekilde bağlanmış ekstra tetrahedrer silisin her bir yüzeye düzenli aralıklarla eklenmesinden meydana gelen ilk yapısal model oluşturulmuştur. Kısa bir süre sonra üç piroksen zincirinin birleşerek iki amfibol zinciri oluşturduğu Brauner ve Preisinger modeli geliştirilmiştir. Bu iki model kristal boyutu yönüyle aynı, oktahedral katyon sayısı yönüyle farklıdır. Buna göre katyon sayısı Brauner ve Preisinger modelinde 8, Nagy ve Bradley modelinde ise 9'dur. Bunun yanında, Brauner ve Preisinger modelinde hidroksil sayısı altıya karşı dört, zeolitik su molekülü sayısı da sekize karşılık altıdır. Buna göre sepiyolitın lifli yapısı, talk ve benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup, iki tabaka silika tetrahedral birimi, oksijen atomları vasıtasıyla, merkezi olarak bulunan bir magnezyumlu oktahedral tabakaya bağlanmaktadır. Böylece tetrahedral silika tabakalar süreklilik gösterirken, her altı tetrahedral birimden sonra bu tabakaların apiksel (tepe oluşturan) yönelimleri tersine dönmektedir. Bu dizilim, lif eksenini boyunca kanal yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Su ve diğer sıvı gazların absorplanmasına ya da adsorplanmasına uygun olan bu kanalların kesiti $3,6 \times 10^6 \text{ \AA}^2$ dur [41].

Brindley ve Pedro [42] ise, fillosilikat grubunun tanımına uygun olarak T_2O_5 (T=Si,Al,Be,...) bileşimli, iki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka ve buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farklı süreksiz oktahedral tabakalardan oluşan bir yapıdan bahsetmişlerdir. Yine onlara göre bu minerallerin kristal yapısı, 2:1 fillosilikat yapısına ait zincirlerin birbirlerine bağlanmasından meydana gelir. Her bir zincir, bir diğerine ters aralanmalı SiO_4 tetrahedronları vasıtasıyla Si-O-Si bağları ile tutturulmuştur. Zincir şeklindeki yapı, X-eksenine paralel uzanır ve Y-ekseni boyunca genişliği, sepiyolitte üç adet bağlı piroksen tipi zincir genişliği kadardır. Buna göre, 2:1 tabaka yapısı X-ekseni boyunca sürekli, buna karşılık Y-ekseni boyunca kesiklidir [40].



Şekil 2.5. Sepiyolit'in 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şeması [44]

Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere sepiyolit'in yapısında mevcut dört çeşit su molekülü tanımlanmıştır. Bunlar:

- **Higroskopik su:** Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülü.
- **Zeolitik su:** Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeylerde yerleşmiş su molekülü.
- **Bağlı su:** Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü.
- **Hidroksil suyu:** Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülü.

2.4.3. Kimyası

Sepiyolitın kimyasal yapısının belirlenmesi için yapılan çalışmaların kronolojisi, Türkiye’den gelen lületaşından yapılmış bir piponun kimyasal analizini yapılmaya teşebbüs edilmesiyle başlamış ve aynı yüzyılın sonlarına doğru Eskişehir yöresi sepiyolitinin kimyasal analizinin daha doğru bir şekilde yapılması başarılmıştır.

Nagy ve Bradley [36] modeline göre sepiyolitın yarım hücre formülü $\text{Si}_{12}\text{Mg}_9\text{O}_{30}(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Brauner ve Preisinger [44] modeline göre ise $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dur

Çeşitli sepiyolitler için hesaplanmış kimyasal formüllerin birçoğu, tetrahedral tabakada Si^{+4} ’in, Al^{+3} ve Fe^{+3} tarafından az miktarda ornatıldığını göstermektedir. Magnezyum ise, oktahedral Fe^{+3} pozisyonların %90 ile %100’ünü doldurmaktadır. Brauner ve Preisinger analiz sonuçlarına göre katyonların yaklaşık 8’i oktahedrali doldurur; oysa Nagy ve Bradley modeline göre 9 pozisyon doldurulmaktadır [45].

Sepiyolitın katyon değişim kapasitesi (KDK) ile ilgili literatür verileri oldukça değişkendir. Bu veriler;

- Grim [46] tarafından 3,15 meq/100 g
- Weaver ve Pollard [45] tarafından 20–45 meq/100 g
- Otsuka [47] tarafından 31,6 meq/100 g
- Galan [48] tarafından 26,0 meq/100 g
- Caillere [49] tarafından 20–30 meq/100 g

olarak belirlenmiştir. Verilerdeki bu değişiklikler, farklı sepiyolitlerin değişen kristal kompozisyonlarına bağlı olabilir. Katyon değişim kapasitesi, Si^{+4} ’ün üç değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmelerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yükün kompanse edilmesi ihtiyacına ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Söz konusu

kırılmış kimyasal bağlar, özellikle daha iyi kristalin formlar gösteren sepiyolitlerde katyon değişim kapasitesinin en önemli etkenidir [46, 50]. Katyon değişim kapasitesi (KDK), 100 g mineralin adsorpladığı katyonun mili equivalent (meq/100 g) olarak ifade edilmesidir.

Katyon değişim hızı kil minerallerine, katyonların doğasına ve derişimlerine, anyonların doğasına ve derişimlerine bağlıdır. Genellikle kaolinit için çok hızlıdır, hatta bazen anlıktır. Simektit ve atapulgit için daha yavaştır. İllit için ise saatler, günlerce sürer. Kloritik kil mineralleri de illitlere benzer. Vermikülitlerde ise ince tabakaların geniş alanlı boyutları nedeniyle, bunların arasına girmesi için daha fazla zaman gerekir [46].

KDK'nın esasen kırık bağlardan dolayı olduğu, kaolinit ve illit gibi minerallerde ise tanecik boyutunun azalmasıyla daha da artarak ortaya çıktığı belirlenmiştir [51]. Genel olarak smektitlerin KDK' sının tanecik boyutuyla fazla değişmediği görülmüştür [52]. Sepiyolit ve diğer kil minerallerinin nötr ortamda belirlenen KDK değerleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Tipik kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri [53, 54].

KİL MİNERALLERİ	KATYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ SINIRLARI
	(meq/100g)
Montmorillonit (Smektit)	80–150
Vermikülit	100–150
Zeolit	170–260
Sepiyolit-Atapulgit	20–30
Halosit.2H ₂ O	5–10
Halosit.4 H ₂ O	10–40
İllit	10–40
Klorit	10–40
Kaolinit	3–15

2.4.4. Mineralojik Özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde %90'ı aşan oranlarda bulunur. Buna eşlik eden mineraller genelde dolomit ve smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Bunların haricinde kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfatlar da olabilmektedir. Ayrıca hemen her zaman organik maddeler de bu tipteki sepiyolit kilinin bileşiminde yer alır. Ancak, sepiyolit kiline koyu renk veren maddenin oranı %10'u aşmaz. Masif yapıli sepiyolit kilinde ise gerek intraklastlar, gerekse hamur maddesi sepiyolit mineralinden meydana gelir. Genellikle organik madde içermeyen bu tipteki sepiyolit içeriğı %90'dan fazladır.

Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir; yer yer değışik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam da bulunur. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır [55].

2.4.5. Fiziksel Özellikleri

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir. Sedimanter oluşumlu, uzun lif demetleri şeklinde bulunan β -sepiyolit lif uzunluğu 100 Å–3 ile 5 μm , genişliğı 100–300 Å ve kalınlığı 50–100 Å arasında değışebilmektedir. Bununla birlikte bu liflerin uzunlukları standart olmayıp, dünyanın pek çok yerinde farklı uzunluklara sahip sepiyolitler bulunmaktadır [40]. Sepiyolit sahip olduğı fiziksel özellikler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Tabakalı sepiyolit (sanayi sepiyoliti) fiziksel özellikleri

Yapı	Lifsi, toprağımsı
Görünüm	Kaygan
Renk	Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pembe, açık sarı
Lif boyutları	
Uzunluk	100 Å ile 5 µm
Genişlik	100–300 Å
Kalınlık	50–100 Å
Gözenek boyutları	
Mikrogözenek çapı	15 Å
Mezogözenek yarıçapı	15–45 Å
Yoğunluk	2–2,5 g/cm ³
Sertlik (Mohs'a göre)	2–2,5
Kırılma indeksi	1.50
Kuruma sıcaklığı	40°C
Erime sıcaklığı	1400–1450°C

2.4.6. Fizikokimyasal Özellikleri

Fizikokimyasal özellikler, kil minerallerinin mikro yapısını ve jeoteknik özelliklerini etkilemektedir. Bu özelliklerin bilinmesi, kil minerallerinin değişik çevre şartları altındaki davranışlarının tahmininde önemli bir rol oynamakta ve teknolojik uygulamalara temel teşkil etmektedir.

2.4.6.1. Sorptif özellikleri

Kil minerallerinin içyapıları ve kimyasal bileşimleri temel alınarak yapılan sınıflamaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi mevcuttur [56]. Bunlar:

- Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları.
- Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (her Mg^+ iyonu için iki H_2O molekülü).
- Lif eksenini boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötrleştirir.

Sepiyolit kendine has yapısı itibarıyla son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200–250 katı kadar su tutabilir. $300^{\circ}C$ 'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalır; sepiyolit genişleme özelliği yoktur. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturur. Koordinasyon ve zeolitik su molekülleri, yüksek polariteli küçük moleküller ile yer değiştirebilir. Katyonik reaktifler grubuna giren uzun hidrokarbon zincirine sahip amin türü organik maddelerle yapılan adsorpsiyon çalışmaları, amin moleküllerinin sadece sepiyolit dış yüzeylerinde tutunmayıp aynı zamanda kanal boşluklarına da yerleştiğini ve adsorpsiyon olayının, primer aminlerde, amin moleküllerinin oktahedral tabakada yer alan bağıl ve zeolitik su molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturarak [57]; kuvarterner aminlerde ise Mg^{+2} iyonu ile amonyum iyonu arasındaki iyon değişirmeden ve Van der Waals güdümlü zincir-zincir etkileşimlerinden kaynaklandığını göstermiştir [58, 59].

Sepiyolit genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikler ve daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır. Lineer ve dallanmış parafin zincirlerinin adsorpsiyonu için serbest enerji ve entropi değişimleri üzerine yapılan çalışmalar, bu moleküllerin dış yüzeylerdeki açık kanallara yerleştiğini ortaya koymuştur [41].

2.4.6.2. Yüzey alanı modifikasyonları

Sepiyolitin tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların $3,6 \times 10^6$ Å'luk bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak 800–900 m²/g'dır. Teorik olarak bunun 400 m²/g'ı dış yüzey, 500 m²/g'ı da iç yüzey alanıdır [41, 60]. Yüzey alanı ölçümleri, absorplanan molekülün kristal içi kanallara nüfuz edebilme kapasitesine bağlıdır. Müller ve Kolterman [61]'a göre, absorplanan molekülün kristal içi kanallara nüfuz etme kapasitesi esas olarak molekül boyutuna bağlıdır. Buna karşılık Barrer ve ark. [62], Nederbragt [63], Martin Vivaldi ve ark. [64], polar moleküllerin kanallara girebileceğini belirtmektedir. Kullanılan metoda göre yüzey alanı değişmektedir. Örneğin, hegzan kullanılarak ölçülen 330 m²/g yüzey alanı [41, 65], setilpridinyum bromür kullanıldığında 60 m²/g [41, 66], etilen glikol kullanıldığında 470 m²/g [40, 67], en yaygın metot olan ve azot absorpsiyonuna dayanan BET metodu kullanıldığında 276 m²/g [41, 68] ve pridin kullanıldığında 275 m²/g [41, 68] bulunmaktadır.

Diğer killerde olduğu gibi, sepiyolitin yüzey alanı ve gözenekliliği ısı aktivasyon, asit aktivasyon veya her ikisi de uygulanarak değiştirilebilmektedir.

Sepiyolitin asit ile aktivasyonunda; difüzyon reaksiyonu, lif eksenine boyunca uzanan mikro kanallar tarafından desteklenmekte ve oktahedral tabakadaki magnezyum ile magnezyuma bağlı olan su molekülleri ve hidroksil gruplarının bir kısmı, çözeltideki H⁺ iyonları ile yer değiştirerek yapıdan uzaklaştırılmaktadır.

Asit aktivasyon ile sepiyolitin yüzey alanını artırma işlemi, aslında bu tür mineralleri amorf hale getirme işlemidir. Yüksek asitlik derecelerinde yapılan asit ile aktivasyon, pratikte sepiyolitin yapısını bozmaktadır. Çünkü bu tür mineraller özellikle hidrojen iyonu tepkimesine karşı çok hassastır. Asit muamelesi ayrıca sepiyolitin termal stabilitesini artırır [69].

Isıl aktivasyonda, 100–150°C arasındaki sıcaklıklarda zeolitik suyunun %10'unu kaybeden sepiyolit, 320–400 m²/g arasında değişen maksimum BET yüzey alanı değerine ulaştığı ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda ise (200–400°C), yine aynı yöntemle hesaplanan yüzey alanı değerlerinde keskin bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak gözlemlenen yüzey alanındaki bu keskin düşüş, mikroporların çoğunun bozulmasıyla açıklanmaktadır.

2.4.6.3. Kolloidal özellikleri

Önemli seramik hammaddelerinden biri olan sepiyolit, çeşitli malzemelerin yapımında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Seramik malzemelerin hazırlanışı esnasında sepiyolitlerin koloidal davranışını etkileyen başlıca faktörlerden birisi de zeta potansiyel olarak tanımlanan tane yüküdür. Bu yük sepiyolitinin cinsine, kimyasal ve mineralojik yapısına ve en önemlisi pülp ortamında mevcut iyon kompozisyonuna bağlıdır. Sepiyolitinin koloidal hareketini tayin eden yük, tane yüzeyinden belirli bir mesafe (Stern tabakası) temel alınarak ölçülen zeta potansiyeldir. Sepiyolitte katyon değişimi Si⁴⁺'un üç değerlikli Al³⁺ tarafından ornatılması sonucunda elektriksel yükün dengelenmesi ve lif kenarlarındaki kırık bağların varlığına bağlanmaktadır. Söz konusu kırılmış kimyasal bağların, özellikle iyi kristalleşmiş sepiyolitlerde, KDK'nın başlıca nedenlerinden birisi olduğu savunulmaktadır [46].

Beyaz ve kahverengi Türk sepiyolitleri ile pH'ya bağlı olarak yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde, beyaz sepiyolitinin sıfır yük noktasının pH=4 civarında; kahverengi sepiyolit için ise pH=5 civarında bulunmuştur. Katyon değişiminden dolayı özellikle çok değerlikli iyonların (Ca²⁺, Al³⁺, Pb²⁺, Co²⁺) magnezyum ile yer değiştirerek yüzey yükünü belirlemede rol oynadıkları tespit edilmiştir [70].

2.4.7. Sepiyolitinin Kullanım Alanları

Sepiyolit mineralinin değişik alanlarda pek çok endüstriyel uygulama alanları vardır. Bunların birkaçı Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Sepiyolit kullanım alanları [58]

SEPIYOLİTİN KULLANIM ALANLARI			
Sorptif Uygulamalar	Katalitik Uygulamalar	Reolojik Uygulamalar	Diğer Uygulamalar
<ul style="list-style-type: none"> • Hayvan altlığı • Renk giderici madde • Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı • İlaç sanayinde • Sigara filtrelerinde • Deterjan ve temizlik maddelerinde • Karbonsuz kopya kâğıdı ve deodorant etkili kâğıt yapımında 	<ul style="list-style-type: none"> • Katalizör taşıyıcı olarak 	<ul style="list-style-type: none"> • Polyesterlerde • Boyalarda • Asfalt kaplamalarında • Gres kalınlaştırıcı • Kozmetiklerde • Plastisollerde • Tarımda <ul style="list-style-type: none"> • Toprak düzenleyici • Akışkan taşıyıcı • Tohum kaplama maddesi • Gübre süspansiyonlarında • Besicilikte <ul style="list-style-type: none"> • Gelişimi hızlandırıcı • İlave katkıları taşıyıcı • Sondaj çamuru olarak • Kauçuk sanayiinde 	<ul style="list-style-type: none"> • Seramik üretiminde • Fren balatalarında asbest yerine • Lif takviyeli çimento üretiminde • Kaplanmış ark-kaynak elektrotlarında • Biyoreaktörlerde

2.4.8. Doğal ya da Yüzeysel Değiştirilmiş Sepiyolit Mineralinin Adsorptif Özelliğinin İncelenmesi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Literatürde Alkan ve ark. [71] organosilan ile yüzeysel düzenlenmiş sepiyolit FTIR ve elektrokinetik çalışmalarla yüzeysel özellikleri incelemiş ve sıfır yük noktasını (iep) 6,7 olarak bulmuşlardır. Vico [72] bakır ve çinko iyonlarının, Lemic ve ark. [73] aminlerin, Rytwo ve Tropp [74] herbisit, Sabah ve Çelik [75] piridine, Öztürk ve Bektaş [76] nitrat ve ağır metallerin, Alkan ve ark. [77] reaktif ve asit boyarmaddelerin, Turan ve ark. [78] kurşun iyonunun, Özdemir ve ark. [79] azo-reaktif boyarmaddelerin doğal sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonunu incelemişlerdir.

Sabah ve ark. [80] asitle aktifleştirilmiş ve ısı işlem uygulanmış sepiyolit yüzeyine katyonik yüzey aktif maddesi, Akçay [81] doğal ve ferrik demir katyonu ile pozitif hale getirilmiş sepiyolit yüzeyine piridin, Özcan ve Özcan [82] yüzey aktif maddeleri ile yüzeyi düzenlenmiş sepiyolit üzerine boyarmaddenin, Kocaoba ve Akyüz [83] asit ve baz ile aktifleştirilmiş sepiyolit yüzeyine kobalt ve nikel ağır metallerinin, Seki ve ark. [84] organo-kil kompleksi oluşturulmuş sepiyolit yüzeyine tarımsal kimyasal kalıntı olan paraquatın, Sanchez-Martin ve ark. [85] katyonik yüzey aktif maddelerle düzenlenmiş sepiyolit üzerine pestisit, Gonzalez-Pradas [86] asit ile aktifleştirilmiş sepiyolit yüzeyine chloridazonun (herbisit), Karahan ve ark. [87] sepiyolit yüzeyi değiştirildikten sonra bor iyonlarının adsorpsiyonu ile gideriminde başarılı sonuçlar verdiğini rapor etmişlerdir.

Alkan ve ark. [71] sepiyolit yüzeyi ve organosilan molekülleri arasındaki etkileşimleri incelemek amacıyla sepiyoliti dimetiloktadesilklorosilan (DMODCS), dimetildiklorosilan (DMOCS) ve 3-aminopropiltrioksolan (3-APT) içeren bazı organosilanlarla işleme tabi tutmuşlardır. 3-APT ile işlem gören sepiyolit izoelektrik noktasında 7,8'den 9,7'ye değişim gözlenmiştir. DMODCS ve DMDCS ile işlem gören sepiyolit numunelerinin izoelektrik noktalarının sırasıyla 5,2 ve 5,6 gibi asidik bölgede olduğu rapor edilmiştir.

Lemic ve ark. [73] sepiyolit yüzeyindeki kuarterner aminler, stearildimetilbenzilyumonyumklorür (SDBAC), monomer ve miseller, disterildimetilamonyumklorür (DDAC) ve hegzadesiltrimetilamonyumklorür (HTAC)'ın adsorpsiyon mekanizmalarını açıklamaya çalışmışlardır. Yüzey aktif madde yüklemesinin sepiyolit kg'ı başına 250 mmol'a kadar artırılmasının su adsorpsiyonunu azalttığı rapor edilmiştir. 250 mmol/kg'ın üzerindeki yüklemelerde su adsorpsiyonunun arttığı rapor edilmiştir.

Özcan ve Özcan [82] yüzey aktif maddeyle modifiye edilmiş sepiyolit üzerine Acid Red 57 (AR57)'nin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci derece kinetik modeli ile, adsorpsiyon dengesi ise Freundlich modeli ile ifade edilmiştir. Yüzey aktif maddeye modifiye edilen sepiyolit atıklardan

tekstil boyalarının gideriminde düşük maliyetli bir malzeme olarak kullanılabilceği rapor edilmiştir.

Karahan ve ark. [87] sulu cözeltilerden bor giderimi için bentonit, sepiyolit ve illitin adsorpsiyon kapasitelerini artırmak üzere kil numunelerinin yüzeyini nonilamonyum klorür ile değiştirmişlerdir. Killerin ve yüzeyi değiştirilen killerin bor adsorpsiyonunda pH ve iyonik kuvvetin etkileri incelenmiş ve yüksek iyonik kuvvetle pH 8–10 aralığında tutularak optimum sonuçlar elde edildiği rapor edilmiştir. Verilerin Freundlich ve Dubinin-Redushkevich adsorpsiyon izotermine uygun olduğu belirtilmiştir. Bentonit ve illitin yüzeylerinin nonilamonyum klorür ile değiştirilmesinin adsorpsiyon kapasitesini artırdığı rapor edilmiştir.

Tekin ve ark. [88] sulu cözeltilerden sepiyolit üzerine polyakrilamid (PAM) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Katyonik PAM adsorpsiyonunun; pH 5,5'dan 11'e, sıcaklık 25'den 55°C'e ve iyonik kuvvet 0'dan 0,1 mol/L'ye cıkıtığında arttığı rapor edilmiştir. Verilerin Langmuir izotermine uyduğu rapor edilmiştir. pH'ın kuvvetli biçimde zeta potansiyelini değiştirdiği, sepiyolit suda yaklaşık pH 6,6'da, 250 mg/L PAM derişiminde ise yaklaşık pH 8'de izoelektrik noktaya sahip olduğu, PAM'ın sepiyolit arayüzey yükünü negatiften pozitifte cevirdiği saptanmıştır.

Shirvani ve ark. [89] paligorskit, sepiyolit ve kalsit mineralleri üzerine kadmiyum adsorpsiyonunu calışmışlardır. Adsorpsiyon dengesi Langmuir ve Freundlich izotermi ile, adsorpsiyon kinetiği ise yalancı ikinci derece kinetik modeliyle ifade edilebilmiştir. Sorpsiyon oranının en yüksek sepiyolitte en düşük ise kalsitte gözlendiği belirtilmiştir.

Özcan ve ark. [90] dodesiletildimetilamonyum (DEDMA)-sepiyolit üzerine Acid Blue 193 (AB193) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon dengesi Freundlich modeli ile, adsorpsiyon kinetiği ise yalancı ikinci derece kinetik modeli ile ifade edilebilmiştir. Doğal ve DEDMA-sepiyolit pH 1.5 ve 20°C'de adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $(1.19 \text{ ve } 2.57) \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir.

Özcan ve ark. [91] sulu çözeltilerden doğal sepiyolit üzerine adsorpsiyon ile Acid Blue 193 boyasının giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyon kinetiklerinin en iyi yalancı ikinci derece kinetik modeliyle açıklanabildiği ve adsorpsiyon dengesinin Dubinin Raduskevich (D-R) modeline uygun olduğu belirtilmiştir.

Sabah [92] kolza yağından klorofil-a giderimi için asitle aktive edilmiş sepiyolit adsorptif özelliklerini araştırmıştır. Adsorpsiyon dengesi; asitle aktive edilmiş sepiyolit maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 0.36 mg/g olduğu Langmuir izotermi ile ifade edilmiştir. Asitle aktive edilmiş sepiyolit klorofil-a moleküllerinin gideriminde etkili bir adsorban olduğu rapor edilmiştir.

Rajakovic ve ark. [93] farklı adsorban malzemelerin atıksulardan yağ giderimindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada adsorbanların iki türü araştırılmıştır: Organik doğal yün lifleri (natural wool fibers)(NWF), dokusuz yeniden işlenmiş yün malzeme (RWNM) ve inorganik (sepiyolit) tir. Kesikli sistem tankında sepiyolite (0,19 g/g) karşılaştırıldığında yün bazlı adsorbanlar yüksek sorpsiyon kapasitesi (NWF için 5,56 g/g ve RWNM için 5,48 g/g) göstermiştir.

Alkan ve ark. [94] CI Reaktif Blue 221 (RB221) anyonik boyasının sepiyolit üzerine adsorpsiyon kinetiklerini incelemiştir. Deneysel veriler yalancı ikinci derece kinetik modeline uymuştur ve ayrıca 20 dakikaya kadar tane içi difüzyon modelini de takibetmiştir. Sonuçlar sepiyolit atıklardan tekstil boyalarının gideriminde düşük maliyetli bir malzeme olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Özdemir ve ark. [95] doğal sepiyolit üzerine sodyum dodesil sülfat ve sodyum dodesil benzen sülfonatin adsorpsiyonunu incelemiştir. İzotermler farklı üç bölgeyi göstermiştir. İlk bölgede oktahedral tabakada anyonik yüzey aktif maddeler Mg^{2+} iyonlarıyla kompleks oluşturmuştur. İkinci bölgede sepiyolitten salınan Mg^{2+} iyonları yüzey aktif maddenin magnezyum tuzunu çökelmiştir. Üçüncü bölgede çökeğin miselle erimesi başlamıştır.

Karagözlü ve ark. [96] sepiyolit, uçucu kül ve kayısı çekirdeği aktif karbonu (apricot stone activated carbon)(ASAC) üzerine adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden Astrozon Blue FGRL boyasının giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci derece kinetik modeline, adsorpsiyon dengesi ise Langmuir modeline uymuştur. Langmuir izoterminden 303K de adsorpsiyon kapasitesi (Q^0) ASAC için 181,5 mg/g, sepiyolit için 155,5 mg/g ve uçucu kül için 128,2 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Lazarevic ve ark. [97] Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Sr^{2+} iyonlarının doğal sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarını araştırmışlardır. Adsorpsiyon verimi $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+}$ şeklinde sıralanmıştır. Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda özel adsorpsiyon ve Mg^{2+} iyonlarıyla yer değiştirme, Sr^{2+} iyonlarının tutulmasında ise stern tabakasının dış yüzeyindeki elektrostatik kuvvetlerin yoğunluğu etkili olmuştur.

Eren ve Afşin [98] ham, baz aktivasyonu yapılmış ve alüminyumla doyurulmuş sepiyolit numuneleri ile Crystal Violet (CV) adsorpsiyonuna sıcaklık, pH ve iyonik kuvvetin etkilerini araştırmışlardır. Ham kil ile kıyaslandığında Al ile doyurulmuş sepiyolit CV adsorpsiyonunda oldukça zayıf olduğu görülmüş, oysaki baz aktivasyonu yapılmış sepiyolitte en yüksek adsorpsiyon saptanmıştır.

Sabah ve ark. [99] kolza tohumundan β -karoten giderimi için asit aktivasyonu yapılmış sepiyolit (AAS) adsorpsiyon davranışını çalışmışlardır. β -karoten adsorpsiyonunun biçimini ve miktarını belirlemek için Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmıştır. β -karoten moleküllerinin AAS'nin hem doğrudan mesoeksternal yüzeyine hem de kristal içi kanal ve tünellerine adsorplandığı öne sürülmüştür.

Özdemir ve ark. [100] sulu çözeltilerinden metilen mavisi (MB) ve Metil Violet (MV) katyonik boyalarının gideriminde sepiyoliti adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon prosesi üç saat içerisinde dengeye ulaşmıştır. Artan pH, iyonik kuvvet ve sıcaklıkla sepiyolit üzerine adsorplanan MV ve MB miktarları artmıştır. Deneysel verilerin Langmuir izotermine uygun olduğu rapor edilmiştir.

Doğan ve ark. [101] Maxilon Blue GRL'nin sepiyolit üzerine adsorpsiyon izotermini belirlemek için Langmuir ve Freundlich modellerini denemişlerdir. Langmuir modelinin izoterm verilerine daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiklerinin; hız sabiti ve adsorpsiyon kapasitesinin tespit edildiği yalancı ikinci derece kinetik modeli ile tanımlandığı rapor edilmiştir. Hız sınırlayıcı basamağın tane içi difüzyon olduğu bulunmuştur.

Doğan ve ark. [102] sulu çözeltilerden Metil Violet (MV) ve Metilen mavisi (MB) gideriminde sepiyoliti adsorban olarak kullanmışlardır. Kinetik çalışmalardan adsorpsiyonunun aşamalı bir proses olduğu görölmüştür. 3 saatte dengeye erişilmiştir. Adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğu, adsorpsiyon hızını kontrol eden ana mekanizmanın tane içi difüzyon prosesi olduğu rapor edilmiştir.

Ovarlez ve ark. [103] sepiyolitteki su kaybını çalıştıktan sonra Maya Blue oluşum prosesleri esnasında indigo/sepiyolit kimyasal bağlarının gelişimini FTIR ile gözlemişlerdir. Üç farklı sıcaklık parametresine paralel olarak üç kademe tespit etmişlerdir. Pigmentin kendine has özelliklerini açıklamışlardır.

Yukarıdaki tüm bu çalışmalarda ya doğal ya da yüzeyi değiştirilmiş sepiyolit mineralinin adsorptif özelliği incelenmiştir. Bu çalışmalarda sepiyolitın özgül yüzey alanı 200–325 m²/g; kation yer değiştirme kapasitesi 20–45 meq/100g aralıklarında bulunmuştur. Numuneler hazırlanırken boyut küçültme konvansiyonel öğütme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların hiçbirinde ultrasonik işlem kullanılmamıştır.

2.5. BOYAR MADDELER

Boyar maddeler 400–700 nm arasında görünür ışığı absorbe edebilme yetenekleriyle karakterize edilirler ve ışığı absorbe ederek renkli görünürler. Çok değişik yapıda olan ve değişik amaçlarla kullanılan bu bileşiklerin çeşitli

sınıflandırmaları mevcuttur. Boyar maddeler; organik ve inorganik olmak üzere iki büyük gruba ayrılırlar [28]. Organik boyalar sistematik olarak:

- Trifenilmetan boyalar
- Rozanilin boyaları
- Ftalik asit boyaları
- Azo boyaları
- Kinonimin boyaları
- Azin boyaları
- Okzasin boyaları
- Tiazin boyaları
- Akridin boyaları
- Ksanten boyaları
- Antrakinin boyaları
- İndigo boyaları

olarak sınıflandırılmaktadır.

Trifenilmetan boyalarda Kromojen grubu bulunur. Türedikleri ana madde trifenilmetan $CH(C_6H_5)_3$ 'dür.

Rozanilin boyaları anilin ve homologlarından elde edilirler. Fuksin, malakit yeşili, autamin, anilin menekşesi, metil menekşesi, kristal viyole, anilin mavisi bu sınıftandır.

Ftalik asit boyaları trifenilmetanın türevleridir. Fenolftaleyin, dioksi-karboksil-trifenilkarbinol'ün anhidritidir. Alkali tuzları kırmızı renklidir, kinoid bir iç yapıya sahiptir ve kimya analizlerinde indikatör olarak kullanılır. Rodaminler de bu sınıf boyalardandır. Rodamin, bazik boyar madde olarak ipeği gül kırmızısına boyar.

Azo boyalarının bileşimlerinde kromojen olarak bu grubu ve iki aromatik kök bulunur. Bazik ve asit azo boyaları, lak boyaları, direkt boyalar, elyaf üzerinde

teşekkül eden azo boyalar olmak üzere başlıca dört çeşidi vardır. Sulfanil asidin diazotelenmesinden ve dimetil anilin eklenmesinden metil oranj elde edilir. Metil oranj kimya laboratuvarında indikatör olarak kullanılır.

Kinonimin boyalar, oksaazinler, tiazinler, azinlerdir. Bunlar genellikle deri boyaması için kullanılır.

Azin boyalarında kromojen olarak pinazin halkası bulunur. Boyar madde karakterini, OH, NH₂, N(CH₃)₂, NH, C₆H₅ gibi oksokrom grupların halkaya girmesiyle ve her iki azin azotuna bağlı alkil grupları ile kazanır. Mauein, toluidin anilinin oksitlenmesinden elde edilen safranin, indulin ve anilin siyahı da azinlerdendir.

Okzasin boyalarının pozitif boya iyonlarında yükü taşıyıcı olarak azot veya oksijen atomu kabul edilmektedir. Okzasinler, azinlere benzer bünyededirler. Pirazin halkasının bir azot atomu yerine 4- değerli bir oksijen atomu gelmiştir. Okzasin halkası benzol veya naftalin çekirdeği ile işgal edilmiş olabilir.

Pirazin halkasının bir azot atomu yerine kükürt atomunun gelmesi ile tiyazin halkası oluşur. En önemlileri olan metilen mavisi, P-aminodimetilanilin'in H₂S eşliğinde demir-3-klorür ile oksitlenmesinden elde edilir.

Akridin boyalarında, iki benzol veya naftalin çekirdeği ile bağlanmış piridin çekirdeği karakteristiktir. Rivanol, yara antiseptiği olarak ve streptoklara karşı kullanılan tripaflavin ilacı ve malarya mücadelesinde kullanılan atebrin bu sınıftandır.

Ksanten boyalarının trifenilmetan boyalarına yakın karakterleri vardır. Pironin, rosamin, rodamin, fluoresey bu sınıf boyalardandır.

Antrakınon boyaları grubunda teknikte büyük önemi olan boyalar bulunmaktadır. Bunların başlıcaları; alizarin, kinizarin, purpurin, antrasen mavisi,

küp, benzotren, antrakinonimid, antrakinonakridon ve asit yün boyalarıdır. Bu boyalarda iki CO gruplu kinon halkası bulunur.

İndigo boyaları organik boyaların en önemlisidir. İndigo mavisi $C_{18}H_{10}N_2O_2$, yüzeyi bakır kırmızısı renkte, mavi; suda, alkol, eter ve sulu asitler ile alkalilerde erimeyen bir cisimdir. İndigo beyazı alkaliler ile suda eriyen tuzları oluşturur. Küp, yani hafif alkali indigo beyazı eriyiği her cins elyafı boyar.

Boyar maddeler boyama özelliklerine göre:

- Bazik (katyonik)
- Asit (anyonik)
- Direkt
- Mordan
- Küp
- İnkişaf
- Metal
- Dispersiyon
- Pigment
- Reaktif

boyar maddeler olarak sınıflandırılmaktadır.

Bazik (katyonik) boyar maddeler; organik bazların hidrürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N (Azot) veya S (Kükürt) atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar [26].

Asit boyar maddeleri moleküllerinde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asid grubu veya $-COOH$ karboksilik asid grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kâğıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır.

Direkt boyar maddeler genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır bulunmamaktadır.

Mordan boyar maddeleri asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar.

Küp boyar maddeleri karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirlir [26].

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilin bütün boyarmaddeler inkişaf boyar maddeleridir. Azoik boyarmaddeler ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır.

Metal kompleks boyar maddeleri, belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturdukları boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Ni iyonları kullanılır [26].

Dispersiyon boyar maddeler suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir.

Pigment boyar maddeler, sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanan boyar maddelerdir [26].

Reaktif boyar maddeler selüloz fiberlerini boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir. Bunlar azot-azot çift bağı ile karakterize edilirler (-N=N- azo bağı). Azo boyalarının rengi azo bağı ve bunlara bağı kromoforlardan ileri gelir [104].

2.5.1. Renk Teorileri

1968 yılında Grabe ve Lieberman organik bileşiklerin renkli olmasının molekülün doymamış karakterle ilişkili olduğu fark etmişlerdir [27]. Witt (1876) tarafından ortaya atılan kromofor gruplar teorisine göre bir bileşiğin renkliliği, molekülünde doymamış karakterde nitrozo (-N=O), nitro (-NO₂), karbonil (>C=O), azo (-N=N-) gibi gruplar ile zayıf asidik veya zayıf bazik karakterde hidroksil (-OH), amino (-NH₂) gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri gelmektedir [27]. Doymamış karakterdeki gruplara renk verici anlamına gelen “kromofor” diğerine ise renk artırıcı anlamına gelen “oksokrom”, bu grupları taşıyan bileşiklere de “kromojen” adını verdi. Bu gruplar Çizelge 2.4’de verilmektedir [26].

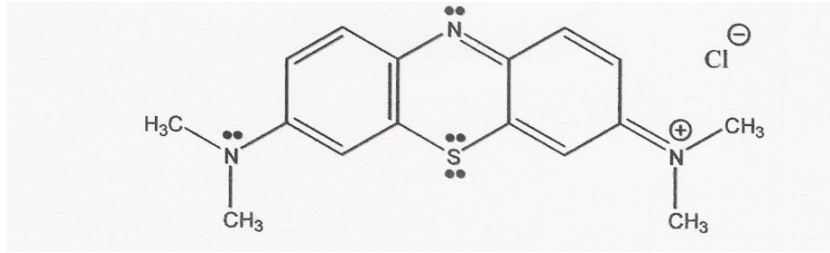
Çizelge 2.4. Boyar maddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom gruplar [26].

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
-N=N-	Azo	NH ₂	Amino
C=O	Karbonil	NHR	Süstitüe
O		NR ₂	amino
-N	Nitro	OH	Hidroksil
O			
C=C	Etilen	SH	Tiyoalkol
C=NH	Karbamino	OCH ₃	Metoksi
C=S	Tiyokarbonil	SO ₃ H	Sülfonik
			Asid
N=O	Nitrozo	O-C6H—	Fenolik

2.5.2. Metilen Mavisi

Metilen mavisi (C₁₆H₁₈ClN₃S.3H₂O) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) suda (4g/L), etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir [105, 106]. En yaygın kullanım

alanı redoks indikatörü olarak. Süt analizlerinde redoks indikatörü olarak ve Au, B, Bi, Ce, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Sb, Se, Sn, Tl, U, Zn, Pb, Fe, Cr, Ti, V, Mo, Sn ve çözülmüş O₂ belirlenmesinde titrant veya indikatör olarak kullanıldığı rapor edilmektedir [105]. Özellikle tekstil sektöründe ve yukarıda bahsedilen alanlardaki kullanımı nedeniyle atık sularda metilen mavisine rastlanmaktadır. Atık sularda bulunan toksik organik maddelerin tayini ve sudan uzaklaştırılması ile ilgili olarak literatürde çok sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür. Metilen mavisi molekülünün açık formülü aşağıda verilmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.6. Metilen mavisi molekülünün açık formülü

2.6. ULTRASONİK DALGA

20 kHz civarındaki ses dalgaları ultrasonik dalgalardır. Ultrasonik dalgalar günümüzde çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Ultrasonik dalgalar ilk olarak 1929–1935 yılında tıbbi araştırmalarda ve metal algılayıcılarında kullanılmaya başlanmıştır. Ses dalgalarının su içerisinde hızla ilerlemesi, çarptığı cisimden geri yansımaları ve kaynağa dönmesi prensibiyle 2. Dünya Savaşı'nda denizaltı sonar cihazlarının kullanılması şeklinde ortaya çıkmıştır. İlk dönemlerde daha çok Japonlar ve Ruslar tarafından geliştirilen ultrasonik sistemler 1950'li yıllara dek Amerika ve Avrupa'da çok bilinmemekte ve kullanılmamaktadır. Tüm araştırma ve geliştirmeler ilk dönemlerde tıbbi çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır ki bugün hala kullanılan Doppler ultrason cihazları Japonlar tarafından geliştirilmiştir [107].

1980'li yıllardan itibaren özellikle sanayide ultrasonik kullanımı fikri hızla gelişmeye başlamıştır ve günümüzde ultrasonik dalgaların kullanıldığı geniş bir

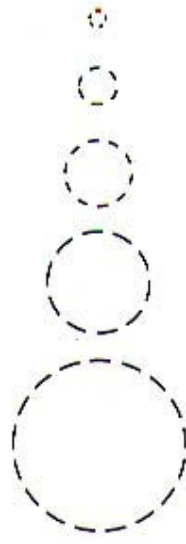
uygulama alanı ortaya çıkmıştır. Ultrasonik dalgalar günümüzde başta tıp olmak üzere ölçme, alan ve mesafe belirleme, dental temizlik, mücevherat temizliği, imalat sanayinde son işlem, sanayide parça temizliği, metal veya plastik yapıştırma, anti bakteriyel etki, su arıtımı gibi alanlarda kullanılmaktadır [107].

Prensip olarak ultrasonik dalgaları üreten jeneratör ve bu elektrik sinyalini mekanik sinyale (ses dalgaları) dönüştüren transdüserden oluşmaktadır. Önceleri transdüserler yapıldıkları malzemeden dolayı 80°C den daha yüksek sıcaklıklarda çalışamamaktaydılar. Ancak geliştirilen alternatif transdüserler sayesinde bu teknoloji 200°C sıcaklıklara kadar kullanılabilir [107].

Negatif basınç yüklü, yüksek enerjili kavitasyon kabarcığı (Şekil 2.8) ve pozitif basınç yüklü düşük enerjili normal hava kabarcığı (Şekil 2.9) aşağıda görülmektedir.



Şekil 2.7. Negatif basınç yüklü, yüksek enerjili kavitasyon kabarcığı



Şekil 2.8. Pozitif basınç yüklü, düşük enerjili normal hava kabarcığı

2.6.1. Proses Parametreleri

Ultrasonik mekanik enerjinin bir türüdür ve uygun koşullar altında maddeye uygulanması kalıcı fiziksel değişimlerle sonuçlanabilir. Çünkü enerji güç ve zamanın bir ürünüdür, verilen bir güç için ultrasonik maruz kalma uzunluğu, normalde arzulanan sonuçla ilişkili olan, işleme sokulan malzemeye toplam enerji girdisini belirler. Bununla birlikte kümülatif enerji girdisi tek başına böyle bir sonucu sigorta etmez. Çoğu ultrasonik etkiler bir eşik fenomen ortaya koyar ve ultrasonik şiddet belli bir düzeye ulaşmadan meydana gelmez. Havada akustik kurutma gibi bazı durumlarda bu güç yoğunluğu oldukça düşük olabilmesine rağmen çoğu ultrasonik uygulamalarda tipik olarak 1 W.cm^{-2} 'nin üzerindedir ve metal kaynağı gibi yüksek şiddetli uygulamalarda cm^2 başına onlarca hatta binlerce vat civarında olabilir [108].

Genelde ultrasonik gücü büyük miktarda mekanik gücün küçük mekanik hareketler halinde iletilme yeteneği ile karakterize edilir. Ultrasonik hareketin genliği ultrasonik güç çevirici malzeme içindeki müsaade edilebilir gerilme tarafından sınırlanır ve frekansa bağlıdır. Çizelge 2.5 bu noktayı göstermektedir.

Çizelge 2.5. Frekansın fonksiyonu olarak ultrasonik güç çevirici parametreleri

parametre	f (W)
Uzunluk	1/W
Çap	1/W
Çıktı alanı	1/W ²
Yer değişim genliği	1/W
Hız genliği	Sabit
İvme	W
Çıktı gücü	1/W
Çıktı güç yoğunluğu	Sabit
Güç çevirici gerilimi	Sabit

Çoğu ultrasonik uygulamalar sırayla birincil titreşim girdilerinden kaynaklanan madde içinde meydana gelen bileşik akustik fenomene bağlıdır. Böylece akustik basınç boşluk oluşumuna (kavitasyon) ve sıvılarda mikro akıntıya neden olur, titreşim gerilimi ısınmaya ve katılarda yorulmaya yol açar ve ultrasonik ivme SIVI-SIVI ve SIVI-gaz ara yüzeylerde meydana gelen yüzey kararsızlığından sorumludur [108].

2.6.2. Ultrasonik Proseslerin Endüstrideki Uygulama Alanları

Son günlerde endüstride ultrasonik gücü iyice yerleşmiştir ve otomotiv, elektronik, optik, yarı iletken, biyomedikal ve diğer endüstrilerdeki birçok kullanım alanı ile modern imalatta vazgeçilmez hale gelmiştir. Çizelge 2.6'da ultrasonik gücünün mevcut endüstriyel kullanımları verilmektedir.

Çizelge 2.6. Ultrasonik uygulamalar [108]

Sıvılardaki uygulamalar	Katılardaki uygulamalar	Havadaki uygulamalar
Temizleme ^a	Plastik kaynak ^a	Taneciklerin yığılması
Lehimleme ^b	Metal kaynak ^b	Köpük giderme
Çapak alma ^c	Metal şekillendirme ^c	Kurutma
Erozyon kontrolü ^c	Çarpmalı öğütme ^b	
Hücre bölünmesi ^b	Döner aşındırıcı	
Bitkilerden ekstraksiyon ^c	makineleme	
Emülsiyonlaştırma ^c	Metal kesme ^c	
Katıların dispersiyonu ^c	Metal yorulma testi ^c	
Sterilizasyon ^d	Vulkanizasyon ^c	
Filtrasyon ^d	Bileşiklerin ayarlanması ^c	
İnhalasyon tedavisi ^b	Dişlerin temizlenmesi ^b	
Yakıt atomizasyonu ^c		
Dokumaların kurutulması ^d		
Kristal büyümesi ^c		
Metal tane küçültme ^d		
Gaz giderme ^b		
Tıbbi ameliyat ^b		

^a Geniş yerleşme alanı

^b Küçük yerleşim alanı

^c Bazı endüstriyel kullanımlar

^d Deneysel

2.6.3. Ultrasonik Dalgaların Kil Minerallerine Etkisi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Maqueda ve ark. [109] yapmış oldukları çalışmada 20 kHz frekansta kaolinit ve pirofilit mineraline uyguladıkları ultrasonik işlem sonucu yüzey alanlarında artış gözlemişlerdir. 10 saatlik ultrasonik işlem sonucunda kaolinit numunesinin özgül

yüzey alanı 8,5 m²/g'dan 45 m²/g'a, 20 saatlik işlem sonucunda ise 67 m²/g'a çıkartılmıştır. 10 saatlik ultrasonik işlem sonucunda pirofilit numunesinin özgül yüzey alanı 4 m²/g'dan 52 m²/g'a, 20 saatlik işlem sonucunda ise 70 m²/g'a çıkartılmıştır.

Wiewiora ve ark. [110] ultrasonik işlem uygulanmış vermikulit kilindeki özgül yüzey alanının artırılması çalışmalarında; yaklaşık 1 m²/g özgül yüzey alanına sahip vermikulitin 10, 30, 40, 60 ve 100 saatlik ultrasonik işlem sonunda özgül yüzey alanlarının sırasıyla 22, 31, 33, 35 ve 36 m²/g'a kadar arttığını tespit etmişlerdir.

Rodriguez ve ark. [111], ultrasonik işlem uygulanmış muskovitin özgül yüzey alanının artırılması çalışmalarında; yaklaşık 1 m²/g özgül yüzey alanına sahip muskovit örneğinin 10, 30, 40, 60 ve 100 saatlik ultrasonik işlem sonunda özgül yüzey alanlarının sırasıyla 10, 18, 21, 28 ve 30 m²/g'a kadar arttığını tespit etmişlerdir.

Maqueda ve ark. [112] yapmış oldukları çalışmada 20 kHz frekansta 3 farklı yapıdaki pirofilit numunesine uyguladıkları ultrasonik işlem sonucu yüzey alanlarında artış gözlemişlerdir. 20 saatlik ultrasonik işlem sonucunda %90 pirofilit ve %10 kaolinit yapısındaki örneğin özgül yüzey alanının 4,5 m²/g'dan 70 m²/g'a, %70 pirofilit, %20 kuvars ve %10 kaolinit yapısına sahip pirofilit numunesinin özgül yüzey alanının ise 4,5 m²/g'dan 80 m²/g'a çıktığı tespit edilmiştir.

Özyılmaz [113] yapmış olduğu çalışmada 10, 30, 40, 50 saatlik ultrasonik işlem sonucunda pirofilit numunesinin 7,03 m²/g olan özgül yüzey alanındaki artış sırasıyla 57, 93, 97, 108 m²/g olarak tespit etmiştir.

2.7. AĞIR METALLER

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, genellikle BOI değeri düşük ve asidik sulardır. Atıksuların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması

durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atıksularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atıksuların arıtma verimini etkilemekte ve oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkânsız hale getirmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemine deşarjı büyük önem arz etmektedir.

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallere biri de kurşundur. Kurşun, genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atıksularında bulunur. Metal sanayi atıksuları nicelik açısından az olmakla birlikte, toksik özellikte olmaları nedeniyle alıcı ortama verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Kurşun alkali bileşikleri oldukça toksik olmalarının yanı sıra biyolojik birikime uğrama eğilimindedir [17].

Yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtımında nötralizasyon ve kimyasal çökeltim, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, ters ozmos, buharlaştırma ve membran yöntemleri uygulanabilmektedir [18, 19, 20, 21].

2.7.1. Kurşun

Kurşun, periyodik cetvelin 4A grubunun en metalik elementidir. Atom numarası 82, atom ağırlığı 207,2 atomik kütle birimidir. Doğada daha çok, galen adlı kurşun sülfür formunda veya demir, bakır, çinko, antimon ve gümüş metalleriyle birleşik olarak bulunur [114].

2.7.1.1. Kurşunun fiziksel özellikleri:

Yoğunluğu: 11,340 g/mL

Erime noktası: 327,46 °C (600.61K)

Kaynama noktası: 1749 °C (2022K)

Molar hacmi: 18,26 ml/ mol

Mineral Sertliği: 1,5

Özgül ısı: 0,129 Jg⁻¹ K⁻¹

Isı iletkenliği: 0,35 W/cmK

Buharlaşma Entalpisi: 178 kJ/mol

Atomlaşma Entalpisi: 195 kJ/ mol

2.7.1.2. Kurşunun Kimyasal Özellikleri

Hava ile Reaksiyonu: Kurşunun yüzeyi ince bir tabaka halinde kuşun oksit ile kaplanarak hava ile etkileşmesi engellenir. Isıtmaya bağlı olarak yaklaşık 600–800°C’ da oksijen ile reaksiyona girerek kurşun oksit oluşturur.

Su ile Reaksiyonu: Metalik kurşunun yüzeyi ince bir tabaka halinde kurşun oksit ile kaplanır. Bu nedenle normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez.

Halojenler ile Reaksiyonu: Kurşun metalinin flor ve klor ile reaksiyonu sonucunda kurşun (II) florür ve kurşun(II) klorür oluşur.

Asit ile Reaksiyonu: Metalik kurşunun yüzeyi ince bir tabaka halinde kuşun oksit ile kaplanır. Bu nedenle sülfürik asit içerisinde çözünmez. Çok yavaş bir şekilde nitrik asit ve hidroklorik asit içerisinde özünür.

Baz ile Reaksiyonu: Kurşun soğuk alkali çözeltelerde yavaşça özünür.

2.7.1.3. İnorganik ve Organik Kurşun Formları ve Kullanım alanları

Bileşikler

- Kurşun Monoksit (PbO=mürdesenk),
- Kırmızı kurşun (Pb₃O₄, kurşun tetraoksit=sülyen),
- Beyaz Kurşun (PbCO₃ kurşun karbonat=üstübe),
- Kurşun silikat (PbSiO₃),
- Kurşun Sülfür (PbS),
- Kurşun kromat(PbCrO₄)

Alaşımlar

- Kurşun antimon alaşımları, akümülatörlerde kullanılır.

Kurşun Alkilleri

- Kurşun Tetra Etil
- Kurşun Tetra Metil
- Kurşun Stearat

Saf metal olarak kurşun, levha, yapı kaplamaları, tel ve kablo imalatında kullanılmaktadır. Sık ve yaygın olan bileşikleri ise, nemlenmeye karşı astar boya olarak sülyen; patlayıcı fitili olarak kurşun dioksit; boya imalatında kurşun klorür; kauçuk sanayinde ve üstübeç olarak kurşun beyazı; motorlarda patlama önleyici olması nedeniyle benzine katılan tetraetil ve tetrametildir [115, 116].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Adsorbent Madde

Çalışmada adsorbent olarak kullanılan sepiyolit cevher numunesi, Eskişehir bölgesinden temin edilmiştir. Bu amaçla lületaşı olarak da bilinen α -sepiyolit numuneleri kullanılmıştır.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Boyar madde

Adsorpsiyon deneylerinde, model boya olarak analitik kalitede (Merck) tiazin grubundan katyonik Metilen mavisi boyası kullanılmıştır. Boyar madde hiçbir ön işleme tabi tutulmadan, ağzı kapaklı şişelerde muhafaza edilmiştir.

3.1.3. Çalışmada Kullanılan Ağır Metal Numunesi

Sepiyolit mineralinin sulu ortamdan ağır metal gideriminin araştırılmasında kullanılan numune toz halindeki $Pb(NO_3)_2$ 'tan (Merck) hazırlanmıştır.

3.2. METOT

3.2.1. Doğal Sepiyolit Karışımının Hazırlanması

Yapılan ön çalışmalarda, sepiyolite özgü lifli yapısal özellikten dolayı sepiyolit konvansiyonel değirmende öğütülemediğinden, numunede boyut küçültme işlemi rendeleme yoluyla yapılmıştır. 1–2 mm boyutun altına küçültülmüş numune ile sulu karışım hazırlanmıştır. Çalışmalar boyunca çift damıtılmış deiyonize su kullanılmıştır. Hazırlanan sepiyolit-sulu karışımı yüksek devirli (>1000 d/d) mekanik karıştırıcıda dağıtılarak, 20 mesh (0,850 mm) boyuttaki elekten elendikten sonra ince boyuttaki kısım (elek altı) zengin sepiyolit numunesi olarak deneylerde

kullanılmıştır. Elde edilen zengin sepiyolit numunesinde kimyasal [X-ışını floresans (XRF) ile] ve mineralojik analizler [X-ışını kırınımı (XRD)] ile yaptırılmıştır.

Elde edilen numuneden 5 g tartılarak ve 1L'lik erlene aktarılmıştır. Üzeri saf su ile 1L'ye tamamlanarak 5 g/L'lik doğal sepiyolit karışımı hazırlanmıştır.

3.2.2. Doğal Sepiyolit Numunesine Uygulanan Ultrasonik İşlem

Ultrasonik işlem maksimum kavitasyon etkisinin elde edilebileceği yüksek güç (750 W) ve düşük frekans (25 kHz) üreten Sonics VC750 marka ultrasonik işlemcide gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik işleminin sepiyolit özgül yüzey alanına etkisi işlem süresinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu amaçla 20 g sepiyolit numunesi analitik terazide tartılarak 1L'lik behere konulmuş ve distile su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Karışım 25 kHz frekansta 5 saat boyunca ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda numune alınarak TÜBİTAK MAM laboratuvarlarında BET-N₂ yöntemi ile numunenin özgül yüzey alanı tespit edilmiştir.

3.2.3. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Sepiyolit Karışımının Hazırlanması

Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit numunesi santrifüj cihazında (Sigma 2-16) 50 ml'lik 6 tüp içerisinde 7600 rpm'de 20 dk santrifüjlenmiştir. Tüplerin içerisinde santrifüj etkisiyle oluşan çökeltinin üzerinde kalan sıvı kısımlar uzaklaştırılmıştır. Çökeltiler bir beherde bir araya getirilerek üzerlerine deiyonize su ilave edilmiştir. Bu şekilde üç kez yıkama yapılmıştır.

Elde edilen numunede AKM tayini yapılmıştır ve çözeltinin AKM'si 5 g/L olarak belirlenmiştir. 5 g/L'lik ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit karışımı erlene aktarılmıştır.

3.2.4. Metilen mavisi (MB) Stok Çözeltisinin Hazırlanması

80°C'de 24 saat süreyle kurutulan Metilen mavisi (MB) adlı boyarmaddeden analitik terazide 1 g tartılmıştır. Tartılan boya 1 L'lik balon jøjeye konulmuştur. Deiyonize su ile 1 L'ye tamamlanarak 1000 mg/L derişiminde stok boya çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2.5. Boyar Maddenin Standart Eğrisinin Çıkarılması ve Dalga Boyunun Saptanması

MB boyarmaddesinin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu, 10 mg/L derişimdeki boya çözeltisinin Shimadzu marka UV-160 A model spektrofotometre kullanılarak absorbansının okunmasıyla belirlenmiştir. Daha sonra MB'nun, 1, 2, 3, 4, 5, 10 ve 20 mg/L derişimdeki çözeltilerinin, boyar maddenin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyunda absorbansları okunarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Boyarmaddenin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu 664,0 nm olarak belirlenmiştir.

3.2.6. Pb(NO₃)₂ Stok Çözeltisinin Hazırlanması

Etüvde 105°C'de 2 saat kurutulan toz halindeki Pb(NO₃)₂'tan analitik terazide 0,8 g tartılarak 1 L'lik balon jøjeye konulmuştur. Üzeri deiyonize suyla 1 L'ye tamamlanarak 500 mg/L Pb²⁺ içeren stok Pb(NO₃)₂ çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2.7. Adsorpsiyon Deneyleri

Doğal sepiyolit numunesi ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde, negatif yüzey yüküne sahip sepiyolit numunesi doğrudan katyonik boya ve Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Deneyler önceden hazırlanan 5 g/L derişimindeki stok doğal sepiyolit numunesi ile yapılmıştır.

Ultrasonik işlem uygulanan sepiyolit numunesi ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde 5 saat ultrasonik işleme tabi tutulup santrifüjden geçirildikten sonra süpernatant kısmı atılarak ve geriye kalan katı çökelti yıkanarak hazırlanan sepiyolit numunesi kullanılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde kesikli kinetik adsorpsiyon testleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin detayları aşağıda açıklanmıştır.

3.2.7.1. MB adsorpsiyonu

1. 1 g toz boyar madde analitik terazide tartılır.
2. Tartılan boyar madde 1 L'lik balon jöjeye konulur.
3. Deiyonize su ile 1 L'ye tamamlanarak 1000 mg/L derişiminde stok boya çözeltisi hazırlanır.
4. Hazırlanan stok çözeltiden 5 mL'lik otomatik pipetle sırasıyla 2,5 mL, 5,0 mL, 7,5 mL ve 10 mL alınarak 250 mL'lik 4 ayrı erlene aktarılır.
5. 250 mL'lik 4 ayrı erlene doğal/ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit ile hazırlanan katı karışımdan 5 mL eklenir.
6. Her bir erlen 250 mL'ye deiyonize suyla tamamlanır.
7. Bu şekilde sonradan seyreltme işlemine gerek kalmadan 100, 200, 300 ve 400 mg/L'lik çözeltiler 10 kat seyreltilmiş olarak 10, 20, 30 ve 40 mg/L halinde elde edilir.
8. Hazırlanan çözeltiler IKA marka RT5 model 5'li manyetik karıştırıcıda 400 rpm 'de karıştırılır.
9. Belirlenen zaman aralıklarında 5 mL'lik otomatik pipetle her bir erlenden 10 mL çözelti alınarak santrifüj tüplerine aktarılır.
10. Santrifüj tüpleri santrifüj cihazında 5650 rpm de 10'ar dakika santrifüjlenir.
11. Daha sonra çözeltilerin absorpsiyon değerleri spektrofotometrede 664,0 nm dalga boyunda okunur.
12. UV spektrofotometresinde ölçümler $Kör_2$ 'ye karşı yapılır.

13. Okunan bu absorbans değerlerinden, birim adsorbent ağırlığında adsorblanan boyar madde miktarı araştırılarak Langmuir ile Freundlich izoterm hesapları yapılır.
14. Uygulanan işlemler numunenin doğal pH'ında (pH=8,3) gerçekleştirilir.

Kör₁

1. Deiyonize su

Kör₂

1. Doğal/ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit stok çözeltisinden 5 mL'lik otomatik pipetle 5 mL alınarak 250 mL'lik erlene konulur.
2. Üzeri deiyonize su ile 250 mL'ye tamamlanır.
3. Homojen olması amacıyla, erlenin içersine balık konularak çözelti manyetik karıştırıcıda 400 rpm'de 15 dakika karıştırılır.
4. Otomatik pipetle çözeltiden 10 mL alınarak santrifüj tüpülerine konulur.
5. Santrifüj tüpleri santrifüj cihazında 10 dk santrifüjlenir.

3.2.7.2. Pb²⁺ adsorpsiyonu

1. Etüvde 105°C'de 2 saat kurutulan 0,8 g toz halindeki. Pb(NO₃)₂ analitik terazide tartılır.
2. Tartılan madde 1 L'lik balon jojeye konulur.
3. Deiyonize su ile 1 L'ye tamamlanarak 500 mg/L derişiminde Pb²⁺ içeren stok Pb(NO₃)₂ özeltisi hazırlanır.
4. Hazırlanan stok çözeltiden 5 mL'lik otomatik pipetle sırasıyla 5 mL, 10 mL, 15 mL ve 20 mL alınarak 250 mL'lik 4 ayrı erlene aktarılır.
5. 250 mL'lik 4 ayrı erlene doğal/ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit ile hazırlanan katı karışımdan 5 mL eklenir.
6. Her bir erlen deiyonize suyla 250 mL'ye tamamlanır.
7. Bu şekilde sonradan seyreltme işlemine gerek kalmadan 100, 200, 300 ve 400 mg/L'lik çözelti 10 kat seyreltilmiş olarak elde edilir.
8. Hazırlanan özelti manyetik karıştırıcıda 400 rpm'de karıştırılır.

9. Belirlenen zaman aralıklarında 5 mL'lik otomatik pipetle her bir erlenden 10 mL çözelti alınarak santrifüj tüplerine aktarılır.
10. Santrifüj tüpleri 5650 rpm de 10'ar dakika santrifüjlenir.
11. Daha sonra çözeltilerin absorpsiyon değerleri Atomik Absorpsiyon spektrofotometresinde okunur.
12. Okunan bu absorpsiyon değerlerinden, birim adsorbent ağırlığında adsorblanan kurşun miktarı araştırılarak Langmuir ile Freundlich izoterm hesapları yapılır.
13. Uygulanan işlemler numunenin doğal pH'ında (pH=8,3) gerçekleştirilir.

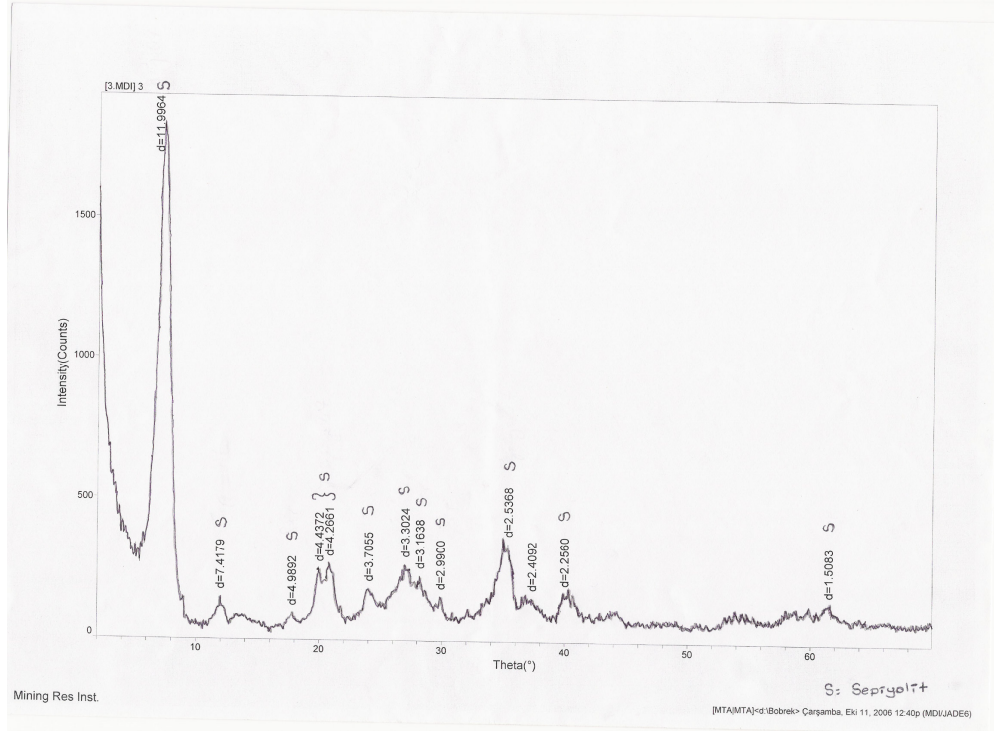
3.2.8. Özgül Yüzey Alanının Ölçümleri

Ultrasonik işlem sonucu elde edilen numuneden elde edilen özgül yüzey alanındaki artışı belirlemek için, özgül yüzey alanı ölçümleri Brauner-Emmet-Teller (BET) yöntemi (sıvı azot gazı kullanılmıştır) ile TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde yaptırılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SEPIYOLİT NUMUNESİNİN MİNERALOGİK ANALİZİ

Ham sepiyolit numunesinin X-ışını difraktogramı Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Ham sepiyolit numunesinin X-ışını difraktogramı

Numunenin kimyasal bileşimi XRF yöntemiyle saptanmıştır. Ham sepiyolit numunesinin XRF analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sepiyolit numunesinin kimyasal bileşimi (kütleli yüzde olarak)

Numune	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	KK
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Sepiyolit	52,41	25,53	0,35	0,62	0,54	0,30	0,76	0,03	19,46

KK: Kızdırma kaybı

Kimyasal analiz sonuçlarına göre, SiO₂ ve MgO yüzdeleri sepiyolitın teorik değerleri ile karşılaştırıldığında numunenin %94,32 sepiyolit minerali içerdiği belirlenmiştir.

4.2. ULTRASONİK İŞLEM UYGULANMIŞ SEPIYOLİTİN ÖZGÜL YÜZEY ALANININ BELİRLENMESİ

5 saatlik ultrasonik işlem sonucu sepiyolitın 322,09 m²/g olan özgül yüzey alanı %66,09 artışla 487,36 m²/g'a, 0,1359 cm³/g olan kümülatif boşluk hacmi ise 0,1407 cm³/g'a çıkarılmıştır.

Yüzey alanındaki artışa nazaran kümülatif boşluk hacmindeki artışın az olması, ultrasonik işlemle tane boyutunun küçültülmesi esnasında sepiyolitın tabakaları arasının açılmış olabileceğini göstermektedir.

4.3. MB ADSORPSİYONU

Adsorpsiyon ile boyar madde gideriminde Metilen mavisi (MB) katyonik boyarmaddesi ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

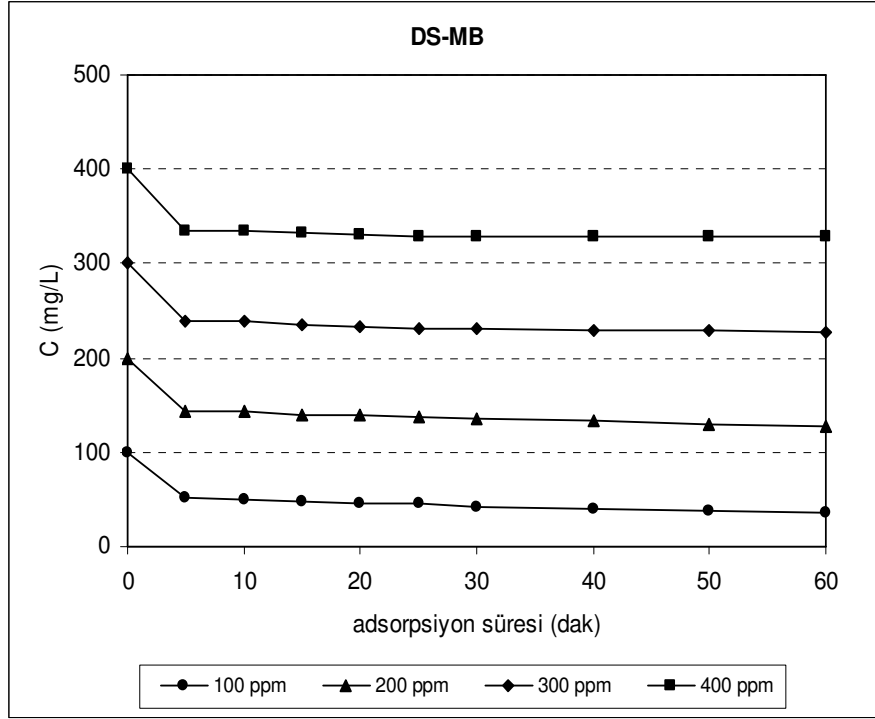
4.3.1. Doğal Sepiyolit Üzerine MB Adsorpsiyonu

100–400 mg/L başlangıç derişimlerinde boyar madde içeren MB-doğal sepiyolit karışımlarından ilk 60 dakikadaki boyar madde giderimleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu

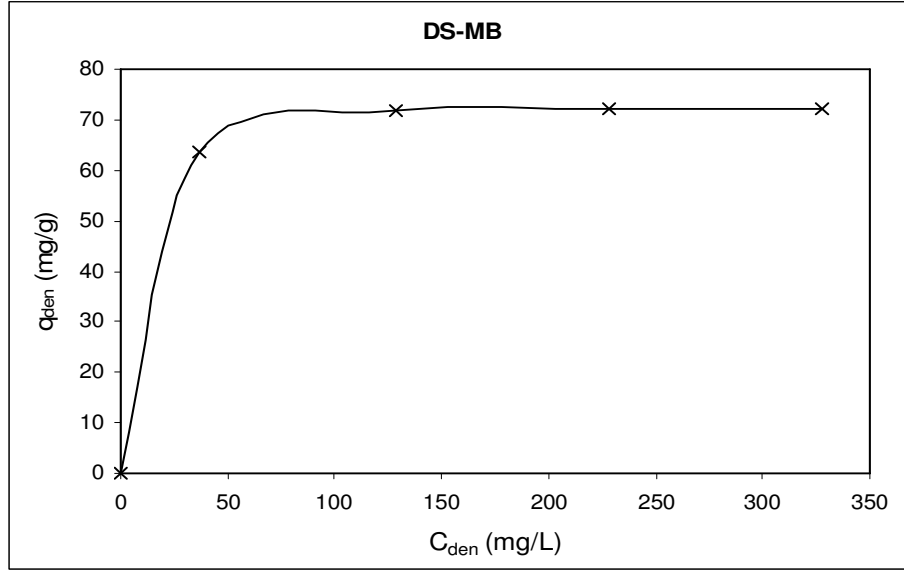
	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm
t (min)	C_{den} (mg/L)	C_{den} (mg/L)	C_{den} (mg/L)	C_{den} (mg/L)
0	100	200	300	400
5	51,100	143,352	239,228	335,604
10	50,664	143,092	238,204	334,536
15	47,500	139,392	234,200	331,736
20	46,244	138,696	233,144	331,076
25	45,060	137,840	231,604	329,496
30	42,616	135,068	231,604	329,426
40	40,252	133,864	229,396	328,264
50	36,960	129,932	228,212	327,860
60	36,472	128,124	227,920	327,820

Aşağıda verilen farklı derişimlerdeki MB boyar madde çözeltilisinin doğal numune ile adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin zamana göre değişimi grafiğine (Şekil 4.2) göre, MB'nun doğal sepiyolit üzerine adsorpsiyonu yaklaşık 5 dakikada gerçekleşmektedir. Daha sonraki bir saate kadar süren süre içerisinde denge derişiminde önemli bir değişim gözlenmemektedir.



Şekil 4.2. Farklı derişimlerdeki MB boyar madde çözeltisinin doğal numune ile adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin zamana göre değişimi

C_o ve C_{den} değerleri $q_{den} = C_o - C_{den}/m$ denkleminde yerine konarak boyar maddenin başlangıç derişimleri için adsorbent birim kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarları (q_{den}) hesaplanmış ve Çizelge 4.3'te verilmiştir. q_{den} değerleri denge derişiminin (C_{den}) fonksiyonu olarak çizilerek Şekil 4.3'teki adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi başlangıç boyarmadde derişiminin artmasına karşın adsorpsiyon kapasitesi artmamıştır.



Şekil 4.3. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunda denge izotermi

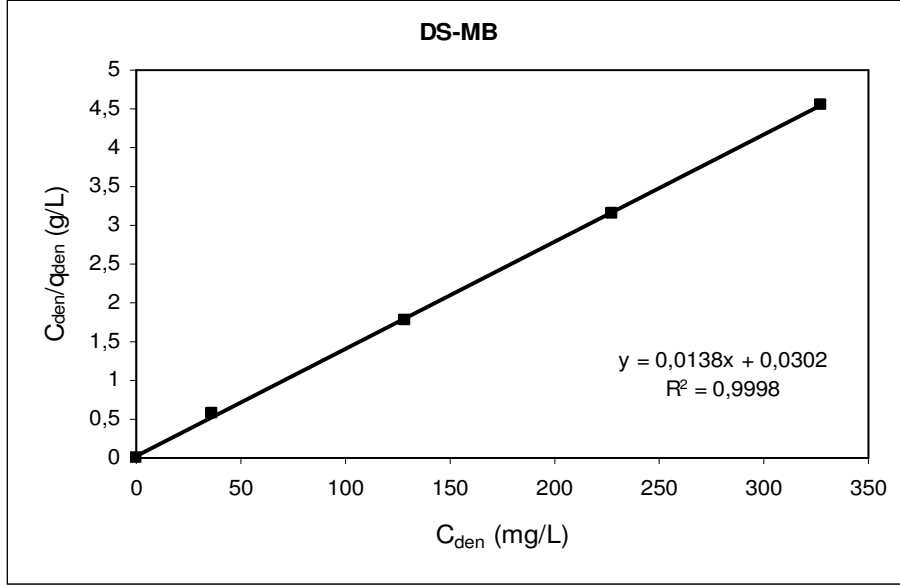
Doğal sepiyolit numunesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri ve giderim yüzdeleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Doğal sepiyolit numunesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri

C_o (mg/L)	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/g)	$\log C_{den}$	$\log q_{den}$	C_{den}/q_{den}	% Giderim
0	0	0			0	
100	36,47	63,53	1,5620	1,8030	0,574	63,53
200	128,12	71,88	2,1076	1,8566	1,783	35,94
300	227,92	72,08	2,3578	1,8578	3,162	24,03
400	327,82	72,18	2,5156	1,8584	4,542	18,05

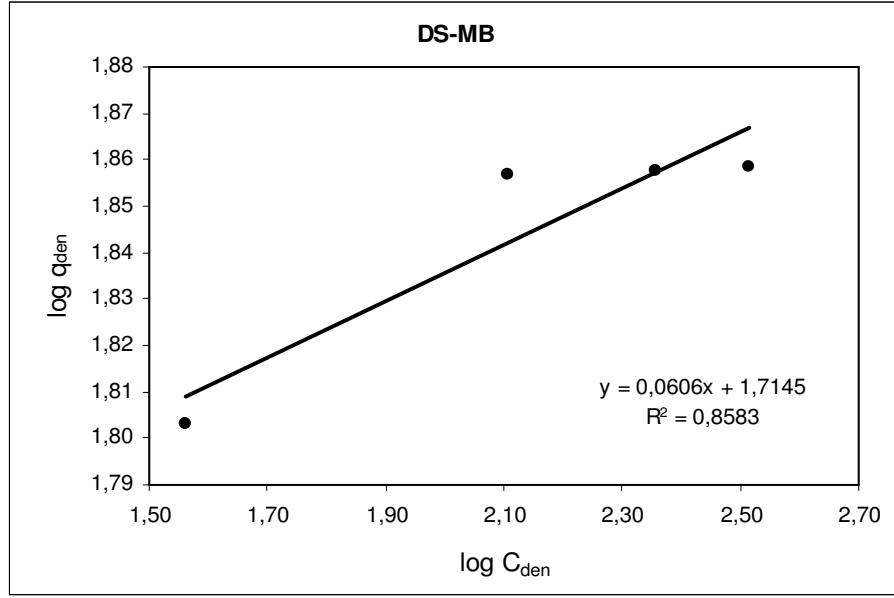
Çözültide kalan boyar madde derişimine karşı q_{den} değerlerinin çizildiği grafikte (Şekil 4.3) Langmuir formülündeki Q^0 , b , C_{den} değerleri bulunarak Langmuir izotermi çıkarılmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi bağıntısının lineer grafiksel

ifadesini elde edebilmek için C_{den}/q_{den} , C_{den} 'in fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 4.4). Langmuir eşitliğinden (Denklem 2.3) $b=0,46$ ve $Q^0=72,46$ mg MB/g adsorbent olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.6).



Şekil 4.4. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği

Çözeltide kalan boyar madde derişimine karşı q_{den} değerlerinin çizildiği grafikte (Şekil 4.3) Freundlich formülündeki n ve K_f değerleri bulunarak Freundlich izotermi çıkarılmıştır. Çizelge 4.6'da verilen Freundlich izoterm verileri kullanılarak elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermi bağıntısının lineer grafiksel ifadesi Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği

Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerinden elde edilen regresyon sabitleri (R^2) sırasıyla 0,9998 ve 0,8583 çıkmıştır. Langmuir izoterm modeli için elde edilen R^2 değeri daha yüksek çıktığından, Langmuir izoterm modeli MB-doğal sepiyolit adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modelinden daha iyi uymuştur.

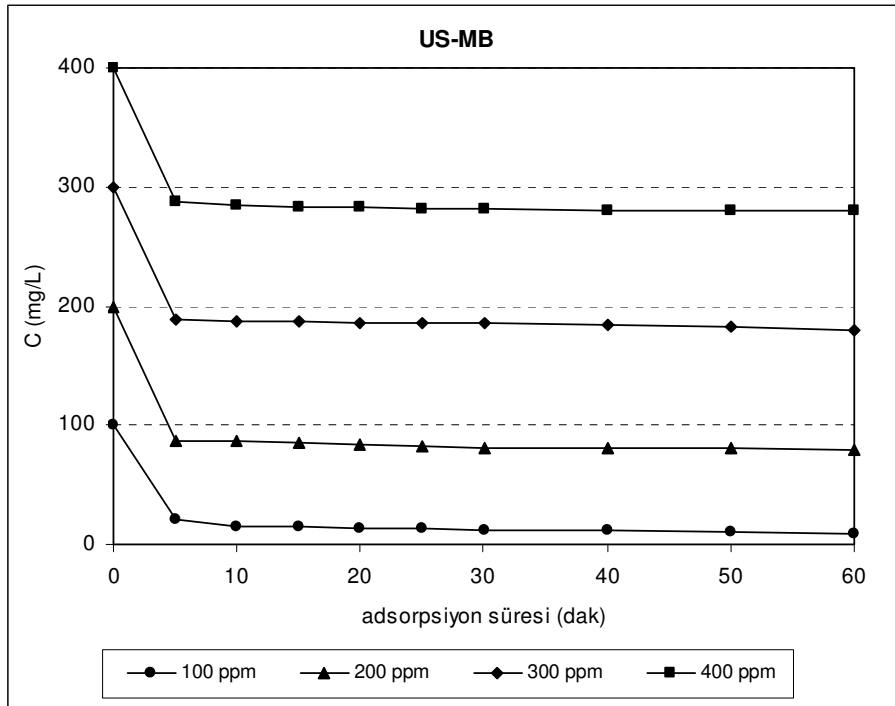
4.3.2. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Sepiyolit Üzerine MB Adsorpsiyonu

100–400 mg/L başlangıç derişimlerinde boyar madde içeren MB- ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit karışımlarından ilk 60 dakikadaki boyar madde giderimleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu

	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm
t (min)	C _{den} (mg/L)	C _{den} (mg/L)	C _{den} (mg/L)	C _{den} (mg/L)
0	100	200	300	400
5	20,664	87,292	188,368	287,452
10	15,164	87,172	187,472	285,224
15	14,904	85,228	186,801	283,628
20	14,084	83,172	186,080	283,472
25	13,928	82,172	185,782	281,796
30	11,82	81,588	185,640	281,032
40	11,332	81,296	184,640	280,196
50	10,328	80,308	182,512	280,160
60	8,608	80,028	180,048	279,644

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi MB'nun ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine adsorpsiyonu yaklaşık 5 dakikada gerçekleşmektedir.



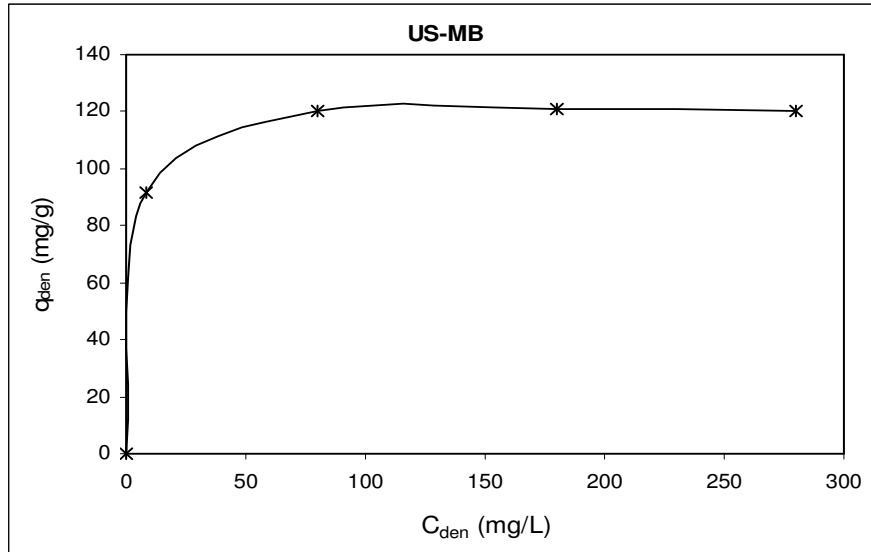
Şekil 4.6. Farklı derişimlerdeki MB boyar madde çözeltisinin ultrasonik işlem uygulanmış numune ile adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin zamana göre değişimi

Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit numunesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri ve giderim yüzdeleri Çizelge 4.5'te verilmektedir.

Çizelge 4.5. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit numunesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri

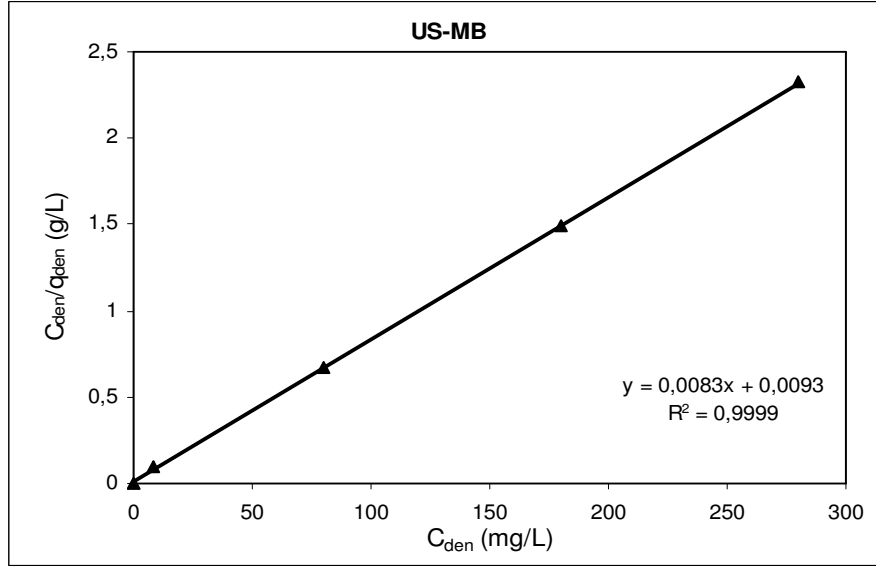
C_o (mg/L)	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/g)	$\log C_{den}$	$\log q_{den}$	C_{den}/q_{den}	% Giderim
0	0	0			0	
100	8,61	91,39	0,9349	1,9609	0,094	91,39
200	80,03	119,97	1,9032	2,0791	0,667	59,99
300	180,05	120,60	2,2554	2,0813	1,493	39,98
400	279,64	120,36	2,4466	2,0805	2,323	30,09

Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunda denge izotermine (Şekil 4.7) görüldüğü gibi başlangıç boyarmadde derişimindeki artışa karşın adsorpsiyon kapasitesi artmamıştır.



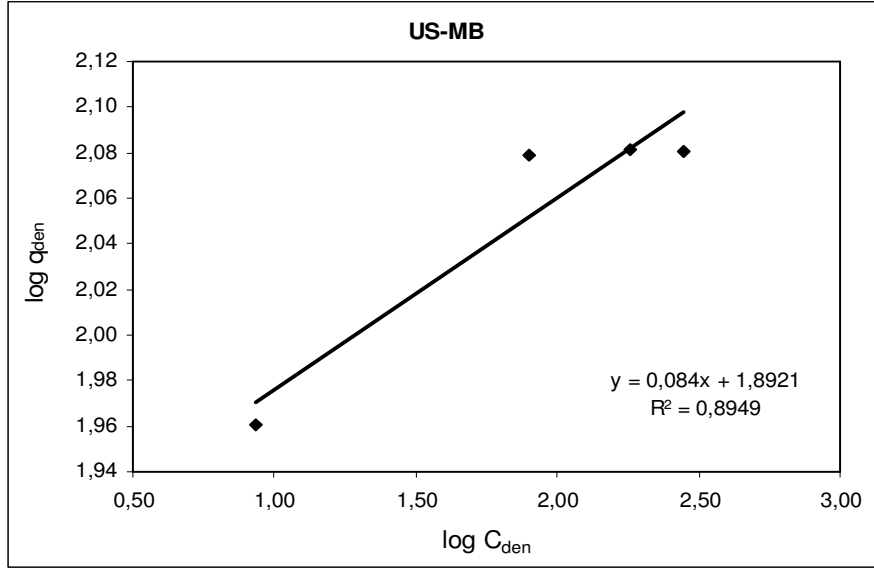
Şekil 4.7. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunda denge izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi bağıntısının lineer grafiksel ifadesini elde edebilmek için C_{den}/q_{den} , C_{den} 'in fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 4.8). Langmuir bağıntısından (Denklemler 2.3) $b=0,89$ ve $Q^0=120,48$ mg MB/g adsorbent olarak bulunmuştur (Çizelge 4.6). Ultrasonik işlem uygulanmış numunenin adsorpsiyon kapasitesi doğal numuneye göre (72,46 mg/g) %66,27 artarak 120,48 mg/g'a çıkmıştır.



Şekil 4.8. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği

Çözeltide kalan boyar madde derişimine karşı q_{den} değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.7). Bu grafik yardımıyla Freundlich formülündeki Q^0 , n , K_f değerleri bulunarak Freundlich izotermi çıkarılmıştır. Freundlich adsorpsiyon izotermi bağıntısının lineer grafiksel ifadesini elde edebilmek için $\log(q_{den})$, $\log(C_{den})$ 'in fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 4.9). Freundlich izoterm verileri Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği

Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerinden elde edilen regrasyon sabitleri (R^2) sırasıyla 0,9999 ve 0,8949 çıkmıştır. Langmuir izoterm modeli için elde edilen R^2 değeri daha yüksek çıktığından, Langmuir izoterm modeli MB-ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modelinden daha iyi uymuştur.

Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit mineralleri üzerine MB adsorpsiyonu çalışmalarında tüm derişim aralığı boyunca Langmuir izotermelerinin lineer olması ve regrasyon katsayılarının yüksek çıkması adsorpsiyonun her iki sistemde de Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.6).

Langmuir modeline uygunluk her iki sistemde de MB adsorpsiyonunun tek tabaka kaplama ile sınırlı olduğunu ve doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit mineralleri yüzeylerinin fonksiyonel gruplar için homojen olduğunu ifade etmektedir.

Teorik olarak adsorbent adsorplanan madde için sınırlı bir kapasiteye sahiptir. Bir boyar madde molekülü adsorbent üzerinde bir bölgeyi işgal ettiğinde o bölgede başka bir adsorpsiyon oluşmamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi başlangıç boyar madde derişimi ile bir noktaya kadar arttıktan sonra dengeye gelmiştir. Bu yüzden adsorpsiyon kapasitesindeki artış başlangıç boyarmadde derişimi ile değil, yüzey alanı ile orantılıdır. Yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artacaktır.

Çizelge 4.6. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB boyar maddesi adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

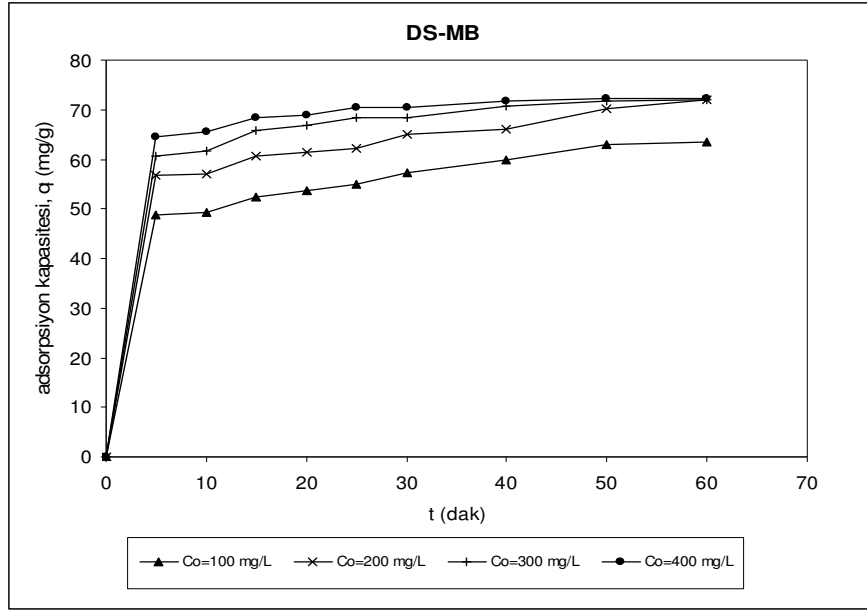
Adsorbent / Adsorplanan	Langmuir izoterm			Freundlich izoterm		
	Q^o (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	$1/n$	R^2
DS/MB	72,46	0,46	0,9998	51,82	16,50	0,8583
US/MB	120,48	0,89	0,9999	78,00	11,90	0,8949

4.4. MB ADSORPSİYONU KİNETİK ÇALIŞMALARI

4.4.1. Doğal Sepiyolit Üzerine MB Adsorpsiyonu İçin Kinetik Çalışmalar

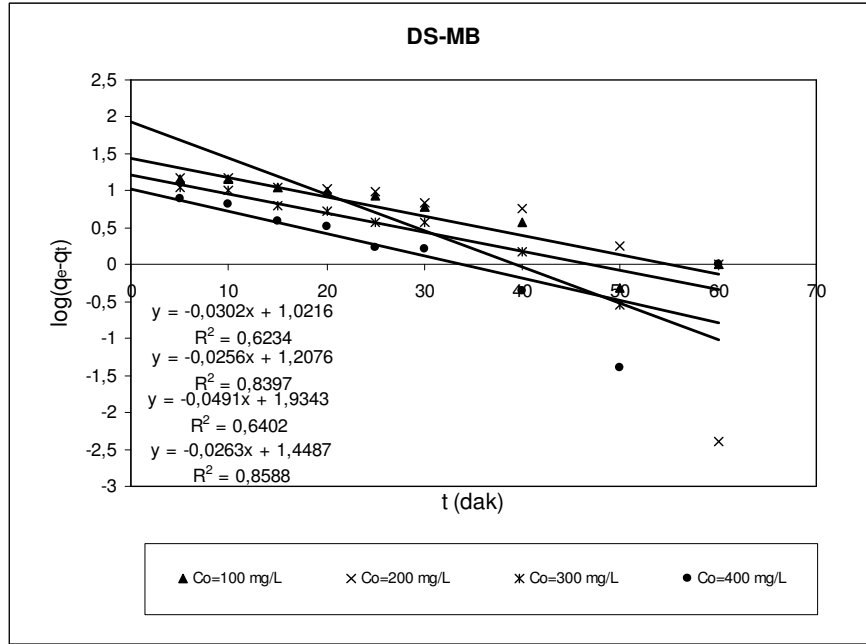
Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyon reaksiyonlarının kinetikleri, deney sonuçlarının yaygın olarak kullanılan üç modele uygulanmasıyla incelenmiştir.

Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi, Şekil 4.10'da görülmektedir. Çalışılan tüm başlangıç boyarmadde derişimlerinde başlangıçta adsorpsiyon çok hızlı meydana gelmektedir ve nihai adsorpsiyonun önemli bir kısmı ilk 5 dakika içerisinde gerçekleşmektedir.



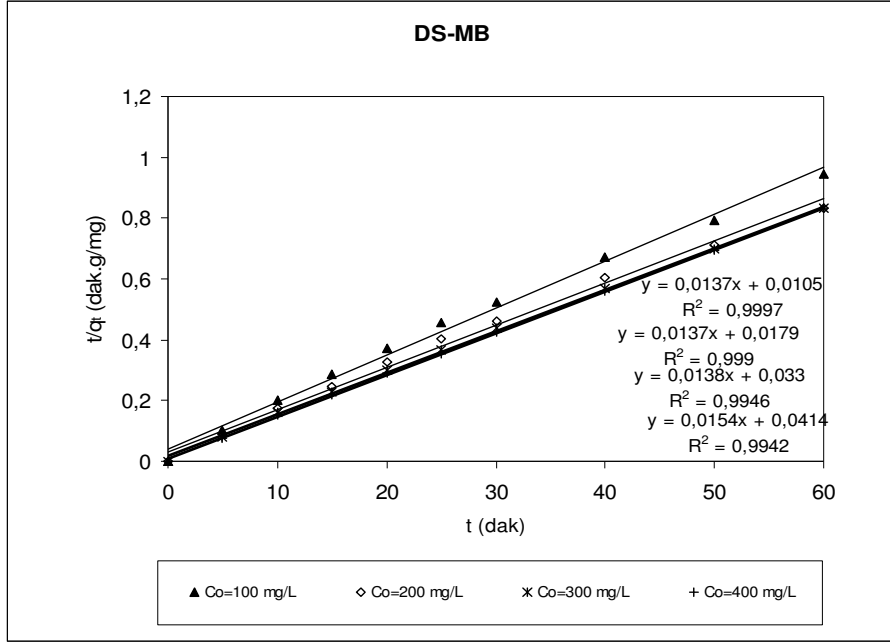
Şekil 4.10. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.

Kullanılan birinci model yalancı birinci derece kinetik reaksiyon modelidir. Bu modelde Denklem 2.11'e göre $\log(q_e - q_t)$ değerinin zamana (t) karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.11) k_1 değeri ve regresyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Yalancı birinci derece kinetik modeli kullanılarak deney verileri grafiğe geçirilmiş, grafiğin regresyon katsayısı Çizelge 4.7'de verilmiştir. Ancak bu model kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesiyle zaman arasında lineer bir ilişki gözlenememiştir.



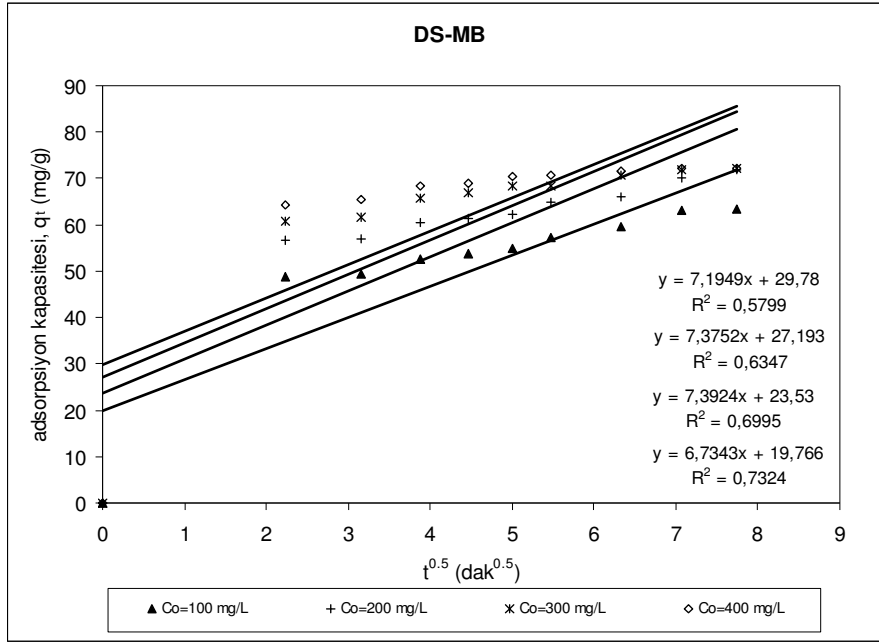
Şekil 4.11. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik grafiği

Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu için kullanılan ikinci yöntem ise yalancı ikinci derece kinetik reaksiyon modelidir. Bu modelde Denklem 2.12'ye göre t/q_t değerlerinin zamana (t) karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.12) modelin kinetik sabiti olan k_2 değeri ve regrasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modelinin regrasyon katsayısı Çizelge 4.8'de verilmektedir. Deneysel veriler yalancı ikinci derece kinetik denkleminde uygulanarak t/q_t değerlerinin zamana (t) karşı çizilen grafiğinin eğiminden q_{den} , kesme noktasından ise k_2 sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.8).



Şekil 4.12. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik grafiği

Kullanılan üçüncü model tane içi difüzyon modelidir. Bu modelde de Denklem 2.10'a göre adsorpsiyon kapasitesinin zamanın kareköküne karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.13) modelin kinetik sabiti olan k_i değeri ve regrasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Tane içi difüzyon modelinin regrasyon katsayısı Çizelge 4.9'da verilmektedir. Sonuçlar doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.13. Doğal sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun tane içi difüzyon grafiği

Çizelge 4.7, Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'da doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine MB adsorpsiyonunun sırasıyla yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tane içi difüzyon kinetik verileri verilmektedir.

Yalancı birinci derece ve tane içi difüzyon kinetik modelleriyle kıyaslandığında, yalancı ikinci derece kinetik modeliyle elde edilen yüksek regrasyon katsayıları doğal sepiyolit üzerine MB boyar maddesi adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğunu göstermektedir.

Bu durumda hız sınırlayıcı basamak kimyasal adsorpsiyondur.

Kimyasal reaksiyon içeren adsorpsiyon prosesi yalancı ikinci derece hız sabiti k_2 'nin adsorbentin yüzey alanının bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.7. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine MB adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik verileri

Adsorbent		Başlangıç derişimi C_0 , (mg/L)	q_{den} deneysel (mg/g)	Yalancı birinci derece pseudo first-order			
				K_1 (g/mg dak)	q_{den} , hesap. (mg/g)	R^2	Denklemi
DS	MB	100	63,53	$6,10 \times 10^{-2}$	28,10	0,8588	$y = -0,0263x + 1,4487$
		200	71,88	$1,13 \times 10^{-1}$	85,96	0,6402	$y = -0,0491x + 1,9343$
		300	72,08	$5,90 \times 10^{-2}$	16,13	0,8397	$y = -0,0256x + 1,2076$
		400	72,18	$7,00 \times 10^{-2}$	10,51	0,6234	$y = -0,0302x + 1,0216$
US	MB	100	91,39	$4,10 \times 10^{-2}$	12,35	0,9666	$y = -0,0176x + 1,0918$
		200	119,97	$5,11 \times 10^{-2}$	9,17	0,7987	$y = -0,0222x + 0,9622$
		300	120,60	$3,36 \times 10^{-2}$	11,89	0,8584	$y = -0,0146x + 1,075$
		400	120,36	$1,12 \times 10^{-1}$	25,95	0,8011	$y = -0,0485x + 1,4142$

Çizelge 4.8. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine MB adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik verileri

Adsorbent		Başlangıç derişimi C_0 , (mg/L)	q_{den} , deneysel (mg/g)	Yalancı ikinci derece pseudo second-order			
				K_2 (g/mg dak)	q_{den} , hesaplanan (mg/g)	R^2	Denklemi
DS	MB	100	63,53	$5,73 \times 10^{-3}$	64,94	0,9942	$y=0,0154x+0,0414$
		200	71,88	$5,77 \times 10^{-3}$	72,46	0,9946	$y=0,0138x+0,0330$
		300	72,08	$1,05 \times 10^{-2}$	72,99	0,999	$y=0,0137x+0,0179$
		400	72,18	$1,79 \times 10^{-2}$	72,99	0,9997	$y=0,0137x+0,0105$
US	MB	100	91,39	$1,24 \times 10^{-2}$	91,74	0,9993	$y=0,0109x+0,0096$
		200	119,97	$1,77 \times 10^{-2}$	120,48	0,9999	$y=0,0083x+0,0039$
		300	120,60	$1,26 \times 10^{-2}$	119,05	0,9992	$y=0,0084x+0,0056$
		400	120,36	$1,97 \times 10^{-2}$	120,48	0,9999	$y=0,0083+0,0035$

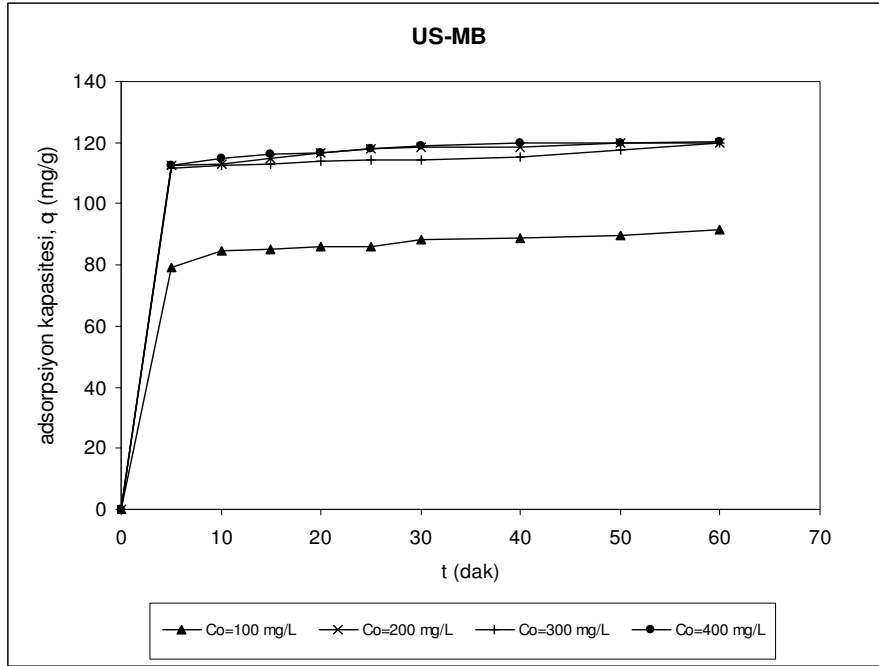
Çizelge 4.9. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine MB adsorpsiyonunun tane içi difüzyon kinetik verileri

Adsorbent		Başlangıç derişimi C_0 , (mg/L)	$q_{den, deneyse}$ (mg/g)	Tane içi difüzyon Intraparticle diffusion		
				K_i (g/mg dak)	R^2	Denklemler
DS	MB	100	63,53	6,7343	0,7324	$y = 6,7343x + 19,766$
		200	71,88	7,3924	0,6995	$y = 7,3924x + 23,53$
		300	72,08	7,3752	0,6347	$y = 7,3752x + 27,193$
		400	72,18	7,1949	0,5799	$y = 7,1949x + 29,78$
US	MB	100	91,39	8,961	0,5776	$y = 8,961x + 37,268$
		200	119,97	11,558	0,5323	$y = 11,558x + 52,745$
		300	120,60	11,294	0,5276	$y = 11,294x + 52,034$
		400	120,36	11,577	0,5287	$y = 11,577x + 53,225$

4.4.2. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Sepiyolit Üzerine MB Adsorpsiyonu İçin Kinetik Çalışmalar

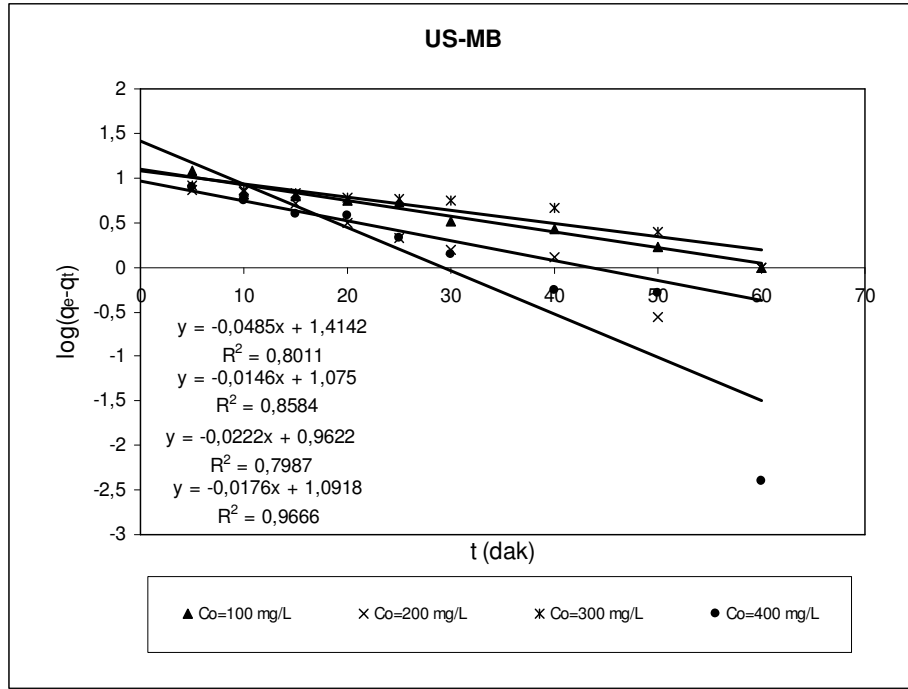
Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyon reaksiyonlarının kinetikleri, deney sonuçlarının yaygın olarak kullanılan üç modele uygulanmasıyla incelenmiştir.

Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi, Şekil 4.14'te görülmektedir. Çalışılan tüm başlangıç boyar madde derişimlerinde başlangıçta adsorpsiyon çok hızlı meydana gelmektedir ve nihai adsorpsiyonun önemli bir kısmı ilk 5 dakika içerisinde gerçekleşmektedir.



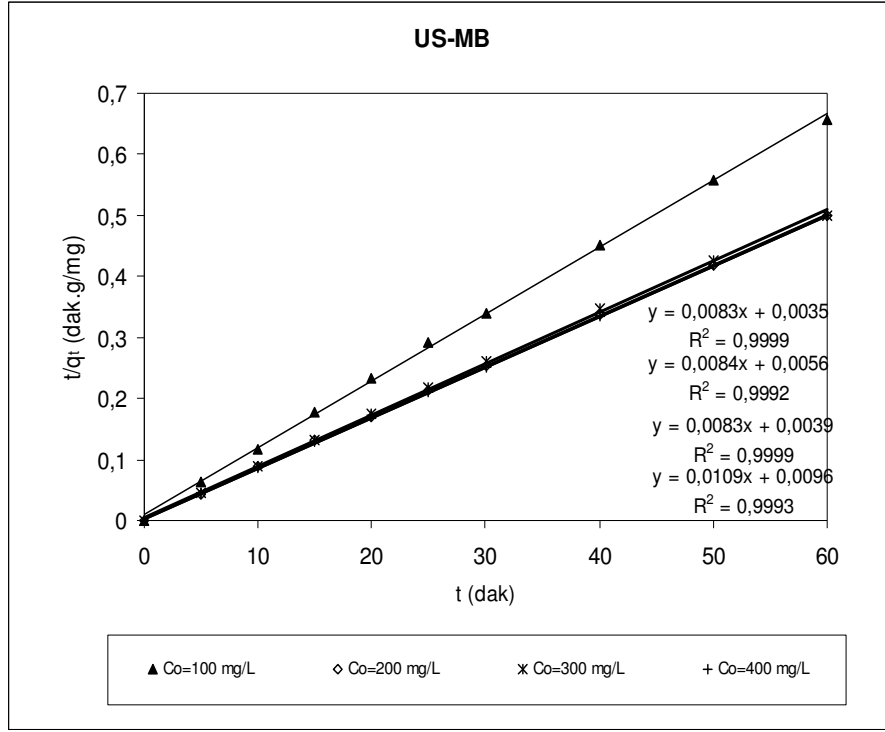
Şekil 4.14. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

Kullanılan birinci model yalancı birinci derece kinetik reaksiyon modelidir. Bu modelde Denklem 2.11'e göre $\log(q_e - q_t)$ değerinin zamana (t) karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.15) k_1 değeri ve regrasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Yalancı birinci derece kinetik modeli kullanılarak deney verileri grafiğe geğirilmif, grafiğin regrasyon katsayısı Çizelge 4.7'de verilmiştir. Ancak bu model kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesiyle zaman arasında lineer bir ilişki gözlenememiştir.



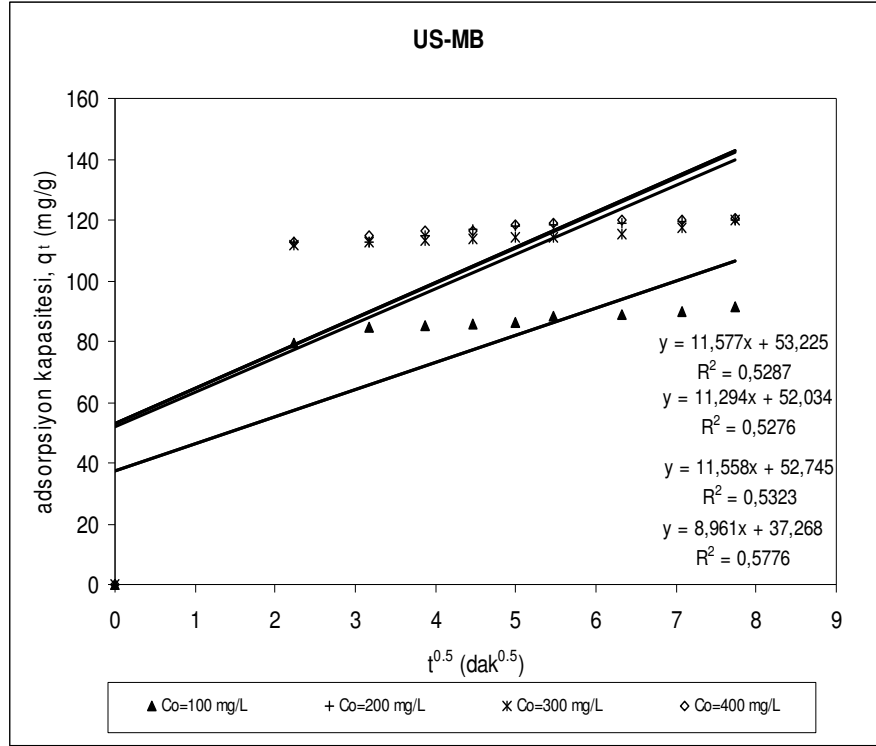
Şekil 4.15. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonun yalancı birinci derece kinetik grafiği

Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonu için kullanılan ikinci yöntem ise yalancı ikinci derece (pseudo second-order) kinetik reaksiyon modelidir. Bu modelde Denklem 2.12'ye göre t/q_t değerlerinin zamana (t) karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.16) modelin kinetik sabiti olan k_2 değeri ve regresyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modelinin regresyon katsayısı Çizelge 4.8'de verilmektedir. Deneysel veriler yalancı ikinci derece kinetik denkleminde uygulanarak t/q_t değerlerinin zamana (t) karşı çizilen grafiğinin eğiminden q_{den} , kesme noktasından ise k_2 sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.8). Deneysel ve teorik olarak hesaplanan q_{den} değerlerinin birbirlerine çok yakın çıkması ve yüksek R^2 değerleri ultrasonik işlem görmüş sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik grafiği

Kullanılan üçüncü model tane içi difüzyon modelidir. Bu modelde de Denklem 2.10'a göre adsorpsiyon kapasitesinin zamanın kareköküne karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.17) modelin kinetik sabiti olan k_i değeri ve regrasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Tane içi difüzyon modelinin regrasyon katsayısı Çizelge 4.9'da verilmektedir. Sonuçlar ultrasonik işlem görmüş sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.17. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB adsorpsiyonunun tane içi difüzyon grafiği

Yalancı birinci derece ve tane içi difüzyon kinetik modelleriyle kıyaslandığında, yalancı ikinci derece kinetik modeliyle elde edilen yüksek regrasyon katsayıları ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine MB boyar maddesi adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.7, Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9).

Bu durumda hız sınırlayıcı basamak kimyasal adsorpsiyondur.

Kimyasal reaksiyon içeren adsorpsiyon prosesi yalancı ikinci derece hız sabiti k_2 'nin adsorbentin yüzey alanının bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir.

4.5. Pb²⁺ İYONLARI ADSORPSİYONU

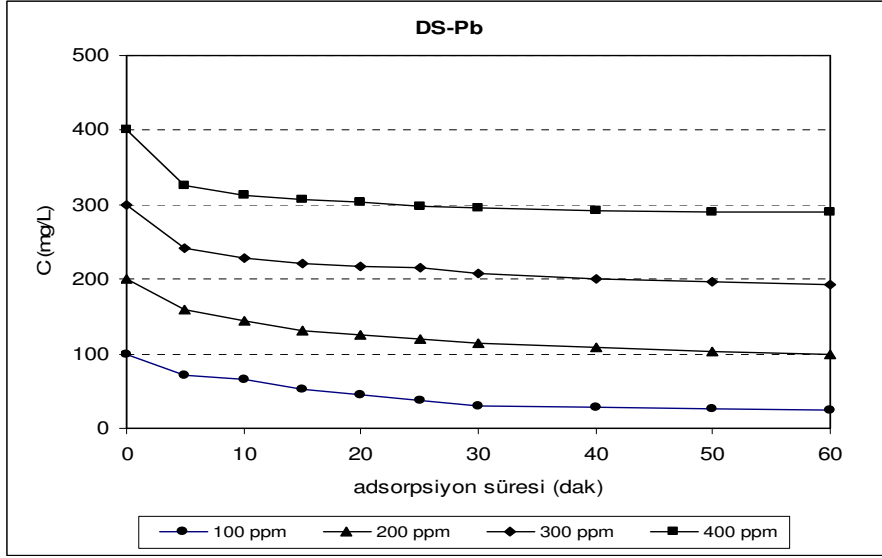
4.5.1. Doğal Sepiyolit Üzerine Pb²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonu

100–400 mg/L başlangıç derişimlerinde Pb²⁺-doğal sepiyolit karışımlarından ilk 60 dakikadaki Pb²⁺ iyonu giderimleri Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Doğal sepiyolit üzerine Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu

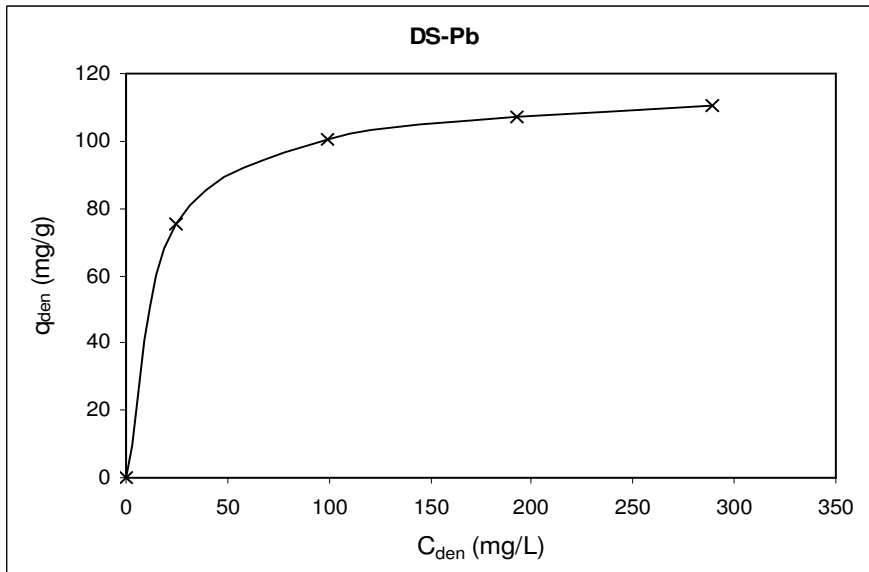
	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm
t (min)	C _{den} (mg/L)	C _{den} (mg/L)	C _{den} (mg/L)	C _{den} (mg/L)
0	100	200	300	400
5	71,42	159,66	241,78	326,62
10	64,97	144,49	228,18	312,57
15	52,3	130,45	221,26	307,44
20	44,88	126,33	217,5	302,81
25	36,53	120,48	214,9	297,33
30	30,45	114,8	207,36	295,65
40	27,74	108,97	201,12	292,23
50	26,61	102,64	196,65	290,75
60	24,78	99,75	192,77	289,43

Şekil 4.18’deki farklı derişimlerdeki Pb(NO₃)₂ çözeltisinin doğal sepiyolit ile adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin zamana göre değişimi grafiğine göre, Pb²⁺ iyonlarının doğal sepiyolit üzerine adsorpsiyonu yaklaşık 30 dakikada gerçekleşmektedir.



Şekil 4.18. Farklı derişimlerdeki Pb(NO₃)₂ çözeltisinin doğal numune ile adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin zamana göre değişimi

q_{den} değerleri denge derişiminin (C_{den}) fonksiyonu olarak çizilerek Şekil 4.19'daki adsorpsiyon izoterme elde edilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Pb²⁺ iyonlarının başlangıç derişimindeki artışa karşın adsorpsiyon kapasitesi artmamıştır.



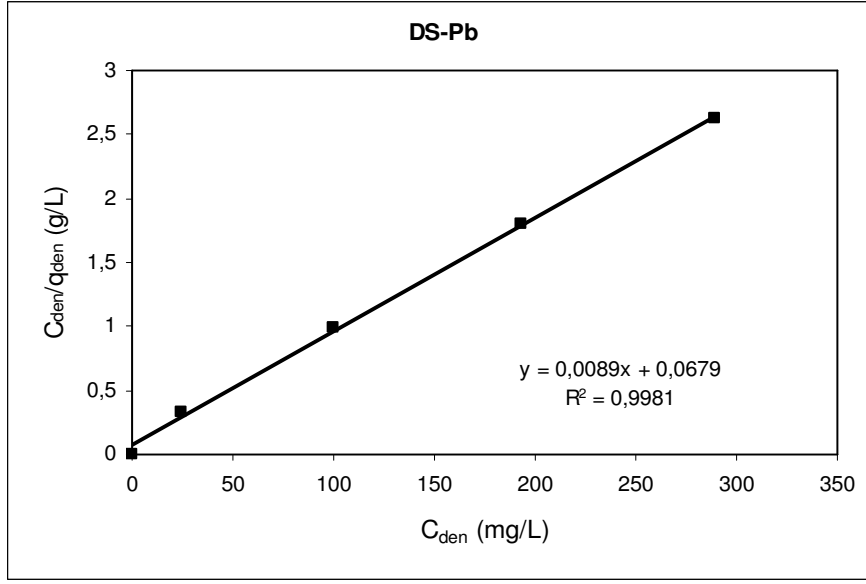
Şekil 4.19. Doğal sepiyolit üzerine Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda denge izoterme

Doğal sepiyolit numunesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri ve giderim yüzdeleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Doğal sepiyolit numunesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri

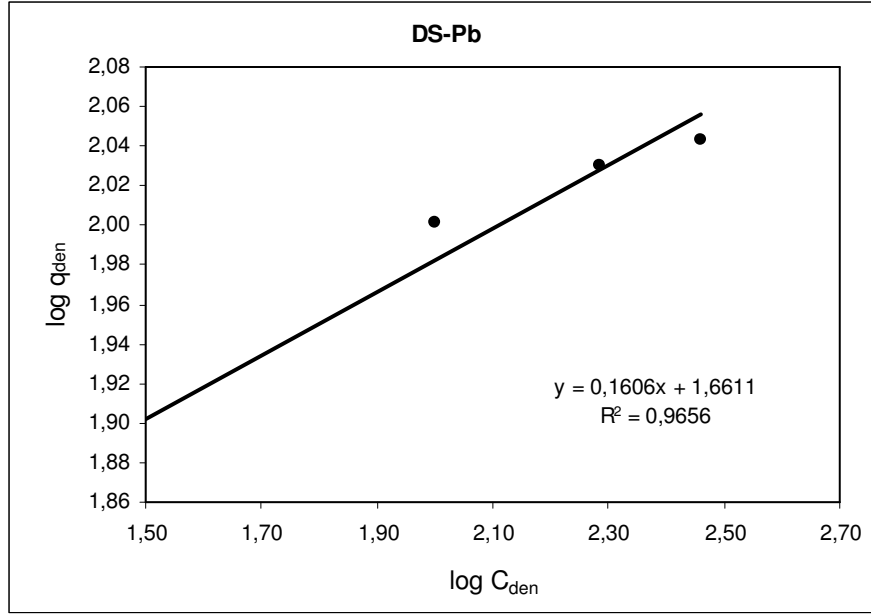
C_o (mg/L)	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/g)	$\log C_{den}$	$\log q_{den}$	C_{den}/q_{den}	% Giderim
0	0	0			0	
100	24,78	75,22	1,3941	1,8763	0,329	75,22
200	99,75	100,25	1,9989	2,0011	0,995	50,13
300	192,77	107,23	2,2850	2,0303	1,798	35,74
400	289,43	110,57	2,4615	2,0436	2,618	27,64

Çözeltide kalan Pb^{2+} iyonlarının derişimine karşı q_{den} değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.19). Bu grafik yardımıyla Langmuir formülündeki Q^0 , b , C_{den} değerleri bulunarak Langmuir izotermi çıkarılmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi bağıntısının lineer grafiksel ifadesini elde edebilmek için C_{den}/q_{den} , C_{den} ’in fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 4.20). Langmuir eşitliğinin doğrusal şeklinden (Denklemler 2.3) $b=0,13$ ve $Q^0=112,36$ mg/g olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.14).



Şekil 4.20. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği

Şekil 4.19’de çözültide kalan Pb^{2+} iyonlarının derişimine karşı q_{den} değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik yardımıyla Freundlich formülündeki n ve K_f değerleri bulunarak Freundlich izotermi çıkarılmıştır. Freundlich adsorpsiyon izotermi bağıntısının lineer grafiksel ifadesini elde edebilmek için $\log(q_{den})$, $\log(C_{den})$ ’in fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 4.21). Freundlich eşitliğinden (Denklem 2.7) $n=6,25$ ve $K_f=45,82$ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.14).



Şekil 4.21. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği

Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerinden elde edilen regresyon sabitleri (R^2) sırasıyla 0,9981 ve 0,9656 çıkmıştır. Langmuir izoterm modeli için elde edilen R^2 değeri daha yüksek çıktığından, Langmuir izoterm modeli Pb^{2+} -doğal sepiyolit adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modelinden daha iyi uymuştur.

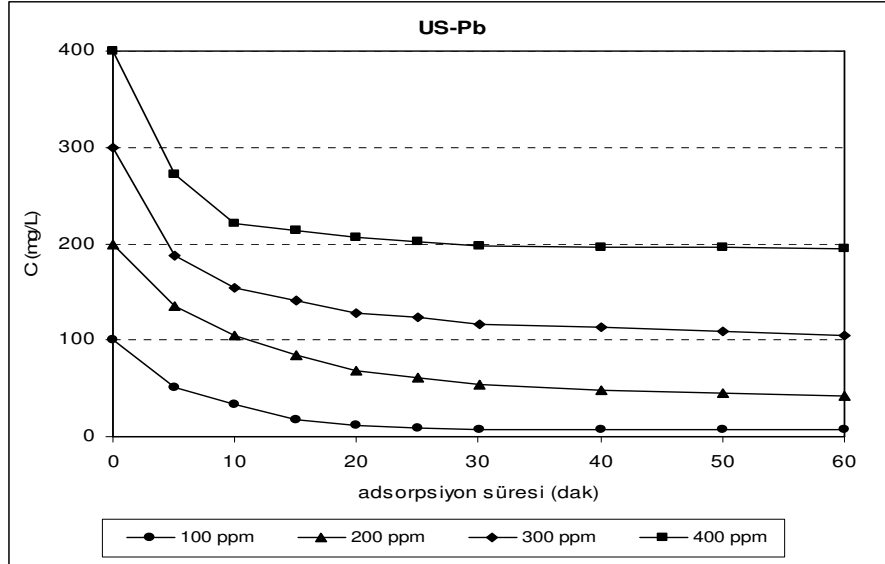
4.5.2. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Sepiyolit Üzerine Pb^{2+} İyonlarının Adsorpsiyonu

100–400 mg/L başlangıç derişimlerinde Pb^{2+} - ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit karışımlarından ilk 60 dakikadaki boyarmadde giderimleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu

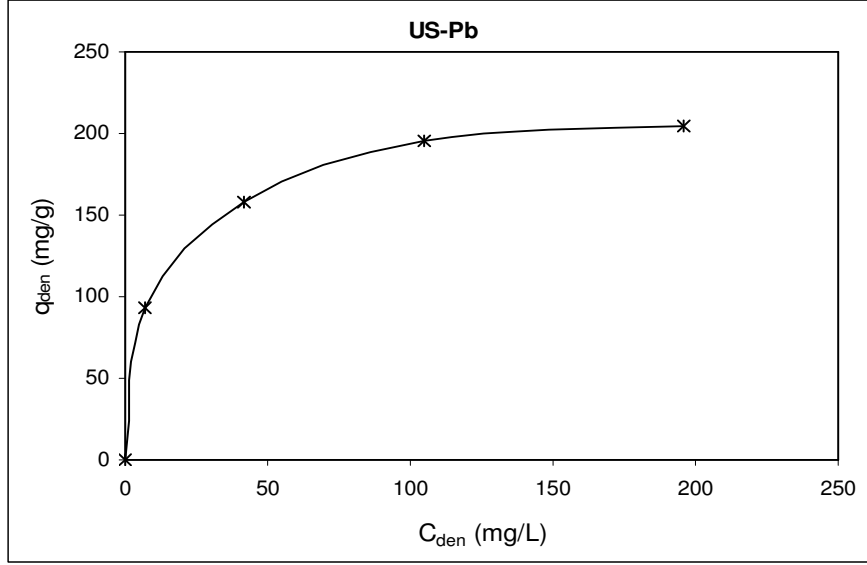
	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm
t (min)	C_{den} (mg/L)	C_{den} (mg/L)	C_{den} (mg/L)	C_{den} (mg/L)
0	100	200	300	400
5	51,34	134,78	187,9	271,55
10	33,66	105,37	154,76	221,57
15	17,21	84,9	141,33	213,9
20	11,62	67,82	128,43	206,54
25	8,84	60,44	123,71	202,39
30	7,99	53,51	116,32	197,76
40	7,41	47,5	112,76	196,44
50	7,46	44,37	108,54	196,19
60	7,28	41,88	104,71	195,5

Şekil 4.22'deki farklı derişimlerdeki $Pb(NO_3)_2$ çözeltilisinin ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit ile adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin zamana göre değişimi grafiğine göre, Pb^{2+} iyonlarının ultrasonik işlem görmüş sepiyolit üzerine adsorpsiyonu yaklaşık 30 dakikada gerçekleşmektedir.



Şekil 4.22. Farklı derişimlerdeki $Pb(NO_3)_2$ çözeltilisinin ultrasonik işlem uygulanmış numune ile adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin zamana göre değişimi

q_{den} değerleri denge derişiminin (C_{den}) fonksiyonu olarak çizilerek elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.23'te verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi Pb^{2+} iyonlarının başlangış derişimindeki artışa karşın adsorpsiyon kapasitesi artmamıştır.



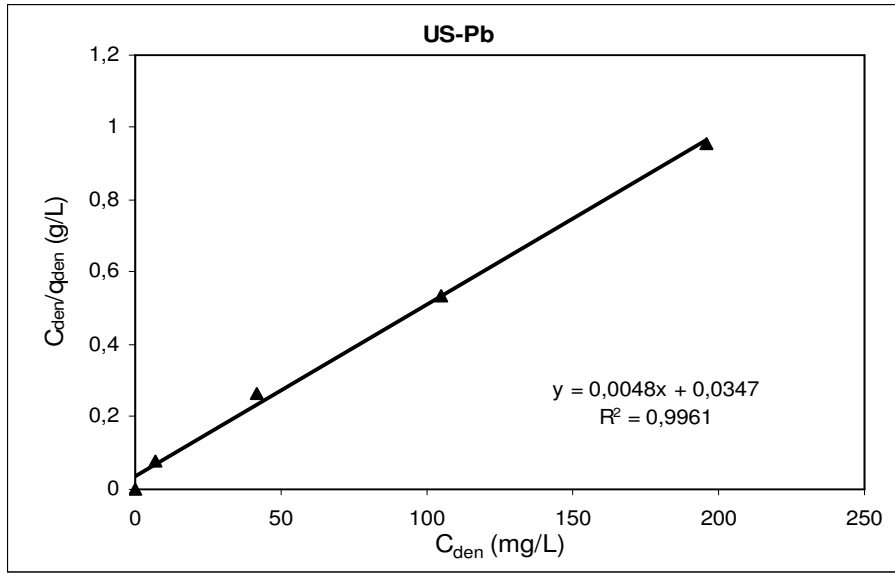
Şekil 4.23. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit zerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda denge izotermi

Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit numunesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri ve giderim yüzdeleri izelge 4.13'te verilmektedir.

Çizelge 4.13. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit numunesinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri

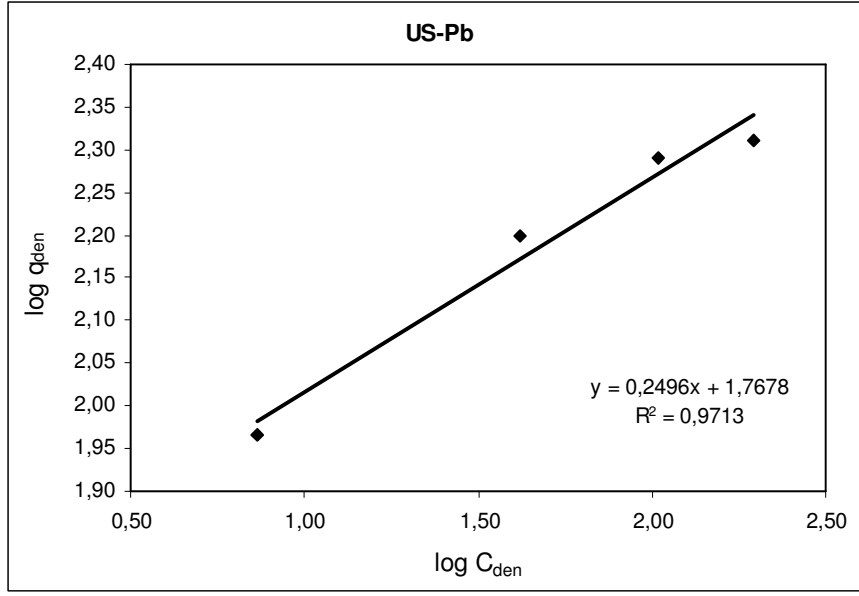
C_0 (mg/L)	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/g)	$\log C_{den}$	$\log q_{den}$	C_{den}/q_{den}	% Giderim
0	0	0			0	
100	7,28	92,72	0,8621	1,9672	0,079	92,72
200	41,88	158,12	1,6220	2,1990	0,265	79,06
300	104,71	195,29	2,0200	2,2907	0,536	65,10
400	195,50	204,50	2,2911	2,3107	0,956	51,13

Çözültide kalan Pb^{2+} iyonlarının derişimine karşı q_{den} değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.23). Bu grafik yardımıyla Langmuir formülündeki Q^0 , b , C_{den} değerleri bulunarak Langmuir izotermi çıkarılmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi bağıntısının lineer grafiksel ifadesini elde edebilmek için C_{den}/q_{den} , C_{den} 'in fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 4.24). Langmuir eşitliğinden (Denklem 2.3) $b=0,14$ ve $Q^0=208,33$ mg/g olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.14). Ultrasonik işlem uygulanmış numunenin adsorpsiyon kapasitesi doğal numuneye göre (112,36 mg/g) %85,41 artarak 208,33 mg/g'a çıkmıştır.



Şekil 4.24. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği

Şekil 4.23'te çözültide kalan Pb^{2+} iyonlarının derişimine karşı q_{den} değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik yardımıyla Freundlich formülündeki n ve K_f değerleri bulunarak Freundlich izotermi çıkarılmıştır. Freundlich adsorpsiyon izotermi bağıntısının lineer grafiksel ifadesini elde edebilmek için $\log(q_{den})$, $\log(C_{den})$ 'in fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 4.25). Freundlich eşitliğinden (Denklem 2.7) $n=4,00$ ve $K_f=58,59$ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.14).



Şekil 4.25. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb²⁺ iyonları adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği

Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit mineralleri üzerine Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarında tüm derişim aralığı boyunca Langmuir izotermelerinin lineer olması ve regrasyon katsayılarının aşırı yüksek çıkması adsorpsiyonun her iki sistemde de Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.14).

Langmuir modeline uygunluk her iki sistemde de Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun tek tabaka kaplama ile sınırlı olduğunu ve doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit mineralleri yüzeylerinin fonksiyonel gruplar için homojen olduğunu ifade etmektedir.

Langmuir izotermimin öngördüğü şekilde adsorpsiyon kapasitesi yüzey alanındaki artışa bağlı olarak artacaktır. Ultrasonik işleme tane boyutu küçültülerek yüzey alanı artırılan sepiyolit mineralinin adsorpsiyon kapasitesi artmıştır (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

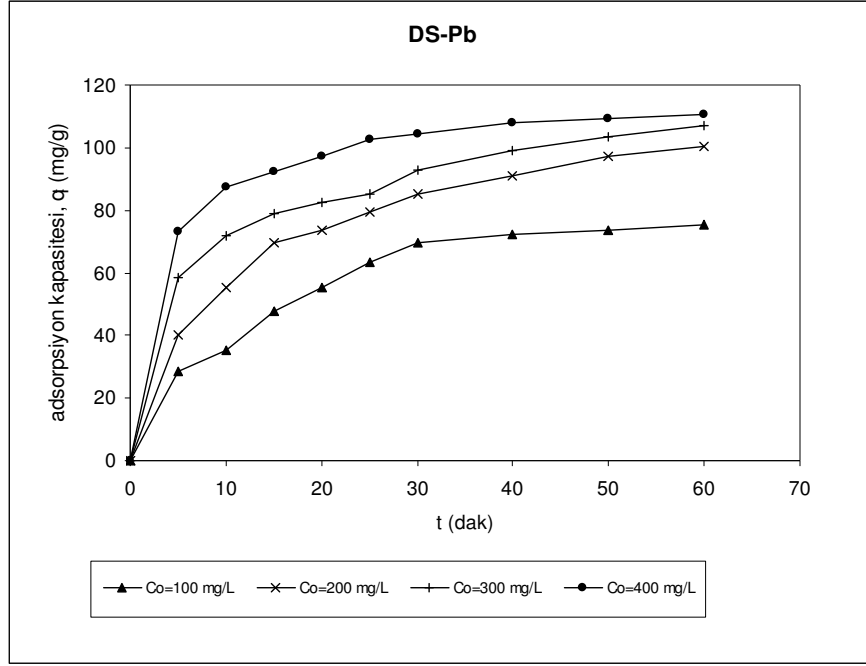
Adsorbent/ Adsorplanan	Langmuir izoterm			Freundlich izoterm		
	Q^o (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	$1/n$	R^2
DS/Pb	112,36	0,13	0,9981	45,82	0,16	0,9656
US/Pb	208,33	0,14	0,9961	58,59	0,25	0,9713

4.6. Pb^{2+} İYONLARI ADSORPSİYONU KİNETİK ÇALIŞMALARI

4.6.1. Doğal Sepiyolit Üzerine Pb^{2+} İyonlarının Adsorpsiyonu İçin Kinetik Çalışmalar

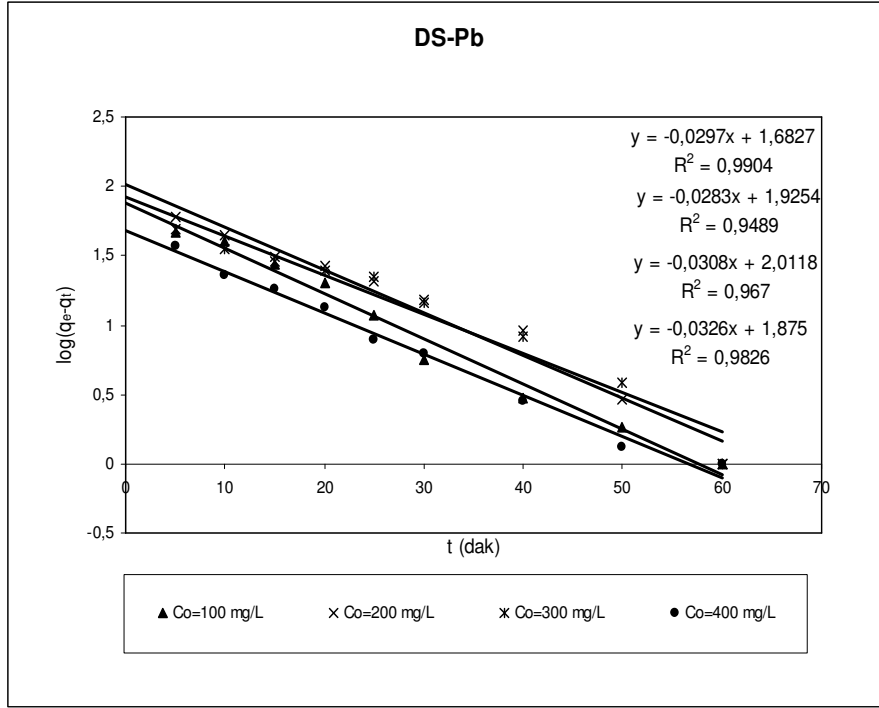
Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon reaksiyonlarının kinetikleri, deney sonuçlarının yaygın olarak kullanılan üç modele uygulanmasıyla incelenmiştir.

Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi, Şekil 4.26'da görülmektedir. Çalışılan tüm başlangıç Pb^{2+} iyon derişimlerinde başlangıçta adsorpsiyon çok hızlı meydana gelmektedir ve nihai adsorpsiyonun önemli bir kısmı ilk 30 dakika içerisinde gerçekleşmektedir.



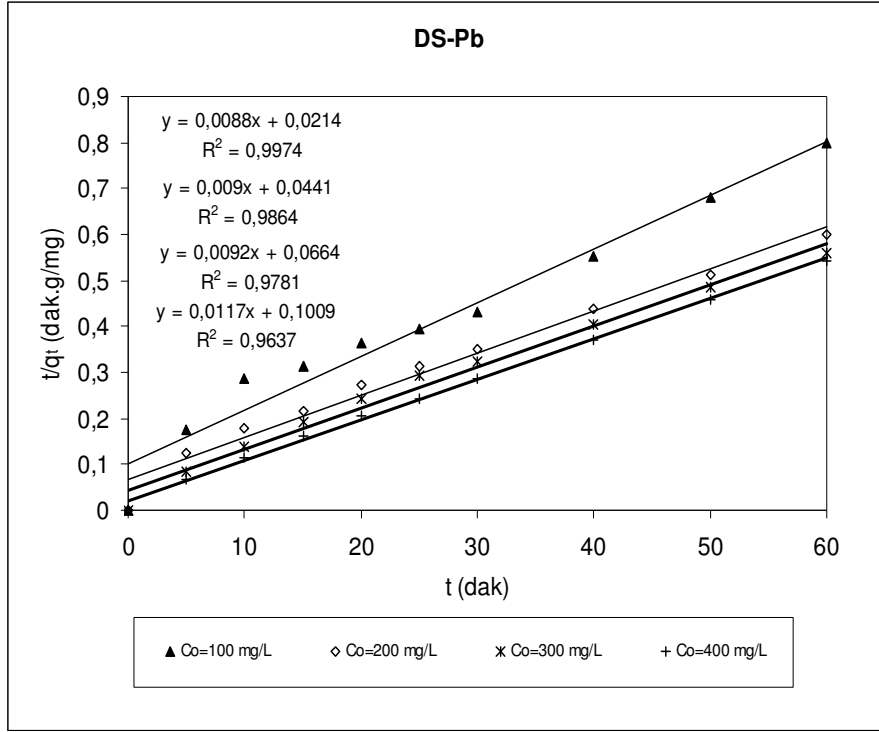
Şekil 4.26. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.

Kullanılan birinci model yalnız birinci derece kinetik reaksiyon modelidir. Bu modelde Denklem 2.11'e göre $\log(q_e - q_t)$ değerinin zamana (t) karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.27) k_1 değeri ve regrasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Yalnız birinci derece kinetik modeli kullanılarak deney verileri grafiğe geçirilmiş, grafiğin regrasyon katsayıları Çizelge 4.15'te verilmiştir. Ancak bu model kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesiyle zaman arasında lineer bir ilişki gözlenememiştir.



Şekil 4.27. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik grafiği

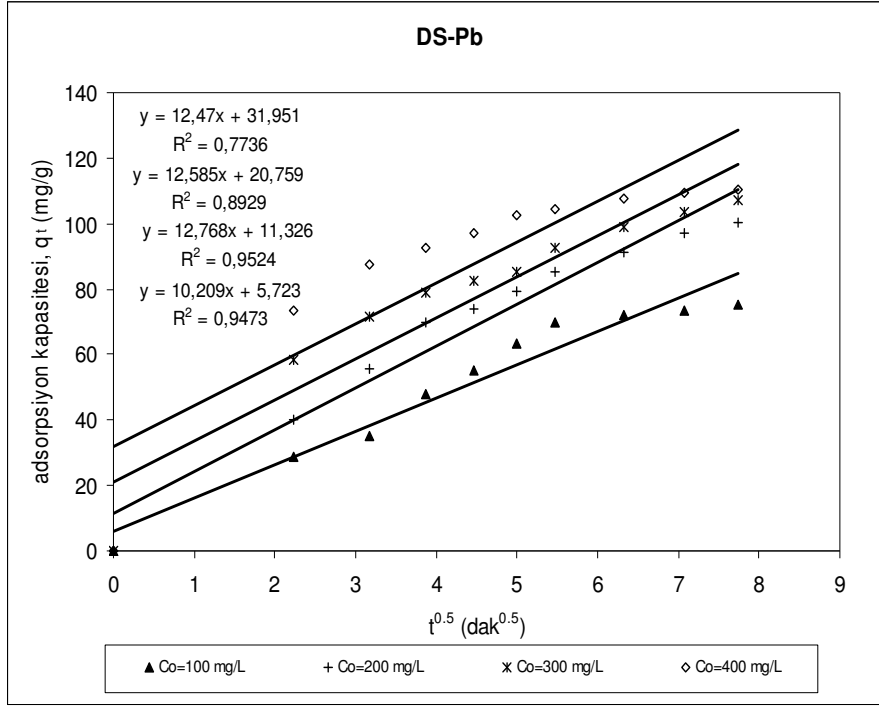
Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılan ikinci yöntem ise yalancı ikinci derece kinetik reaksiyon modelidir. Bu modelde Denklem 2.12'ye göre t/q_t değerlerinin zamana (t) karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.28) modelin kinetik sabiti olan k_2 değeri ve regrasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modelinin regrasyon katsayıları Çizelge 4.16'da verilmektedir. Deneysel veriler yalancı ikinci derece kinetik denkleminde uygulanarak t/q_t değerlerinin zamana (t) karşı çizilen grafiğinin eğiminden q_{den} kesme noktasından ise k_2 sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.16). Deneysel ve teorik olarak hesaplanan q_{den} değerlerinin birbirlerine çok yakın çıkması ve yüksek R^2 değerleri doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.28. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik grafiği

Kullanılan üçüncü model tane içi difüzyon modelidir. Bu modelde de Denklem 2.10'a göre adsorpsiyon kapasitesinin zamanın kareköküne karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.29) modelin kinetik sabiti olan k_i değeri ve regresyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Tane içi difüzyon modelinin regresyon katsayısı Çizelge 4.17'de verilmektedir. Sonuçlar doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun difüzyon kontrollü olabileceğini göstermektedir.

Tane içi difüzyonun hız kontrol faktörü olması durumunda adsorplanan madde alımı zamanın karekökü ile değişmektedir. Adsorpsiyon hızı genellikle adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin zamanın karekökünün bir fonksiyonu olarak ölçülmesiyle belirlenmektedir. Orijinden geçmeyen doğrular başlangıç sınır tabakası direncinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.29. Doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun tane içi difüzyon kinetik grafiği

Çizelge 4.15, Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17’de doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun sırasıyla yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tane içi difüzyon kinetik verileri verilmektedir.

Doğal sepiyolit minerali üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için yapılan kinetik çalışmalarda yalancı ikinci derece ve tane içi difüzyon kinetik modeliyle elde edilen yüksek regrasyon katsayıları verilerin bu iki modele uygun olduğunu göstermektedir. Hız sınırlayıcı basamak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondur.

Partikül içi difüzyonun hız kontrol faktörü olması durumunda adsorplanan madde alımı zamanın karekökü ile değişmektedir. Orijinden geçmeyen doğrular başlangıç sınır tabakası direncinin olduğunu göstermektedir. Doğal sepiyolit minerali üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu difüzyon kontrollü olabilir. Buna göre Pb^{2+}

iyonları adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek gözenek yüzeyine tutunmuş olabilir.

Yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluk hız sınırlayıcı basamağın kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Hız sabiti k_2 adsorbentin yüzey alanının bir fonksiyonudur.

Çizelge 4.15. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik verileri

Adsorbent		Başlangıç derişimi C_0 , (mg/L)	$q_{den,exp}$ (mg/g)	Yalancı birinci derece pseudo first-order			
				K_1 (g/mg dak)	$q_{d,cal}$ (mg/g)	R^2	Denklemi
DS	Pb	100	75,22	$7,51 \times 10^{-2}$	74,99	0,9826	$y = -0,0326x + 1,875$
		200	100,25	$7,10 \times 10^{-2}$	102,75	0,967	$y = -0,0308x + 2,0118$
		300	107,23	$6,52 \times 10^{-2}$	84,22	0,9489	$y = -0,0283x + 1,9254$
		400	110,57	$6,84 \times 10^{-2}$	48,16	0,9904	$y = -0,0297x + 1,6827$
US	Pb	100	92,72	$9,24 \times 10^{-2}$	30,43	0,6875	$y = -0,0401x + 1,4833$
		200	158,12	$8,18 \times 10^{-2}$	141,38	0,9992	$y = -0,0355x + 2,1504$
		300	195,29	$7,32 \times 10^{-2}$	113,92	0,9802	$y = -0,0318x + 2,0566$
		400	204,50	$8,50 \times 10^{-2}$	60,16	0,8837	$y = -0,0369x + 1,7793$

Çizelge 4.16. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik verileri

Adsorbent		Başlangıç derişimi C_0 , (mg/L)	$q_{den,exp}$ (mg/g)	Yalancı ikinci derece pseudo second-order			
				K_2 (g/mg dak)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	Denklemleri
DS	Pb	100	75,22	$1,36 \times 10^{-3}$	85,47	0,9637	$y=0,0117x+0,1009$
		200	100,25	$1,27 \times 10^{-3}$	108,70	0,9781	$y=0,0092x+0,0664$
		300	107,23	$1,84 \times 10^{-3}$	111,11	0,9864	$y=0,009x+0,0441$
		400	110,57	$3,62 \times 10^{-3}$	113,64	0,9974	$y=0,0088x+0,0214$
US	Pb	100	92,72	$3,87 \times 10^{-3}$	98,04	0,9945	$y=0,0102x+0,0269$
		200	158,12	$1,03 \times 10^{-3}$	172,41	0,9861	$y=0,0058x+0,0328$
		300	195,29	$1,56 \times 10^{-3}$	204,08	0,996	$y=0,0049x+0,0153$
		400	204,50	$2,99 \times 10^{-3}$	208,33	0,9984	$y=0,0048x+0,0077$

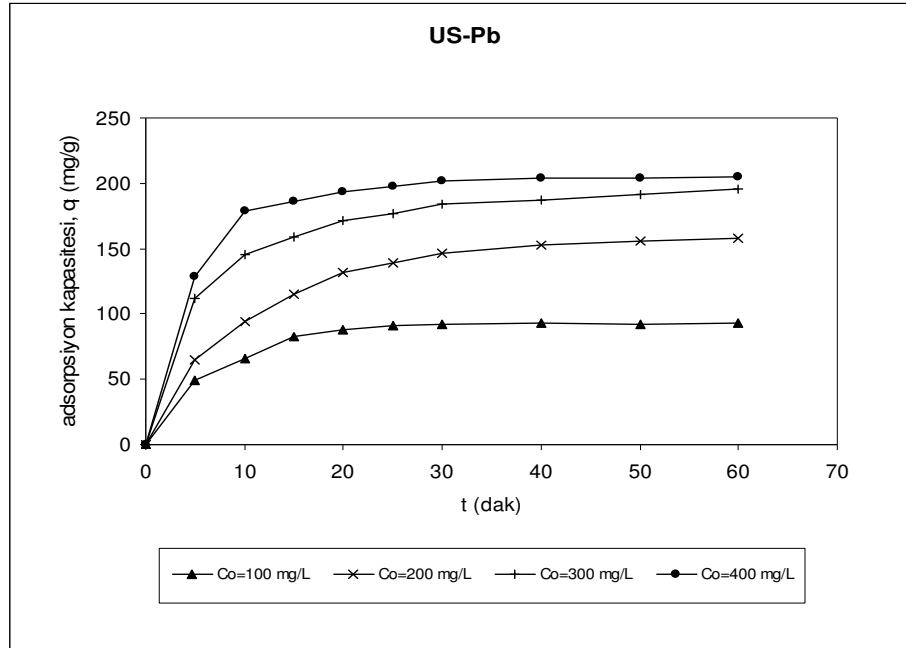
Çizelge 4.17. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun tane içi difüzyon kinetik verileri

Adsorbent		Başlangıç derişimi C_0 , (mg/L)	$q_{den,exp}$ (mg/g)	Tane içi difüzyon Intraparticle diffusion		
				K_i (g/mg dak)	R^2	Denklemleri
DS	Pb	100	75,22	10,209	0,9473	$y= 10,209x+5,723$
		200	100,25	12,768	0,9524	$y=12,768x+11,326$
		300	107,23	12,595	0,8929	$y=12,595x+20,759$
		400	110,57	12,470	0,7736	$y=12,470x+31,951$
US	Pb	100	92,72	11,436	0,7935	$y=11,436x+22,841$
		200	158,12	20,568	0,9087	$y=20,568x+22,644$
		300	195,29	22,914	0,8222	$y=22,914x+48,212$
		400	204,50	23,210	0,7213	$y=23,210x+64,528$

4.6.2. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Sepiyolit Üzerine Pb^{2+} İyonlarının Adsorpsiyonu İçin Kinetik Çalışmalar

Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon reaksiyonlarının kinetikleri, deney sonuçlarının yaygın olarak kullanılan üç modele uygulanmasıyla incelenmiştir.

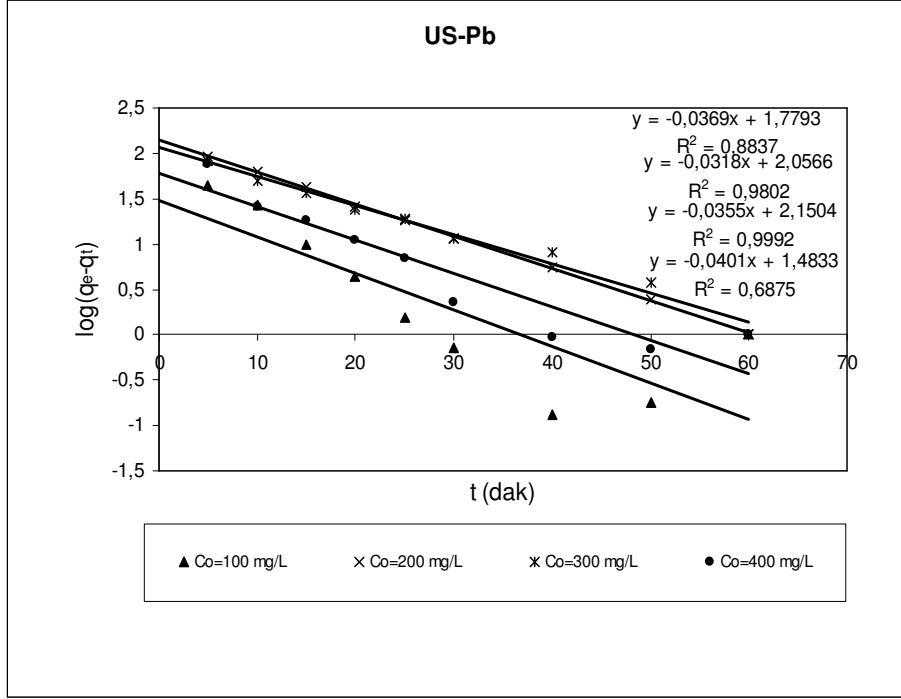
Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi, Şekil 4.30'da görülmektedir. Çalışılan tüm başlangıç Pb^{2+} iyon derişimlerinde başlangıçta adsorpsiyon hızlı meydana gelmektedir ve nihai adsorpsiyonun önemli bir kısmı ilk 30 dakika içerisinde gerçekleşmektedir.



Şekil 4.30. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

Kullanılan birinci model yalancı birinci derece kinetik reaksiyon modelidir. Bu modelde Denklem 2.11'e göre $\log(q_e - q_t)$ değerinin zamana (t) karşı grafiği

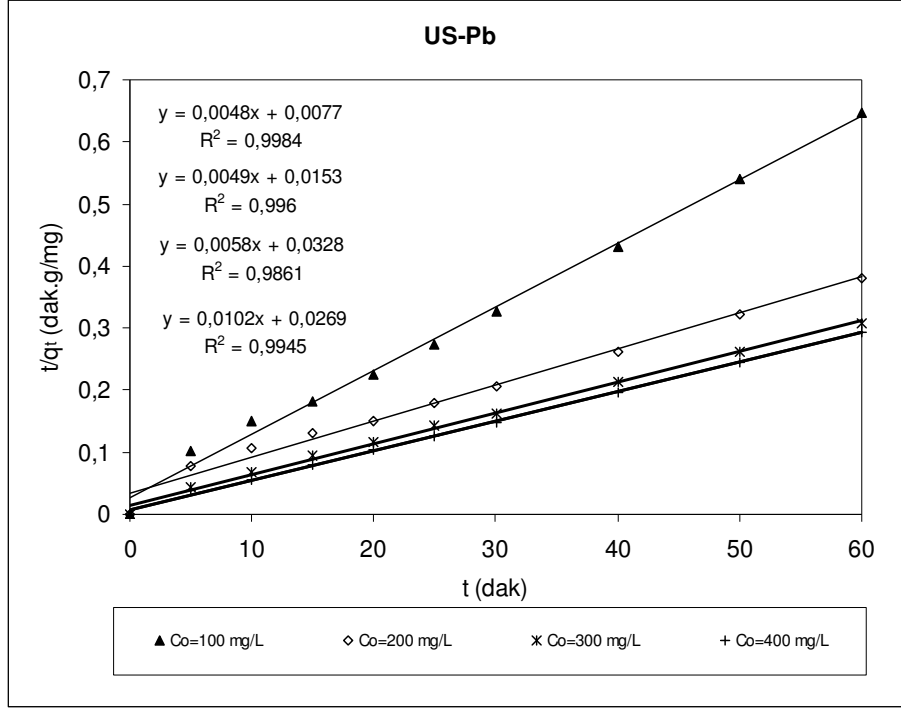
çizilerek k_1 değeri ve regresyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Yalancı birinci derece kinetik modeli kullanılarak deney verileri grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.31), grafiğin regresyon katsayısı Çizelge 4.15'te verilmiştir. Ancak bu model kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesiyle zaman arasında lineer bir ilişki gözlenememiştir.



Şekil 4.31. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik grafiği

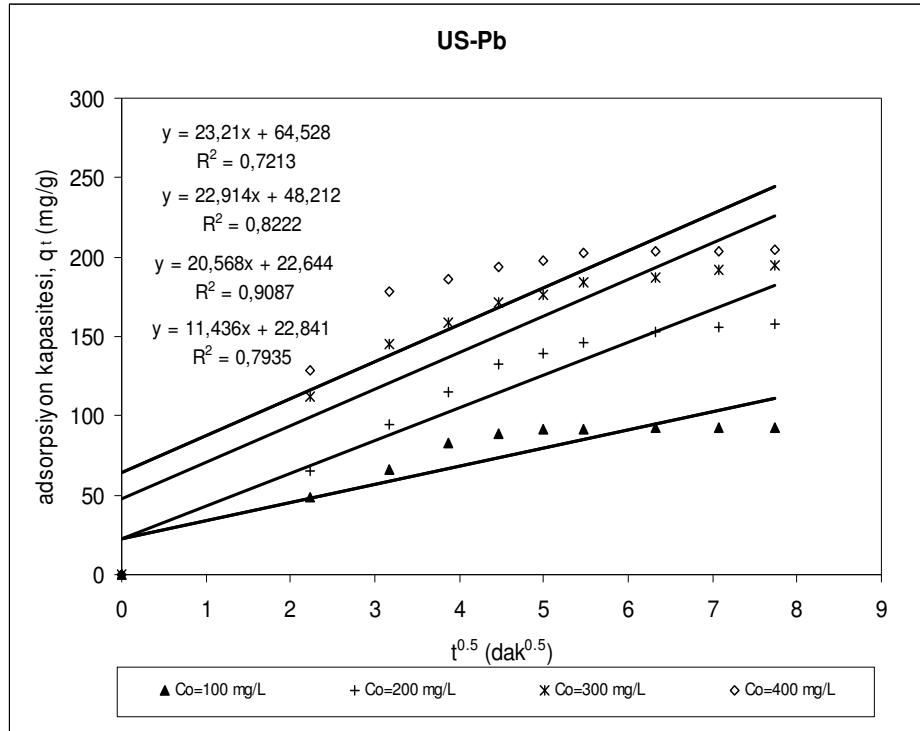
Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonu için kullanılan ikinci yöntem ise yalancı ikinci derece kinetik reaksiyon modelidir. Bu modelde Denklem 2.12'ye göre t/q_t değerlerinin zamana (t) karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.32) modelin kinetik sabiti olan k_2 değeri ve regresyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modelinin regresyon katsayıları Çizelge 4.16'da verilmektedir. Deneysel veriler yalancı ikinci derece kinetik denkleme uygulanarak t/q_t değerlerinin zamana (t) karşı çizilen grafiğinin eğiminden q_{den} , kesme noktasından ise k_2 sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.16). Deneysel ve teorik

olarak hesaplanan q_{den} değerlerinin birbirlerine çok yakın çıkması ve yüksek R^2 değerleri ultrasonik işlem görmüş sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.32. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik grafiği

Kullanılan üçüncü model tane içi difüzyon modelidir. Bu modelde de Denklem 2.10'a göre adsorpsiyon kapasitesinin zamanın kareköküne karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.33) modelin kinetik sabiti olan k_i değeri ve regrasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Tane içi difüzyon modelinin regrasyon katsayısı Çizelge 4.17'de verilmektedir. Sonuçlar doğal sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun difüzyon kontrollü olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.33. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyonunun tane içi difüzyon kinetik grafiği

Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için yapılan kinetik çalışmalarda yalancı ikinci derece ve tane içi difüzyon kinetik modeliyle elde edilen yüksek regrasyon katsayıları verilerin bu iki modele uygun olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.15, Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17). Hız sınırlayıcı basamak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondur.

Partikül içi difüzyonun hız kontrol faktörü olması durumunda adsorplanan madde alımı zamanın karekökü ile değişmektedir. Orijinden geçmeyen doğrular başlangıç sınır tabakası direncinin olduğunu göstermektedir. Ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu difüzyon kontrollü olabilir. Buna göre Pb^{2+} iyonları adsorbentın gözenek boşluklarında hareket ederek gözenek yüzeyine tutunmuş olabilir. Yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluk hız sınırlayıcı basamağın kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Hız sabiti k_2 adsorbentın yüzey alanının bir fonksiyonudur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sepiyolit mineralinin ultrasonik işlem ile tane boyutu küçültülerek yüzey alanının artırılmasının adsorpsiyon kapasitesine etkisi karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Doğal ve ultrasonik işlemden geçirilmiş sepiyolit üzerine katyonik metilen mavisi (MB) ve Pb^{2+} ağır metal iyonlarını giderim koşulları adsorpsiyon denge ve kinetik çalışmalarıyla incelenmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen bulguların ışığı altında aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

1) 5 saatlik ultrasonik işlem sonucu sepiyolitın $322,09 \text{ m}^2/\text{g}$ olan özgül yüzey alanı %66,09 artışla $487,36 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a, $0,1359 \text{ cm}^3/\text{g}$ olan kümülatif boşluk hacmi ise $0,1407 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a çıkarılmıştır. Yüzey alanındaki artışa oranla kümülatif boşluk hacmindeki artışın az olmasından, ultrasonik işlem sonunda tane boyutunun küçültülmesi esnasında sepiyolitın tabakaları arasının açılmış olabileceği sonucu çıkarılabilir.

2) Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit numunesi ile MB boyar maddesinin gideriminde yapılan denge çalışmalarında adsorpsiyon dengesi en iyi Langmuir modeli ile ifade edilebilmiştir. Doğal sepiyolit mineralinin MB gideriminde maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi $72,46 \text{ mg MB/g}$ sepiyolit bulunmuştur. Ultrasonik işlem sonunda sepiyolitın adsorpsiyon kapasitesi %66,27 artarak $120,48 \text{ mg MB/g}$ sepiyolite çıkmıştır.

3) Her iki sistemde de başlangıç boyar madde derişimine bağlı olmaksızın 5. dakikada adsorpsiyonun dengeye ulaştığı belirlenmiştir.

4) Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit mineralleri üzerine MB adsorpsiyon kinetiği en iyi yalancı ikinci derece kinetik modeli ile ifade edilmiştir. Bu sonuç MB moleküllerinin doğal ve ultrasonik işlem görmüş sepiyolit yüzeyine adsorplanma mekanizmasının kimyasal adsorpsiyon şeklinde olabileceğini göstermektedir.

5) Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit numunesi ile Pb^{2+} iyonlarının giderimi incelenmiştir. Pb^{2+} iyonları için yapılan tüm denge çalışmalarında adsorpsiyon dengesi en iyi Langmuir modeli ile ifade edilebilmiştir. Doğal sepiyolit mineralinin Pb^{2+} iyonlarının gideriminde adsorpsiyon kapasitesi 112,36 mg Pb^{2+} /g sepiyolit bulunmuştur. Ultrasonik işlem sonunda adsorpsiyon kapasitesi %85,41 artarak 208,33 mg Pb^{2+} /g sepiyolite çıkmıştır.

6) Her iki sistemde de başlangıç Pb^{2+} iyonlarının derişimine bağılı olmaksızın 30. dakikada adsorpsiyonun dengeye ulaştığı belirlenmiştir.

7) Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit mineralleri üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu en iyi yalancı ikinci derece ve tane içi difüzyon kinetik modelleri ile ifade edilmiştir. Bu sonuç Pb^{2+} iyonlarının doğal ve ultrasonik işlem görmüş sepiyolit yüzeyine adsorplanma mekanizmasının hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon şeklinde olabileceğini göstermektedir.

8) Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali üzerine MB boyar maddesi ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu tek tabakada olduğu için adsorbentin kapasitesini belirleyen başlıca etken sahip olduğu özgül yüzey alanıdır. Ultrasonik işlem sonunda elde edilen kapasite artışı boyut küçültme ile artan yüzey alanından kaynaklanmaktadır.

9) Ultrasonik işlem sonunda adsorpsiyon kapasitesi MB gideriminde %66,27, Pb^{2+} iyonlarının gideriminde ise %85,41 artmıştır. Adsorpsiyonla MB boyar maddesi ve Pb^{2+} iyonlarının gideriminde, sepiyolit mineralinin tane boyutunun küçültülerek adsorptif özelliklerinin artırılması için ultrasonik işlemin sepiyolit minerali üzerine parçalayarak dağıtma etkisi kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Karapınar, İ. ve Kargı, F. “Atıksulardan Boyarmaddelerin Adsorpsiyonla Giderimi”, Çevre Bilimleri Dergisi, **4**: 1–7, (1996).
- [2] Daniş, Ü., Gürses, A. and Canpolat, N. “Removal of Some Azo Dyes From Wastewater Using PAC as Adsorbent”, International Workshop on Environmental Quality And Environmental Engineering in The Middle East Region”, Konya, 559-569, (1998).
- [3] Juang, R.S., Wu, F.C. and Tseng., R.L. “The Availability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes From Aqueous Solutions”, Environmental Technology, **18**: 525-531, (1997).
- [4] Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y. “Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler”, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayın No.153, İzmir, 9–1, 9–8, (1997).
- [5] Choi, Y.S. and Cho, J.H. “Color Removal from Dye Wastewater Using Vermiculite”, Environmental Technology, **17**: 1169–1180, (1996).
- [6] Stephenson, R.J. and Sheldon, J.B.D. “Coagulation and Precipitation of a Mechanical Pulping Effluent: I. Removal of Carbon, Color and Turbidity” Water Research, **30(4)**: 781–792, (1996).
- [7] McKay, G., Allen, S.J. and Mcconvey, I.F. “The Adsorption of Dyes From Solution-Equilibrium and Column Studies”, Water, Air, And Soil Pollution, **21**:127-139, (1984).
- [8] Gupta, G.S., Prasad, G. and Singh, V.N. “Removal of Chrome Dye From Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal”, Wat.Res., **24(1)**: 45-50, (1990).
- [9] El-Geundi, M. “Colour Removal From Textile Effluents by Adsorption Techniques”, Wat. Res., **25(3)**: 271-273, (1990).
- [10] Carriere, J., Jones, J.P. and Broadbent, A.D. “Decolorization of Textile Dye Solutions”, Ozone Science& Engineering, **15**: 189-200, (1993).
- [11] Liakou, S., Kornaros, M. and Lyberatos, G. “Pretreatment of Azo Dyes Using Ozone”, Wat. Sci. Tech., **36(2-3)**: 155-163, (1997).

- [12] Shu, H-Y. Huang, C-R. and Chang, M-C. “Decolorization of Mono-Azo Dyes in Wastewater by Advanced oxidations Process: A Case Study of Asid Red 1 and Acid Yellow 23”, *Chemosphere*, **29(12)**: 2597–2607, (1994).
- [13] Kuo, W.G. “Decolorizing Dye Wastewater With Fentons Reagent”, *Water Res.*, **26(7)**: 881-886, (1992).
- [14] Panswad, T. and Luangdlok, W. “Decolorization of Reactive Dyes with Different Molecular Structures under Different Environmental Conditions”, *Wat. Res.*, **34(17)**: 4177-4184, (2000).
- [15] Lee, C.K., Low, K.S. and Chow, S.W. “Chrome Sludge as an Adsorbent for Colour Removal”, *Environmental Technology*, **17**:1023-1028, (1996).
- [16] Nassar, M.M. and El-Geundi, M.S. “Comparative Cost of Colour Removal From Textile Effluents Using Natural adsorbents”, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **50**: 257-264, (1991).
- [17] Darcy B.J., Todd R.B., Wither A.W. “Industrial Effluent Control and Waste Minimization: Case Studies by UK Regulators”, *Water Science & Technology*, **39(10–11)**: 281–287, (1998).
- [18] Marani, D., Macci, G., Pagano, M. “Lead Precipitation in The Presence of Sulfate and Carbonate”, *Testing of Thermodynamic Predictions, Water Research*, **29(4)**:1085-1092, (1995).
- [19] Papini, M.P., Kahie, Y.D., Troia, B., Majone, M. “Adsorption of Lead at Variable pH onto a Natural Porous Medium: Modeling of Batch and Column Experiments”, *Environmental Science and Technology*, **33**: 3357–4464, (1999).
- [20] Smith, H.E., Lu, W., Vengris, T., Binkiene, R. “Sorption of Heavy Metals by Lithuian Glaucosite”, *Water Research*, **30(12)**: 2883-2892, (1996).
- [21] Patterson, J. “Industrial Waste Water Treatment Technology”, Second Edition, (1985).
- [22] Perez-Maqueda, L.A., Perez-Rodriguez, J.L., Scheiffele, G.W., Justo, A., Sanchez Soto, P.J. “Thermal Analysis of Ground Kaolinite and Pyrophyllite”, *J. Therm. Anal.*, **39**:1055–1067, (1993).

- [23] Zbik, M., Smart, R.S.C. “Influence of Dry Grinding on Talc and Kaolinite Morphology: Inhibition of Nano-Bubble Formation and Improved Dispersion”, *Minerals Engineering*, **18**: 969–976, (2005).
- [24] Sanchez-Soto, P. J., Wiewiora, A., Aviles, M. A., Justo, A., Perez-Maqueda, L. A., Perez-Rodriguez, J. L. and Bylina, P. “Talc from Puebla de Lillo, Spain. II. Effect of Dry Grinding on Particle Size and shape”, *Applied Clay Science*, **12(4)**: 297–312, (1997).
- [25] Smith, J.M. “Chemical Engineering Kinetics”, 2nd ed., Kogakusha, Japan, 612s, (1970).
- [26] Başer, İ. ve İnancı, Y. “Boyarmadde Kimyası”, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, 2115s, (1990).
- [27] Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E. “Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi”, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya, 263s,(1998).
- [28] Zollinger, H. “Color Chemistry”, VCH Publishers,Inc., New York, NY(USA), 16s, (1991).
- [29] Ho, Y.S., McKay, G. “Pseudo Second Order Model for Sorption Processes”, *Process Biochem.*, **34**: 451-465, (1999).
- [30] Sawyer, C.N., McCarty, P.L. “Chemistry for Environmental Engineering”, McGraw Hill Inc., Singapore, 519s, (1978).
- [31] Başbüyük, M. and Forster, C.F. “An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxillon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System”, *Process Biochem.*, **38**: 1311-1316, (2003).
- [32] Keskinan, O., Oksu, M.Z., Yüceer, A., Başbüyük, M. and Forster, F. “Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*)”, *Process Biochem.*, **39(2)**: 179-183, (2003).
- [33] Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M. and Upatham, E.S. “Kinetics of Basic Dye (Meyhylene Blue) Biosorption by Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*)”, *Environmental Pollution*, **125**: 385-392, (2003).
- [34] Benguella, B. and Benaissa, H. “Cadmium Removal From Aqueous Solutions by Chitin: Kinetic and Equilibrium Studies”, *Water Res.*, **36**:2463-2474, (2002).

- [35] Atak, S. “Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması”, İTÜ Mühendislik Fakültesi, sayı:101, s:22, (1974).
- [36] Nagy, B and Bradley, W.F. “The structural Scheme of Sepiolite”, Am. Mineral, **40**: 885–892, (1955).
- [37] Vicente Rodriguez, M.A., Lopez Gonzalez, J.D. and Bonarez Munoz, M.A. “Acid activation of a Spanish Sepiolite, Physicochemical Characterization, Free Silica Content and Surface Area of the Solids Obtained”, Clay Minerals, **29**: 361-367, (1994).
- [38] Sariiz, K. ve Nuhoglu, İ. “Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği”, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, **636**: 338–343, (1992).
- [39] Temur, S. “Endüstriyel Hammaddeler”, S.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Konya, 245s., (1994).
- [40] Jones, B.F. and Galan, E. “Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas). In: S.W. Bailey (ed), Sepiolite and Paligorskite, Reviews in Minerology, Mineralogical Society of America, **19(16)**: 631–667, (1988).
- [41] Alvarez, A. “Sepiolite: Properties and Uses, In: A.Singer and E.Galan (eds), Palygorskite-Sepiolite. Occurences, Genesis and Uses, Developments in Sedimentology 37, Elsevier, Amsterdam, 253–287, (1984).
- [42] Brindley, G.W. and Pedro, G. “Report of the AIPEA Nomenclature Committee, AIPEA Newsletter, **4**: 3–4, (1972).
- [43] Martin Vivaldi, J.L. and Cano-Ruiz, J. “Sepiolite, II.Consideration on the Mineralogical Formula, CCM, **4**: 173–176, (1956).
- [44] Brauner, K. and Preisinger, A. “Structure and Origin of Sepiolite”, Miner. Petr. Mitt., **6**:120-140, (1956).
- [45] Weaver, C.E. and Pollard, L. “The Chemistry of Clay Minerals”, Elsevier, Amsterdam, (1973).
- [46] Grim, R.E. “Clay Minerology”, Mc Graw-Hill, New York, 596s, (1968).
- [47] Otsuka, R., Mariko, T. and Sakamoto, T. “Mineralogische Eigenschaften von Meerscham von Eskişehir, Turkei”, Memoirs of the School of Sciences and Engineering, Wasseda Univ., **37**: 43-52, (1973).
- [48] Galan, E. “The Fibrous Clay Minerals in Spain”, Eighth Conference on Clay Mineralogy and Petrology, 239–249, (1979).

- [49] Caillere, S., Henin, S. and Rautureau, M. “Mineralogie des Argiles”, 2. Classification et Nomenclature, Mason, Paris, 189s, (1982).
- [50] İrkeç, T. “Regresyondaki Türkiye Madencilik Sektörü için Yeni Bir Umut: Sepiyolit”, VII. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, (1995).
- [51] Yurdakoç, M.K., Güzel, F., Tez, Z. “Kasyon Değişim Kapasitesi (KDK) ve Belirleme Yöntemleri ”, IV. Ulusal Kil Sempozyumu, C. Ü., Sivas, 183-187, (1989).
- [52] Yörükoğulları, E., Orhun, Ö., İnel, O. and Kayıkçı, N. “Doğal Zeolit ve Bazı Yöresel Killerin Isınma Isıları ve Kasyon Değişim Kapasitelerinin Tayini”, IV. Ulusal Kil Sempozyumu, Sivas, 177-182, (1989).
- [53] Sabah, E. ve Çelik, M.S. “Sepiyolit: Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları”, İnci Ofset, Afyon, 153s., (1998).
- [54] Breck, D.W. “Zeolite: Molecular Sieves”, Wiley- Interscience, New York, 771s, (1974).
- [55] Yenyol, M. “Yenidoğan (Sivrihisar) Sepiyolit Yatağının Jeolojisi, Mineralojisi ve Oluşumu”, MTA Dergisi, **114**: 71–84 (1992).
- [56] Serratos, J.M. “Surface Properties of Vibrous Clay Minerals (Palygorskite and Sepiolite)”, Proc. 1979 Int. Clay Conf., Oxford, Elsevier, 99-109, (1978).
- [57] Sabah, E., Sağlam, H., Kara, M. and Çelik, M.S. “Uptake of Cationic Surfactants by Clay Adsorbent: Sepiolite, 5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology”, Buenos Aires, Argentina, 277-280, (1997).
- [58] Sabah, E. “Çeşitli Amin Türleri Kullanılarak Sepiyolitın Adsorpsiyon Mekanizmasının Açıklanması”, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 245s, (1998).
- [59] Kara, M., Sabah, E., Yüzer, H. and Çelik, M.S. “Sepiolite as an Adsorbent for Elimination of Mine Wastes”, Proceedings of the 5th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production, Ankara, 717-721, (1998).
- [60] Serna, C. and Van Scoyoc, G.E. “Infrared Study of Sepiolite and Paligorskite Surfaces”, Proc.1978 Int. Clay Conf. Oxford, Elsevier, 197–206, (1978).
- [61] Müller, K.P. and Kolterman, M. “Gas Adsorption and Structure of Sepiolite”, Z. Anorg. Allgem. Chem.,**341**: 36-40, (1965).

- [62] Barrer, B.M. and Mackenzie, N. "Sorption by Attapulgite I., Availability of Intracrystalline Channels, *J. Phys. Chem.*, **58**: 560-567, (1954).
- [63] Nederbragt, G.W. "Adsorption of Neutral Molecules", *Clay Min. Bull.*, **1**:72-75, (1949).
- [64] Martin Vivaldi, J.L., Cano-Ruiz, C. and Martin Vivaldi, V. "Paper Presented at IX Reunion Bienal de la R.S.E. de Fisica y Quimica, (1958).
- [65] Robertson, R.A.S. "Sepiolite: a Versatile Raw Mineral", *Chem. Ind. (NY)*, 1492-1495, (1957).
- [66] Greenland, D.J. and Quirk, J.P. "Determination of the Total Specific Surface Areas of Soils by Adsorption of Cetyl Pyridinium Bromide", *J. Soil Sci.*, **15**:178-191, (1964).
- [67] Fenol, P. and Martin Vivaldi, J.L. "Contribucion al Estudio de la Sepiolita", IV. Superficie especifica de los cristales, *Anales de Quimica*, **64**: 77-82, (1968).
- [68] Ruiz-Hitzky, E. and Fripat, J.J. "Organomineral Derivates Obtained by Reacting Organochlorasilanes with the Surface of Silicates in Organic Solvents", *CCM*, **25**: 25-30, (1976).
- [69] Balcı, S. "Sepiyolitın Isıl Bozunması ve Asit Ön Aktivasyonunun Gözenek Yapısı Üzerine Etkileri", *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir*, 221-231, (1995).
- [70] Sabah, E. Sağlam, H., Özdağ, H. and Çelik, M.S. "Türk Sepiyolitlerinin Elektrokinetik Özellikleri", *Uluslararası Katılımlı IV. Seramik Kongresi, Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir*, 25-31, (1998).
- [71] Alkan, M., Tekin, G. and Namlı, H. "FTIR and Zeta Potential Measurements of Sepiolite Treated with Some Organosilanes", *Microporous and Mesoporous Materials*, **84(1-3)** :75-83,(2005).
- [72] Vico, L.I. "Acid-base Behaviour and Cu^{2+} and Zn^{2+} Complexation Properties of the Sepiolite/ Water Interface", *Chemical Geology*, **198 (3-4)**: 213-222, (2003).
- [73] Lemic, J., Canovic, M.T., Djuricic, M. and Stanic, T. "Surface Modification of Sepiolite with Quaternary Amines", *Journal of Colloid and Interface Science*, **292(1)**: 11-19, (2005).

- [74] Rytwo, G. and Trop, D. "Improved Efficiency of a Divalent Herbicide in the Presence of Clay, by Addition of Monovalent Organocations", *Applied Clay Science*, **18(5-6)**:327-333, (2001).
- [75] Sabah, E. and Çelik, M.S. "Interaction of Pyridine Derivates with Sepiolite", *Journal of Colloid and Interface Science*, **251**: 33-38,(2002).
- [76] Öztürk, N. and Bektaş, T.E. "Nitrate Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Various Materials", *Journal of Hazardous Materials*, **112(1-2)**: 155-162, (2004).
- [77] Alkan, M., Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö., Doğan, M. "Removal of Reactive Blue 221 and Acid Blue 62 Anionic Dyes from Aqueous Solutions by Sepiolite", *Dyes and Pigments*, **65(3)**: 251-259, (2005).
- [78] Turan, M., Mart, U., Yüksel, B. and Çelik, M.S. "Lead Removal in Fixed-bed Columns by Zeolite and Sepiolite", *Chemosphere*, **60(10)**: 1487-1492, (2005).
- [79] Özdemir, O., Armağan, B., Turan, M. and Çelik, M.S. "Comparison of the Adsorption Characteristics of Azo-reactive Dyes on Mezoporous Minerals", *Dyes and Pigments*, **62(1)**: 49-60, (2004).
- [80] Sabah,E., Turan,M. and Çelik, M.S. "Adsorption Mechanism of Cationic Surfactants onto Acid-and Heat-activated Sepiolites", *Water Research*, **36(16)**: 3957-3964, (2002).
- [81] Akçay, M. "FT-IR spectroscopic investigation of the adsorption pyridine on the Raw Sepiolite and Fe-pillared Sepiolite from Anatolia", *Journal of Molecular Structure*, **694(1-3)**: 21-26, (2004).
- [82] Özcan, A. and Özcan, A.S. "Adsorption of Acid Red 57 from Aqueous Solutions onto Surfactant Modified Sepiolite", *Journal of Hazardous Materials*, **125(1-3)**: 252-259, (2005).
- [83] Kocaoba, S. and Akyüz, T. "Effects of Conditioning of Sepiolite Prior to Cobalt and Nickel Removal", *Desalination*, **181**: 313-318, (2005).
- [84] Seki, Y. and Yurdakoç, K. "Paraquat Adsorption onto Clays and Organoclays from Aqueous Solution", *Journal of Colloid and Interface Science*, **287(1)**:1-5, (2005).
- [85] Sanchez-Martin, M.J., Rodriguez-Cruz, M.S., Andrades, M.S. and Sanchez-Camazano, M. "Efficiency of Different Clay Minerals Modified with a

- Cationic Surfactant in the Adsorption of Pesticides: Influence of Clay type and Pesticide Hydrophobicity”, Applied Clay Science, Article in press, (2005).
- [86] Gonzales-Pradas, E., Socias-Viciana, M., Urena-Amate, M.D., Cantos-Melina, A. and Villafranca-Sanchez, M. “Adsorption of Chloridazon from Aqueous Solution on Heat and Acid Treated Sepiolites”, Water Research, **39(9)**: 1849-1857, (2005).
- [87] Karahan, S., Seki, M.Y. and Yurdakoç, K. “Removal of Boron from Aqueous Solution by Clays and Modified Clays”, Journal of Colloid and Interface Science, **293(1)**:36-42, (2006).
- [88] Tekin, N., Dinçer, A., Demirbaş, Ö. and Alkan, M. “Adsorption of Cationic Polyacrylamide onto Sepiolite”, Journal of Hazardous Materials, **134(1-3)**:221-219, (2006).
- [89] Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., Nourbakhsh, F. and Najafi, B. “Sorption of Cadmium on Palygorskite, Sepiolite and Calcite: Equilibria and Organic Ligand Affected Kinetics”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **287(1-3)**: 182-190, (2006).
- [90] Özcan, A., Öncü, E.M. and Özcan, A.S. “Adsorption of Acid Blue 193 from Aqueous Solutions onto DEDMA-sepiolite”, Journal of Hazardous Materials, **129(1-3)**: 224-252, (2006).
- [91] Özcan, A., Öncü, E.M. and Özcan, A.S. “Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies of Adsorption of Acid Blue 193 from Aqueous Solutions onto Natural Sepiolite”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **277(1-3)**: 90-97, (2006).
- [92] Sabah, E. “Decolorization of Vegetable Oils: Chlorophyll-*a* Adsorption by Acid-activated Sepiolite”, Journal of Colloid and Interface Science, **310(1)**: 1–7, (2007).
- [93] Rajakovic, V., Aleksic, G., Radetic, M. and Rajakovic, L.J. “Efficiency of oil Removal from Real Wastewater with Different Sorbent Materials”, Journal of Hazardous Materials, **143(1-2)**: 494-499, (2007).
- [94] Alkan, M. Demirbaş, Ö. and Doğan, M. “Adsorption Kinetics and Thermodynamics of an Anionic Dye onto Sepiolite”, Microporous and Mesoporous Materials, **101(3)**: 388–396, (2007).

- [95] Özdemir, O., Çınar, M., Sabah, E., Arslan, F. and Çelik, M.S. “Adsorption of Anionic Surfactants onto Sepiolite”, *Journal of Hazardous Materials*, Article in Press, Corrected Proof.
- [96] Karagözü, B., Taşdemir, M., Demirbaş, E. and Kobya, M. “The Adsorption of Basic Dye (Astrazon Blue FGRL) from Aqueous Solutions onto Sepiolite, Fly ash and Apricot Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies”, *Journal of Hazardous Materials*, Article in Press, Corrected Proof.
- [97] Lazarevic, S., Jankovic-Castvan, I., Janovic, D., Milinjc, S., Janackovic, D. and Petrovic, R. “Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} Ions onto Natural and Acid-Activated Sepiolites”, *Applied Clay Science*, Article in Press, Corrected Proof.
- [98] Eren, E. and Afşin, B. “Investigation of a Basic Dye Adsorption from Aqueous Solution onto Raw and Pre-treated Sepiolite Surfaces”, *Dyes and Pigments*, **73(2)**: 162–167, (2007).
- [99] Sabah, E., Çınar, M. and Çelik, M.S. “Decolorization of Vegetable Oils: Adsorption Mechanism of β -carotene on Acid-activated Sepiolite”, *Food Chemistry*, **100(4)**: 1661-1668, (2007).
- [100] Özdemir, Y., Doğan, M. and Alkan, M. “Adsorption of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Sepiolite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **96(1-3)**: 419-427, (2006).
- [101] Doğan, M., Alkan, M., Demirbaş, Ö., Özdemir, Y. and Özmetin, C. “Adsorption Kinetics of Maxilon Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions”, *Chemical Engineering Journal*, **124(1-3)**: 89-101, (2006).
- [102] Doğan, M., Özdemir, Y. and Alkan, M. “Adsorption Kinetics and Mechanism of Cationic Methyl Violet and Methylene Blue Dyes onto Sepiolite”, *Dyes and Pigments*, **75(3)**: 701-713, (2007).
- [103] Ovarlez, S., Chaze, A.M., Giulieri, F. and Delamore, F. “Indigo Chemisorption in Sepiolite. Application to Maya Blue Formation”, *Comptes Rendus Chimie*, **9(10)**: 1243–1248, (2006).
- [104] Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N. “Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent”, *Water Res.*, **34(3)**: 927-935, (2000).

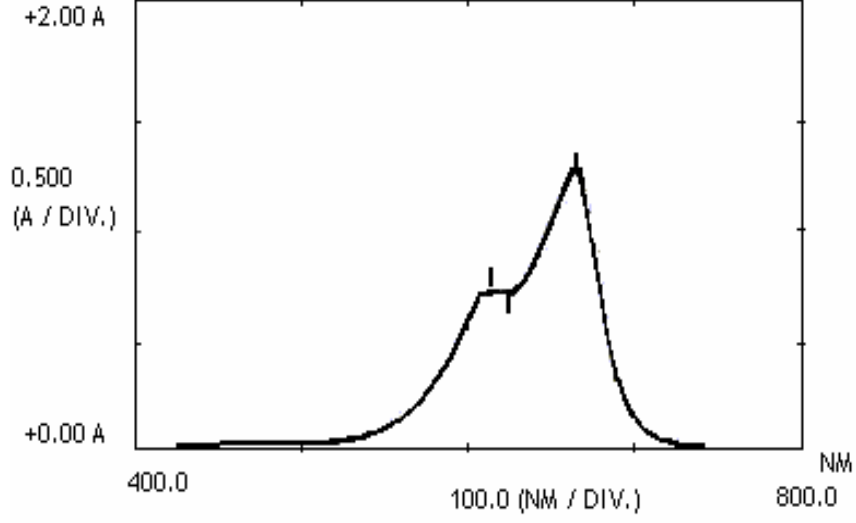
- [105] Burns, G.P., Lynn, S., Hanson, D.N. “Energy Reduction in Phenol Recovery Systems”, Report no: LBL 9176, Lawrence Berkeley Laboratory, (1979).
- [106] Treybal, R.E. “Liquid Extraction”, McGraw Hill, New York, 48 s., (1963).
- [107] Mason, T.J. and Lorimer, J.P. “Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry”, Ellis Horwood, Chichester, (1988).
- [108] Shoh, A. “Industrial Applications of Ultrasound”, K.S. Suslick (ed), Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects, VCH Publishers Inc., USA, s.3-119, (1988).
- [109] Perez-Maqueda, L.A., Franco, F., Perez-Rodriguez, J.L. “Comparative Study of the Sonication Effect on the Thermal Behaviour of 1:1 and 2:1 Aluminium Phyllosilicate Clays”, Journal of the European Ceramic Society, **25**: 1463-1470, (2005).
- [110] Wiewiora, A., Perez Rodriguez, J.L., Perez Maqueda, L.A. and Drapa, J. “Particle Size Distribution in Sonicated High-and-Low Charge Vermiculites”, Applied Clay Science, **24(1-2)**: 51-58, (2003).
- [111] Rodriguez, J.L., Wiewiora, A., Drapala, J., Perez-Maqueda, L.A. “The Effect of Sonication on Dioctahedral and Trioctahedral Micas”, Ultrason. Sonochem., **13(1)**: 61-7, (2005).
- [112] Perez-Maquede, L.A., Montes, O.M., Gonzalez-Macias, E.M., Franco, F., Poyato, J., Perez-Rodriguez, J.L. “Thermal Transformations of Sonicated Pyrophyllite”, Applied Clay Science, **24(3-4)**: 201–207, (2004).
- [113] Özyılmaz, A. “Adsorpsiyon Mekanizması ve Adsorbentlerin Yüzey Alanlarının Artırılması”, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Semineri, Mersin, (2005).
- [114] Kitman, J. L. “The Secret History of Lead”, The Nation, 2000.
- [115] Denizli, A., Yavuz, H. “Ağır Metal Toksikolojisi”, Standart Dergisi, **477**: 76-82, (2001).
- [116] Göktepe, A., Ayan, Z., Artvinli, M., Şahin, A., Barış, Y. “İnsan Sağlığı ve Jeoloji”, Yeryuvarı ve İnsan, **1**: 11-14, (1983).

ÖZGEÇMİŞ

1976 Tarsus doğumluyum. Orta ve lise öğrenimimi Tarsus A.Kerim Bengi Anadolu Lisesi'nde tamamladım. 2000 yılında Mersin Üniversitesi MMYO Kimya programından, 2004 yılında Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünden mezun oldum. 2005 yılında aynı bölümde Yüksek Lisans eğitimine başladım.

EKLER

EK 1. METİLEN MAVİSİ BOYARMADDESİNİN UV/VIS SPEKTRUMU



EK 2. METİLEN MAVİSİ BOYARMADDESİNİN KALİBRASYON EĞRİSİ

Derişim mg/L	abs nm
0	0
1	0,214
2	0,447
3	0,659
4	0,857
5	1,021
10	1,903

