

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE EDİLMİŞ MONTMORİLLONİT
KULLANILARAK BOYAR MADDENİN
ADSORPSİYONLA GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cansu YÜCEL

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Füsun BOYSAN

Eylül 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**MODİFİYE EDİLMİŞ MONTMORİLLONİT
KULLANILARAK BOYAR MADDENİN
ADSORPSİYONLA GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cansu YÜCEL

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 12.09.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


**Prof. Dr. İ. Ayhan
ŞENGİL**

Jüri Başkanı


**Dr. Öğr. Üyesi Füsun
BOYSAN**

Üye


**Dr. Öğr. Üyesi Mustafa
AKÇİL**

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Cansu YÜCEL

12.09.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, her konuda bilgi ve donanımlarından yararlandığım, araştırmanın planlanmasından, deneysel çalışmalardan ve tüm aşamalarında yardımlarını benden esirgemeyen değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Füsun BOYSAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda tüm bilgi ve donanımlarından yararlandığım, tüm imkanları sunan ve desteklerini her zaman üzerimde hissettiğim, Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünden Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ ve Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarım süresi boyunca desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, her aşamada yanımda olan Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. Muhammed HAS'a teşekkür ederim.

Beni büyük fedakarlıklarla yetiştiren, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem Güler YÜCEL ve sevgili babam Doğan YÜCEL'e sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Tüm çalışmalarım boyunca her konuda sürekli desteğini aldığım çok değerli abim Ziraat Mühendisi Emre Alican YÜCEL ile eşi Uzm. Dr. Ezgi Hacer YÜCEL'e ve çok değerli biricik dostum Derya DENİZ'e sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ADSORPSİYON.....	2
2.1. Adsorpsiyonun Tarihçesi ve Tanımı	2
2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri	2
2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler	5
2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	6
2.4.1. Langmuir izotermi.....	6
2.4.2. Freundlich izotermi	7
2.5. Adsorpsiyon Kinetiği	9
2.5.1. Pseudo birinci derece eşitliği.....	10
2.5.2. Pseudo ikinci derece eşitliği.....	11
2.5.3. Elovich eşitliği.....	11
2.6. Desorpsiyon.....	12

BÖLÜM 3.

MONTMORİLLONİT MİNERALİ KAYNAK ÖZETLERİ..... 13

3.1. Killer ve Kil Mineralleri..... 13

BÖLÜM 4.

BOYAR MADDE..... 18

4.1. Boyar Madde Tanımı 18

4.2. Boyar Maddeler ve Etkileri 20

4.3. Boyar Maddelerin Gruplandırılması 22

4.3.1. Anyonik (asidik) boyar maddeler..... 22

4.3.2. Katyonik (bazik) boyar maddeler..... 22

4.3.3. Dispers boyar maddeler..... 23

4.4. Boyar Madde Örnekleri..... 23

4.4.1. Metilen mavisi..... 23

4.4.2. Metil Viyole 24

4.4.3. Malahit yeşili..... 25

4.4.4. Metil oranj..... 27

BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT..... 27

5.1. Çalışmada Kullanılan Materyaller..... 27

5.1.1. Montmorillonit mineralinin saflaştırılması 27

5.1.2. Montmorillonit mineralinin modifiyesi..... 29

5.2. Çalışmada kullanılan cihazlar 29

5.2.1. UV 29

5.2.2. Karıştırıcı..... 30

5.2.3. pH metre..... 30

5.2.4. Hassas terazi..... 31

BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA 32

6.1. XRD Analizleri 32

6.2. FTIR Analizleri	33
6.3. SEM Görüntüleri	34
6.4. SEM/EDS Görüntüleri	35
6.5. Başlangıç pH Etkisi	36
6.6. Temas Süresi	37
6.7. Adsorban Dozajı.....	38
6.8. Sıcaklık.....	40
6.9. Konsantrasyon	41
6.10. Desorpsiyon.....	42
6.10.1. Modifiye montmorillonit ile desorpsiyon	42
6.10.2 Saf Montmorillonit minerali ile desorpsiyon	43
6.11 Adsorpsiyon İzotermi	44
6.12. Adsorpsiyon Kinetiği	47
BÖLÜM 7.	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

μm	:Mikrometre
Abs.	:Absorbans
Al	:Alüminyum
$\text{Al}_3(\text{OH})_3^{-6}$:Alüminyum hidroksit
C	:Karbon
$^{\circ}\text{C}$:Derece santigrad
C_0	:Boyar madde başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$:Metil oranj
$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$:Metilen mavisi
$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$:Malahit yeşili
$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$:Metil viyole
Ca	:Kalsiyum
CaM	:Kalsiyum montmorillonit
C_e	:Adsorpsiyon sonu kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
CH_3COOH	:Asetik asit
Cr_2O_3	:Kromyum (III) oksit
Dk	:Dakika
EDS	:Energy Dispersive Spectrometry
Fe	:Demir
Fe_2O_3	:Demir (III) oksit
Fe_3O_4	:Demir (II, III) oksit
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:Demir (III) Klorür
Fe-O	:Demir oksit
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:Demir (II) Sülfat

FTIR	:Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
G	:Gram
H ₂ O	:Su
HCl	:Hidroklorik asit
HgS	:Cıva (I) sülfür
K	:Potasyum
k ₁	:Pseudo birinci derece kinetik sabiti (dk ⁻¹)
k ₂	:Pseudo ikinci derece kinetik sabiti (dk ⁻¹)
k _f	:Freundlich izoterm sabiti
k _L	:Lagmuir izoterm sabiti
L	:Litre
Li	:Lityum
M	:Molar (mol/L)
Mg	:Miligram
Mg	:Magnezyum
ml	:Mililitre
N	:Adsorplama yoğunluğu
N	:Azot
Na	:Sodyum
NaM	:Sodyum montmorillonit
NaOH	:Sodyum hidroksit
Ni	:Nikel
Nm	:Nanometre
NO	:Azotmonoksit
O	:Oksijen atomu
θ	:Teta
OH ⁻	:Hidroksil
Pb ₃ O ₄	:Kurşun tetra oksit
q _e	:Dengede birim adsorban tarafından tutulan madde (mg/g)
q _{max}	:Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi
q _t	:Bit t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Rpm	:Dakikadaki devir sayısı

S	:Kükürt
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
Si	:Silisyum
Si-O	:Silisyum oksit
SiO ₄ ⁻⁴	:Tetrahedran
T	:Zaman
UV	:Ultra viyole spektrofotometre
λ_{\max}	:Dalga boyu (nm)



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon.....	4
Şekil 2.2. Kirleticilerin çözeltilerden adsorbanın gözeneklerine kadar olan taşınımları	5
Şekil 2.3. Langmuir izotermi.	7
Şekil 2.4. Freundlich izotermi.....	8
Şekil 2.5. BET (A) ve Langmuir (B) izotermi adsorplama şemaları.....	9
Şekil 3.1. Silikatların gruplandırılması	13
Şekil 3.2. Düzgün dörtyüzlü (T) ve düzgün sekizyüzlü (O) katmanının şematik görünümü	14
Şekil 3.3. Montmorillonit mineralinin yapısı ve z eksenine dik görünümü.....	16
Şekil 3.4. Trioktahedrallerinde Al atomu olan montmorillonit mineralinin farklı biçimlerde görünümü	17
Şekil 4.1. Metilen mavisi boyar maddesinin kimyasal açık formülü.....	23
Şekil 4.2. Metil viyole boyar maddesinin kimyasal açık formülü.....	24
Şekil 4.3. Malahit yeşilinin karbinol ve lökomalasit yeşili formunun kimyasal yapısı.....	27
Şekil 4.4. Malahit Yeşili (a)-Fiziksel yapısı, (b)-Kimyasal yapısı.....	27
Şekil 4.5. Metil oranjin kimyasal formülü	27
Şekil 5.1. Montmorillonit mineral saflaştırma işlemi.	28
Şekil 5.2. Montmorillonit mineralinin modifiye işlemi.....	29
Şekil 5.3. Spektrofotometre cihazı.....	29
Şekil 5.4. Karıştırıcı.....	30
Şekil 5.5. pH metre.....	30
Şekil 5.6. Hassas terazi.....	31
Şekil 6.1. a) Saf montmorillonit b) Fe ₃ O ₄ kaplı montmorillonit c) Boyar madde	

adsorpsiyonu sonrası Fe ₃ O ₄ kaplı montmorillonit XRD Spektrumları.....	32
Şekil 6.2. Saf montmorillonit mineralinin FTIR Spektrumları.....	33
Şekil 6.3. Demir bağlı montmorillonit minerali FTIR spektrumları.....	33
Şekil 6.4. Boyar madde adsorpsiyonu sonrası montmorillonit minerali FTIR spektrumları.....	34
Şekil 6.5. Fe ₃ O ₄ -Montmorillonit mineralinin SEM görüntüleri (10µm).	35
Şekil 6.6. Fe ₃ O ₄ -Montmorillonit minerali sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüleri.....	35
Şekil 6.7. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda pH etkisi.....	36
Şekil 6.8. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda temas süresi etkisi.	38
Şekil 6.9. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda doz etkisi.....	39
Şekil 6.10. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda sıcaklık etkisi.	41
Şekil 6.11. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda konsantrasyon etkisi.....	42
Şekil 6.12. Montmorillonit minerali adsorpsiyonu Langmiur grafiği.....	45
Şekil 6.13. Montmorillonit minerali adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiği.....	45
Şekil 6.14. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonu izotermi grafiği.	46
Şekil 6.15. Montmorillonit minerali adsorpsiyonu Pseudo 1. Derece eşitliği grafiği.....	47
Şekil 6.16. Montmorillonit minerali adsorpsiyonu Pseudo 2. Derece eşitliği grafiği.....	48

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. 1:1 ve 2:1 Fillosilikatların sınıflandırılması.....	15
Tablo 4.1. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri	24
Tablo 4.2. Metil viyolenin fiziksel özellikleri.....	24
Tablo 4.3. Malahit yeşilinin fiziksel özellikleri	26
Tablo 4.4. Metil oranjin fiziksel özellikleri	27
Tablo 6.1. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda pH etkisi değerleri.....	36
Tablo 6.2. Montmorillonit minerali ile temas süresi için farklı sürelerde ölçülen adsorban değerleri	37
Tablo 6.3. Modifiye Montmorillonit ile adsorpsiyonda doz etkisi değerleri	38
Tablo 6.4. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda derişiminin etkisi	40
Tablo 6.5. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi	41
Tablo 6.6. Modifiye montmorillonit minerali ile desorpsiyon işlemi.....	42
Tablo 6.7. Montmorillonit minerali ile desorpsiyon işlemi.	43
Tablo 6.8. Montmorillonit minerali ile desorpsiyon işlemi	43
Tablo 6.9. Montmorillonit minerali ile desorpsiyon işlemi	43
Tablo 6.10.Saf montmorillonit minerali ile desorpsiyon işlemi.	44
Tablo 6.11. 298K’de Montmorillonit minerali sorbenti üzerine malahit yeşili adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermlieri verileri.....	44
Tablo 6.12. Montmorillonit minerali adsorpsiyonu Langmiur ve Freundlich sabitleri ve regreasyon sabitleri.....	46
Tablo 6.13. Montmorillonit minerali adsorpsiyonunun Pseudo 1. dereceden kinetiği denklem verileri.	47
Tablo 6.14. Montmorillonit minerali adsorpsiyonunun Pseudo 2. dereceden kinetiği denklem verileri.	48

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Boyar madde, adsorpsiyon, adsorban, montmorillonit minerali, modifiye, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği.

Bu çalışmada, teknolojinin artmasıyla endüstriyel ve diğer sanayi atıksularında oluşabilecek ve doğaya ciddi anlamda tehdit unsuru haline gelen boyaların giderimi montmorillonit mineraline manyetik özellik kazanmasıyla olmuştur. Malahit yeşili boyar maddesinin gideriminin adsorpsiyon izotermi ve kinetik incelemelerle yapılmıştır.

Montmorillonit mineralinin demir bağlama işlemiyle karakteristik özellikleri değiştirilerek daha etkin bir adsorban haline getirilmiştir.

Çalışmalarda, adsorpsiyona pH, adsorban dozu, sıcaklık, temas süresi ve boyar madde başlangıç konsantrasyonu etkisi incelenmiş, adsorpsiyon sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm kinetik eşitliklerine uygulanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda sıcaklığın herhangi bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitenin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğu tespit edilmiştir. İzoterm ve kinetik incelemeler sonucunda modifiye montmorillonit minerali ile adsorpsiyonun kemisorpsiyonu açıklayan tek tabakalı adsorpsiyon modeli olan Langmuir eşitliğine uygulanmıştır.

Çalışmada kullanılan montmorillonit mineralinin hem temininin düşük maliyetli oluşu hem de adsorpsiyon işleminde yüksek verim eldesi büyük önem teşkil etmektedir.

REMOVAL OF DYESTUFF BY USING MODIFIED MONTMORILLONITE WITH ADSORPTION

SUMMARY

Keywords: dyestuff, adsorption, adsorbent, montmorillonite mineral, modified, adsorption isotherm, adsorption kinetics.

In this study, removal of dyes which are formed in industrial and other industrial and other industrial wastewater and which become a serious threat to the nature of the montmorillonite mineral were investigated by the adsorption removing the malachite green dyestuff binding the iron metal and the adsorption isotherms and kinetics of montmorillonite mineral.

By changing the structure of the montmorillonite mineral by changing the characteristic properties of the iron bonding process has been turned into a more effective adsorbent.

In the studies, the effect of pH, adsorbent dose, temperature, contact time and initial concentration on the adsorption were investigated and the adsorption results were investigated and the adsorption results were applied to Langmuir and Freundlich isotherm kinetic equations.

It was observed that the temperature did not have any effect and the maximum adsorption capacity was determined to be compatible with Langmuir adsorption isotherm. As a result of isotherm and kinetic investigations, it was applied to Langmuir equation which is a monolayer adsorption model explaining chemisorption of adsorption with modified montmorillonite mineral.

Montmorillonite mineral used in the study is both low cost and high efficiency in adsorption process is very important.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çevre kirliliği gerek dünya ülkeleri gerekse ülkemizde sağlık ve hijyen açısından önemli rol oynamaktadır [1]. Yaygın olan sanayi ile teknoloji çağında süregelen imal çalışmaları, nüfus artışı, kırsal bölgeden kentsel bölgelere göç, çarpık şehirleşme, doğal alanların yok olmasının yanı sıra su ortamlarının da hızla kirlenmektedir [2, 3]. Suda mevcut oluşabilecek her türden madde kimi zaman eser miktarda olsa dahi insan sağlığı açısından zararlı etkiye sahip olması yanında ölümlere neden olmaktadır. Eser miktarda bile zararlı olabilecek maddeler içerisinde boyar maddelerin kimyasal örgülerinden ötürü ısıya, suya ve birçok kimyasala direnç gösterebildikleri için ve kompleks sentetik örgülerinden dolayı dekolorizasyonları oldukça zordur [4].

Daha geniş kullanım alanı olan endüstri alanında bu boyalar atıksu oluşturduklarında bu suların çok fazla renkli olmaları ve geri dönüşü olmayan bu atıkların alıcı su ortamlarına verilmeleri ile çevre için oldukça büyük zarar oluşturmaktadır. Üretimden kaynaklı oluşan bu atık sular ön ve ikincil olmak üzere bir takım arıtım işleminden geçtikten sonra doğal sulara deşarj edilmektedir. Bu yüzden çalışma yürütenler devamlı olarak atıksuların arıtılmasında en uygun süreçlerin geliştirilmesini amaçlamışlardır. Araştırmacılar arıtma yöntemlerinde pahalı sistemler yerine alternatifler düşünerek ucuz ama etkili yöntemleri hedeflemişlerdir [5].

Çoğunlukla atıksuların arıtılması ile boyar madde gideriminde kullanılan yöntemler; adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, biyolojik oksidasyon, ultrafiltrasyon, klorlama, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal ve membran ayırma prosesleridir. Bu yöntemler arasında önemli bir yere sahip olan süreç işleyişi adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan bir prosestir. Katı örgüsü yapısında bulunan iyonlar çekim kuvvetleri tarafından dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltildeki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey

kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Kirletici giderme yüzdeleri ve maliyet açısından karşılaştırıldıklarında adsorpsiyon yöntemi daha avantajlıdır. Ayrıca adsorpsiyonda kullanılan adsorbentin de düşük maliyetli ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip olması gerekmektedir [5].

Teknolojinin geliştirilmesiyle boyarmadde kullanımının artırılması, atık su kirlenmesinde önemli bir faktör olmuştur. Bu nedenle, boyar maddenin sudan uzaklaştırılması büyük sıkıntı yaratmıştır. Ayrıca, bazı boyar maddelerin toksisitesinden ötürü, tahliyesi esastır. Adsorpsiyon, en etkili yöntemlerden biri olarak kabul edilir ve birçok yöntem arasında boyar maddelerin giderilmesiyle ilgili olarak değerlendirilir. Kısmen doğal ve uygun adsorbanlar bulunursa, yüksek verimlilik giderimi sağlanabilir [5]. Bu çalışmada, montmorillonit mineral kullanılan adsorbanla malahit yeşilinin uzaklaştırılması araştırılmıştır. pH, adsorban dozajı, temas süresi ve konsantrasyonunun adsorpsiyon ile giderimi araştırılmış, adsorpsiyon izotermi ve kinetikleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2. ADSORPSİYON

2.1. Adsorpsiyonun Tarihçesi ve Tanımı

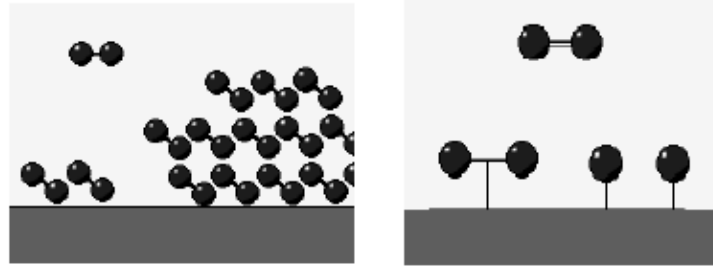
Adsorpsiyon, 1773 yılında C.W. Scheele önderliğinde ilk kez gazlar için ve akabinde 1785 yılında Lowitz tarafından sıvılar için uygulanmış fiziksel ve kimyasal bir proses türüdür. Katı maddeler, özellikle de sorpsiyon, su ve atıksu saflaştırılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [6].

İyon moleküllerin ve atomun bir maddenin sınır yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin yüzeyini alakadar eden bir olay olduğu için bir katı veya bir sıvı yüzeyindeki konsantrasyon değişimi olarak da tanımlanır. Adsorpslanan maddeye adsorbat, adsorplayan katı maddeye ise adsorban ya da adsorbent denir [7]. Adsorban yüzeyine tutunan moleküllerin adsorplandıkları sıvı ya da gaz faza geri transferi ise desorpsiyon olarak tanımlanır [8]. Sıvı içerisinde çözülmüş olan molekül adsorban yüzeyinde fiziksel, iyonik ve kimyasal kuvvetlerin bir araya gelmesiyle tutunma işlemi gerçekleşir. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan etkili olan adsorbanlar yüksek gözenekli yapıya ve bundan kaynaklanan geniş yüzey alanı hacim oranlarına sahiptirler [9].

2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon ana başlıkta fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olarak iki şekilde gruplandırılır. Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farkları şu şekilde sıralayabiliriz: Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorplayan molekülleri içerisinde güçsüz bağlayıcı kuvvet olan Van der Waals kuvvetleri etkili olması yanı sıra karşılıklı kesinlikle elektron paylaşımı söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ve adsorplayan molekülleri arasında karşılıklı elektron paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara nazaran daha kuvvetli olan kimyasal

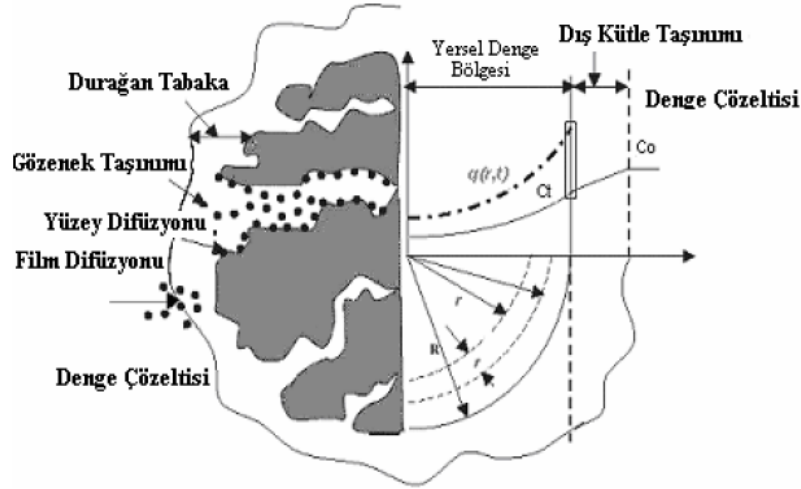
bağ oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon tam tersi olup, adsorplanan moleküllerin adsorbanın yüzeyinden ayrılması, yani desorpsiyon işlemi söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir süreçtir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorplanan moleküller yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, kimyasal bağ oluşturmaları, adsorplanan moleküller katı yüzeyinde reaksiyona girmesiyle gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulumlar, ancak fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ek bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi gerekebilir [7].



Şekil 2.1. Fiziksel Adsorpsiyon ve Kimyasal Adsorpsiyon [10].

Katı madde yüzeyindeki adsorpsiyon prosesi difüzyon kinetiğine ilişkin olarak gerçekleşmektedir. Konsantrasyon derecelenmesine esasen gelişen difüzyon işlemi iki farklı aşamada gerçekleşmektedir [11]:

Film difüzyonu, adsorplayan (katı madde) yüzeyinde oluşan ince filmi içerisinde adsorplananın (sıvı fazdaki moleküller) adsorplayanın yüzeyine yayılımına bağlı iken por difüzyonu ise adsorplananın molekül çapına, konsantrasyonuna vb. diğer değişkenlere bağlı olarak adsorplayanın yüzeyindeki gözeneklerin içerisine doğru yayılımıdır [11].



Şekil 2.2. Kirleticilerin çözülden adsorbantın gözeneklerine kadar olan taşınımları [17].

2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler

pH: Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin (adsorbat) pH'ı, adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametredir. Hidrojen ve hidroksil iyonlarının adsorbe ilişkileri kuvvetli iken diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenmektedir. Bunların yanı sıra asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon kademesi de adsorpsiyonu etkileyen farklı faktörler olarak gösterilebilir [6, 12].

Sıcaklık: Adsorblama işlemi sırasında sıcaklık önemli bir etkiye sahip olup, adsorblama hızı ve miktarını etkileyen bir parametredir. Adsorplayıcının küçük partikül boyutunun yanında yüzey alanının geniş oluşu adsorpsiyon işlemi arttıran faktördür. Adsorblama işlemi esnasında kullanılan adsorbantın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacağından, adsorblama kapasitesi de artar [6].

Adsorbantın yapısı: Adsorpsiyon bir yüzey muamelesi olduğundan, adsorpsiyonun büyük olması adsorbantın özellikli yüzeyi ile de doğru orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, bunun yanı sıra yüzey alanının geniş ve gözenekli oluşu adsorpsiyonu arttıran bir faktördür. Adsorblama işleminde kullanılan adsorbantın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacak dolayısı ile adsorblama miktarı da yüksek olacaktır [6, 12, 13].

Adsorblama işlemi saf bir madde için yapılmayacaksa, örneğin farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin bir karışımından oluşan bir sıvı saflaştırılıncaksa, sıvının içerdiği iyonlar ve moleküllerin boyutu adsorblamayı etkilemektedir. Boyutu büyük moleküller adsorbantın gözeneklerini tıkayabilir bu da boyutu küçük moleküllerin bu gözeneklere girişini engelleyebilir. Küçük boyutlu moleküller ya da iyonlar, büyük boyutlu moleküller ya da iyonlara nazaran daha hızlı hareket edeceklerinden büyük boyutlu iyon ya da moleküllerin giremeyeceği gözeneklere girebilmektedirler [4, 6].

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta gaz veya buhar fazında denge basıncı, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile çözeltilde ise denge derişimi arasındaki eğrilere adsorpsiyon izotermi denilmektedir [14, 15].

Adsorpsiyon, çözeltilde kalan madde konsantrasyonu ile adsorblanan madde arasında bir denge durumu gerçekleşinceye kadar devam etmektedir. Adsorbat gaz ise konsantrasyon çoğunlukla kısmi basınç yahut mol yüzdesi olarak verilmektedir. Adsorbat çözeltilde ise konsantrasyon kütle birimleri olarak verilmektedir. Kurulan adsorpsiyon dengesini matematiksel olarak açıklamak için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır [14, 15]. İzoterm modelleri şunlardır.

2.4.1. Langmuir izotermi

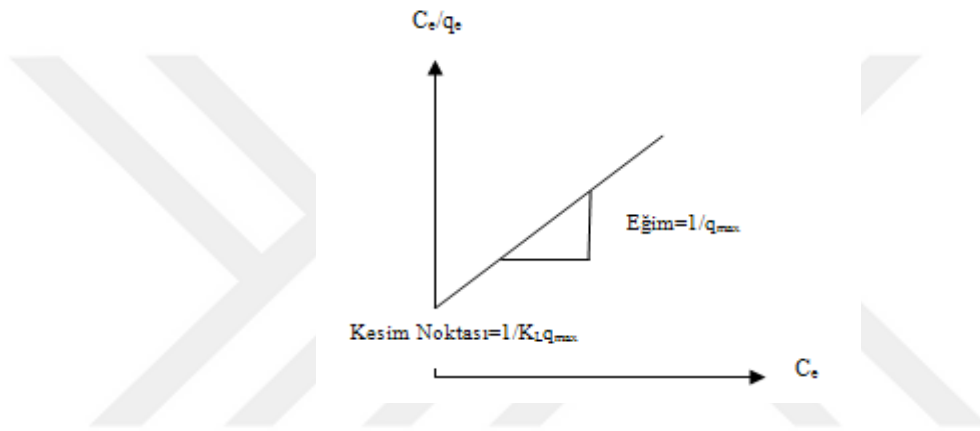
Adsorpsiyon prosesi için en basit ve mantıki teorik model Langmuir Modeli'dir. Tek katlı adsorpsiyonun en önemli modelidir ve üç varsayıma dayanmaktadır. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçemez. Tüm adsorpsiyon yöreleri eşdeğerdir ve yüzeyi mikroskobik seviyede mükemmel derecede düzgündür. Belirlenecek bir yörede adsorplanacak bir molekülün tutunma kabiliyeti diğer yörelerin dolu yahut boş olmasından bağımsız gerçekleşmektedir [14].

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_{max} \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.1)$$

- q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)
 q_{max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini ifade etmektedir
 C_e : Dengede sıvı ortamdaki boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
 K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti [15].

Bu eşitlik aşağıdaki gibi doğrusallaştırılabilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} * C_e \quad (2.2)$$



C_e/q_e 'ye karşılık C_e grafiğinin y eksenini kestiği nokta $1/K_L \cdot q_{max}$ 'ı; eğimi ise $1/q_{max}$ 'ı verir.

2.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi en genel kullanım gören izotermelerden biridir. Bu izoterm göre bir adsorbantın yüzeyinde bulunan adsorblama alanları çeşitlilik gösterir. Yani farklı türdeki adsorblama alanlarından teşkil edilmiştir. Bu izoterm, çözeltilerin adsorblanmasını açıklamak için 2.3 eşitliğini öne sürmüştür.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte;

C_e : Adsorblama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbant üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g)

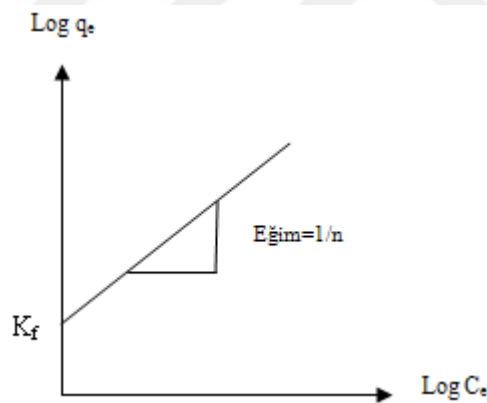
n : Adsorblama yoğunluğu

K_F : Freundlich sabitini ifade etmektedir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının da logaritması alınarak doğrusal hale getirilir ise;

$$\log q_e = \log K_F + (1/n)\log C_e \quad (2.4)$$

2.4. eşitliği elde edilir. Log q_e 'nin Log C_e 'ye karşı değişimi grafiğe dökülürse doğrunun kestiği noktadan K_F , eğiminden ise n sabitleri bulunur. Genelleyecek olunursa Freundlich modeli kirletici konsantrasyonu arttıkça, sabit adsorblanan miktarların arttığı, çeşitli yüzeylerdeki adsorblamayı ifade eden daha gerçekçi bir modeldir [16, 17].

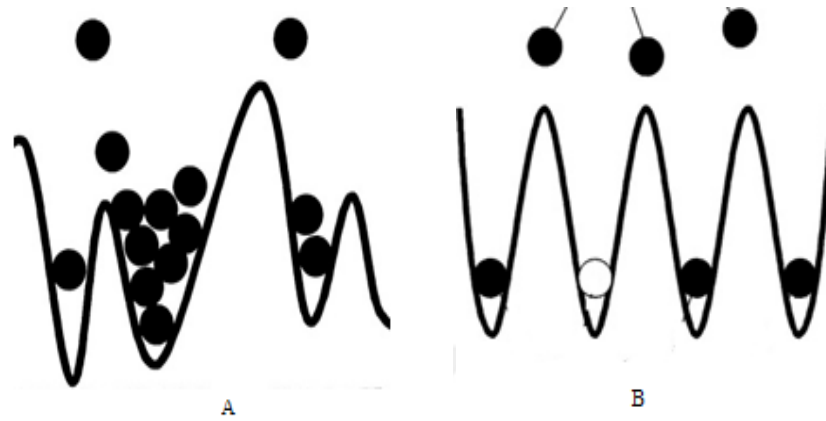


Şekil 2.4. Freundlich İzotermi

Bu iki model dışında sıklıkla kullanılan modellere örnek olarak Temkin [18], BET (Brunauer-Emmett-Teller) [8, 19], Duinin-Radushkevich (D-R) [8] ve Sips [16] izoterm modelleri verilebilir.

Langmuir ve Freundlich izotermi gibi BET izotermi de atıksu uygulamalarında adsorpsiyon süreçlerini irdelemede kullanılmaktadır. Genelde, karışık çözelti veya seyreltik çözeltilerde Langmuir ve BET denklemleri Freundlich denklemindeki kadar

iyi uygunluk göstermezler. Uygulamalarda ise hangi izotermin elverişli olduğuna karar verirken doğru denklem seçilmektedir [8].



Şekil 2.5. BET (A) ve Langmuir (B) izotermi adsorplama şemaları [8].

Bu iki izoterm de benzer şekilde madde yüzeyinin üniform olduğunun kabul ediliyor olsa da Şekil 2.5. de görüldüğü üzere Langmuir izoterm modelinde her adsorpsiyon sitesi yalnızca bir tane molekül alabiliyorken, BET izoterm modelinde siteler birden fazla molekül bağlanmasına müsait olduğu görülmektedir [8].

2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimine ve sistem koşullarına bağlıdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorbant aracılığıyla adsorblanması işlemi dört kademedен oluşmaktadır. İlk kademe, gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbantı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru ilerlemektedir. Buna çözelti içi difüzyonu da denmektedir. Bu kademe, adsorblama mekanizmasında kısmi bir hareketlilik olduğundan genellikle kabul görmemektedir. İkinci kademe ise, film tabakasına gelen adsorbat buradaki durağan kısımdan geçerek adsorbantın örgülerine ilerlemektedir. Bu olaya film difüzyon denmektedir. Üçüncü basamakta adsorbantın örgü boşluklarında hareket ederek adsorblamanın oluşacağı yüzeye doğru ilerlemesidir. Bu olay da por ya da partikül difüzyonu olarak adlandırılmaktadır. En son basamak ise, adsorbantın, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması yani adsorpsiyon olarak adlandırılan olay meydana gelmektedir [12].

Partikül ve film difüzyonu çözeltilerin adsorpsiyon şiddetini denetleyen faktörlerdendir. Hız belirleyici aşama yavaş aşama olmaktadır. Film difüzyonu ile denetlenen reaksiyonlarda başka şartları değiştirmemek kaydıyla, reaksiyon şiddeti konsantrasyon ile doğrusal artmakta bunun yanı sıra partikül içi difüzyon ise adsorpsiyon şiddetini etkilediği zaman, şiddet konsantrasyondan bağımsız olarak gerçekleşmektedir [13].

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak üzere Pseudo birinci derece eşitliği, Pseudo ikinci derece eşitliği, Elovich eşitliği tanımlanan eşitliklerdir. Pseudo ikinci derece eşitliği ile Elovich eşitliği daha çok gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda kullanılırken, Elovich eşitliği aynı zamanda kimyasal reaksiyonları da tanımlayan eşitlik olarak bilinmektedir [11].

2.5.1. Pseudo birinci derece eşitliği

Lagergren tarafından önerilen bir eşitlik olduğundan, Lagergren olarak da bilinir. Sıvı-katı adsorpsiyon sistemlerinde katının adsorblama kapasitesi esas alınır. Bu eşitlik çoğu durumlarda toplam adsorblama zamanı için geçerli olmayıp, genellikle adsorblama çalışmalarının ilk 20 ila 30 dakikası için uygunluk göstermektedir. Lagergren eşitliği 2.5'deki denklem ile ifade edilmektedir [4,28].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2.5)$$

Denkleme göre;

t : Zaman (dk)

q_e : Denge halinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Pseudo birinci derece kinetik sabiti (dk⁻¹)

Denklem 2.5 $t_0=0$, $t=t$, $q_0=0$, $q_e=q$ sınır değerleri için integre edildiğinde;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2.6)$$

Denklem 2.6 elde edilir.

2.5.2. Pseudo ikinci derece eşitliği

Bu eşitlik, katı fazın adsorplama kapasitesini ölçmek için kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra bir hız kontrol adımı olarak kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlamaktadır. Birinci kinetik modelinin aksine, tüm adsorblama süresince uygunluk teşkil etmektedir [12, 13, 29].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2.7)$$

Denkleme göre;

t : Zaman (dk)

q_e : Denge halinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_2 : Pseudo ikinci derece kinetik sabiti (dk^{-1})

Denklem 2.7.'de $t_0=0$, $t=t$, $q=0$, $q_e=q$ sınır değerleri için integre edildiğinde,

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2.8)$$

Denklem 2.8 elde edilir.

2.5.3. Elovich eşitliği

Elovich eşitliği, gerçek yüzeylerde görülen oksidasyon, kemisorpsiyon ve desorpsiyon gibi farklı işlemler için özel zaman-logaritma yasası olarak tanımlanmaktadır [30].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (2.9)$$

α : Başlangıç sorpsiyon hızı (mol/g.dak)

β : Desorpsiyon sabiti (g/mol).

$\alpha\beta t \gg 1$ olarak sayılırsa, sınır değerler uygulanıp 2.10 denklemi elde edilmektedir.

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (2.10)$$

2.6. Desorpsiyon

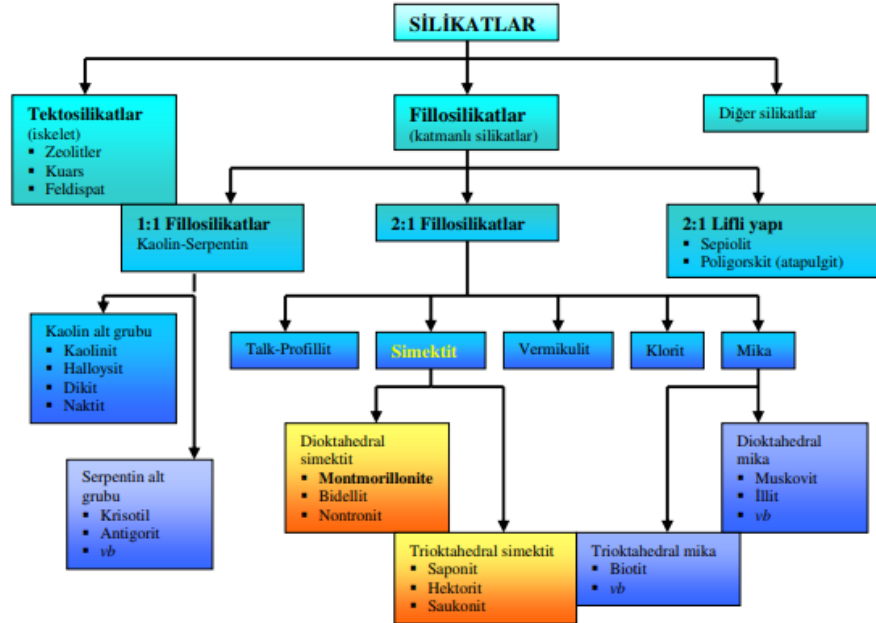
Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olup, yavaş yavaş adsorpsiyon hızı azalır ve adsorban, tutabileceği maksimum miktarda maddeyi tutup adsorpsiyon bittiğinde, tükenmiş olur. Bu durumda adsorbana adsorpsiyon özelliğini tekrardan kazandırmak amacıyla devreye belirli işlemler girmektedir. Bu işlemlere rejenerasyon ya da geri kazanım denmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasının en zor ve pahalı kısmı rejenerasyon aşamasıdır. Tükenmiş adsorbani tekrar kullanılmak üzere yapısına uygun bir maddeyle rejenere edilmesi gerekmektedir. Rejenerasyonun esası, adsorbandaki bulaşmış maddelerin hiçbir zarara uğratılmadan desorbe edilmesidir. Bu koşulda dikkat edilmesi gereken en önemli husus, adsorbanın fiziksel kuvvetinin geri kazanım süresi boyunca dayanabilecek yapıda olması gerekmektedir [15].

Rejenerasyon metotları termal, biyolojik ve kimyasal rejenerasyon olmak üzere üç grupta sınıflandırılmıştır. Kimyasal rejenerasyon, kimyasal oksidasyon, katalitik oksidasyon, ıslak oksidasyon, asit-baz rejenerasyonu, elektrokimyasal rejenerasyon ve çözücülerle yıkama gibi prosedürleri içerir [16].

BÖLÜM 3. MONTMORİLLONİT MİNERALİ KAYNAK ÖZETLERİ

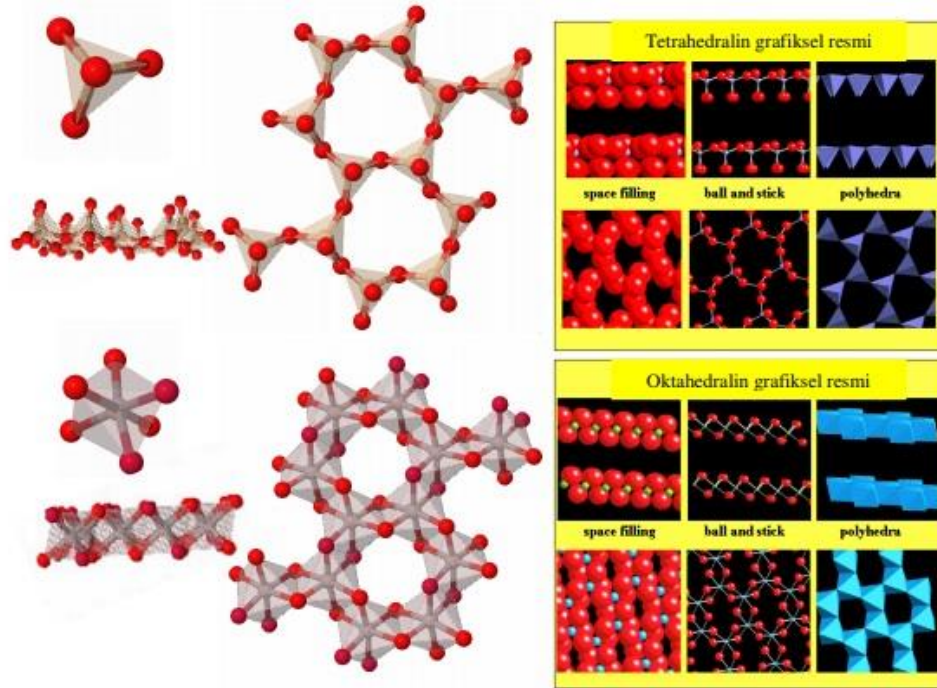
3.1. Killer ve Kil Mineralleri

Silikatlar, oksijen ve silisyum elementlerinin bir bileşiği olan Si_xO_y , bir yahut birden fazla metal ve hidroksillerden oluşmaktadırlar. Silikat minerallerinin esas yapı taşı Si-tetrahedronları yapı taşı olan mineraller silikat mineralleridir ve düzgün dörtyüzlü (T) de denmektedir. Bu tetrahedronların polimerizasyon aşamasına (tek, çift, halka, tek zincir, çift zincir, katman ve iskelet=üç boyutlu) göre silikat mineralleri gruplandırılmaktadır. Fillosilikatlar koordine olmuş $Si(O,OH)$ tetrahedralleri ile eş güdümlü metal $M(O,OH)_6$ oktahedral (O) (düzgün sekizyüzlü) katmanlarından meydana gelen tabakalı silikatlardır ($M= Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}$ ya da Fe^{2+}). Şekil 3.1'de görüldüğü gibi kil mineralleri fillosilikat familyasının yani hidratlaşmış tabakalı silikatarın en büyük grubudur [17].



Şekil 3.1. Silikatların gruplandırılması [17].

İyon değiştirme ve suyu tutma kapasiteleri fazla olan ve partikülleri kendiliğinden iki mikrometrenin altına dūřebilen tabakalı ya da lifli yapıdaki hidratlaşmış magnezyum veya alūminyum silikatlara kil mineralleri denmektedir. Kil minerallerinin çoğunlukla kayalarda gōrūnen kısmına kil adı verilmektedir. Bu killer, iğlerinde montmorillonit, kaolinit, klorit, illit, sepiolit ve atapulgit gibi bir ya da birkaç tane esas kil minerali bulunmaktadır. Bunların yanı sıra kuars, kalsit, amfibol, feldspat, magnezit, dolomit, jips, alunit, korendum, opal-C ve opal-CT gibi kil dışı mineraller ve gōzle gōrūlmeyen oranda da organik yapılı maddeler bulunduran mineral karışımlarıdır. Bir Si-tetrahedral katman (birim hūcre SiO_4^{4-}) ile bir Al-oktahedral katmanının (birim hūcre $\text{AlO}_3(\text{OH})_3^{-6}$) birleşmesi ile 0,72 nm kalınlığı olan (TO tabakası) 1:1 kil mineralleri, iki tane Si- tetrahedral katmanının arasına bir tane oktahedral katmanının girmesiyle kalınlığı 1,0 nm olan (TOT tabakası) 2:1 kil mineralleri oluşmaktadır [17].

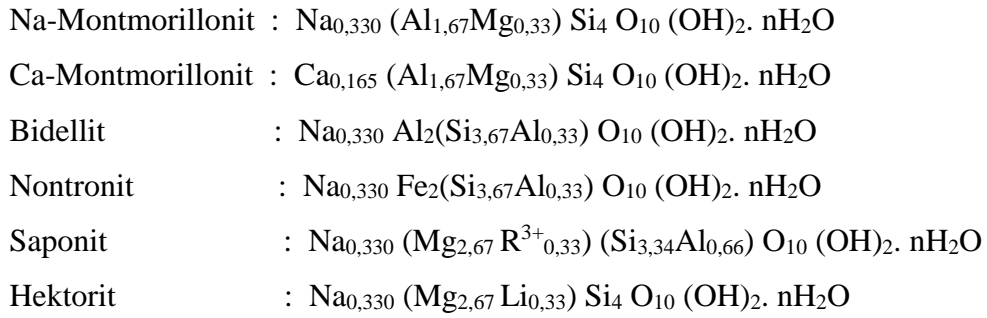


Şekil 3.2. Dūzgūn dōrtiyūzlū (T) ve dūzgūn sekiziyūzlū (O) katmanının řematik gōrūnūmū [17].

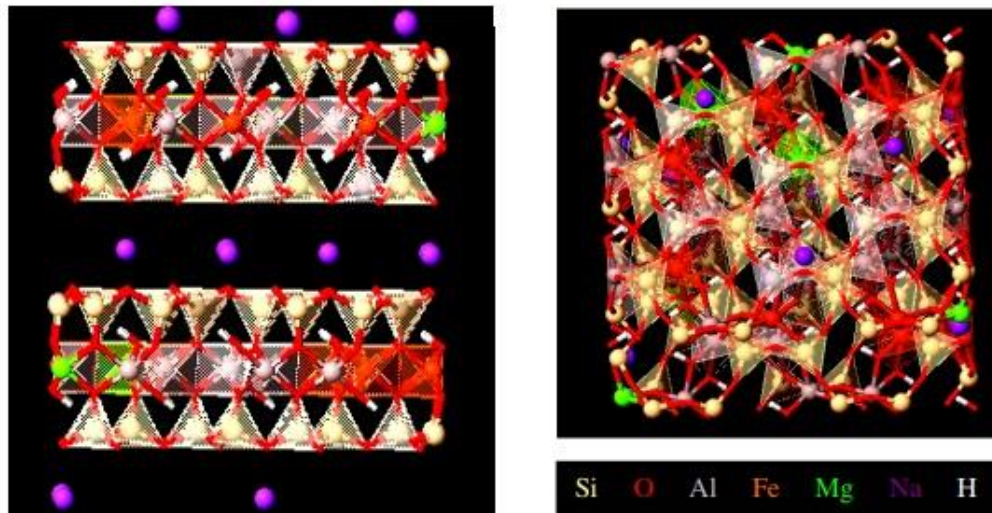
Tablo 3.1. 1:1 ve 2:1 Fillosilikatların sınıflandırılması [17].

Tabaka tipi	Tabakalar arası	Birim hücrenin tabaka yükü	Grup adı	Oktahedral durum	Türler
1:1	Boş ya da yalnızca su	$\cong 0,0$	Kaolin	dO	Kaolinit, dikit, holloysit
			Serpentin	tO	Krisotil, lizardit, amesit
1:2	Boş	$\cong 0,0$	Profillit	dO	Profillit
			Talk	tO	Talk
	Hidratlaşmış değişebilen katyonlar	0,5-1,2	Simektit	dO	Montmorillonit, bidellit, nontronit
				tO	Hektorit, saponit
	Genellikle Mg	$\cong 2,0$	Vermikulit	dO	dO vermikulit
				tO	tO vermikulit
	Hidratlaşmamış katyonlar Genellikle K	1,2-1,8	Mika	dO	Muskovit, ilit
				tO	Filogopit, biotit
	Hidroksi-Oktahedral Katman	Değişir	Klorit	dO	Donbassit
				tO	Klinoklor
	Herhangi (lifli yapı)	Değişir	Sepiolit-Poligorskit	dO	Poligorskit
				tO	Sepiolit

Simektit grubu unsurlarından montmorillonit ve montmorillonitten eş biçimli iyon değişimi ile meydana gelen saponit, bidellit, nontronit, hektorit mineral grupları yer almaktadır. Killerde kristal temel yapısı bozulmaya uğramadan gerçekleşen iyon değişimine eş biçimli veya izomorfik iyon değişimi denilmektedir. Bu minerallerin ideal kimyasal formülleri şu şekildedir:



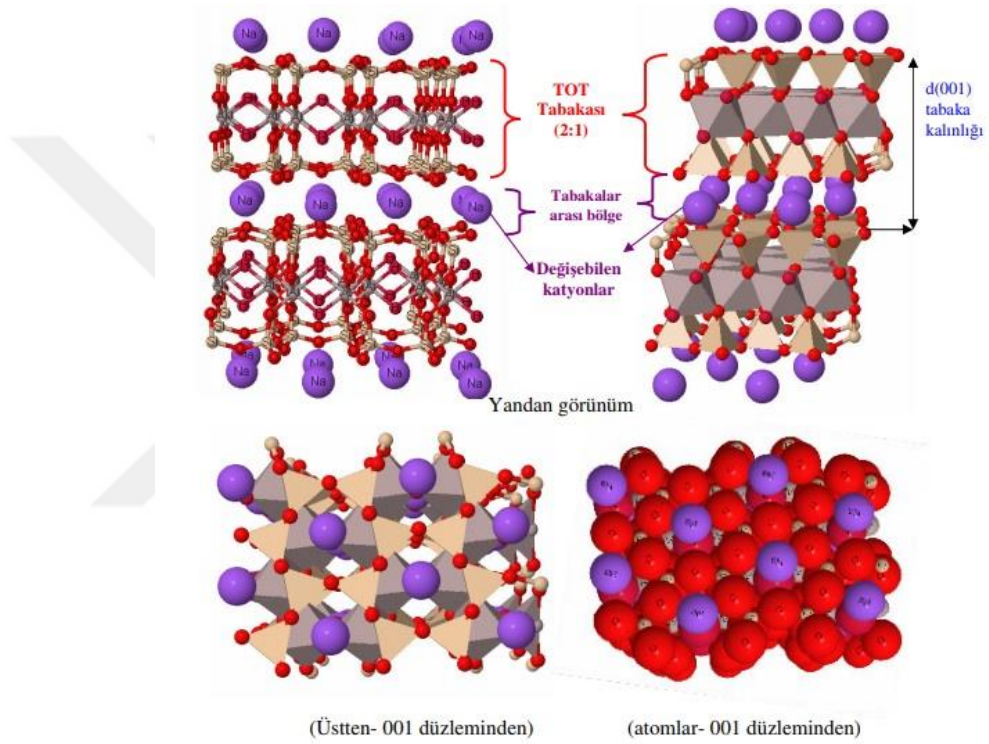
Montmorillonit minerali birim hüsvresi dO ve (2:1) TOT yapısındadır. Pek çok sayıda TOT birim katmanlarının koşut olarak stoklanmasıyla montmorillonit partikülleri oluşmaktadır. Partiküllerin rastgele bir araya gelmesi ile de montmorillonit minerali meydana gelmektedir. Tetrahedronların merkezinde bulunan Si^{+4} iyonlarının yanı sıra yükseltgenme basamağı daha düşük olan Al^{+3} ve Fe^{+2} iyonlarının girmesiyle; oktahedronların merkezinde bulunan Al^{+3} iyonlarının yerine de yine yükseltgenme basamakları düşük Fe^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Li^{+2} olan iyonlarının girmesiyle ya katmanda negatif yük fazlalığı ya da pozitif yük eksikliği oluşacaktır. Yükvü negatif olan fazlalığı dengelemek için de ili TOT katmanı arasına Na^+ , K^+ , Ca^{+2} gibi katyonlar girmektedirler. Bu katyonlara ise değişebilen katyonlar denmektedir. Bunlar katmanlar arasında suyun içinde yer almaktadır [17].



şekil 3.3. Montmorillonit mineralinin yapısı ve z eksenine dik görünümü [17].

Katmanlar arasında değişebilen katyon olan Ca^{+2} iyonu bulunduran montmorillonit Ca^{+2} -montmorillonit (CaM), Na^+ bulunduranlara ise Na^+ -montmorillonit (NaM)

denilmektedir. NaM, katmanlar arasına daha çok su girmesine neden olduğundan, suya bırakıldığında NaM, CaM'e nazaran daha fazla şişer. Bu sebepten NaM'ler uzun ömürlü süspansiyonlar verir. Buna nazaran havada kurutulmuş haldeki CaM'in TOT kalınlığı $d(001)=1,5$ nm iken NaM'in TOT kalınlığı ise $d(001)=1,2$ nm'dir. Aralarındaki bu farklılık XRD deseninden veya sulu süspansiyonlarının yorumlanmasıyla kolaylıkla anlaşılabilir. NaM ile CaM arasındaki dönüşüm tersinir olarak iyon değişimi yolu ile gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.3.) [18].



Şekil 3.4. Trioktahedralerinde Al atomu olan montmorillonit mineralinin farklı biçimlerde görünümü [18].

BÖLÜM 4. BOYAR MADDE

4.1. Boyar Madde Tanımı

Cisimlerin yüzeyinin güzel bir görünüm haline gelmesi yahut da dış tesirlerinden korunması amacı ile renkli vaziyete getirilmesinde kullanılan maddelere 'boya' denir. Boyalar bir bağlayıcı faktör ile karışmış fakat çözünememiş karışımlardır. Boya fırça ile bir yüzeye veya boyama tabancası vasıtasıyla kuruyan yağ ile birlikte uygulanır. Boyanan yüzey yağın kuruması nedeniyle oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Kendilerini renkli hale getirilmesi için cisimlere (kumaş, pamuk vb.) uygulanan maddelere ise boyar madde denir. Lakin renkli olan veya her renk veren madde boyar madde değildir. Boyar madde ile yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirmelere benzemez. Genel olarak süspansiyonlar veya çözeltiler şeklinde farklı boyama yöntemleriyle uygulanırlar [19].

Çoğunlukla boya adı altındaki maddeler anorganik, tekstil sektöründe kullanılan boyar maddeler ise organik yapıdadır. Anorganik doğal boyalara misal olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit vb. maddeleri gösterilebilir. Boyar maddeler ise doğal asıllı olanların yanı sıra genellikle sentetiktir. Doğal boyar maddeler genel olarak hayvanların salgı bezlerinden, bitkilerin kök, tohum, meyve, kabuk vb. bölümlerinden ve mikroorganizmalardan maya bakterileri ile yalın kimyasal süreçler sonucunda elde edilirler [19 ,20].

Kimyasal yapılarından dolayı suya, ısıya ve birçok kimyasala direnç gösterebildikleri için ve kompleks sentetik bünyelerinden ötürü dekolorizasyonları epeyce güçtür. Bu atıkların canlı yaşamı üzerinde kanserojen ve zehir teşkil ettikleri kanıtlanmıştır [4].

Boyar maddeler bileşenleri iki temelden oluşmaktadır. Birincisi kromofor grupları ile renk veren, ikincisi ise fonksiyonel grupları ile boyayı ipliğe bağlayanlardır.

Genel anlamda boyalar; reaktif, asidik, azo boyalar, antrokinon temelli boyalar, dispers boyalar ve metal kompleks boyalar şeklinde gruplandırılmışlardır [18].

Sektör bazında endüstride, boyaların çok yaygın kullanılanları; azo boyalar, antrokinon temelli boyalar, sülfür, indigoid, trifenilmetil ve fitalosiyenin asıllı boyalardır. Tekstil endüstrisinde en büyük kullanım alanını sahip boyalar ise azo boya ile türevleri görülmektedir [21].

Dünyada yeni alanların icadından hemen sonra renk veren yeni boya bileşiklerinin bulunmasıyla renk dizinine pek çok boyar madde katmıştır. Yalnız sentetik boyar maddelerin icadıyla çok daha türden renk olacağına ve maliyeti düşük boyar maddelere erişilmiştir. Tabii kökenli boyar maddelerin elde edilmesi oldukça güç ve pahalıdır. Misal; Purpura adlı deniz canlısının 8000 adedinden sadece 1 gram mor renk boyar madde elde edilmektedir [22].

Sentetik boyalar birçok sektörde büyük oranda çağımız teknolojisi ile üretim sağlanmaktadır. Kullanılan alanlara misal olarak; endüstri sektöründen tekstilin birçok dalında, deri tabaklama endüstrisinde, kâğıt sanayisinde, gıda teknolojisinde, zirai bulgularda, birçok kozmetik alanları gösterilebilir [19].

Birçok sektörde kullanılmakta olan boyar maddelerden kaynaklı oluşan oldukça fazla renkli olmaları ve alıcı ortamlara verilerek geri dönüşü zorlaştırılmaktadır. Çevre için bu sebepten oldukça büyük risk teşkil etmektedir. Atıksudaki saptanabilen kontaminant renk olduğundan, bu renk oluşumu fotosentez yapan sucul canlıların ışık kullanmalarını önlemektedir. İhtiyaçları dahilindeki ışığı kullanamayan sucul yaşayanlar canlıların yapılarındaki metal ve kloridler nedeni ile toksik olmalarının yanı sıra besinlerini üretememektedirler. Estetik görünüm açısından da bir hayli iyi gözükmemektedir. Bu sorunu doğa sirkülasyonla giderimini epeyce ağır gerçekleştirmektedir. Boyaların giderimi bütün tüm sebeplerden ötürü oldukça ehemmiyet teşkil etmektedir [5].

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar biyolojik arıtmaya dirençli, birçoğu karmaşık polimer yapıya sahip olmalarının yanı sıra toksik ve refrakte maddelerdir. Boyar maddelerin ekosistemi ciddi anlamda tehlikeye sokmasının bir nedeni ise

degradasyona uğramalarına rağmen oluşan aromatik halka yapısına sahip olmalarıdır. Bu nedendir ki, tekstil sektöründen kaynaklı atıksuların deşarj öncesi arıtılması gerekmektedir [23].

Tekstil ve boyama endüstrilerinde sentetik boyaların kullanımı bu boyaların sentezinin kolay ve ucuz, dayanıklı ve doğal boyalara göre renklerinin çeşitli olmaları nedeni ile giderek artmaktadır [24].

Tekstil endüstrisi atık suları yüksek konsantrasyonda boyar madde, BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve AKM (Askıda katı madde) ihtiva eden atık sulardır [25]. Bu yüksek oranda KOİ ve renk verisi maddeler atık suyu estetik açıdan kötüleştirerek, normal hayat için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atık suyun arıtımını zorlaştırmaktadır [26].

Boyar maddeler doğada biyolojik olarak parçalanamadığından, canlı üzerinde zehir etkisi oluşturmaktadır. Örnek olarak azo boyaları verildiğinde, azo boyalarının indirgenmesi bağırsakta bulunan bazı bakteriler ve karaciğerdeki enzimler tarafından gerçekleştirilmektedir. İndirgenme sonucu ortaya çıkan aromatik yapıdaki moleküllerden bazıları ise kanserojen özelliğe sahiptirler. Azo boyar maddeler genellikle sarı, turuncu ve kırmızı rengin elde edilmesi için kullanılırlar [27].

Batı Avrupa Boyar Madde Üretim Endüstrisi, boyar maddelerin çevresel ve insan sağlığına olan etkilerine yönelik yaptıkları çalışmada boyaların toksikolojik ve ekolojik özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışmalar; akut zehirlilik, deri ve göz tahrişi, tekrarlanan uygulamalar sonucu zehirlilik, hassaslaştırma, mutojen ve kansorejen özellikleri bakımından birçok şekilde ele alınmaktadır [27].

4.2. Boyar Maddeler ve Etkileri

Suda çözünebilen asidik ve boyalar sorun teşkil eden gruplar başında gelmektedir. Bilhakis kullanılan basit arıtma yöntemlerinin bu boyalar üzerinde pek etkili olmadığı görülmüştür. Reaktif boyalar pamuklu fiberlere yüksek sıcaklıklarda ve alkali

ortamlarda tutunurlar. Bu boyaların zayıf bağlanabilme özelliklerinden ötürü %40 civarı oranda pamuklu fiberlere tutunamadıklarından boya atığı olarak kalmaktadır [23].

Non iyonik (disperse boyalar) suda çözünmedikleri ve iyonize olmadıkları için toprakta yaşayan canlılar veya bitkiler üzerinde ciddi unsur haline gelmezler [21].

Tekstil atıklarının %60-70'inde azo boyalar bulunmaktadır. Azo boyalar ticari anlamda en çok kullanılan boyalar arasında yer alır ve bu boyalar mikroorganizmalar tarafından kolayca degrade edilemezler. Solüsyonlarda da çözünebilir bu boyalar basit arıtım teknikleriyle arıtmaları epeyce güçtür. Işıldayan renkleri, düşük enerji maliyetleri ve kolay kullanımlarından ötürü sanayide sık kullanılır. Suyun estetik görünüm özelliğini çok az konsantrasyonlarda bile değiştirmelerinin yanı sıra çözünürlüğünü de düşürürler. Sucul ortamlarda ışığın penetrasyonunu azalttığından fotosentetik etkinliğini önemli derecede etkilemekle birlikte yapılarındaki metal maddeler, aromatikler ve kloridler nedeni ile sucul ortamda yaşayan canlıları olumsuz derecede etkilerler. Aromatik halka yapıları nedeni ile antrakinon yapılı boyalar ise degradasyona direnç gösteren boyalar grubunda yer almaktadırlar [21].

Genel olarak; boyar madde kromojen ve oksokromdan oluşur. Kromofor olarak isimlendirilen gruba kromojen aromatik bir yapıdadır. Renk veren anlamına gelen Kromofor aşağıdaki kimyasal sınıflandırmalar ile gösterilmektedir [28]:

Nitroso grubu: $-NO$ (veya $=N-OH$)

Nitro grubu: $-NO_2$ (veya $=NO.OH$)

Azo grubu: $-N=N-$

Etilen grubu: $C=C$

Karbonil grubu: $C=O$

Karbon-azot grubu: $C=NH$ ve $-CH=N-$

Kükürt grubu: $C=S$ ve $C-S-S-C$

Görüldüğü üzere bunun gibi sınıflar basit aromatik yapıya renk kazandırmalarının yanı sıra spektrumda adsorbent bantların görünmesine neden olmaktadır [28].

4.3. Boyar Maddelerin Gruplandırılması

Boyar maddeler birkaç şekilde gruplandırılabilir. Gruplandırma; kimyasal yapıları çözünürlükleri ve boyama özellikleri, kullanım yerleri vb. gibi çeşitli özellikleri göz önünde tutulabilir. Moleküllerin esas yapısı göz önüne alınabildiği gibi, molekülün renk verici ve molekülün kromojen hususiyeti de esas kabul görebilir [19].

Boyar maddeler esas anlamda gruplandırmada üç kademedeki sınıflandırılabilir [29]:

Anyonik Boyar Maddeler: Reaktif, direkt ve asit boyar maddeler

Katyonik Boyar Maddeler: Bazik boyar maddeler

İyonik Olmayan Boyar Maddeler: Dispers boyar maddeler

4.3.1. Anyonik (asidik) boyar maddeler

Öncelikle, katyonik modifiye akrilonitril elyafı, ipek, yün, poliamid, ile kâğıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında anyonik boyar maddeler kullanılır. Uygulamanın asit ortamlı banyolarda gerçekleşmesi ve genelinde organik asitlerin tuzları oluşlarından asidik boyar maddeler de denmektedir. Kimyasal yapıları açısından asidik boyar maddeler anyonik boyar maddeler grubuna girmektedirler [19, 30].

Bir veya daha fazla anyonik grup içeren (çoğunlukla $-SO_3H$), suda çözünen, özellikle de yün ve poliamidlere uygulananlar asit boyar maddeleridir. Sülfonik asitlerin sodyum tuzlarından asit boyar maddeleri oluşmaktadır. Bu sülfonik asit tuzları moleküllerinde dörde kadar bulunabilmektedir. Boyanın hidrofobik olma özelliğini asit boyaların poliamid fiberler ve yün tarafından adsorpsiyonu çeşitli pH aralıklarında bulunan polimerik fonksiyonel grupların türüne bağlıdır. Langmuir tipi izoterm asidik boyaların sorpsiyonunun karakteristiğini belirlemek için uygundur [30, 31].

4.3.2. Katyonik (bazik) boyar maddeler

Katyonik grubu renkli kısmında taşır ve hidroklorürleri biçiminde olan organik bazları oluşumlarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. N ve S atomu içerdiklerinden pozitif yük taşırlar.

Çoğunlukla poliakrilonitril, nadiren de pamuk elyaf ve yün boyamasında kullanılmaktadır [32].

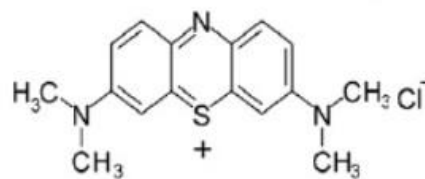
4.3.3. Dispers boyar maddeler

Amino ve hidroksil grupları içeren dispers boyar maddeler, molekül ağırlıkları düşük seviyededir. Suda belli bir oranda çözülebildikleri için ancak sudaki dispersiyonları şeklinde uygulanabilirler. Dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilerek boyama işlemi gerçekleşir. Boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi ile tahakkuk etmesine nazaran çok elyaf içinde çözünmesi epeyce yavaştır. Boyama süresi uzun gerçekleştiğinden tercih edilen bir yöntem olarak görülmemektedir. Akrilik elyaf, poliamit ve poliester boyanmasında dispers boyar maddeler kullanılmaktadır [28].

4.4. Boyar Madde Örnekleri

4.4.1. Metilen mavisi

$C_{16}H_{18}N_3SCl$ kimyasal formülü olan metilen mavisinin görünümü Şekil 4.1.'de ve fiziksel özellikleri ise Tablo 4.1.'de gösterilmiştir.



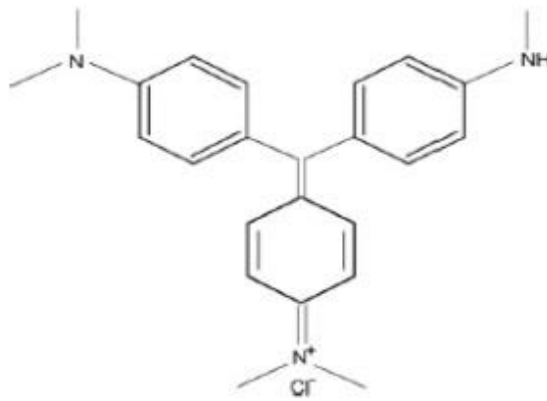
Şekil 4.1. Metilen mavisi boyar maddesinin kimyasal açık formülü [23].

Tablo 4.1. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri [23].

Sınıflandırma numarası	52015
Sudaki çözünürlüğü	%3,55
Alkoldeki çözünürlüğü	%1,48
λ_{\max}	664 nm
Mol ağırlığı	319,9 g/mol
Boya kategorisi	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

4.4.2. Metil viyole

$C_{24}H_{28}N_3Cl$ kimyasal formülü olan metil viyolenin görünümü Şekil 4.2.'de ve fiziksel özellikleri ise Tablo 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Metil viyole boyar maddesinin kimyasal açık formülü [23].

Tablo 4.2. Metil viyolenin fiziksel özellikleri [23].

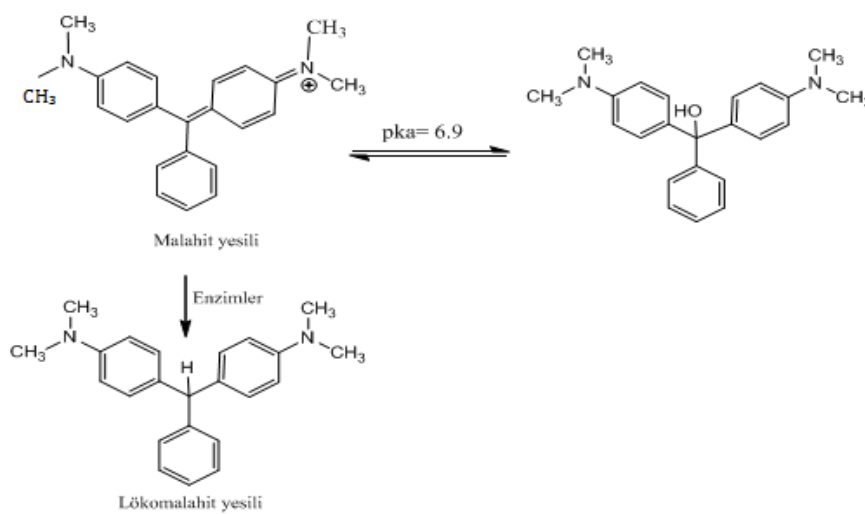
Sınıflandırma numarası	42555
Sudaki çözünürlüğü	%1,68
Alkoldeki çözünürlüğü	%13,87
λ_{\max}	579 nm
Mol ağırlığı	393 g/mol
Boya kategorisi	Trietilmetan
İyonizasyon	Asidik

4.4.3. Malahit yeşili

Malahit yeşili boyama yapımında kullanılan oldukça zehirli bir kimyasal maddedir. Malahit yeşilinin diğer boya türlerinde olduğu gibi farklı ticari isimlerle de kullanımı yapılmaktadır. Victoria Green B, Yeni Victoria Green Ekstra, Diamond Green B, BX Katı Green, Light Green ve Astra Malaşit Yeşili, Anilin Yeşili bunlardan bazılarıdır. Malahit yeşilinin yeşil renkli formu adını, kromatik form adı verilen formdan alır. Vücuda alındığında metabolizma tarafından farklı iki forma dönüştürülür. Malahit yeşilinin tuz ve karbinol formu olmak üzere iki iyonik formu ile enzim ortamında lökomalachite formu bulunmaktadır. Karbinol formu hücre zarlarından hızlı geçebilme özelliğine sahiptir. Hücre içerisinde girdiğinde ise leuco-malahit yeşili (LMG) adındaki forma çevrilir [33].

Malahit yeşili; triaril metan grubu olarak boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Malahit yeşilinin IUPAC adı: 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,Ndimetilanilin'dir. Genel formül olarak klorit tuzu ($[C_6H_5C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]Cl$) olarak bulunsa da boyar madde olarak kullanılan formu katyon formudur [33].

Malahit yeşilinin tuz ve karbinol formu olmak üzere iki iyonik formu ile enzim ortamındaki lökomalachite formu Şekil 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Malahit yeşilinin karbinol ve lökomalahit yeşili formunun kimyasal yapısı [34].

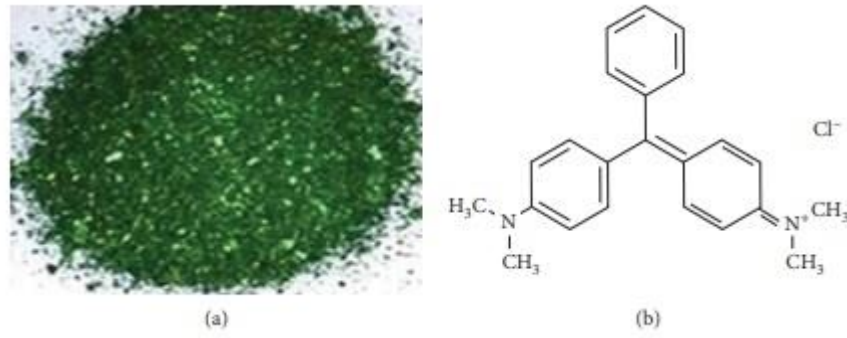
Malahit yeşili karbinol formunun sudaki çözünürlüğü düşüktür ve 0,5 mg/L konsantrasyonda doygunluğa ulaşmaktadır. Doygunluk seviyesinin üzerinde yeşilimsi ve beyaz renkte tortular oluşturarak çökelme meydana gelir. Tablo 4.3.'te malahit yeşilinin fizikokimyasal özellikleri gösterilmektedir [35].

Tablo 4.3. Malahit yeşilinin fizikokimyasal özellikleri [35].

Yaygın Adı	Malahit Yeşili
Diğer adları	Aniline gren; Basic gren 4; Diamond gren B; Victoria gren B
IUPAC adı	4-[(4-dimetilaminofenil)fenil-metil]-N, Ndimetilanilin
Molekül formülü	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Molekül ağırlığı (g/mol)	364,91
Sudaki çözünürlüğü (mg/L)	-25°C'de 4,10 ⁴
Etanoldeki çözünürlüğü	Oldukça fazla
Renk	Yeşil (suda çözündüğünde yeşil-mavi)
pH'a göre rengi (indikatör özelliği)	pH 2'nin altında sarı pH 2'de yeşil pH 14'te renksiz
λ_{max} (nm)	617 nm

Malahit yeşili, 1930'lu yılların başından itibaren bazı ülkelerde su ürünleri yetiştirmeciliğinde antifungal ve antiprotozoal olarak tedavi amaçlı balık ve balık yumurtasında ve kabuklularda kullanılmıştır. Günümüzde ise bazı ülkelerde akvaryum balıkçılığında kullanımı görülmektedir [35].

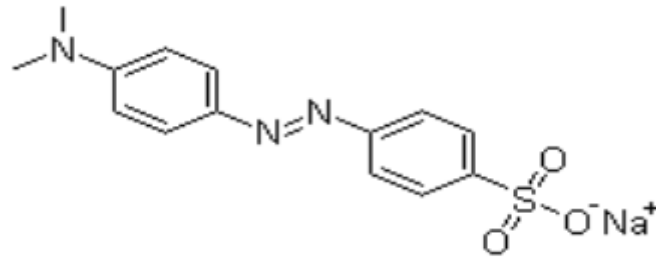
Malahit yeşili, memeli hücrelerinde sitotoksik etkisi yüksek olan tümör ilerletici bir madde olarak ajan görevindedir. Bu yüzden bu boya besin zincirine girerek insanlarda kanserojenik, mutajenik ve taratojenik etkilere sebep olabilme özelliğinden dolayı insan gıdası olarak tüketilecek su ürünlerinde kullanılmasına izin verilmemektedir [35].



Şekil 4.4. Malahit Yeşili (a)-Fiziksel yapısı, (b)-Kimyasal yapısı [23].

4.4.4. Metil oranj

$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ kimyasal formülü olan metil oranjın kimyasal görünümü Şekil 4.5.'te ve bazı fiziksel özellikleri ise Tablo 4.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Metil oranjın kimyasal formülü [23].

Tablo 4.4. Metil oranjın fiziksel özellikleri [23].

Sınıflandırma numarası	13025
Sudaki çözünürlüğü	Çok iyi
Alkoldeki çözünürlüğü	Çözünmez
λ_{max}	463 nm
Mol ağırlığı	327,33 g/mol
Boya kategorisi	Azo
İyonizasyon	Bazik

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Çalışmada Kullanılan Materyaller

5.1.1. Montmorillonit mineralinin saflaştırılması

Montmorillonit mineralini saflaştırma işlemi için mineralden 45 g hassas tartıda tartılarak, distile su ile yıkandı. Yıkama sonrası filtre kağıdında kalan yaş minerali saat camına spatül yardımı ile alınarak 103°C etüvde 24 saat kurutma işlemi gerçekleştirildi. İşlem sonrası kurutulan montmorillonit minerali, havan ile dövülerek tekrar toz haline getirildi.



Şekil 5.1. Montmorillonit mineral saflaştırma işlemi.

5.1.2. Montmorillonit mineralinin modifiyesi

Modifiye işlemi için, saflaştırılan montmorillonitten 6,25 g, 0,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Demir III) ve 3,75 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Demir II) alınarak 500 mL distile su eklendi. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 10'a ayarlamak için 3M'lık NaOH damla damla eklendi. Manyetik karıştırıcıya konulan çözeltiliye 50°C'de 15 dakika azot gazı geçirildi. Akabinde 80°C'de manyetik karıştırıcıda devam edildi. Süzgeç kağıdından süzülerek 80°C'de 24 saat kurutma işlemi gerçekleştirildi. 24 saat sonrasında kuruyan modifiye montmorillonit havan yardımı ile toz haline getirildi [32].



Şekil 5.2. Montmorillonit minerali modifiye işlem basamakları.

5.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

5.2.1. UV



Şekil 5.3. Spektrofotometre cihazı.

Deneysel çalışmalar sonucu numuneler Shimadzu marka, UV-1700 model atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülmüştür.

5.2.2. Karıştırıcı



Şekil 5.4. Karıştırıcı

Çözeltilerin karıştırılmasında kullanılan cihaz 130 rpm hızında ve farklı sürelerde çalıştırıldı.

5.2.3. pH metre



Şekil 5.5. pH metre

Çözeltilerin pH ları Hanna marka pH 211 model dijital göstergeli pH/mV/°C ölçebilen cihazla ayarlandı. Cihazın pH ölçüm aralığı 0.00 - 14.00, sıcaklık ölçüm aralığı ise 0.0 – 100°C' dir. Cihazın sıcaklığa göre kalibrasyon yapma özelliği vardır. H1 1131B cam

elektrodu yekpare ve yeniden doldurulabilir özelliktedir. Ölçüm hassasiyeti $\pm 0,01$ pH ve ± 0.5 °C değerindedir.

5.2.4. Hassas terazi

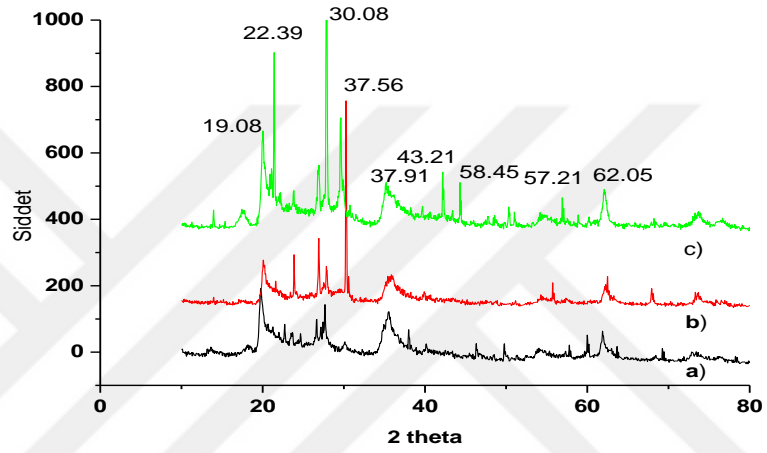


Şekil 5.6. Hassas terazi

Tüm tartımlar AND marka GR-200 model RS-232C seri numaralı hassas terazide yapılmıştır. Terazi ölçüm hassasiyeti $\pm 0,2$ mg'dır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

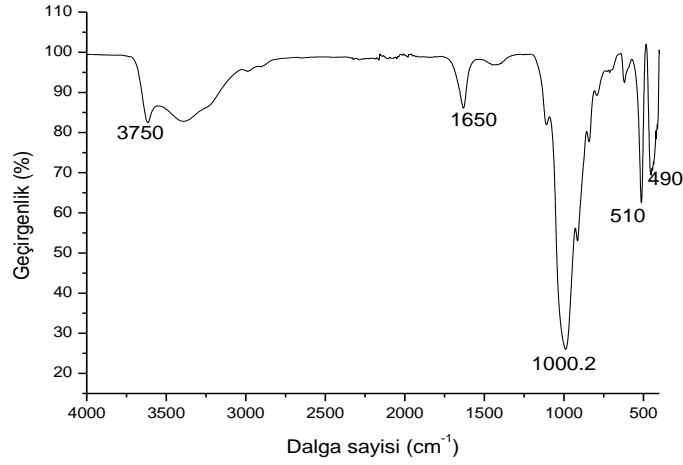
6.1. XRD Analizleri



Şekil 6.1. a) Saf montmorillonit b) Fe₃O₄ kaplı montmorillonit c) Boyar madde adsorpsiyonu sonrası Fe₃O₄ kaplı montmorillonit XRD Spektrumları.

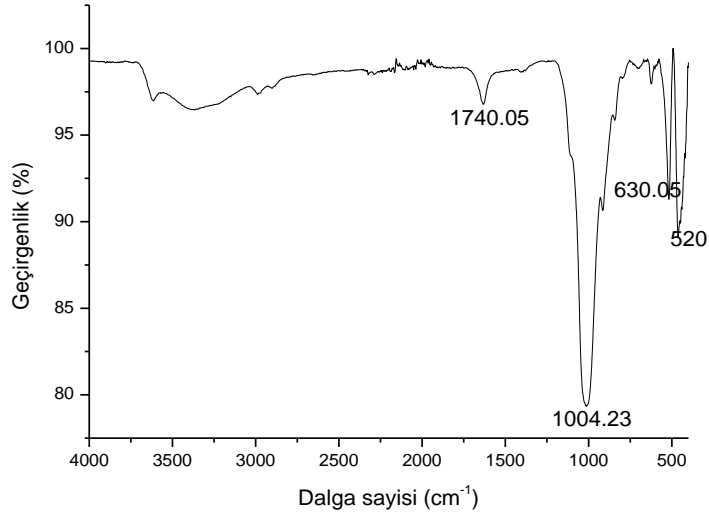
Şekil 6.1.'de montmorillonite ait XRD spektrumu incelendiğinde 2θ karakteristik yansıma pikleri 19,08°,22,39°,30,08°, 37,56°, 43,21°, 57,21° ve 62,70°'de görülmektedir [37]. Şekil a'da bu pikler mevcut değilken b ve c şeklinde keskin bir şekilde demir eklenmesi ile belirginleşmiştir. İndeks değerleri ise sırası ile (111), (002), (220), (311), (400), (551) ve (440) kristal yapılarına karşılık gelen pikler görülmektedir. Bu pikler ise standart magnetik piklerini göstermektedir.

6.2. FTIR Analizleri



Şekil 6.2. Saf Montmorillonit Mineralinin FTIR Spektrumları.

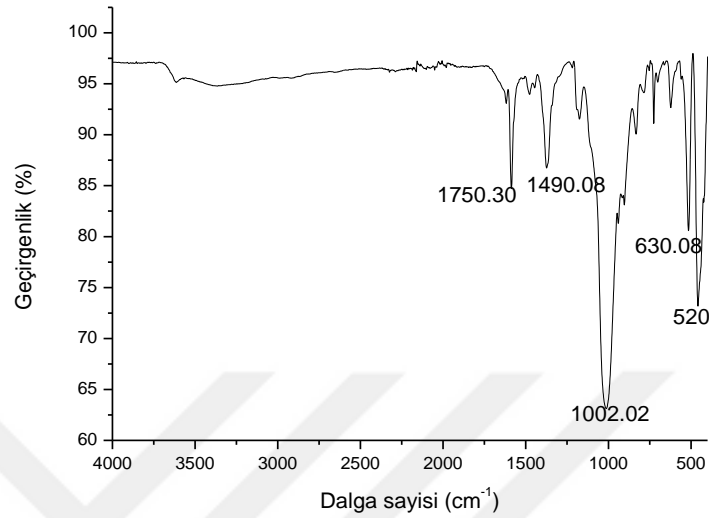
Şekil 6.2.'de işlem görmemiş montmorillonite ait FTIR spektrumu verilmiştir. $1000,2 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pik Si-O bağına ait gerilme titreşim bandına aittir. 510 cm^{-1} gözlenen pik ise montmorillonite Fe-O bandına ait gerilme titreşim bandıdır. 1650 cm^{-1} civarında görülen pik su moleküllerine ait piktir.



Şekil 6.3. Demir bağlı montmorillonit minerali FTIR spektrumları.

Şekil 6.3.'de demir bağlı montmorillonite ait FTIR spektrumu verilmiştir. $1004,23 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pik Si-O bağına ait gerilme titreşim bandına aittir. $630,05 \text{ cm}^{-1}$ demir

bağlanması sonucunda Fe_3O_4 'ten kaynaklanan Fe-O' ne ait titreşim gerilme pikidir. 520 cm^{-1} 'deki pik ise montmorillonite gelen Fe-O' ne ait titreşim gerilme pikidir.



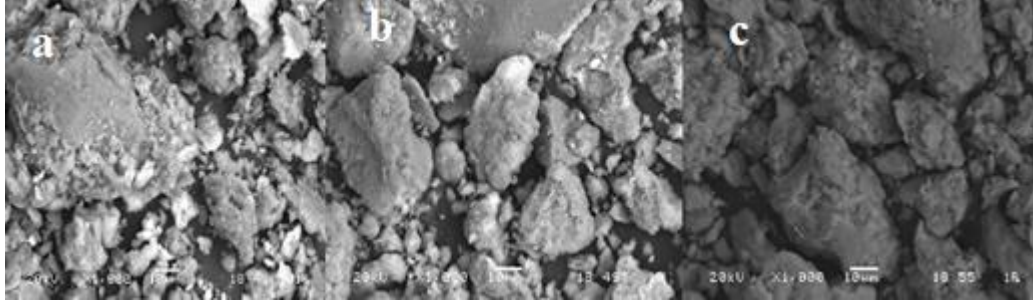
Şekil 6.4. Boyar madde adsorpsiyonu sonrası montmorillonit minerali FTIR spektrumları.

Şekil 6.4.'te boyar madde adsorpsiyonu sonrası demir bağlı montmorillonite ait FTIR spektrumu verilmiştir. $10002,02\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pik Si-O bağına ait gerilme titreşim bandına aittir. $630,05\text{ cm}^{-1}$ demir bağlanması sonucunda Fe_3O_4 ten kaynaklanan Fe-O' ne ait titreşim gerilme pikidir. 520 cm^{-1} 'deki pik ise montmorillonitten gelen Fe-O' ne ait titreşim gerilme pikidir. 1471 cm^{-1} 'deki tespit edilen bantlar N-H ve C-O-C gerilim titreşimlerine aittir. Bu pikler boyar maddeden kaynaklanmaktadır.

6.3. SEM Görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği ile ham materyal montmorillonit, malahit yeşili adsorpsiyonu öncesinde Fe_3O_4 -montmorillonit ve malahit yeşili ile adsorpsiyon sonrasında Fe_3O_4 -Montmorillonit taneciklerinin belirli oranda yakınlaştırılmış görüntülerinde taneciklerin yapısının gözenekli oluşu açıkça görülmektedir. Yüzey morfolojisi, tanecik şekli ve tanecik boyutu SEM görüntülerine göre, elementel analiz hakkındaki bilgiler ise EDS'e göre belirlenmiştir. Montmorillonit mineralinin (Şekil 6.5.) yüzey yapısı alınan SEM görüntülerinde gösterilmektedir.

Şekil 6.5’de gösterilen Fe_3O_4 -Montmorillonit minerali adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde;

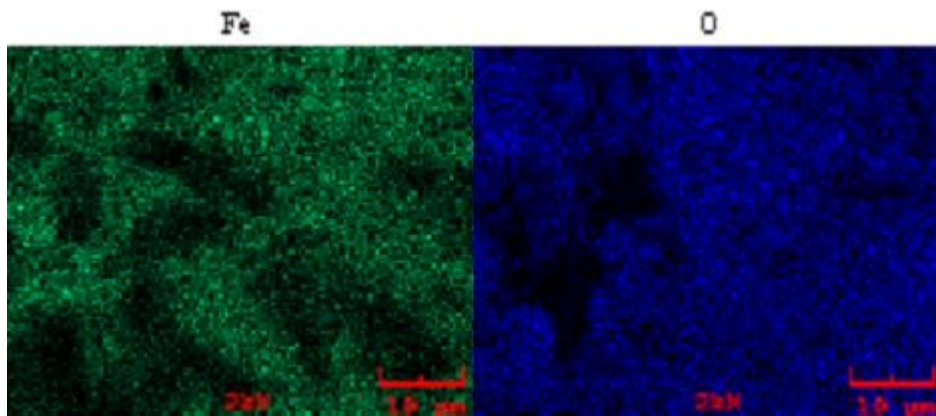


Şekil 6.5. Fe_3O_4 -Montmorillonit mineralinin SEM görüntüleri (10µm).

Adsorpsiyon öncesinde tanecik yapıları (a) dağınıklık gösterirken adsorpsiyon sonrasında (b) Fe_3O_4 ile kısmen etkileşiminden kaynaklı montmorillonit mineralinin partikül içlerine tutunduğunu ve gözenekli yüzeylerinin oluşunun yanı sıra yüzeyinin ise görünümünün homojen bir yapı (c) kazandığı izlenmektedir.

6.4. SEM/EDS Görüntüleri

Fe_3O_4 -Montmorillonit minerali sorbentinin element yapısı hakkında bilgi elde etmek için SEM görüntüsünden EDS analizi yapılmıştır. Adsorpsiyon ile Fe_3O_4 -Montmorillonit sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüsü Şekil 6.6.’da gösterilmiştir.



Şekil 6.6. Fe_3O_4 -Montmorillonit minerali sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüleri.

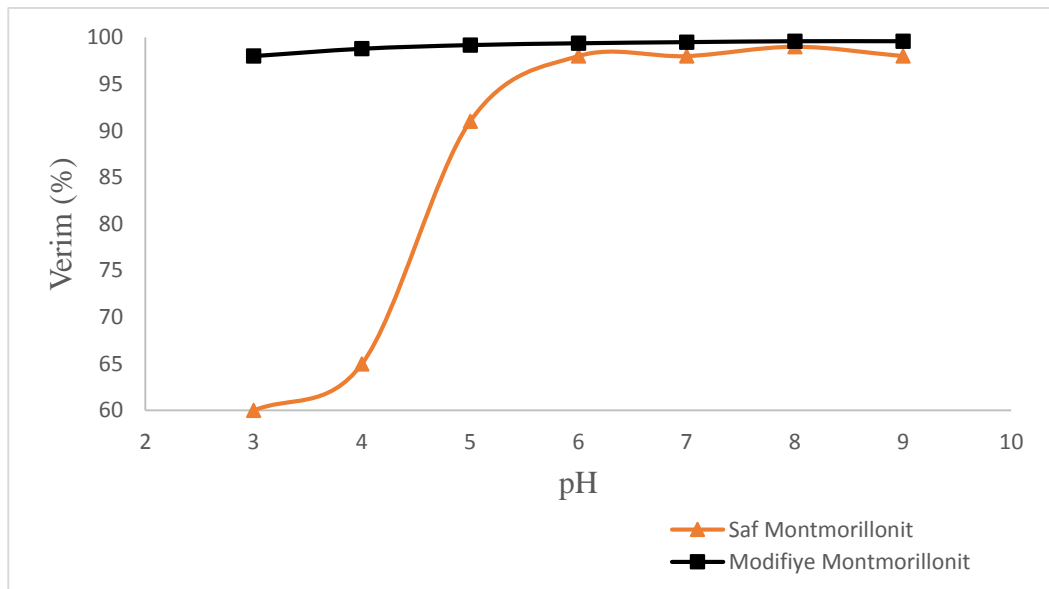
Şekil 6.6.’da verilen EDS grafiğinde gösterildiği gibi, Fe_3O_4 -Montmorillonit sorbentinin yüzeyi esas olarak Fe_3O_4 sorbentinden türetilen Fe ve O elementlerinden oluşmaktadır.

6.5. Başlangıç pH Etkisi

400 mg/L'lik malehit yeşili stoğundan 10 mL, distile sudan 80 mL alınarak sırasıyla pH: 2-9 ayarlamaları NaOH ve HCl çözeltileri ile yapıldı. Hazırlanan çözelti 100 mL'ye tamamlanarak her bir numuneye 0,1 g modifiye edilmiş montmorillonit tartılarak eklendi. 130 rpm devir hızı, 25°C sıcaklıktaki karıştırıcıya 60 dk süre ile karıştırıldı. Karıştırıcıdan alınan çözeltiler balon joje, huni, süzgeç kâğıdı düzeneği kurularak süzüldü. UV cihazında adsorbans değerleri ölçüldü. Ölçülen değerler Tablo 6.1.'de gösterildi.

Tablo 6.1. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda pH etkisi değerleri. (pH=8, t=60 dk)

pH	Adsorban	Abs.	Ce (mg/L)	Ce (Saf) (mg/L)	Verim (%)	Verim (Saf) (%)
2	Montmorillonit	0,25	13,22	0,72	96,70	71,82
3	Montmorillonit	0,15	8,05	0,6	97,99	60,15
4	Montmorillonit	0,08	4,90	0,65	98,78	64,70
5	Montmorillonit	0,33	3,33	0,65	99,17	90,58
6	Montmorillonit	0,51	2,56	0,98	99,36	97,61
7	Montmorillonit	0,41	2,07	0,98	99,48	98,75
8	Montmorillonit	0,33	2,15	0,99	99,46	99,79
9	Montmorillonit	0,33	1,68	0,98	99,58	99,12



Şekil 6.7. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda pH etkisi.

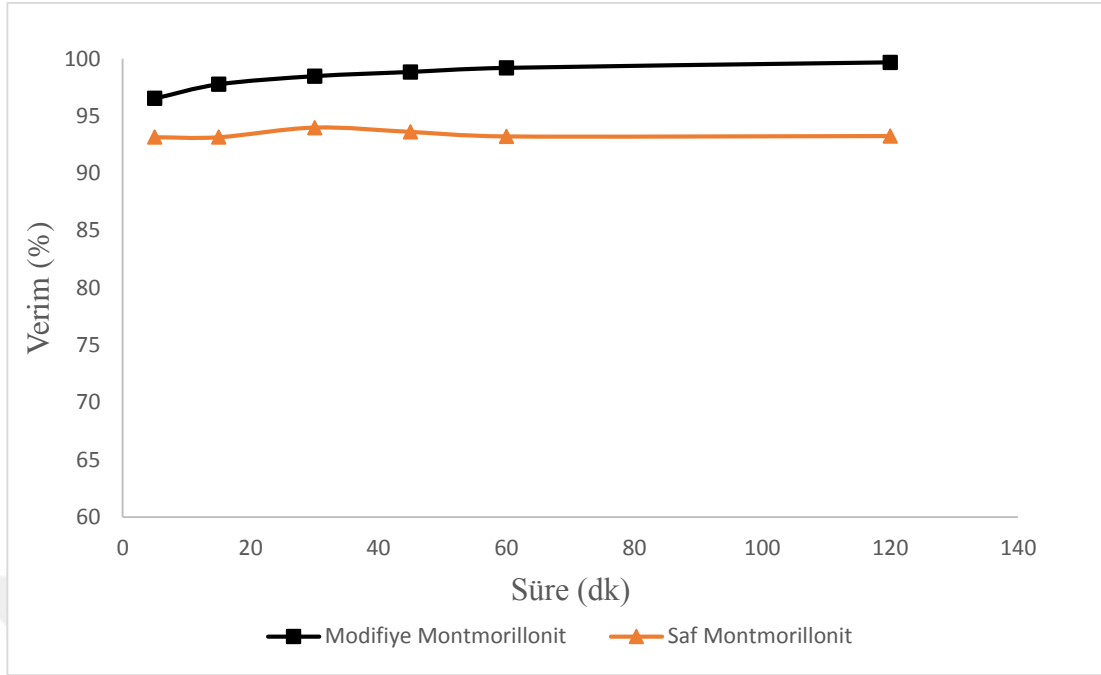
Şekil 6.7.'de görüldüğü üzere montmorillonit minerali sorbentinin malahit yeşili ile adsorpsiyon işleminde en yüksek verimin pH 8 olduğu saptanmıştır.

6.6. Temas Süresi

400 mg/L'lik malahit yeşili stoğundan hazırlanan numune çözeltinin, sırasıyla pH 8 ayarlaması NaOH ve HCl çözeltileri ile yapıldı. Hazırlanan çözelti 100 mL'ye tamamlanarak her bir numuneye 0,1 gr modifiye edilmiş montmorillonit tartılarak eklendi. 130 rpm devir hızı, 25°C sıcaklıktaki karıştırıcıya 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 dk süreleri araştırılmak üzere konuldu. Uygun sürenin 120 dk olduğu tespit edildi.

Tablo 6.2. Montmorillonit minerali ile temas süresi için farklı sürelerde ölçülen adsorban değerleri. (pH=8, t=120 dk)

Süre (dk)	Abs.	Ce (mg/L)	Ce (Saf) (mg/L)	Verim (%)	Verim (Saf) (%)
5	2,35	13,82	0,93	96,55	93,16
15	1,50	8,91	0,93	97,77	93,16
30	1,01	6,08	0,94	98,48	93,66
45	0,76	4,62	0,94	98,85	93,62
60	0,52	3,21	0,93	99,19	93,23
120	0,19	1,29	0,93	99,68	93,59



Şekil 6.8. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda temas süresi etkisi.

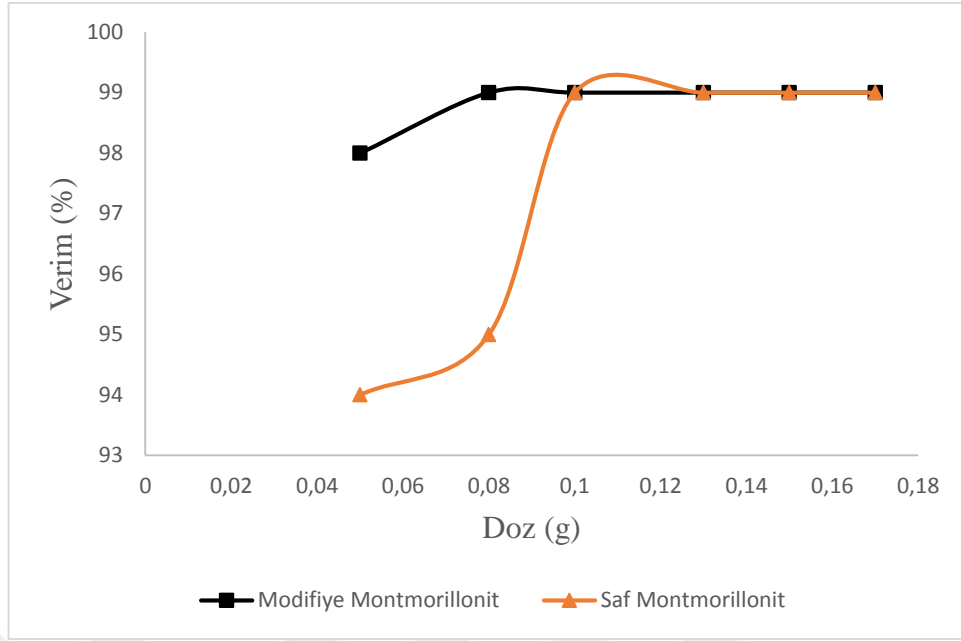
Şekil 6.8.'te süre denemelerini karşılaştırdığımızda 120 dk'da en yüksek verim elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmaları bu süre baz alınarak yürütülecektir.

6.7. Adsorban Dozajı

400 mg/L'lik malahit yeşili stoğundan alınarak pH 8 ayarlaması sırasıyla NaOH ve HCl çözeltileri ile yapıldı. Hazırlanan çözelti 100 mL'ye tamamlanarak her bir numuneye 0,1 g modifiye edilmiş montmorillonit tartılarak eklendi. 130 rpm devir hızı, 25°C sıcaklıktaki karıştırıcıya 0,05-0,17 g arasında doz değerleri araştırılmak üzere konuldu.

Tablo 6.3. Modifiye Montmorillonit ile adsorpsiyonda doz etkisi değerleri. (pH=8, t=120 dk T=298 K doz=0,17 g)

Doz (g)	Abs.	Ce (mg/L)	Ce (Saf) (mg/L)	Verim (%)	Verim (Saf) (%)
0,05	1,23	6,79	0,95	98	94
0,08	0,61	3,38	0,95	99	95
0,1	0,42	2,31	1,00	99	99
0,13	0,71	3,89	1,00	99	99
0,15	0,44	2,42	1,00	99	99
0,17	0,42	2,34	1,00	99	99



Şekil 6.9. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda doz etkisi.

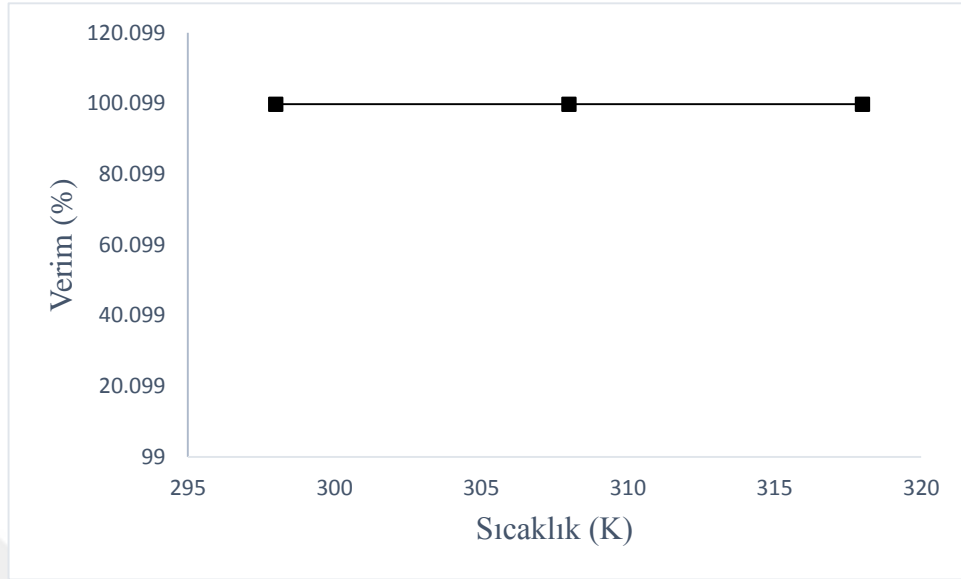
Şekil 6.9.'da montmorillonit mineralinin adsorpsiyon işlemi için kullanılması gereken miktarını belirlemek için çalışma yapılmıştır. 0,05-0,17 g aralıklarında değişmeler gözlemlenmiş olup, optimum doz şartının 0,17 g olacağı belirlenmiştir.

6.8. Sıcaklık

Belirlenen optimum şartlar, pH 8, doz 0,17 g, süre 120 dk da 25°C (298K), 35°C (308K) ve 45°C (318K) sıcaklıklarında çalışmalar yapıldı. Sıcaklıkla verimde herhangi bir değişim gerçekleştirmediği gözlenmiştir.

Tablo 6.4. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi. (pH=8, t=120 dk, T=298 K,308 K, 318K, doz=0,17 g)

298 K				
C ₀ (mg/L)	Abs	Ce (mg/L)	q _e (mg/L)	Verim %
1000	0,32	2,05	587,03	99,80
2000	0,23	1,48	1175,60	99,93
3000	0,29	1,85	1763,62	99,94
4000	0,69	4,27	2350,43	99,89
5000	0,72	4,43	2938,57	99,91
308 K				
C ₀ (mg/L)	Abs	Ce (mg/L)	q _e (mg/L)	Verim %
1000	0,52	3,23	586,34	99,68
2000	0,33	2,09	1175,24	99,90
3000	0,29	1,87	1763,61	99,94
4000	0,58	3,64	2350,80	99,91
5000	1,18	7,23	2936,93	99,86
318 K				
C ₀ (mg/L)	Abs	Ce (mg/L)	q _e (mg/L)	Verim %
1000	0,33	2,09	587,01	99,79
2000	0,22	1,42	1175,64	99,93
3000	0,32	2,06	1763,49	99,93
4000	0,40	2,54	2351,45	99,94
5000	0,70	4,30	2938,65	99,91



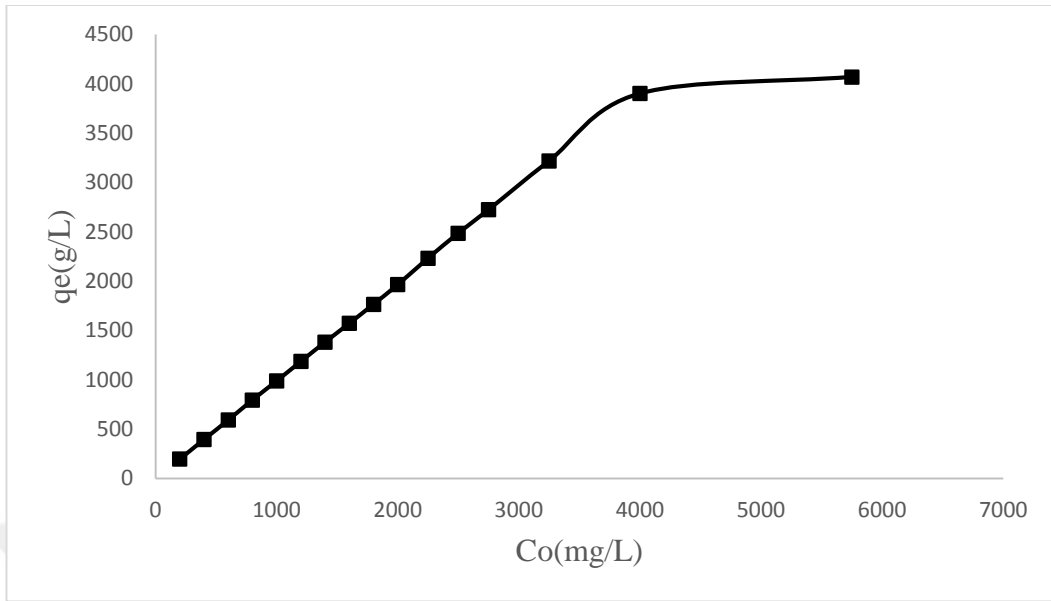
Şekil 6.10. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda sıcaklık etkisi.

6.9. Konsantrasyon

Belirlenen optimum şartlar, pH 8, doz 0,17 g, süre 120 dk da belirli aralıklarda konsantrasyon çalışması yürütüldü. Uygun konsantrasyonun 4250 mg/L olduğu saptandı.

Tablo 6.5. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda derişiminin etkisi. (pH=8, t=120 dk, doz=0,17 g)

Co mg/L	Abs.	Ce mg/L	q _e mg.g ⁻¹	Ce/q _e	logCe	Logq _e	Verim %
200	0,360	2,175	116,368	0,011	0,337	2,296	98,913
400	0,469	2,807	233,642	0,007	0,448	2,599	99,298
600	1,118	6,574	349,074	0,011	0,818	2,773	98,904
800	0,460	2,755	468,968	0,003	0,440	2,902	99,656
1000	0,308	9,946	582,385	0,010	0,998	2,996	99,005
1200	0,388	12,210	698,700	0,010	1,087	3,075	98,983
1400	0,538	16,454	813,851	0,012	1,216	3,141	98,825
1600	0,913	27,066	925,255	0,017	1,432	3,197	98,308
1800	1,129	33,178	1039,307	0,019	1,521	3,247	98,157
2000	1,184	34,734	1156,039	0,018	1,541	3,293	98,263
3250	0,504	31,509	1893,230	0,100	1,498	3,508	99,031
3500	1,012	122,678	1986,66	0,036	2,089	3,529	96,495
3750	0,358	208,718	2083,107	0,059	2,320	3,549	94,434
4000	0,151	98,107	3901,893	0,025	1,990	3,591	97,550
5750	1,374	1680,294	4069,706	0,413	3,225	3,609	70,777



Şekil 6.11. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonda konsantrasyon etkisi.

6.10. Desorpsiyon

6.10.1. Modifiye montmorillonit ile desorpsiyon

400 mg/L standart çözelti hazırlandı. Optimum koşullar olan pH:8, 0,17 g modifiye montmorillonit kullanıldı. 120 dk karıştırıcıda çalkalandıktan sonra üzerinden boya çekilerek 60°C'de kurutma işlemi gerçekleştirildi. Kurutma işlemi sonrası asit ve baz ortamda adsorban değerleri ölçüldü.

Tablo 6.6. Modifiye Montmorillonit minerali ile desorpsiyon işlemi. (pH=8, t=120 dk, doz=0,17 g)

Konsantrasyon mol/L	Asit-Baz	Süre 60dk Abs.	Süre 120dk Abs.
0,05M	NaOH	0,06	0,10
0,1 M	NaOH	0,08	0,20
0,5 M	NaOH	0,05	0,14
0,1 M	CH ₃ COOH	1,03	1,27
0,5 M	CH ₃ COOH	1,69	1,88

Tablo 6.7. Montmorillonit minerali ile desorpsiyon işlemi. (pH=8, t=120 dk, doz=0,17 g)

Asit-Baz mol/L	Co (mg/L)	Abs.	Ce	Verim %
0,05M NaOH	394	0,06	0,29	99,93
0,1M NaOH	394	0,08	0,39	99,90
0,5M NaOH	394	0,05	0,25	99,94
0,1M CH ₃ COOH	394	1,03	26,00	93,51
0,5M CH ₃ COOH	394	1,69	42,00	89,29

Tablo 6.8. Montmorillonit minerali ile desorpsiyon işlemi. (pH=8, t=120 dk, doz=0,17 g)

Konsantrasyon (mol/L)	Asit	C ₀ (mg/L)	Abs.	Ce (mg/L) (60dk)	Verim % (60dk)	Ce (mg/L) (120dk)	Verim % (120dk)
0,8M	CH ₃ COOH	396,86	0,61	3,90	99,02	5,19	98,69
1M	CH ₃ COOH	396,86	0,26	1,76	99,56	2,19	99,45
1,5M	CH ₃ COOH	396,86	0,98	6,15	98,45	6,38	98,39
0,1M	HCl	396,86	1,62	40,28	89,85	41,70	89,49
0,5M	HCl	396,86	1,81	44,92	88,68	47,14	88,12

Tablo 6.9. Montmorillonit minerali ile desorpsiyon işlemi. (pH=8, t=120 dk, doz=0,17 g)

Konsantrasyon (mol/L)	Asit	C ₀ (mg/L)	Abs.	Ce (mg/L) (60dk)	Verim % (60dk)	Ce (mg/L) (120dk)	Verim % (120dk)
2M	CH ₃ COOH	396,87	0,97	23,23	94,23	28,68	99,99
3M	CH ₃ COOH	396,87	1,44	42,80	89,00	34,36	91,34
4M	CH ₃ COOH	396,87	1,76	41,61	90,00	40,40	89,82
5M	CH ₃ COOH	396,87	2,22	52,56	87,00	52,17	86,86

6.10.2 Saf Montmorillonit minerali ile desorpsiyon

400 mg/L standart çözelti hazırlandı. Optimum koşullarımız olan pH:8, 0,17 g saf montmorillonit kullanıldı. 120 dk karıştırıcıda çalkalandıktan sonra üzerinden boya çekilerek 60°C’de kurutma işlemi gerçekleştirildi. Kurutma işlemi sonrası asit ve baz ortamda adsorban değerleri ölçüldü.

Tablo 6.10. Saf montmorillonit minerali ile desorpsiyon işlemi. (pH=8, t=120 dk, doz=0,17 g)

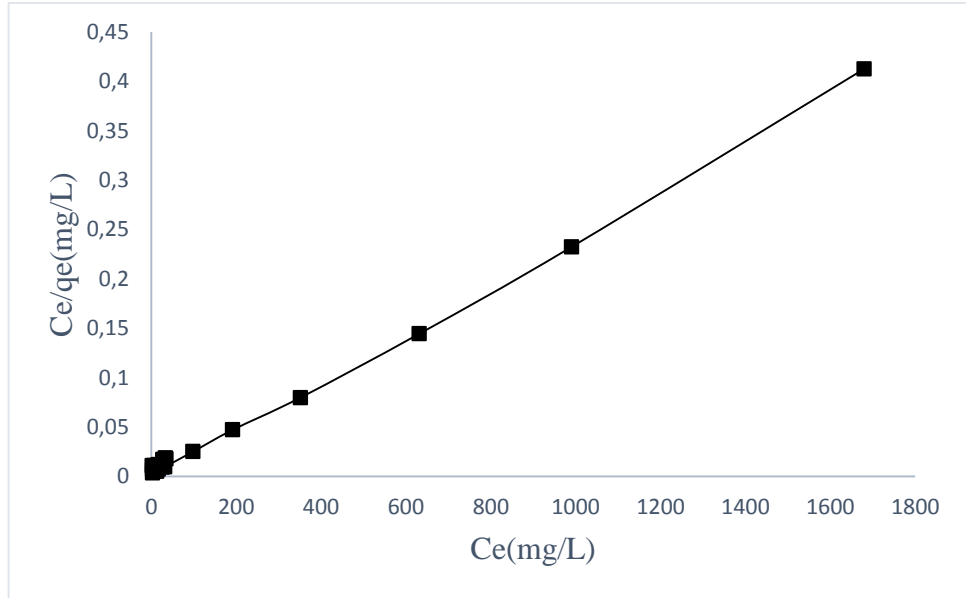
Konsantrasyon (mol/L)	Asit	C ₀ (mg/L)	Abs.	Ce (mg/L) (60dk)	Verim % (60dk)	Ce (mg/L) (120dk)	Verim % (120dk)
1M	CH ₃ COOH	398,11	1,97	11,68	97	5,77	98
2M	CH ₃ COOH	398,11	1,62	9,61	97	5,03	98
3M	CH ₃ COOH	398,11	0,64	15,58	96	8,33	97
4M	CH ₃ COOH	398,11	1,05	25,07	93	15,32	96
5M	CH ₃ COOH	398,11	1,44	34,34	91	22,66	94

6.11. Adsorpsiyon İzotermi

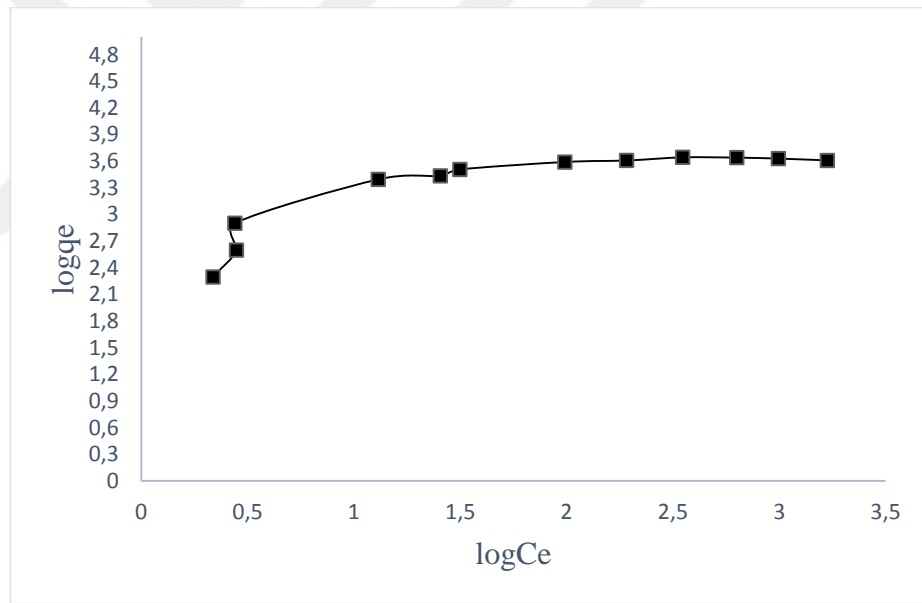
Tablo 6.11.'de 298K'de Montmorillonit sorbenti üzerine malahit yeşili adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir İzotermleri verileri gösterilmiştir. Gösterilen bu verilere ithafen 298K için Şekil 6.12.'de Langmuir İzotermleri grafiği ve Şekil 6.13.'de ise Freundlich İzotermleri grafiği çizilmiştir.

Tablo 6.11. 298K'de Montmorillonit minerali sorbenti üzerine malahit yeşili adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich İzotermleri verileri. (pH=8, t=120 dk, T=298 K, doz=0,17 g)

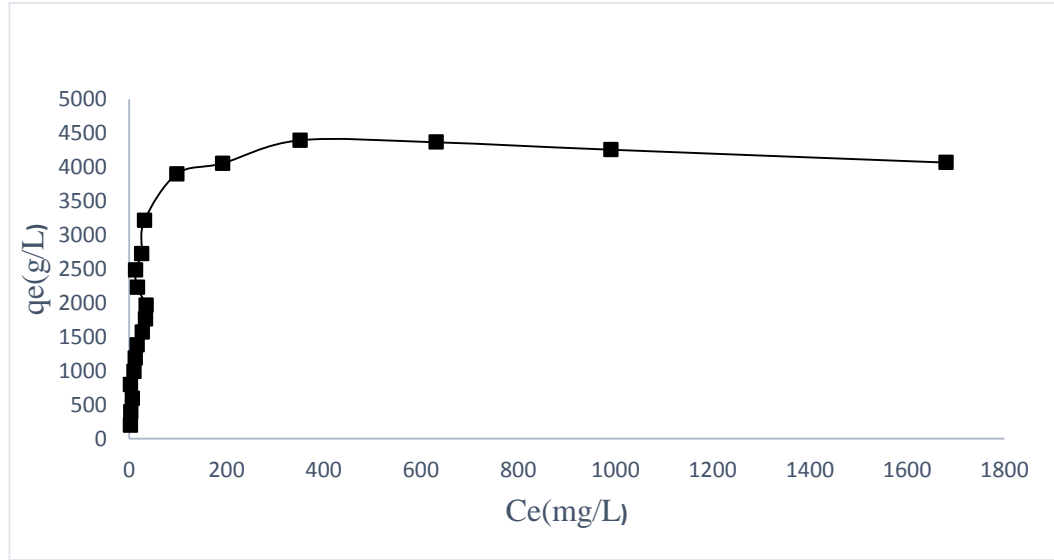
C ₀ mg/L	Abs.	C _e mg/L	q _e mg.g ⁻¹	C _e /q _e	logC _e	Logq _e
200	0,36	2,18	116,37	0,01	0,34	2,30
400	0,47	2,81	233,64	0,01	0,45	2,60
600	1,12	6,57	349,07	0,01	0,82	2,77
800	0,46	2,76	468,97	0,003	0,44	2,90
1000	0,31	9,95	582,39	0,01	0,10	3,00
1200	0,39	12,21	698,70	0,01	1,09	3,08
1400	0,54	16,45	813,85	0,01	1,22	3,14
1600	0,91	27,07	925,26	0,02	1,43	3,20
1800	1,13	33,18	1039,31	0,02	1,52	3,25
2000	1,18	34,73	1156,04	0,02	1,54	3,292
3250	0,50	31,51	1893,23	0,10	1,50	3,51
3500	1,01	122,68	1986,66	0,04	2,09	3,53
3750	0,36	208,72	2083,11	0,06	2,32	3,55
4750	2,96	351,45	2587,38	0,08	2,55	3,64
5000	0,45	631,60	2569,65	0,15	2,80	3,64
5250	0,77	990,60	2505,53	0,23	2,99	3,63
5750	1,37	1680,29	2393,95	0,41	3,23	3,61



Şekil 6.12. Montmorillonit minerali adsorpsiyonu Langmiur grafiği.



Şekil 6.13. Montmorillonit minerali adsorpsiyonu Freundlich izotermi grafiği.



Şekil 6.14. Montmorillonit minerali ile adsorpsiyonu izotermi grafiği.

Adsorpsiyon sonucunda elde edilen adsorplanan madde miktarları Langmuir ve Freundlich eşitliği kullanılarak elde edilen Langmuir ile Freundlich izoterm grafikleri verilmiştir. Tüm sonuçların Langmuir izotermine uygun ve tek tabakalı olduğu görülmüştür [14]. Burada uygun bulunan parametreler eşliğinde denklemden faydalanılarak, K_f ve n sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Tablo 6.12.'de gösterilmiştir.

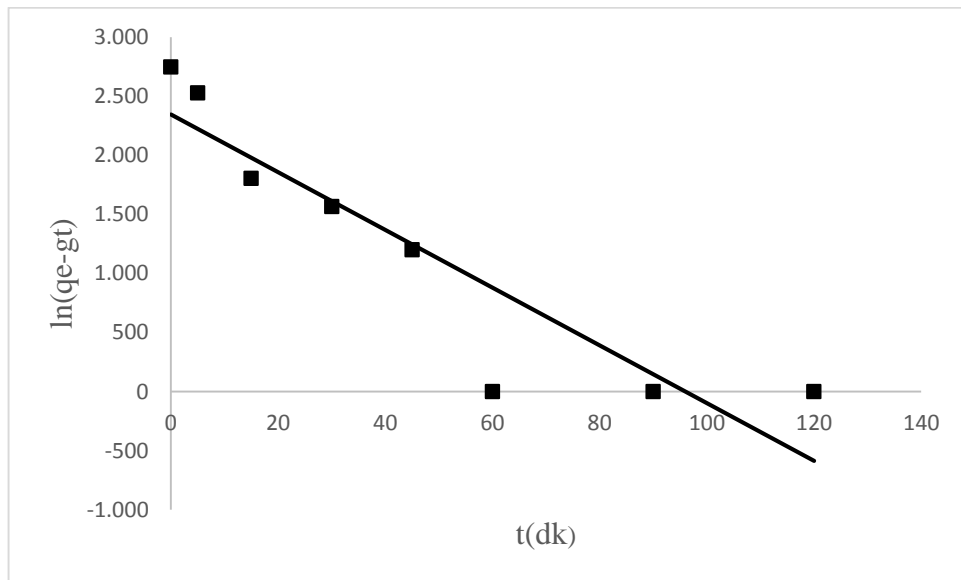
Tablo 6.12. Montmorillonit minerali adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich sabitleri ve regreasyon sabitleri.

Langmuir sabitleri ve regreasyon sabitleri			Freundlich sabitleri ve regreasyon sabitleri		
q_{max}	K_L	R^2	K_F	N	R^2
5000	0,0385	0,9973	460,044	2,667	0,7084

6.12. Adsorpsiyon Kinetiği

Tablo 6.13. Montmorillonit minerali adsorpsiyonunun Pseudo 1. dereceden kinetiği denklem verileri.

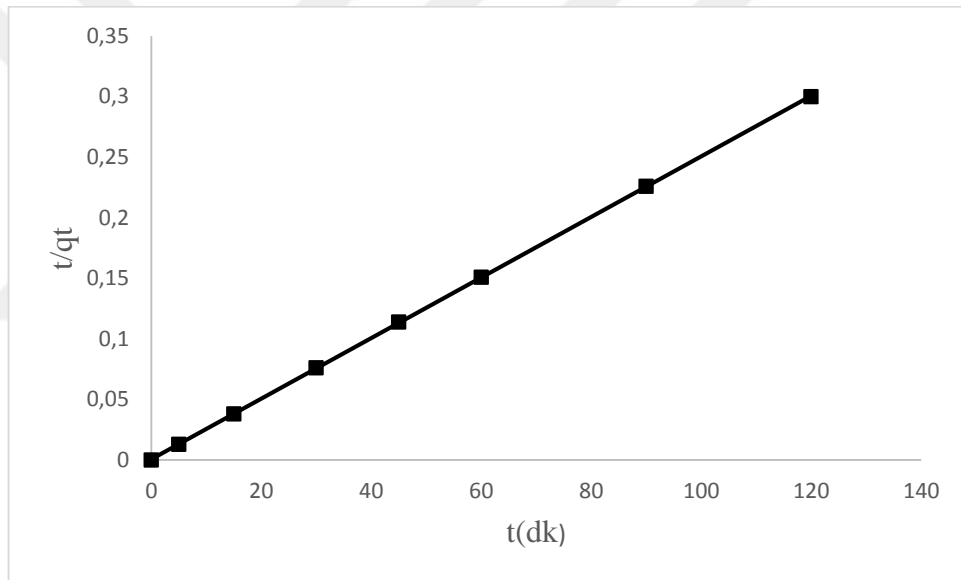
Süre (dk)	C ₀ (mg/L)	Abs.	C _e (mg/L)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	q _t -q _e	ln(q _t -q _e)	R ²	k ₁ (g/mg.dk)
0	400	2,87	16,87	398,71	383,13	15,58	2,75	0,8409	-24,44
5	400	2,35	13,82	398,71	386,18	12,52	2,53	0,8409	-24,44
15	400	1,23	7,36	398,71	392,64	6,07	1,80	0,8409	-24,44
30	400	1,01	6,08	398,71	393,92	4,79	1,57	0,8409	-24,44
45	400	0,76	4,62	398,71	395,38	3,33	1,20	0,8409	-24,44
60	400	0,52	3,21	398,71	396,79	1,92	0,65	0,8409	-24,44
90	400	2,32	13,68	398,71	397,68	1,03	0,03	0,8409	-24,44
120	400	0,19	1,29	398,71	399,81	-1,11	-0,01	0,8409	-24,44



Şekil 6.15. Montmorillonit minerali adsorpsiyonu Pseudo 1. Derece eşitliği grafiği.

Tablo 6.14. Montmorillonit minerali adsorpsiyonunun Pseudo 2. dereceden kinetiği denklem verileri.

Süre (dk)	C ₀ (mg/L)	Abs.	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	q _t (mg/g)	t/ q _t	R ²	k ₂ (g/mg.dk)
0	400	2,87	16,87	398,71	383,13	0	1	0,0025
5	400	2,35	13,82	398,71	386,18	0,01	1	0,0025
15	400	1,23	7,36	398,71	392,64	0,04	1	0,0025
30	400	1,01	6,08	398,71	393,92	0,08	1	0,0025
45	400	0,76	4,62	398,71	395,38	0,11	1	0,0025
60	400	0,52	3,21	398,71	396,79	0,15	1	0,0025
90	400	2,32	13,68	398,71	397,68	0,23	1	0,0025
120	400	0,19	1,29	398,71	399,81	0,30	1	0,0025



Şekil 6.16. Montmorillonit minerali adsorpsiyonu Pseudo 2. Derece eşitliği grafiği.

Montmorillonit minerali ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonuçlarının Pseudo 1. derece ve Pseudo 2. derece eşitliklerine uygulanması sonucunda birinci derece denklemdeki R² değeri 1'den oldukça düşük olması yanı sıra, ikinci dereceden denklemin R² değerinin 1 olması ve adsorban başına uzaklaştırılan malahit yeşili miktarının birinci dereceden denkleme göre fazla olması nedeniyle adsorpsiyon kinetiğinin açıklanabilmesi için kinetik veriler ikinci derece kinetik modele uygun olduğu tespit edildi.

BÖLÜM 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada modifiye edilmiş montmorillonit mineralinin adsorpsiyonu ile boyar madde giderimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye montmorillonit ile adsorpsiyon çalışmalarında pH, temas süresi, adsorban dozu, sıcaklık ve konsantrasyon parametrelerin adsorpsiyon verimine etkileri incelenmiş ve optimum koşullar, pH 8, temas süresi 120 dk, adsorban miktarı 0,17 g ve optimum konsantrasyonun 4250 mg/L olduğu tespit edilmiştir.

Modifiye edilen montmorillonit mineralinin sıcaklıkları 298 K, 308 K ve 318 K'de boya giderimi üzerine adsorplama kapasitesini belirlemek için yapılan çalışmalarda en yüksek verimin %99,939, en düşük verimin ise %99,677 olduğu tespit edilmiştir. Verimin yüksek oluşu sıcaklığın adsorplama kapasitesinde fazla bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu yüzden çalışmada sıcaklık baz alınmamıştır.

Modifiye edilen montmorillonit mineralinin kristal yapısı bozulmadan iyon değişimi gerçekleştirilmesi adsorpsiyon kapasitesinin artmasına haliyle adsorpsiyon veriminin yüksek oluşunu göstermiştir.

Çalışmanın başında saf montmorillonit yerine Demir(II) ve Demir(III) bileşikleriyle demir bağlayarak montmorillonit mineralinin modifiye işlemi gerçekleştirilip, adsorplama kapasitesi artırılmış oldu.

Adsorpsiyon proseslerin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermine elde edilen deneysel sonuçlar uygulanmış olup, tüm sonuçların Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği çalışmasında ise montmorillonit minerali ile elde edilen deneysel bulgular tablo 6.13 ve tablo 6.14'te belirtilmiştir. Sonuçların Pseudo 1. derece ve Pseudo 2. derece eşitliklerine uygulanmasının birinci derece denklemdeki R^2 değeri 1'den oldukça düşük olması yanı

sıra, ikinci dereceden denklemin R^2 değerinin 1 olması ve adsorban başına uzaklaştırılan malahit yeşili miktarının birinci dereceden denkleme göre fazla olması nedeniyle adsorpsiyon kinetiğinin açıklanabilmesi için kinetik veriler ikinci derece kinetik modele uygun olduğu tespit edildi.

Desorpsiyon prosesi için kullanılan düşük konsantrasyon, yüksek verim esas alınmıştır. Desorpsiyon çalışmasında CH_3COOH (asetik asit) konsantrasyon denemelerinden düşük olan konsantrasyonun, 0,8M'nin %98,962 verim elde edilmiştir. Bunun yanı sıra NaOH (sodyum hidroksit) ise konsantrasyon denemelerinden 0,05M'nin %99,928 verimi daha yüksek çıktığı gözlenmiştir.

Saf montmorillonit ile modifiye montmorillonit kıyaslanması;

- a. pH 2-9 aralığında modifiye montmorillonitin saf montmorillonite kıyasla her pH değerinde adsorblama kapasitesinde daha yüksek verim elde edildiği tablo 6.1.'de belirtilmiştir.
- b. Temas süresi parametresinde saf çalışmanın 5 dk olan optimum değeri modifiye montmorillonit çalışmasında 120 dk olarak belirlenmiştir. Modifiye montmorillonit çalışmasında süre arttıkça verimin de arttığı tablo 6.2.'de gösterilmiştir.
- c. Adsorban dozajı parametresinde modifiye montmorillonit çalışmasında doz arttıkça verimin arttığı tablo 6.3.'de gösterilmiştir. Kullanılan montmorillonit minerali doğal yapılı kil olduğundan dozun artırılması sakınca yaratmamaktadır.

Bu çalışmalar sonucunda demir bağlanarak elde ettiğimiz montmorillonit mineralinin adsorpsiyon işlemi ile yüksek verimlerle boya giderimi gerçekleştirdiği görülmüştür. Sonraki çalışmalarda ön ayak olabilecek öneriler şöyle sıralanabilir;

- a. Sentetik sularda çalışılan modifiye edilen montmorillonit ile endüstriyel kaynaklı oluşacak atıksulardan boya gideriminin adsorpsiyon tekniği ile gerçekleştirilebilir.

- b. Farklı ağır metal bağlama işlemleri denenerek yeni bir modifiye montmorillonit elde edilerek optimum şartlar araştırılarak, farklı boya türlerine uygulanabilir.
- c. Elde edilen yöntem ile farklı kaynaklardan oluşabilecek boya oluşumunun önüne geçilebilir.
- d. Yapılan uygulamaların başka metotlarla değerlendirilmesi yapıp, bu metotlarla tahmin verimleri hesaplanabilir.



KAYNAKLAR

- [1] Malkoç E, Nuhuğlu Y.,Cr(VI) İyonunun Gideriminde Palamut Meşesi Atığının Kullanımı 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknolojisi, 2007.
- [2] Lumbomır I. Simeonov, Mihail V. Kochubovskı, Biana G. Simeonova, Enviromental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Published by Springer, The Netherlands, 2010.
- [3] Taylan Z.S. Özkoç H., Potansiyel Ağır Metal Kirliliğinin Belirlenmesinde Akuatik Organizmaların Biokullanılabilirliği, BAÜ FBE Dergisi, 9(2):17-33, 2007.
- [4] Fu, L., Wen, X., Xu, L., Qian, Y. 2001. Removal of copper-phthalocyanine dye from wastewater biosorption acclimated sludge under anaerobic or aerobic conditions. *Process Biochemistry*, 37; 151-156.
- [5] Clarke, EA. And Anliker R. 1980. Organic dyes and pigments. In: .hand-book of environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds, Part A. Vol.3, p. 181-215, New York, Springer.
- [6] Engel T., Reid P., Physical Chemistry, Pearson Education, USA, 2006.
- [7] Ruthven D.M., Principles of Adsorption and adsorption Processes, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 1984.
- [8] Do D.D. Adsorption Analysis: Equilibria And Kinetics, Imperial College Press, London, 1998.
- [9] Hansen H. K., Arancibia F., Gutiérrez C., Adsorption Of Copper Onto Agriculture Waste Materials, *Journal Of Hazardous Materials*, 180:442-448, 2010.
- [10] Masoumı A., Ghaemy M., Removal of metal ions from water using nanohydrogel tragacanth gum-g-polyamidoxime: Isotherm and Kinetic study, *Carbohydrate Polymers*, 2014.
- [11] Cheung W.H., Ng J.C.Y., Mckay G., Kinetic Analysis of the Sorption of Copper (II) Ions on Chitosan, *Journal of Chemical Technology and biotechnology*, 78:562-571, 2003.

- [12] Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S., Characteristics Of Elovich Equation Used For The Analysis Of Adsorption Kinetic In Dye-Chitosan Systems, *Chemical Engineering Journal*, 150:366-373, 2009.
- [13] Lagergren S. Zur Theorie Der Sogenannten adsorption Gelöster Stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24(4):1-39, 1898.
- [14] Badruddozaa A. M., Shawona Z. Z., Daniela T. W. J., Hidayata K., Uddin M. S., Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater, *Carbohydrate Polymers*, 91:322, 2013.
- [15] Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., 'Adsorption, Ion Exchange and Catalysis' Elsevier First Edition, 2006.
- [16] Sanchez-Montero, M.J., Salvador-Palacios, F., Salvador-Palacios, A., Martín-Rodríguez, M.J., Regeneration of Adsorbent Carbonaceous Materials with Supercritical Water, *Materials Science forum Vols. 514-516*, 2006 pp. 1742-1746.
- [17] Vaccari, A. 1998 Preparation and Catalytic Properties of Cationic and Anionic Clays. *Catalysis Today*, 41, 53-71.
- [18] Kocaer, O.F. ve Alkan, U. 2002. Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7;11.
- [19] Rubio J., Souza M.L., Smith R.W., Overview Of Flotation as a Wastewater Treatment Technique *Minerals Engineering*, 15:139-155, 2002.
- [20] Kurnia Wan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.H., Babel S., Physico-Chemical Treatment Techniques For Wastewater Laden With Heavy Metals, *Chemical Engineering Journal*, 118:83-98, 2006.
- [21] Esther F., Tibor, C., Gyula, O. 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a reiew. *Environment International*, 30;953-971.
- [22] Barakat M.A., New Trends in Removing Heavy Metals From Industrial Wastewater, *Arabian Journal Of Chemistry*, 2010.
- [23] Sumathi, S. And Manju, B.S. 2000. Uptake of reactive textile dyes accumulations *Aspergillus foetidus*. *Enzyme and Microbial Technology*, 27; 347-355.
- [24] Wong, Y., Yu, J., Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *Water Research.*, 33(16): 3512-3520, 1999.
- [25] Samsunlu A., Atıksuların Arıtılması, 145, İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 2006.

- [26] Maurya, N. S., Mittal, A. K., Cornel, P., Rother, E., Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresour Techno.*, 97(3): 512-521, 2006.
- [27] Güven, D., Boyarmadde giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Lisans Bitirme Tezi, 2009.
- [28] Yang C., Wang J., Lei M., Xie G., Zeng G., Luo S., Biosorption Of Zinc(II) From Aqueous Solution By Dried Activated Sludge, *Journal Of Environmental Sciences*, 22(5):675-680, 2010.
- [29] Lee I. H., Kuan Y.C., Chern J. M., Equilibrium And Kinetics Of Heavy Metal Ion Exchange, *Journal Of The Chinese Institute Of Chemical Engineers*, 38:71-84, 2007.
- [30] Liang S., Guo X., Feng N., Tian Q., Effective Removal Of Heavy Metals From Aqueous Solutions By Orange Peel Xanthate, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20:187-191, 2010.
- [31] Cao J., Tan Y., Che Y., Xin H., Novel Complex Gel Beads Composed Of Hydrolyzed Polyacrylamide And Chitosan: An Effective Adsorbent For The Removal Of Heavy Metal From Aqueous Solution, *bioresource Technology*, 101:2558-2561, 2010.
- [32] Weber W.J., *Physicochemical Processes For Water Quality Control*, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 1972.
- [33] Sun, X., Wong, S., Liu, X., Gong, W., Bao, N., Gao, B., Zhang, H., Biosorption of malachite green from aqueous solutions onto aerobic granules. Kinetic on equilibrium studies. *Bioresour Techno.*, 99: 3475-3483, 2008.
- [34] Culp, S. J., Mellick, P. W., Troter, R. W., Greenlees, K. J., Kodell, R. L., Beland, F. A., Carcinogenicity of malachite green chloride and leucomalachite green in B6C3F₁ mice and F344 rats. *Food Chem. Toxicol.*, 44(8): 1204-1212, 2006.
- [35] Koçer, O., Zeytin posası (pirina) üzerine malahi yeşilinin sulu çözeltide adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [36] Liu, W. T, *Nanoparticles and their biological and environmental applications J. Bioser Bioeng*, 102(1): 1-7, 2006.
- [37] H.P. Cong J.J. He, Y. Lu, S.H. Yu, *Small* 6 (2010) 169.
- [38] NG, J.C.Y., CHEUNG, W.H., McKay, G., 'Equilibrium Studies for the Sorption of Lead from Effluents Using Chitosan' *Chemosphere* 52, 1021-1030, 2003.

- [39] Üçer A., Çevre Kirliliğine Neden Olan Bazı Ağır Metal Türlerinin Çeşitli Bitkiler Kullanılarak Giderilmesi, 19 Mayıs Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi, 2009.



ÖZGEÇMİŞ

Cansu Yücel 05.08.1991 de İstanbul'da doğdu. İlkokulu İstanbul'da, orta ve lise eğitimini Yalova'da tamamladı. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesinden Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. 2016-2017 yılları arasında iki farklı Geri Dönüşüm sektöründe Çevre Mühendisi olarak çalıştı. Bu görevinden 2017 yılında ayrıldı. 2016-2019 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisansını tamamladı.