

**MANYETİK HALLOYSİT NANOTÜPLER-ALJİNAT  
HİBRİT KÜRELERİN SENTEZLENMESİ VE  
KARAKTERİZASYONU: SULU ORTAMLARDAN Pb,  
METİLEN MAVİSİ VE DİREKT MAVİ 71'İN  
GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC  
HALLOYSITE NANOTUBES-ALGINATE HYBRIDE  
SPHERES: USE IN THE REMOVAL OF Pb, METHYLENE  
BLUE AND DIRECT BLUE 71 FROM AQUEOUS MEDIA**

**GÖRKEM POLAT**

**Prof. Dr. YEŞİM SAĞ AÇIKEL**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim - Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak hazırlanmıştır.

2017

**GÖRKEM POLAT**'ın hazırladığı “**Manyetik Halloysit Nanotüpler-Aljinat Hibrit Kürelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu: Sulu Ortamlardan Pb, Metilen Mavisi ve Direkt Mavi 71'in Gideriminde Kullanılması**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Tülin KUTSAL

Başkan

Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

Danışman

Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL

Üye

Doç. Dr. Macid NURBAŞ

Üye

Yrd. Doç. Dr. Eda ÇELİK AKDUR

Üye

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

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenекle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- Tezimin/Raporumun 2020 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- Tezimin/Raporumun ..... tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

08 / 06 / 2017



(İmza)

Öğrencinin Adı Soyadı

Görkem Polat



*Aileme...*

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

08.06.2017

Görkem Polat

## ÖZET

### **MANYETİK HALLOYSİT NANOTÜPLER-ALJİNAT HİBRİT KÜRELERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU: SULU ORTAMLARDAN Pb, METİLEN MAVİSİ VE DİREKT MAVİ 71'İN GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

**GÖRKEM POLAT**

**Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. YEŞİM SAĞ AÇIKEL**

**Haziran 2017, 128 sayfa**

Bu tez çalışması kapsamında, manyetik halloysit (MHLT) nanotüplerle desteklenmiş aljinat (ALJ) hibrit küreler sentezlenmiş ve adsorpsiyon yöntemiyle Pb(II) ağır metali, metilen mavisi ve direkt mavi 71 boyar maddelerinin atıksulardan giderimi sağlanmıştır. Halloysit nanotüplere manyetik özellik kazandırılması için “birlikte çöktürme” yöntemi, halloysit-aljinat hibrit kürelerin sentezlenmesi için de “damlatma” tekniği kullanılmıştır. Sentezlenen partiküllerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FT-IR, TGA, SEM, TEM, BET, VSM, parçacık boyut ve zeta potansiyeli ölçüm analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarından sonra kurşun ağır metali, metilen mavisi ve direkt mavi 71 boyar maddelerinin tekli ve ikili sistemlerinin MHLT-ALJ hibrit kürelere adsorpsiyonu çalışmaları kesikli karıştırmalı reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kurşun ağır metali ile dolgulu kolon tipi reaktörde de çalışılmıştır. Kurşun ağır metali ile yapılan çalışmalarda 500 mg/L başlangıç kurşun derişiminde 274,37 mg/g (3,37 mg/m<sup>2</sup>) denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Yine metilen mavisi ve direkt mavi 71 boyar maddelerinin 500 mg/L başlangıç derişimlerinde sırasıyla 659,92 mg/g (8,12 mg/m<sup>2</sup>) ve 365,51 mg/g (5,64 mg/m<sup>2</sup>) gibi yüksek denge adsorpsiyon kapasitelerine ulaşıldığı görülmüştür. MHLT-ALJ hibrit kürelerin sürekli sistemlerde kullanılabilirliklerini incelemek amacıyla kurşun ağır metali ile gerçekleştirilen dolgulu kolon adsorpsiyonunun da ise elde edilen sonuçlar doğrultusunda uygulanan Thomas

Modeli'ne göre maksimum kolon adsorpsiyonu 248,53 mg/g (3,06 mg/m<sup>2</sup>) olarak bulunmuştur ( $C_{0,Pb} = 250$  mg/L). Ayrıca manyetik özellik gösteren MHLT-ALJ hibrit kürelere uygulanan manyetik bir alan sayesinde dolgulu kolon sisteminden adsorpsiyon sırasında kaçmadan kalabilmeleri ve adsorpsiyon sonrasında sistemden kolayca ayrılabilmesi sağlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Manyetik halloysit nanotüpler-aljinat hibrit küreler, Karakterizasyon, Atıksu, Adsorpsiyon, Pb, Direkt Mavi 71, Metilen Mavisi



## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC HALLOYSITE NANOTUBES-ALGINATE HYBRIDE SPHERES: USE IN THE REMOVAL OF Pb, METHYLENE BLUE AND DIRECT BLUE 71 FROM AQUEOUS MEDIA**

**GÖRKEM POLAT**

**Master of Science, Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. YEŞİM SAĞ AÇIKEL**

**June 2017, 128 pages**

In this study, alginate (ALG) hybrid spheres supported with magnetic halloysite nanotubes (MHNTs) were synthesized and Pb (II) heavy metal, methylene blue and direct blue 71 dyes reduction from wastewaters was provided. While “co-precipitation” method was used to provide halloysite nanotubes to gain magnetic property, the synthesis of halloysite-alginate hybrid spheres was done by “dripping” method. In order to determine surface characteristics of these synthesized particles, FT-IR, TGA, SEM, TEM, BET, VSM, particle size and zeta potential measurement analysis were done. After characterization, the adsorption of heavy metal lead’s, methylene blue and direct blue 71 dyes’ single and binary systems onto MHNT-ALG hybrid spheres in a batch reactor were conducted. Studies done with lead showed that when initial lead concentration is 500 mg/L, equilibrium adsorptions have been reached at a capacity of 274.37 mg/g (3.37 mg/m<sup>2</sup>). Again for the same 500 mg/L initial concentrations of methylene blue and direct blue 71 dyes, high equilibrium adsorption capacities such as 659,92 mg/g (8,12 mg/m<sup>2</sup>) and 365,51 mg/g (5,64 mg/m<sup>2</sup>), respectively were reached. Moreover, in order to examine the suitability of MHNT-ALG hybrid spheres to continuous systems, heavy metal lead adsorption experiments were conducted in a fixed bed reactor. Thomas Model was applied to the results of fixed bed experiments and it was found out that maximum bed adsorption is 248.53 mg/g (3.06 mg/m<sup>2</sup>) (C<sub>0,Pb</sub> = 250 mg/L). In addition to



these, during continuous system experiments, a magnetic field was applied onto the MHNT-ALG hybrid spheres which show magnetic characteristics. This magnetic field provides particles to stay in bed without flowing away and also to be taken away from the bed after adsorption.

**Keywords:** Magnetic halloysite nanotubes-alginate hybrid spheres, Characterization, Wastewater, Adsorption, Pb, Direct Blue 71, Methylene Blue



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca desteğini esirgemeyip her zaman yanımda olan, bana yol gösteren ve yönlendiren saygı değer hocam Prof. Dr. Yeşim Sağ Açıknel'e,  
Çalışmalarına maddi destek sağlayan TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na,  
Çalışmalarımın yürütülebilmesi için analizlerimi yapma imkanı veren ODTÜ Merkez Laboratuvarı çalışanlarına,  
Çalışma süresince bana her zaman ve her konuda yardımcı olan laboratuvar arkadaşlarım Ezgi Türkeş, Merve Gündoğan, Merve Öztekin, Özge Can Aşkar ve Burcu Nazlı'ya,  
Bana her zaman manevi destek veren arkadaşlarım Ece Çağlayan ve Deniz Ulusoy'a,  
Son olarak bugüne kadar öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak yanımda olan annem Tülin Polat, babam Ender Polat ve ablam Didem Polat'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından "Manyetik Halloysit Nanotüpler-Aljinat Hibrit Kürelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu: Sulu Ortamlardan Pb, Metilen Mavisi ve Direkt Mavi 71'in Gideriminde Kullanılması" konulu 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs programı tarafından desteklenmiştir.

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	v
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	vi
<b>ŞEKİLLER</b> .....	ix
<b>ÇİZELGELER</b> .....	xviii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	xxi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. TEMEL BİLGİLER</b> .....	2
2.1. Atıksular .....	2
2.1.1. Ağır Metaller .....	2
2.1.1.1. Kurşun .....	2
2.1.2. Boyar Maddeler .....	3
2.1.2.1. Metilen Mavisi.....	4
2.1.2.2. Direkt Mavi 71 .....	5
2.2. Atıksu Arıtım Yöntemleri.....	5
2.2.1. Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtımı.....	6
2.2.2. Boyar Madde İçeren Atıksuların Arıtımı.....	7
<b>3. ADSORPSİYON TEORİSİ</b> .....	8
3.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....	8
3.2. Kimyasal Adsorpsiyon .....	8
3.3. İyonik Adsorpsiyon .....	8
3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....	9
3.4.1. Adsorbentin Yapısı .....	9
3.4.2. Adsorbatın Yapısı .....	9
3.4.3. Çözeltinin pH Değeri.....	10
3.4.4. Sıcaklık .....	10
3.4.5. Temas Süresi .....	10
3.5. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbentler .....	10
3.5.1. Halloisit .....	11
3.5.2. Aljinat .....	12
3.5.3. Manyetik Partiküller.....	12

<b>4. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI</b> .....	14
4.1. Başlangıç Adsorpsiyon Hızının Hesaplanması .....	14
4.2. Denge Adsorpsiyon Veriminin Hesaplanması .....	14
4.3. Adsorpsiyon İzotermi .....	14
4.3.1. Tek Bileşenli Langmuir Modeli .....	15
4.3.2. Çok Bileşenli Langmuir Modeli .....	15
4.3.3. Tek Bileşenli Freundlich Modeli .....	16
4.3.4. Çok Bileşenli Freundlich Modeli .....	16
4.3.5. Tek Bileşenli Redlich-Peterson Modeli .....	16
4.3.6. Çok Bileşenli Redlich-Peterson Modeli .....	17
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği .....	17
4.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model .....	17
4.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model .....	18
4.4.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli .....	18
4.5. Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon .....	19
4.5.1. Thomas Modeli .....	19
4.6. Hata Analizi .....	19
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	20
5.1. Manyetik Halloysit Nanotüplerin Sentezlenmesi .....	20
5.2. Manyetik Halloysit-Aljinat Hibrit Kürelerin Sentezlenmesi .....	20
5.3. Karakterizasyon Çalışmaları .....	21
5.4. Adsorpsiyon Çalışmaları .....	21
5.4.1. Kesikli Karıştırmalı Kaplarda Adsorpsiyon Çalışmaları .....	22
5.4.2. Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Çalışması .....	22
<b>6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME</b> .....	23
6.1. Karakterizasyon Çalışmaları .....	23
6.1.1. FT-IR Analizi .....	23
6.1.2. TGA Analizi .....	24
6.1.3. Parçacık Boyut Analizi .....	28
6.1.4. Zeta Potansiyeli Ölçümü .....	30
6.1.5. SEM Analizi .....	31
6.1.6. TEM Analizi .....	34
6.1.7. BET Analizi .....	35
6.1.8. VSM Analizi .....	38

6.2. Kesikli Karıştırılmalı Kaplarda Tekli Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları .....	40
6.2.1. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonu Çalışmaları .....	40
6.2.1.1. Çözelti pH'ının Etkisi .....	40
6.2.1.2. Adsorbent Miktarının Etkisi .....	43
6.2.1.3. Kompoziti Oluşturan Bileşenlerin Kütle Oranlarının Etkisi .....	46
6.2.1.4. Pb(II) Derişiminin Etkisi .....	48
6.2.1.5. Adsorpsiyon Denge Modellerine Uyumun İncelenmesi .....	51
6.2.1.6. Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi .....	56
6.2.1.7. Tanecik İçi Difüzyon Modeline Uyumun İncelenmesi .....	60
6.2.2. Metilen Mavisini Adsorpsiyonu Çalışmaları .....	62
6.2.2.1. Çözelti pH'ının Etkisi .....	62
6.2.2.2. Adsorbent Miktarının Etkisi .....	64
6.2.2.3. Kompoziti Oluşturan Bileşenlerin Kütle Oranlarının Etkisi .....	67
6.2.2.4. Metilen Mavisini Derişiminin Etkisi .....	70
6.2.2.5. Adsorpsiyon Denge Modellerine Uyumun İncelenmesi .....	73
6.2.2.6. Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi .....	77
6.2.2.7. Tanecik İçi Difüzyon Modeline Uyumun İncelenmesi .....	81
6.2.3. Direkt Mavi 71 Adsorpsiyonu Çalışmaları .....	83
6.2.3.1. Çözelti pH'ının Etkisi .....	83
6.2.3.2. Adsorbent Miktarının Etkisi .....	86
6.2.3.3. Kompoziti Oluşturan Bileşenlerin Kütle Oranlarının Etkisi .....	89
6.2.3.4. Direkt Mavi 71 Derişiminin Etkisi .....	92
6.2.3.5. Adsorpsiyon Denge Modellerine Uyumun İncelenmesi .....	94
6.2.3.6. Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi .....	98
6.2.3.7. Tanecik İçi Difüzyon Modeline Uyumun İncelenmesi .....	103
6.3. Kesikli Karıştırılmalı Kaplarda İkili Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları .....	104
6.3.1. Pb(II) İyonu-Metilen Mavisini Adsorpsiyonu Çalışmaları .....	104
6.3.1.1. Adsorpsiyon Denge Modellerine Uyumun İncelenmesi .....	109
6.3.2. Pb(II) İyonu-Direkt Mavi 71 Adsorpsiyonu Çalışmaları .....	111
6.3.2.1. Adsorpsiyon Denge Modellerine Uyumun İncelenmesi .....	115
6.4. Pb(II) İyonu Dolgulu Kolon Adsorpsiyonu Çalışması .....	118
<b>7. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>120</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>126</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>128</b>

## ŞEKİLLER

Şekil 3.1 Halloysit mineralinin yapısı .....	11
Şekil 3.2 Aljinat polimerinin yapısı .....	12
Şekil 5.1 Beş boyunlu reaktör düzeneği .....	20
Şekil 6.1 HLT ve MHLT'ye ait FT-IR spektrumları.....	23
Şekil 6.2 ALJ ve MHLT-ALJ hibrit kürelere ait FT-IR spektrumları.....	24
Şekil 6.3 HLT'ye ait TGA-DTG eğrisi .....	25
Şekil 6.4 MHLT'ye ait TGA-DTG eğrisi.....	25
Şekil 6.5 ALJ'ye ait TGA-DTG eğrisi .....	26
Şekil 6.6 MHLT-ALJ: 1:2'ye ait TGA-DTG eğrisi .....	27
Şekil 6.7 MHLT-ALJ: 2:2'ye ait TGA-DTG eğrisi .....	27
Şekil 6.8 MHLT-ALJ: 3:2'ye ait TGA-DTG eğrisi .....	28
Şekil 6.9 HLT'ye ait parçacık boyut dağılımı .....	29
Şekil 6.10 MHLT'ye ait parçacık boyut dağılımı .....	29
Şekil 6.11 MHLT'nin zeta potansiyelinin farklı pH değerlerindeki değişimi .....	30
Şekil 6.12 SEM görüntüleri (a), (b) HLT; (c), (d) MHLT .....	31
Şekil 6.13 SEM görüntüleri (a) MHLT-ALJ hibrit küre; (b), (c), (d) MHLT-ALJ yüzeyi. 32	
Şekil 6.14 HLT'ye ait EDX spektrumu.....	32
Şekil 6.15 MHLT'ye ait EDX spektrumu .....	33
Şekil 6.16 MHLT-ALJ'ye ait EDX spektrumu .....	33
Şekil 6.17 HLT ve MHLT'ye ait CTEM görüntüleri .....	34
Şekil 6.18 HLT ve MHLT'nin BET adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	35
Şekil 6.19 HLT ve MHLT'nin gözenek boyut dağılımları .....	36
Şekil 6.20 ALJ ve MHLT-ALJ'nin BET adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	36
Şekil 6.21 ALJ ve MHLT-ALJ'nin gözenek boyut dağılımları .....	37
Şekil 6.22 BET izotermine göre partiküllerin yüzey alanı sonuçları .....	37
Şekil 6.23 MHLT manyetik histerisis eğrisi .....	38
Şekil 6.24 MHLT-ALJ: 1:2 manyetik histerisis eğrisi .....	39
Şekil 6.25 MHLT-ALJ: 3:2 manyetik histerisis eğrisi .....	39
Şekil 6.26 Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2) .....	41

<b>Şekil 6.27</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişiminin pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	41
<b>Şekil 6.28</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	42
<b>Şekil 6.29</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	42
<b>Şekil 6.30</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2) .....	43
<b>Şekil 6.31</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	44
<b>Şekil 6.32</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	44
<b>Şekil 6.33</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	45
<b>Şekil 6.34</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg).....	46
<b>Şekil 6.35</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg).....	47
<b>Şekil 6.36</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg).....	47
<b>Şekil 6.37</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı HLT oranlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg).....	48

<b>Şekil 6.38</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının artan kurşun derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözeltili hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2) .....	49
<b>Şekil 6.39</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin artan kurşun derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözeltili hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2).....	49
<b>Şekil 6.40</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan kurşun derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözeltili hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2).....	50
<b>Şekil 6.41</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı derişim miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözeltili hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2) .....	51
<b>Şekil 6.42</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-1 modelinin incelenmesi .....	52
<b>Şekil 6.43</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-2 modelinin incelenmesi .....	52
<b>Şekil 6.44</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Freundlich modelinin incelenmesi .....	52
<b>Şekil 6.45</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış izoterm modellere uyumun karşılaştırılması .....	54
<b>Şekil 6.46</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm modellere uyumun karşılaştırılması.....	55
<b>Şekil 6.47</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı birinci derece modele uyumun incelenmesi .....	56
<b>Şekil 6.48</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 modele uyumun incelenmesi .....	56
<b>Şekil 6.49</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-2 modele uyumun incelenmesi .....	57
<b>Şekil 6.50</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı birinci derece modele uyumun incelenmesi .....	59
<b>Şekil 6.51</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı ikinci derece modele uyumun incelenmesi .....	59
<b>Şekil 6.52</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modeline uyumun incelenmesi .....	61



<b>Şekil 6.53</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2) .....	62
<b>Şekil 6.54</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	63
<b>Şekil 6.55</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	63
<b>Şekil 6.56</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	64
<b>Şekil 6.57</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	65
<b>Şekil 6.58</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	66
<b>Şekil 6.59</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	66
<b>Şekil 6.60</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	67
<b>Şekil 6.61</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg).....	68
<b>Şekil 6.62</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg).....	69
<b>Şekil 6.63</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg).....	69

<b>Şekil 6.64</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı HLT oranlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg).....	70
<b>Şekil 6.65</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının artan metilen mavisi derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2).....	71
<b>Şekil 6.66</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin artan metilen mavisi derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2).....	71
<b>Şekil 6.67</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan metilen mavisi derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2).....	72
<b>Şekil 6.68</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı derişim miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2).....	73
<b>Şekil 6.69</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-1 modelinin incelenmesi.....	74
<b>Şekil 6.70</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Freundlich modelinin incelenmesi.....	74
<b>Şekil 6.71</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış izoterm modellere uyumun karşılaştırılması.....	75
<b>Şekil 6.72</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm modellere uyumun karşılaştırılması.....	76
<b>Şekil 6.73</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı birinci derece modele uyumun incelenmesi.....	77
<b>Şekil 6.74</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 modele uyumun incelenmesi.....	77
<b>Şekil 6.75</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-2 modele uyumun incelenmesi.....	78
<b>Şekil 6.76</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı birinci derece modele uyumun incelenmesi.....	80
<b>Şekil 6.77</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı ikinci derece modele uyumun incelenmesi.....	80

<b>Şekil 6.78</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modeline uyumun incelenmesi.....	82
<b>Şekil 6.79</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	84
<b>Şekil 6.80</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	84
<b>Şekil 6.81</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	85
<b>Şekil 6.82</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	85
<b>Şekil 6.83</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	87
<b>Şekil 6.84</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	87
<b>Şekil 6.85</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	88
<b>Şekil 6.86</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, MHLT-ALJ oranı: 2:2).....	88
<b>Şekil 6.87</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg).....	89
<b>Şekil 6.88</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg).....	90

<b>Şekil 6.89</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg).....	91
<b>Şekil 6.90</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda farklı HLT oranlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg).....	91
<b>Şekil 6.91</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının artan direkt mavi 71 derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2).....	92
<b>Şekil 6.92</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin artan direkt mavi 71 derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2).....	93
<b>Şekil 6.93</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan direkt mavi 71 derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2).....	93
<b>Şekil 6.94</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda farklı derişim miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2).....	94
<b>Şekil 6.95</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-1 modelinin incelenmesi.....	95
<b>Şekil 6.96</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-2 modelinin incelenmesi.....	95
<b>Şekil 6.97</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Freundlich modelinin incelenmesi.....	95
<b>Şekil 6.98</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış izoterm modellere uyumun karşılaştırılması.....	96
<b>Şekil 6.99</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm modellere uyumun karşılaştırılması.....	98
<b>Şekil 6.100</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı birinci derece modele uyumun incelenmesi.....	99
<b>Şekil 6.101</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 modele uyumun incelenmesi.....	99
<b>Şekil 6.102</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-2 modele uyumun incelenmesi.....	100

<b>Şekil 6.103</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı birinci derece modele uyumun incelenmesi .....	101
<b>Şekil 6.104</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı ikinci derece modele uyumun incelenmesi .....	102
<b>Şekil 6.105</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modeline uyumun incelenmesi .....	103
<b>Şekil 6.106</b> Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonları adsorpsiyon kapasitesinin, farklı metilen mavisi içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2).....	105
<b>Şekil 6.107</b> Pb(II)-Metilen mavisi ikili sistem adsorpsiyonunda Pb(II) iyonları adsorpsiyon hızının, farklı metilen mavisi içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2) .....	106
<b>Şekil 6.108</b> Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının adsorplanan derişiminin, farklı metilen mavisi içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2) .....	107
<b>Şekil 6.109</b> Pb(II)-Metilen mavisi ikili sistem adsorpsiyonunda Pb(II) iyonları adsorpsiyon verimliliğinin, farklı metilen mavisi içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2).....	107
<b>Şekil 6.110</b> Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonları adsorpsiyon kapasitesinin, farklı metilen mavisi içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2).....	108
<b>Şekil 6.111</b> Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde, Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyumun karşılaştırılması (MM: 50 mg/L) .....	109
<b>Şekil 6.112</b> Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde, Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyumun karşılaştırılması (MM: 250 mg/L) .....	110
<b>Şekil 6.113</b> Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonları adsorpsiyon kapasitesinin, farklı direkt mavi 71 içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2).....	112

<b>Şekil 6.114</b> Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyonunda Pb(II) iyonları adsorpsiyon hızının, farklı direkt mavi 71 içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2) .....	112
<b>Şekil 6.115</b> Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının adsorplanan derişiminin, farklı direkt mavi 71 içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2) .....	113
<b>Şekil 6.116</b> Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyonunda Pb(II) iyonları adsorpsiyon verimliliğinin, farklı direkt mavi 71 içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2).....	113
<b>Şekil 6.117</b> Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonları adsorpsiyon kapasitesinin, farklı metilen mavisi içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2).....	114
<b>Şekil 6.118</b> Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde, Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyumun karşılaştırılması (DM71: 50 mg/L).....	116
<b>Şekil 6.119</b> Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde, Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyumun karşılaştırılması (DM71: 250 mg/L).....	117
<b>Şekil 6.120</b> Pb(II) iyonlarının dolgulu kolon adsorpsiyonunda Thomas modeline uyumunun incelenmesi (sıcaklık: 25°C, akış hızı: 3,5 mL/dk., başlangıç derişimi: 250 mg/L, adsorbent miktarı: 350 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2) .....	118

## ÇİZELGELER

<b>Çizelge 2.1</b> Bazı endüstriyel atıksulardaki kurşun miktarları .....	3
<b>Çizelge 2.2</b> Metilen mavisi boyar maddesinin özellikleri .....	4
<b>Çizelge 2.3</b> Direkt mavi 71 boyar maddesinin özellikleri .....	5
<b>Çizelge 2.4</b> Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri .....	6
<b>Çizelge 6.1</b> BET izotermi sonuçları .....	38
<b>Çizelge 6.2</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda pH 5 değeri adsorpsiyon sonuçları .....	43
<b>Çizelge 6.3</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda 0,5 mg/mL adsorbent miktarı adsorpsiyon sonuçları .....	45
<b>Çizelge 6.4</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda 1:2 MHLT-ALJ kütle oranı adsorpsiyon sonuçları .....	48
<b>Çizelge 6.5</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış izoterm modellere uyum sonuçları .....	53
<b>Çizelge 6.6</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm modellere uyum sonuçları .....	55
<b>Çizelge 6.7</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı birinci derece modele uyum sonuçları .....	57
<b>Çizelge 6.8</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 modele uyum sonuçları .....	58
<b>Çizelge 6.9</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-2 modele uyum sonuçları .....	58
<b>Çizelge 6.10</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı birinci derece modele uyum sonuçları .....	60
<b>Çizelge 6.11</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı ikinci derece modele uyum sonuçları .....	60
<b>Çizelge 6.12</b> Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modeline uyum sonuçları .....	61
<b>Çizelge 6.13</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda pH 5 değeri adsorpsiyon sonuçları .....	64
<b>Çizelge 6.14</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda 0,5 mg/mL adsorbent miktarı adsorpsiyon sonuçları .....	67
<b>Çizelge 6.15</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda 1:2 MHLT-ALJ kütle oranı adsorpsiyon sonuçları .....	70

<b>Çizelge 6.16</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış izoterm modellere uyum sonuçları .....	75
<b>Çizelge 6.17</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm modellere uyum sonuçları .....	75
<b>Çizelge 6.18</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı birinci derece modele uyum sonuçları.....	78
<b>Çizelge 6.19</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 modele uyum sonuçları.....	79
<b>Çizelge 6.20</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-2 modele uyum sonuçları.....	79
<b>Çizelge 6.21</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı birinci derece modele uyum sonuçları.....	81
<b>Çizelge 6.22</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı ikinci derece modele uyum sonuçları.....	81
<b>Çizelge 6.23</b> Metilen mavisi adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modeline uyum sonuçları .....	82
<b>Çizelge 6.24</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda pH 3 değeri adsorpsiyon sonuçları.....	86
<b>Çizelge 6.25</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda 0,25 mg/mL adsorbent miktarı adsorpsiyon sonuçları .....	89
<b>Çizelge 6.26</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda 3:2 MHLT-ALJ kütle oranı adsorpsiyon sonuçları .....	92
<b>Çizelge 6.27</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış izoterm modellere uyum sonuçları .....	96
<b>Çizelge 6.28</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm modellere uyum sonuçları .....	97
<b>Çizelge 6.29</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı birinci derece modele uyum sonuçları.....	100
<b>Çizelge 6.30</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 modele uyum sonuçları.....	100
<b>Çizelge 6.31</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-2 modele uyum sonuçları.....	101
<b>Çizelge 6.32</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı birinci derece modele uyum sonuçları.....	102



<b>Çizelge 6.33</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı ikinci derece modele uyum sonuçları.....	103
<b>Çizelge 6.34</b> Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modeline uyum sonuçları .....	104
<b>Çizelge 6.35</b> Pb(II) iyonları ve metilen mavisi ikili sisteminden elde edilen sonuçlar.....	108
<b>Çizelge 6.36</b> Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyum sonuçları (MM: 50 mg/L).....	110
<b>Çizelge 6.37</b> Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyum sonuçları (MM: 250 mg/L).....	110
<b>Çizelge 6.38</b> Pb(II) iyonları ve direkt mavi 71 ikili sisteminden elde edilen sonuçlar .....	115
<b>Çizelge 6.39</b> Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyum sonuçları (DM71: 50 mg/L).....	116
<b>Çizelge 6.40</b> Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyum sonuçları (DM71: 250 mg/L).....	117
<b>Çizelge 6.41</b> Pb(II) iyonlarının dolgulu kolon adsorpsiyonunda Thomas modeline uyum sonuçları .....	119
<b>Çizelge 7.1</b> Tekli ve ikili sistem adsorpsiyon izoterm modellerine (doğrusal olmayan modeller) uyum sonuçları.....	124

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

- °C : Santigrat derece
- L : Litre
- mL : Mililitre
- g : Gram
- mg : Miligram
- µm : Mikrometre
- nm : Nanometre
- t : Zaman (dk.)
- m : Adsorbent miktarı (g)
- V : Çözelti hacmi (L)
- v : Hacimsel akış hızı (mL/dk.)
- C<sub>0</sub> : Adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L)
- C<sub>e</sub> : Dengede adsorplanmadan çözültide kalan madde miktarının derişimi (mg/L)
- C<sub>ads</sub> : Dengede adsorplanan madde miktarının derişimi (mg/L)
- C<sub>t</sub> : Adsorplanan maddenin t anında çözültide kalan derişimi (mg/L)
- q<sub>e</sub> : Denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
- q<sub>m</sub> : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
- K<sub>L</sub> : Lanmuir Modelin’de adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabittir (L/mg)
- K<sub>F</sub> : Freundlich Modelin’de adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren sabittir (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>
- K<sub>R</sub> : Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/g)
- n : Freundlich Modelin’de adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir
- a<sub>ij</sub> : Çok bileşenli Freundlich Modelin’de yarışma sabiti
- a<sub>R</sub> : Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/mg)
- β : Redlich-Peterson izoterm üssü
- K<sub>1</sub> : Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dk<sup>-1</sup>)
- K<sub>2</sub> : İkinci derece adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk.)
- K<sub>id</sub> : Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk.<sup>1/2</sup>)
- K<sub>th</sub> : Thomas Modeli hız sabiti (mL/mg.dk.)
- C : Tanecik içi difüzyon modelinde kayma noktası (mg/g)

$Q_0$  : Thomas Modelin’de maksimum kolon adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

### **Kısaltmalar**

HLT	: Halloysit
MHLT	: Manyetik Halloysit
MHNT	: Magnetic Halloysite Nanotube
ALJ	: Aljinat
ALG	: Alginat
OBH	: Ortalama Bağlı Hata
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
CTEM	: Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
VSM	: Titreşimli Örnek Manyetometresi

# 1. GİRİŞ

Günümüzde ağır metal ve boyar madde içeren endüstriyel atıksular doğrudan veya dolaylı olarak doğaya boşaltılmaktadır. Çoğu toksik ve zehirli olan bu atıksular insan sağlığı ve tüm ekosistem için ciddi bir tehdit unsurudur ve bu yüzden bu atıksuların arıtılması çok önemlidir. Üretim prosesleri sonucu oluşan bu atıksuların arıtılması için bazı işlemler uygulanmakla birlikte sürekli yeni methodlar da geliştirilmektedir.

Atıksulardaki ağır metal ve boyar madde gideriminde, konvansiyonel yöntemler, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, koagülasyon, elektrokimyasal arıtım, membran teknolojileri ve ozonlama gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fakat bu teknikler çoğu zaman atık çamur oluşması, etkili renk gideriminin sağlanamaması, aşırı miktarda kimyasal kullanılması gibi toksik etkisi yüksek olan organik bileşiklerin ve tehlikeli yan ürünlerin oluşmasını da sağlar [1]. Son yıllarda bu tekniklere bir alternatif olarak doğal sorbentler kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon yöntemi, ekonomik, hızlı, çevre dostu ve etkin arıtma sağladığı için kullanım potansiyeli yüksek olarak görülen bir yöntemdir [2]. Bu amaç doğrultusunda fonksiyonel grupları modifiye edilerek adsorpsiyon verimliliği ve mekanik dirençleri arttırılan, çevreye zararsız, kompakt boyutlarda adsorbentler üretmek önem taşımaktadır.

Bir kil minerali olan halloysit ve kahverengi-yeşil deniz alglerinden elde edilen aljinat polimeri tamamen biyobozur, çevreye zararsız ve kompozit oluşturduklarında daha etkin ve verimli bir şekilde kullanılabilmesi sebebiyle iyi bir adsorbenttirler. Kompozit oluşturduklarında mekanik dirençleri arttırılıp, çözünürlükleri azaltılmakta bu da onların kullanımını daha avantajlı hale getirmektedir [3].

Adsorbentlerin atıksu arıtımından sonra sistemden uzaklaştırılmaları da önemlidir. Santrifüjleme, filtreleme gibi yöntemler bu amaç için kullanılsa da son yıllarda manyetik ayırma yöntemleri daha büyük ilgi görmektedir. Manyetik özellik gösteren adsorbentlerin sistemden ayrılmaları daha hızlı, seçimli ve verimli olur. Ayrıca ayırmak için oluşturulan manyetik alan sürekli mıknatıslık özelliği gösteren bir kaynak tarafından sağlandığında ise enerji tüketimi de olmamaktadır [4].

Bu ihtiyaçlar doğrultusunda, manyetik özellik gösteren halloysit nanotüpler-aljinat (MHLT-ALJ) hibrit küreler ilk kez bu tez kapsamında sentezlenmiş ve kurşun ağır metali, metilen mavisi ve direkt mavi 71 boyar maddelerinin tekli ve ikili sistemlerinin atıksulardan giderilmesi üzerine çalışılmıştır.

## 2. TEMEL BİLGİLER

### 2.1. Atıksular

Sanayinin gelişmesiyle birlikte üretimin ve hızlı nüfus artışının yol açtığı kirliliklerden biri de su kirliliğidir. Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif olarak bozulması ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde etkilenmesi olarak tanımlanabilir. Çeşitli endüstrileri kapsayan sanayi atıksuları, evsel atıklar vb., deniz, göl, akarsu gibi yüzeysel suları kirleten en önemli kaynaklardır. Arıtma tesislerinde bütün bu kirleticilerin kabul edilir derişim değerlerine indirgenmesi, ya da zararsız hale dönüştürülmesi gerekmektedir [5].

Su kirliliğini fiziksel, biyolojik ve kimyasal kirlilik olarak üç sınıfta toplamak mümkündür. Suyun patojenik organizmalar tarafından kirlenmesi biyolojik kirliliği oluştururken renk, koku, tat gibi özelliklerinin değişmesi ise fiziksel kirliliğe sebep olmaktadır. Ayrıca en önemli kirleticiler olan organik ve inorganik bileşiklerin suya karışması kimyasal kirliliği sebep olur [6]. Ağır metaller ve boyar maddeler en önemli kimyasal kirleticilerdendir.

#### 2.1.1. Ağır Metaller

Ağır metal iyonları teknolojik açıdan önem arz ettikleri için endüstrilerde oldukça çok kullanılmaktadırlar. Bu nedenle bu endüstrilerden gelen atıksular çok fazla ağır metal içerirler. Maden endüstrileri, metal endüstrileri kullandıkları fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanırlar ve atıksuları ağır metal içerir. Ayrıca maden, enerji, gübre ve pestisit endüstrisi, deri prosesleri, tabaklama, kağıt, metalürji gibi endüstriler de ağır metal içeren atıksuları doğrudan veya dolaylı olarak doğaya bırakırlar. Kadmiyum, krom, bakır, civa, kurşun, nikel, kalay ve çinko gibi ağır metallerin çoğu toksiktir ve çevreye zararlıdır [7]. Ağır metal iyonlarının hayvanlarda ve insanlarda kanser, organ hasarları, sinir sistemi hasarları gibi birçok sağlık problemlerine sebep olduğu ise araştırmalarla kanıtlanmıştır [8].

##### 2.1.1.1. Kurşun

Kurşun (Pb) mavimsi beyaz renkli bir elementtir. Kolay işlenebilmesi, yaygın olması ve erime sıcaklığının 327,5°C olması onu endüstrilerde oldukça sık kullanılan bir element yapmaktadır. Kurşun akü imalatı ve iletişim kablolarının izolasyonunda önemli bir yere sahiptir. Akü ve pil fabrikalarında kullanılmaktadır. Ayrıca metal, boya endüstrileri, petrol

rafinerileri ve patlayıcı sanayisinde de oldukça yaygın olarak kullanılır [9]. Çeşitli kullanımlarının yanı sıra kurşun ve bileşikleri oldukça zehirlidir. Benzin katkı maddesi olarak kullanıldığı için tonlarca kurşun her gün atmosfere verilmektedir. Atmosfere verilen kurşun yağmur suları ile tekrar yeryüzüne geri dönmektedir. Ayrıca endüstrilerin atıksularında istenmeyen oranlarda kurşun kirliliğine de rastlanılır. Çizelge 2.1’de bazı endüstrilerin atıksularının kurşun miktarları verilmektedir. Kurşunun ileri derecede toksik etkisinden dolayı bu endüstrilerden gelen atıksuların arıtılması son derece önemlidir [10].

**Çizelge 2.1** Bazı endüstriyel atıksulardaki kurşun miktarları

Proses	Kurşun Derişimi (mg/L)
Boya ve mürekkep üretimi	86
Kaplama	2-140
Pil ve akü üretimi	5,66
Maden drenajlarında	0,02-2,5

### 2.1.2. Boyar Maddeler

Boyalar, yüksek molekül ağırlıklı, karmaşık moleküler yapıya sahip, sentetik ve organik bileşiklerdir. Genel olarak boyar maddeler, kromofor gurupları ve bağlayıcı fonksiyonel guruplardan oluşurlar. Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre azo, nitro ve nitrozo, polimetin, arilmetin, aza (18) annulen, karbonil ve kükürt boyar maddeleri olarak sınıflandırılırlar. Azo boyar maddeler organik boyar maddelerin en önemlilerindedir. Kromofor grubu olan azo (-N=N-) grubu boyama özelliğine sahiptir. Başta tekstil olmak üzere lastik, plastik, deri gibi endüstrilerde oldukça sık kullanılmaktadırlar. Çeşitli kullanım alanlarına sahip olan boyaların yaklaşık yarısı azo grubu içeren boyar maddelerdir [11].

Boyar maddeler boyama özelliklerine göre ise bazik, asidik, direkt, mordan, reaktif, küpe, inkişaf, metal-kompleks, dispersiyon ve pigment boyar maddeleri olarak sınıflandırılır [12].

**Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler:** Organik bazların hidroklorürleri şeklindedirler. Katyonik gurupları renkli kısımdadır. N ve S atomlarını içerdiklerinden pozitif yüklüdürler. Bazik olduklarından anyonik guruplarla etkileşirler. Poliakrilonitril, yün ve pamuk elyafların boyanmasında kullanılırlar. Bu elyaf malzemelerin boyanması iyoniktir. Boyar maddenin katyonik gurupları ile elyafın anyonik gurupları etkileşerek boyanması sağlanmaktadır [12].

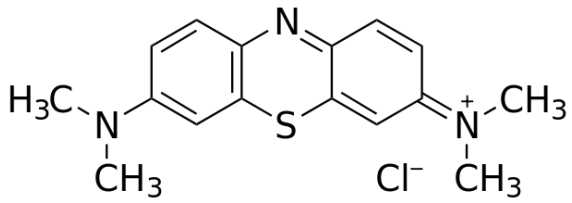
**Asidik (Anyonik) Boyar Maddeler:** Formülleri genel olarak,  $Bm-SO_3^-Na^+$  olan asit boyar maddeleri yapılarında  $-SO_3H$  grupları veya  $-COOH$  karboksil asit grupları içerdiklerinden anyonik özellik göstermektedirler. Asidik banyolarda üretilirler ve çoğu organik asitlerin tuzlarıdır. Bu boyar maddeler yün, ipek, kağıt ve deri gibi endüstrilerde oldukça sık kullanılırlar [12].

**Direkt Boyar Maddeler:** Sülfonik asit veya karboksil asit grubu içeren direkt boyar maddeler de anyonik yapıdadırlar fakat farklı şekilde boyama yaptıklarından asit boyar madde sınıfına girmezler. Bu boyar maddeler organik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir ve su da çözüldüklerinde iyonlaşma sebebiyle anyonik özellik göstermektedirler. Ucuzdurlar, boyama işlemleri basittir fakat önemli bir bölümü kanserojen özelliğe sahiptir [12].

### 2.1.2.1. Metilen Mavisı

Metiltiyoninyum klorür olarak da bilinen metilen mavisı koyu yeşil kristallerden oluşan katyonik özellik gösteren bazik bir boyar maddedir. İlaç ve boya olarak kullanılmaktadır. İlaç olarak oksijen terapilerinde ve bazı balık hastalıklarının tedavisinde akvaryumlarda kullanılır. Bunların dışında tekstil ve kağıt endüstrilerinde sentetik boyar madde olarak da kullanılmaktadır [13]. Tedavi edici özelliğinin yanı sıra yüksek tozlarda solunum problemlerine ve organ hasarlarına neden olur ve atıksulardan arıtılması gerekmektedir [14]. Bazı özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

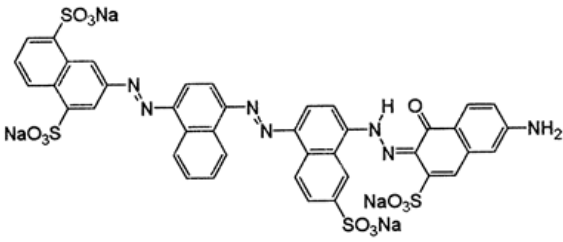
Çizelge 2.2 Metilen mavisı boyar maddesinin özellikleri

<b>Moleküler Yapısı:</b>	
<b>Moleküler Formülü:</b>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
<b>IUPAC Adı:</b>	[7-(dimethylamino)phenothiazin-3-ylidene]-dimethylazanium;chloride
<b>Moleküler Ağırlığı:</b>	319.851 g/mol
<b>Sudaki Çözünürlüğü:</b>	20°C’de 40 mg/L
<b>Adsorpsiyon Dalga Boyu:</b>	668 nm

### 2.1.2.2. Direkt Mavi 71

Mavimsi gri toz şeklinde olan direkt mavi 71 suda çözündüğünde katyonik özellik gösteren direkt boyar madde sınıfındadır. Tekstil, kağıt, deri, naylon gibi endüstrilerde sıklıkla tercih edilir [15]. Özellikle lifli selüloz içeriği yüksek olan tekstil ürünlerinin boyanmasında iyi sonuç vermektedir. Yapısındaki azo grupları nedeniyle kanserojen özellik göstermektedir ve bu yüzden atıksulardan arıtımı oldukça önemlidir [16]. Çizelge 2.3’de bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3 Direkt mavi 71 boyar maddesinin özellikleri

<b>Moleküler Yapısı:</b>	
<b>Moleküler Formülü:</b>	C <sub>46</sub> H <sub>31</sub> N <sub>7</sub> O <sub>14</sub> S <sub>4</sub>
<b>IUPAC Adı:</b>	4-[[[4-[[4-[(2E)-2-(6-anilino-1-oxo-3-sulfonaphthalen-2-ylidene)hydrazinyl]-6-sulfonaphthalen-1-yl]diazonyl]naphthalen-1-yl]diazonyl]-5-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid
<b>Moleküler Ağırlığı:</b>	1034.029 g/mol
<b>Sudaki Çözünürlüğü:</b>	60°C’de 10 mg/L
<b>Adsorpsiyon Dalga Boyu:</b>	587 nm

### 2.2. Atıksu Arıtım Yöntemleri

Atıksu arıtımındaki temel hedef suyun, evsel ve endüstriyel olarak kullanıldıktan sonra uygulanan işlemlerle daha iyi duruma getirilmesidir. Asılı katılar, patolojik organizmalar, toksik maddeler ve çözünmüş katıların uzaklaştırılmasında bazı farklı yöntemler kullanılmaktadır. Çizelge 2.4’de atıksu arıtım yöntemleri gösterilmektedir. Arıtım yöntemleri başlıca fiziksel, kimyasal, biyolojik ve fizikokimyasal arıtma yöntemleri olarak sınıflandırılmaktadırlar [17].



**Çizelge 2.4** Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri

<b>Fiziksel</b>	<b>Kimyasal</b>	<b>Biyolojik</b>	<b>Fizikokimyasal</b>
Çöktürme	Nötralizasyon	Aerobik arıtma	Pıhtılaştırma
Filtrasyon	İyon değiştirme	Aktif çamur	Yumaklaştırma
Sıcaklık giderme	Yükseltgenme	Anaerobik çürütme	Havalandırma
Adsorpsiyon	Kataliz	Bakteriyel giderim	Aktifkarbon filtrasyonu
Dondurma	İndirgeme		Köpük kırma
			Solvent ekstraksiyonu
			Osmoz
			Elektroliz
			Damıtma

### 2.2.1. Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtımı

Sulu ortamlardan ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal arıtım, membran teknolojileri, adsorbentler üzerine adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır [18].

Kimyasal çöktürme yönteminde, ortama kimyasal ajanlar eklenerek metal iyonlarının çökebilir bileşiklere dönüşebilmesi ve bu sayede ayrılması sağlanır. İyon değişimi ise metal iyonlarının elektrostatik kuvvetin etkisiyle yüzeye tutunarak diğer metal iyonları ile yer değiştirmesi temeline dayanmaktadır. Elektrokimyasal yöntemler, elektrik akımıyla elektrolitlerde meydana gelen hidrojen, oksijen gazlarının kolloidleri yüzeye çıkarması işlemine dayanır. Membran teknolojilerinin temeli ise ters osmoza dayanmaktadır. Yarı geçirgen filtreler bu işlem için kullanılır.

Bu tekniklerin çoğu, atık çamur oluşması, aşırı miktarda kimyasal kullanıldığından toksik etkisi yüksek olan organik bileşiklerin ve tehlikeli yan ürünlerin oluşması gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca yüksek enerji gereksinimleri, işletme maliyetlerinin yüksek olması da onların kullanılabilirliğini azaltmaktadır [1].

Bu yöntemlerin dışında ekonomik, hızlı, çevre dostu ve etkin arıtma sağlayan doğal sorbentlerle gerçekleştirilen adsorpsiyon yöntemi, ağır metallerin gideriminde sıklıkla kullanılan bir başka yöntemdir [2]. Adsorpsiyonun temeli ise atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyine tutturulması işlemine dayanmaktadır. Bazı biyolojik arıtma yöntemleri olan biyolojik bozunma ve biyokütle ile arıtım yöntemleri de çevreye olan zararlarının azlığı ve

ekonomik olması sebebiyle adsorpsiyon yöntemine benzerlik göstermektedir. Fakat bu yöntemlerin de en büyük sorunu proseslerin yavaş gerçekleşmesi ve uygun ortam koşullarının sağlanması gerekliliğidir [19].

### **2.2.2. Boyar Madde İçeren Atıksuların Arıtımı**

Atıksulardaki boyar maddelerin giderilmesinde membran filtrasyonu, oksidasyon, fotokimyasal, biyokimyasal degradasyon, ozonlama, flokülasyon, adsorpsiyon gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemleri kullanılmaktadır [20].

Bu tekniklerin çoğu etkili renk giderimi sağlayamamaktadır. Yine ağır metallerin arıtımında olduğu gibi bu yöntemlerde de kimyasalların kullanılması, enerji ihtiyacının çok olması ve bazı proseslerin yavaş gerçekleşmesi gibi sebepler onların kullanılabilirliklerini azaltır [1].

Adsorpsiyon yöntemi boyar maddelerin gideriminde de etkili bir yöntemdir. Boyar maddelerin karmaşık aromatik moleküler yapıları, değişik fonksiyonel grupları uygun koşullarda modifiye edilmiş adsorbentin yüzeyine kolaylıkla tutturulabilmektedir ve bu sayede atıksulardan boyar maddelerin giderimi sağlanabilmektedir [20].

### 3. ADSORPSİYON TEORİSİ

Adsorpsiyon teorisi genel olarak, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin, uygun bir ara yüzey üzerinde tutunması işlemine dayanmaktadır. Ara yüzey sıvı ile katı, sıvı ile sıvı veya sıvı ile gaz arasında olabilmektedir. Çözünmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne göre üç tip adsorpsiyon türü bulunmaktadır. Bunlar; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondur.

#### 3.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetleri olarak bilinen ikincil kuvvetlerin etkisiyle meydana gelmektedir. Adsorplanan bileşen, bu kuvvetlerin etkisi altında adsorbente tutunmaktadır. Adsorpsiyonun çok sık görülen bu tipinde hemen hemen tüm katılar adsorplayıcı olarak kullanılırken, hemen hemen tüm sıvı ve gazlarda adsorplanan olabilirler.

Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi düşüktür. Adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda meydana gelir ve oluşan bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorpsiyon sıvı-katı arasında gerçekleşirken bileşenin derişiminin değiştirilmesi veya gaz-sıvı arasındayken gaz basıncının değiştirilmesi adsorbentin kolayca desorbe olmasını sağlar. Ayrıca adsorbentin rejenerasyonu da kolaylıkla sağlanır [21].

#### 3.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Yüze tutunan parçacıklar ile adsorplayan yüzey arasında kimyasal bağların oluşmasıyla meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir. Bazı katılar adsorbent olurken, bazı sıvı veya gazlar da adsorplanan olabilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyon için yüksek sıcaklık aralığı gerekmektedir. Aktivasyon enerjisi yüksektir. Adsorpsiyon tek tabakalı, oluşan bağlar kuvvetli ve tersinmezdirler. Adsorbentin rejenerasyonu ise daha zordur [21].

#### 3.3. İyonik Adsorpsiyon

Adsorbentin yüzeyindeki yüklü bölgelere, elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle iyonik karakterli adsorplanan bileşenlerin çekilmesi sonucu meydana gelmektedir. Adsorpsiyon adsorplanan bileşenlerin moleküler büyüklükleri ve iyonik şiddetlerine bağlı olarak değişmekte ve seçimli olarak oluşmaktadır. Adsorbentin yüzeyindeki diğer iyonlarla adsorplanan bileşenin yaptığı tersinir işlem ise iyon değişimi olarak tanımlanabilir. İyon

değişimi adsorpsiyondan daha farklı bir işlem olsa da teknikleri ve sonuçları benzerlik göstermektedir [22].

### **3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

Adsorpsiyona başlıca, adsorbentın yapısı, adsorbatın yapısı, çözeltinin pH değeri, ortam sıcaklığı ve temas süresi gibi faktörler etki etmektedir [23].

#### **3.4.1. Adsorbentın Yapısı**

Adsorpsiyon adsorbentın yüzeyinde meydana geldiği için yüzey alanı büyüklüğü adsorpsiyona etki etmektedir. Yüzey alanı büyüdükçe adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşim daha çok olacağı için adsorpsiyon kapasitesi de buna bağlı olarak artmaktadır. Adsorbentın gözenek hacminin çok olması yine onun adsorpsiyon kapasitesini artırır.

Adsorbent taneciğinin büyüklüğü yine adsorpsiyona etki eden bir başka faktördür. Tanecik boyutunun azalması adsorpsiyon hızını artırır. Boyut azaldıkça yüzey alanı artacaktır. Yüzey alanının artması ise adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimi hızlandırır ve adsorpsiyonun daha çabuk dengeye gelmesini sağlar. Dolayısıyla adsorpsiyonda kullanılan toz adsorbentın hızı daha büyük parçalı adsorbentlerden daha yüksektir.

#### **3.4.2. Adsorbatın Yapısı**

Adsorbatın çözeltideki çözünürlüğü adsorpsiyona etki eden önemli bir faktördür. Çözünürlüğün artması, adsorbat ile çözelti arasındaki etkileşmeyi güçlendirir. Bu da adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimi düşüreceğinden adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına sebep olacaktır.

Adsorbatın molekül kütlesi ve derişimi yine adsorpsiyona etki eden bir faktördür. Molekül kütesinin artması adsorbatın gözeneklere tutunmasını zorlaştırır ve adsorpsiyonun hızını düşürür. Derişimin artması da adsorbent başına düşen adsorbat miktarını arttıracığından, adsorbent tarafından adsorplanan molekül miktarını değiştirecektir. Bu da adsorpsiyonun devam ettikçe hızının azalmasına ve daha çabuk dengeye gelmesine sebep olur.

Bir diğer faktör ise adsorbatın iyon yüküdür. Adsorbat ile adsorbent aynı iyon yüküne sahipse elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini itecekler veya farklı iyon yüküne sahipse birbirlerini çekeceklerdir. Bu da adsorpsiyonu olumlu veya olumsuz etkileyecektir.

### **3.4.3. Çözeltinin pH Değeri**

Çözeltinin asidik veya bazik olması ortamdaki  $H^+$  veya  $OH^-$  iyonlarının varlığını etkilemektedir. Bu iyonlar, adsorbentin iyon yüküne göre adsorbentle etkileşime girecekler ve bu da bu iyonların adsorbat ile yarışmalı adsorpsiyonuna sebep olacaktır. Bu yüzden kationik bileşenlerin adsorpsiyonunda daha yüksek pH değerleri, anyonik bileşenlerin adsorpsiyonunda ise daha düşük pH değerlerinde çalışmak gerekmektedir.

### **3.4.4. Sıcaklık**

Ortamın sıcaklığının değişmesi de adsorpsiyona etki eden bir faktördür. Adsorpsiyon reaksiyonunun nasıl gerçekleştiği ile ilgili olarak farklılık göstermektedir. Eğer sıcaklık artırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artıyorsa gerçekleşen reaksiyon endotermik, azalıyorsa reaksiyon ekzotermik olarak gerçekleşmektedir.

### **3.4.5. Temas Süresi**

Adsorpsiyona etki eden faktörlerden bir diğeri de temas süresidir. Adsorpsiyon süresi boyunca adsorbentin sahip olduğu yüzey alanı adsorbatın yüzeye tutunmasından dolayı giderek azalacaktır. Yüzey alanının azalması buna bağlı olarak adsorbatın da azalması adsorpsiyonun hızını zamanla düşürecektir. Dengeye ulaşıldığında adsorpsiyon dış yüzey yerine iç yüzeyde gerçekleşmeye başlayacaktır. İç yüzey alanının dış yüzeyden daha az olması adsorpsiyonun hızının yine düşmesine sebep olacaktır. Gözenekli malzemelerde dengeye daha geç ulaşılırken, gözeneksiz malzemelerde dengeye daha çabuk ulaşılır.

## **3.5. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbentler**

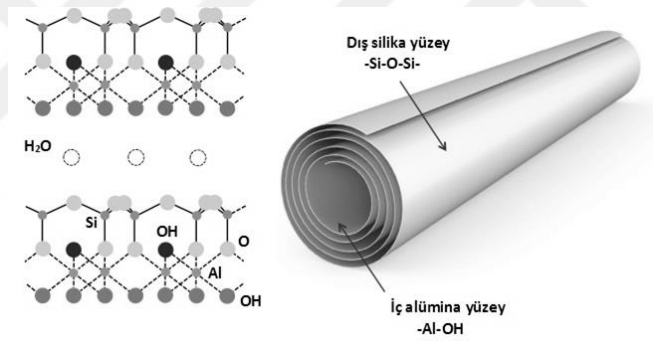
Günümüzde birçok farklı adsorbent su kirliliği kontrolü amacıyla kullanılmaktadır. Şu an da kullanılan adsorbentlerin en önemlisi ise aktif karbondur. Aktif karbon, odun, kömür, linyit, pirinç kabuğu, fındık kabuğu gibi ürünlerden elde edilen karbonun değişik işlemlerden geçirilerek elde edilmesiyle oluşur [19]. Fakat maliyetinin yüksekliği, rejenerasyonunun zor olması ve bu sebepten kullanım sonrasında yakılması veya gömülmesi onun çevresel açıdan da kullanımının kısıtlanmasına sebep olmaktadır.

Bu dezavantajlara bağlı olarak günümüzde doğal adsorbentlerin kullanımları önem kazanmaktadır. Kil mineralleri, zeolitler, selüloz ve eklembecaklıkların dış iskelet yapısını oluşturan kitin ve kitosan gibi adsorbentler en yaygın olarak kullanılan bazı doğal adsorbentlerdendir. Bu adsorbentlerin doğal yapısı onları biyobozunur yaparken, ucuz

olmaları, toksik olmamaları ve ayrıca modifiye edilerek adsorplama kapasitelerinin artırılabilmesi, multifonksiyonel özellikler kazandırılabilmesi onların daha etkin kullanılmalarını sağlayabilmektedir [24]. Halloysit kil minerali ve aljinat doğal biyopolimeri de yine atıksu arıtımı için kullanılan bazı doğal adsorbentlerdendir.

### 3.5.1. Halloysit

Halloysit doğal olarak oluşan bir kil mineralidir. Dış yüzeyi negatif yüklü silika tabakadan, iç yüzeyi ise pozitif yüklü alümina tabakadan oluşmaktadır. Ayrıca tabakalar arasında yerleşmiş iç ve dış hidroksil grupları içerir. Halloysit nanotübü bir yapıya sahiptir. Geniş yüzey alanı, geniş gözenek hacmi onu atıkların giderimi ve ilaç taşıyıcı-kontrollü salınımı gibi alanlarda kullanımını avantajlı kılmaktadır [25]. Tübüler yapı genellikle 15-100 nm arasında değişen bir iç çap ve 500-700 nm arasında değişen bir uzunluk göstermektedir [26]. Şekil 3.1’de halloysit mineralinin yapısı görülmektedir.

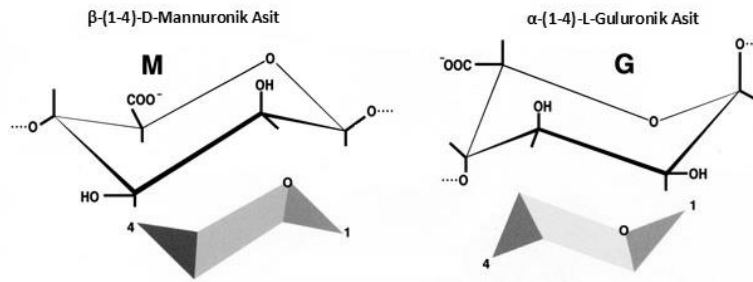


**Şekil 3.1** Halloysit mineralinin yapısı

Halloysit hidrofilik karakterdedir fakat boyutları nedeniyle suda kinetik olarak kararlı süspansiyonlar oluşturmazlar. Halloysit su ile temas ettiğinde şişebilir bu da onun sulu fazdan ayrılmasını zorlaştırır. Fakat halloysit minerali ile farklı kompozit malzemeler sentezlendiğinde bunun önüne geçilebilmektedir. Ayrıca yapılan çalışmalarda halloysitin polimer kompozitler için iyi bir katkı maddesi olduğu, boş lümenine kimyasal ajanlar eklenmesinin halloysite ek fonksiyonlar sağladığı, herhangi bir yüzey modifikasyonu olmadan yüksek ve düşük polaritedeki polimerlerle iyi karışabilen bir malzeme olduğu görülmüştür.

### 3.5.2. Aljinat

Aljinat ise kahverengi-yeşil deniz alglerinden elde edilen bir polisakkarittir. Yapısı,  $\alpha$ -L-guluronik asit ve  $\beta$ -D-mannuronik asitten oluşur [27]. Şekil 3.2’de yapısı gösterilmektedir. Ayrıca içerdiği bu karboksil asit grupları nedeniyle anyonik özellik gösterir. Değişik fonksiyonel gruplar bu yapılara eklenerek kolayca modifiye edilebilir.  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  kationlarıyla çapraz bağlanma gerçekleştirilerek jel formu oluşturur böylelikle mekanik direnci artırılıp, çözünürlüğü azaltılarak kullanımı daha avantajlı hale getirilmektedir [3].



Şekil 3.2 Aljinat polimerinin yapısı

### 3.5.3. Manyetik Partiküller

Manyetik partiküller, biyoteknoloji, biyotıp, katalizörler, manyetik rezonans görüntüleme, veri depolama ve çevresel iyileştirme yöntemleri dahil olmak üzere çok çeşitli disiplinler tarafından büyük ilgi duyulmaktadır [28].

Çeşitli farklı bileşimlere sahip manyetik partiküllerin sentezi için birtakım uygun yöntemler geliştirilmiş olmakla birlikte, manyetik nanoparçacıkların başarılı bir şekilde uygulanması, bir dizi farklı koşullar altında parçacıkların stabilitesine oldukça bağlıdır. Öngörülen uygulamaların çoğunda, partiküllerin boyutu, malzemeye bağlı olan kritik bir değer altında olduğunda en iyi performans gösterir. Bu genellikle 10-20 nm civarındadır. Bu boyutlarda bloklama sıcaklığının üstünde süperparamanyetik özellik gösterirler. Bu şekilde büyük bir sabit manyetik momente sahiptirler ve ihmal edilebilecek rezidüel ve koersivite değerleri ile uygulanan manyetik alanlara hızlı yanıt veren dev bir paramanyetik malzeme gibi davranırlar. Bu özellikler onların kullanımını çok cazip kılmaktadır [28].

Süperparamanyetik dispersiyonlar oluşturabilen manyetik partiküller Ni, Co, Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gibi metal ve metal oksitlerden oluşmaktadır.

Manyetik partikül sentezi için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme, mikroemülsiyon, hidrotermal sentez ve termal parçalanma manyetik partikül sentezi için

sıklıkla kullanılan yöntemlerdir. Ancak bu yöntemlerin uygulama ve sentezlenen partikülün karakteristik özellikleri bakımından bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Sentez aşamasının kolaylığı bakımından birlikte çöktürme yöntemi tercih edilmektedir. Termal parçalanma yöntemi ise boyut ve morfoloji kontrolü sağladığı için tercih edilebilmektedir. Öte yandan mikroemülsiyonlar çeşitli morfolojilere sahip monodispers nanopartiküllerin sentezlenmesi için kullanılabilirler. Ancak mikroemülsiyon yöntemi çok miktarda organik çözücü gerektirdiğinden çok uygun bir yöntem değildir. Hidrotermal sentez, manyetik nano parçacıkların sentezi için nispeten daha az araştırılan bir yöntem olmasına rağmen, yüksek kaliteli nano parçacıkların sentezine imkan vermektedir [28].

Günümüzde manyetik partiküller çevresel problemlerin çözümünde kullanılabilirler. Geniş yüzey alanları, kimyasal stabiliteleri ve kolay modifiye edilebilmeleri onları atıksu arıtımı için iyi bir adsorbent yaparken, manyetik özellik göstermeleri onların sistemlerden kolay ayrılabilmesini ve kolay geri kazanımlarını sağlamaktadır. Yüksek gradyanlı manyetik ayırıcılar (HGMS) bu amaç için kullanılmaktadır. Bu şekilde yapılan ayırma yöntemine manyetofrez denilmektedir ve bu yöntem kullanılarak daha seçici, verimli ve hızlı bir ayırma sağlanır. Ayrıca ayırmada manyetik alandan yararlanmasından dolayı pahalı ayırma proseslerinin aksine enerji tüketimi de olmamaktadır [4].



## 4. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

### 4.1. Başlangıç Adsorpsiyon Hızının Hesaplanması

Adsorpsiyonun başlangıç hızı  $r$ , zamana karşı birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarının ( $q_t$ : mg/g) değişimini gösteren eğrilere  $t=0$  anında çizilen teğetlerin eğimlerinden hesaplanmaktadır. Birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ( $q_t$ ) ise aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)v}{m} \quad (4.1)$$

$C_0$ : Adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L)

$C_t$ : Adsorplanan maddenin  $t$  anında çözültide kalan derişimi (mg/L)

$v$ : Çözülti hacmi (L)

$m$ : Adsorbent miktarı (g)

Adsorpsiyon dengeye ulaştığında  $q_t$ ,  $q_e$  olarak  $C_t$ , ise  $C_e$  olarak ifade edilmektedir.

### 4.2. Denge Adsorpsiyon Veriminin Hesaplanması

Adsorpsiyon verimi ise adsorpsiyonun dengeye geldiğindeki adsorplanan madde derişiminin ( $C_{ads}$ : mg/L), adsorplanan maddenin başlangıç derişimine ( $C_0$ : mg/L) oranlanmasıyla bulunur. Çıkan sonucun 100 ile çarpılması ise % adsorpsiyon verimini vermektedir.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = 100 \times \frac{C_{ads}}{C_0} \quad (4.2)$$

### 4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde toplanan madde miktarı ve çözültide kalan madde miktarı arasında bir denge sağlanıncaya kadar devam etmektedir. Denge sağlandıktan sonra çözültideki ve adsorbent yüzeyindeki madde miktarı değişmez. Bu dengedeki madde miktarı sıcaklık ve adsorplanan maddenin derişiminin bir fonksiyonu şeklindedir. Ama genelde sabit sıcaklıkta sadece derişimin bir fonksiyonu olarak incelenmektedir.

Adsorpsiyon izotermi ise sabit sıcaklıkta farklı derişimlerde dengedeki çözültide kalan madde miktarı ( $C_e$ : mg/L) ile adsorbentin birim ağırlığı başına adsorpladığı dengedeki madde miktarı ( $q_e$ : mg/g) arasındaki ilişkiyi vermektedir. Deneysel yöntemlerle elde edilen farklı izoterm eğrileri için farklı varsayımlar kullanılır. Bu varsayımlar doğrultusunda,

Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Tempkin ve Koble-Corrigan gibi farklı izoterm modelleri geliştirilmiştir.

#### 4.3.1. Tek Bileşenli Langmuir Modeli

Bu modele göre adsorbent üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Her bir aktif merkez yalnız bir molekül adsorplar ve adsorpsiyon tek bir tabakada homojen bir yüzeyde gerçekleşir. Adsorbent yüzeyine tutunan moleküllerin dengeye ulaştığı anda maksimum adsorplama miktarına da ulaşılmış demektir. Adsorbe edilen moleküller arasında hiç bir etkileşim yoktur. Tek bileşenli Langmuir modeli aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [29].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.3)$$

$q_e$ : Denge de birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_e$ : Denge de adsorplanmadan çözeltide kalan madde miktarının derişimi (mg/L)

$q_m$ : Adsorbentin birim ağırlığı başına maksimum adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_L$ : Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabittir (L/mg)

***Doğrusallaştırılmış tek bileşenli Langmuir modelleri:***

$$\text{Tip 1: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (4.4)$$

$$\text{Tip 2: } \frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{K_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4.5)$$

#### 4.3.2. Çok Bileşenli Langmuir Modeli

Bu modelde tek bileşenli langmuir modeli ile aynı varsayımları içermektedir. Bileşenler için ayrıca özdeş doygunluk kapasiteleri önerir. N bileşenli Langmuir modeli aşağıdaki gibidir [30].

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}} \quad (4.6)$$

### 4.3.3. Tek Bileşenli Freundlich Modeli

Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim  $K_L$ 'nin birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan miktarın bir fonksiyonu olarak değiştiği varsayımına dayanır. Heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon için geçerlidir. Aşağıdaki şekilde ifade edilir [29].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.7)$$

$K_F$ : Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren sabittir (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>

$n$ : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir

**Doğrusallaştırılmış tek bileşenli Freundlich modeli:**

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.8)$$

### 4.3.4. Çok Bileşenli Freundlich Modeli

Modelde “Her bileşen, tek bileşenli sistemlerinde Freundlich adsorpsiyon modeline uyar” varsayımı kullanılmaktadır. N bileşen için geliştirilen model aşağıdaki gibidir [31].

$$q_{e,i} = K_{F,i} C_{e,i} \left( \sum_{j=1}^N a_{ij} C_{e,j} \right)^{n_i-1} \quad (4.9)$$

$a_{ij}$ : Yarışma sabiti

### 4.3.5. Tek Bileşenli Redlich-Peterson Modeli

Redlich-Peterson modeli, Langmuir ve Freundlich modellerinin hibrit bir izoterm modelidir ve aşağıdaki gibi ifade edilir [29].

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (4.10)$$

$K_R$ : Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/g)

$a_R$ : Redlich-Peterson izoterm sabiti (L/mg)

$\beta$ : Redlich-Peterson izoterm üssü

Bu izoterm modeli hem homojen hem de heterojen sistemler için uygulanabilmektedir. Ayrıca heterojen yüzeyler için denge halini ifade eder ve heterojenlik sabiti olan  $\beta$  değeri ile belirtilir.

Bu eşitlikte  $\beta$ , 0 ile 1 arasında değerler alır.  $\beta$ , 1 olduğunda Redlich-Peterson eşitliği Langmuir modeline dönüşürken;  $\beta$ , 0 olduğunda ise bu eşitlik, Henry Kanununa dönüşmektedir.

#### 4.3.6. Çok Bileşenli Redlich-Peterson Modeli

Üç parametrelili Redlich-Peterson izoterm modeli, çok bileşenli karışımlar için deneysel olarak geliştirilmiştir. N bileşen için geçerli olan model aşağıdaki gibidir [30].

$$q_{e,i} = \frac{K_{R,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N a_{R,j} C_{e,j}^{\beta,j}} \quad (4.11)$$

#### 4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği ile adsorbent ve adsorplanan madde arasındaki temas süresi, adsorpsiyon mekanizması ve hızı kontrol eden basamak belirlenebilmektedir. Adsorpsiyon mekanizması dört ana adımdan oluşmaktadır.

- İlk adımda gaz veya sıvı fazdaki adsorplanan madde, adsorbenti çevreleyen sıvı film tabakasının sınırına doğru taşınır. Bu kademe yığın akışkan taşınımı olarak adlandırılır.
- İkinci adımda adsorplanan madde sıvı filminden katı yüzeyine doğru difüzyonlanır. Bu adım film ya da sınır tabaka difüzyonu olarak adlandırılmaktadır.
- Üçüncü adımda adsorplanan maddenin tanecik içerisine difüzyonu gerçekleşir. Bu adım tanecik içi difüzyondur.
- Dördüncü adımda ise adsorplanan madde gözeneklerdeki aktif bölgelere tutunarak adsorpsiyon gerçekleşir.

Bütün adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon mekanizmasını ve hız kontrol basamağını incelemek üzere bazı kinetik modeller geliştirilmiştir.

##### 4.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Adsorpsiyon işleminin kinetiğini belirlemek üzere Lagergren tarafından geliştirilen denklem aşağıdaki gibidir [32].

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (4.12)$$

$K_1$ : Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti ( $dk^{-1}$ )

***Doğrusallaştırılmış yalancı birinci dereceden kinetik model:***

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (4.13)$$

#### 4.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Y.S. Ho tarafından geliştirilen yalancı ikinci derece kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [32].

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (4.14)$$

$K_2$ : İkinci derece adsorpsiyon hız sabiti ( $g/mg.dk.$ )

***Doğrusallaştırılmış yalancı ikinci dereceden kinetik modeller:***

$$\text{Tip 1: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.15)$$

$$\text{Tip 2: } \frac{1}{q_t} = \left( \frac{1}{K_2 q_e^2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (4.16)$$

#### 4.4.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Tanecik içi difüzyon modeli, adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi ve hız kontrol basamağının belirlenebilmesi açısından önemlidir. Weber ve Morris tarafından geliştirilen model aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [33].

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad (4.17)$$

$K_{id}$ : Tanecik içi difüzyon hız sabiti ( $mg/g.dk.^{1/2}$ )

$C$ : Kayma noktası ( $mg/g$ )

## 4.5. Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon

### 4.5.1. Thomas Modeli

Adsorpsiyon kolonlarında kolon performansını karakterize edebilmek için kırılma eğrileri kullanılmaktadır. Langmuir adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiklerine dayanan Thomas modeli de bu eğrileri tanımlayabilmek için çok sık kullanılan bir modeldir. Aşağıdaki şekilde ifade edilir [34].

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_{th}Q_0M}{v} - K_{th}C_0t\right)}} \quad (4.18)$$

$C_t$ : Herhangi bir zamandaki kolon çıkış derişimi (mg/L)

$C_0$ : Kolon giriş derişimi (mg/L)

$Q_0$ : Maksimum kolon adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$M$ : Adsorbent kütlesi (g)

$v$ : Hacimsel akış hızı (mL/dk.)

$K_{th}$ : Thomas hız sabiti (mL/mg.dk.)

## 4.6. Hata Analizi

Lineer ve lineer olmayan izoterm ve kinetik modellerin geçerliliklerine karar verebilmek için ortalama bağıl hata hesabı kullanılmaktadır [29].

$$OBH (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{deney.} - q_{hesap.}}{q_{deney.}} \right|_i \quad (4.19)$$

$OBH$ : Ortalama bağıl hata

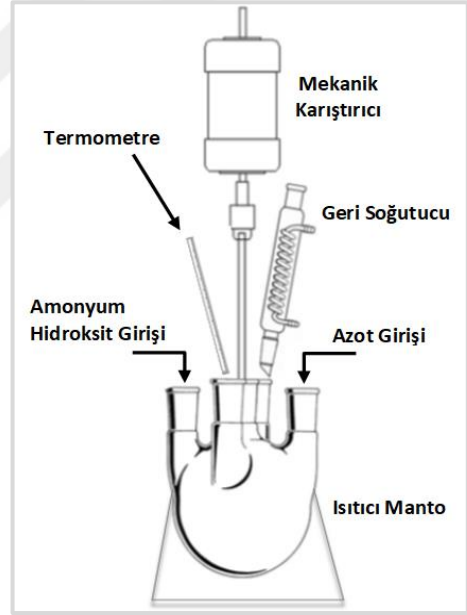
$N$ : Deneysel veri sayısı

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında öncelikli olarak manyetik halloysit (MHLT) nanotüpler hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan MHLT ile sodyum aljinat (ALJ) polimerik malzemezi kullanılarak MHLT-ALJ nanokompozit küreler sentezlenmiştir. Sentezlenen partiküller ile karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra tek başına kurşun ağır metali, metilen mavisi ve direkt mavi 71 boyar maddeleri ile kesikli karıştırılmalı kaplarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Optimum adsorpsiyon koşulları belirlendikten sonra ağır metal-boyar madde ikili kombinasyonları kullanılarak kesikli karıştırılmalı kaplarda adsorpsiyon çalışmaları yapıp seçimlilikleri incelenmiştir. Son olarak kurşun ağır metali ile dolgulu kolonda çalışılmış ve kolon adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

### 5.1. Manyetik Halloysit Nanotüplerin Sentezlenmesi

Manyetik HLT nanotüplerin sentezlenmesinde “birlikte çöktürme yöntemi” kullanılmıştır [35]. 0,5 g HLT 200 mL saf su da çözüldükten sonra yaklaşık 15 dakika ultrasonik banyoda tutulur. Daha sonra karışım, Şekil 5.1’de gösterilen 500 mL hacimli beş boyunlu reaktör düzeneğinde 20 dakika azot gazı altında yoğun olarak karıştırılır ve çözülmüş oksijenin uzaklaştırılması sağlanır. Ortama  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  ve  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  demir tuzları 1:2 oranında ilave edilerek tekrar bir süre azot gazı altında karıştırılmaya devam edilir. Daha sonra sistem bir mantolu ısıtıcıyla  $80^{\circ}C$ ’ye ısıtılır ve peristaltik pompa aracılığıyla 0,5 M  $NH_4OH$



Şekil 5.1 Beş boyunlu reaktör düzeneği

yavaş yavaş ilave edilir. Sentezlenen MHLT nanotüpler 1 saat azot altında karıştırılmaya bırakılır. Son olarak yıkama işleminden sonra 12 saat boyunca vakum etüvünde kurutulur ve MHLT sentezleme işlemi tamamlanır. Sentez işleminde kullanılan halloysit ve demir tuzları Sigma-Aldrich, amonyum hidroksit ise Merck firmasından temin edilmiştir.

### 5.2. Manyetik Halloyist-Aljinat Hibrit Kürelerin Sentezlenmesi

Hazırlanan MHLT nanotüpler ile ALJ hibrit kürelerin hazırlanmasında damlatma tekniği kullanılmıştır [36]. 2 g manyetik halloysit ve 2 g sodyum aljinat 100 mL saf suda, homojen

bir karışım elde etmek için, 24 saat boyunca karıştırılır. Daha sonra hazırlanan karışım, 20 g/L kalsiyum klorür çözeltisine 0,26 mm iç çaplı bir şırınga kullanılarak damla damla eklenir ve kürelerin sentezlenmesi sağlanır. Sentezlenen küreler yıkama işleminden sonra 24 saat boyunca liyofilizartörde kurutulur. Sentezde kullanılan sodyum aljinat ve kalsiyum klorür tuzu Sigma-Aldrich tarafından temin edilmiştir.

### **5.3. Karakterizasyon Çalışmaları**

Partiküllerin karakterizasyon çalışmaları ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında (SEM, CTEM, partikül boyutu, zeta potansiyeli ölçümü, BET, VSM) ve Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Merkez Laboratuvarında (FT-IR, TGA) gerçekleştirilmiştir.

Partiküllerin yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde QUANTA 400F Field Emission model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Tecnai G2 Spirit Biotwin model yüksek kontrastlı geçirimli elektron mikroskobu (CTEM) kullanılmıştır. Ayrıca partiküllerin EDX analizleri yapılarak elementel kompozisyonları belirlenmiştir.

HLT ve MHLT nanotüplerin, partikül boyut dağılımları Malvern Mastersizer 2000 cihazı kullanılarak, yüzey yük dağılımları ve zeta potansiyelleri ise Malvern Nano ZS90 Zetaziser cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Thermo Scientific Nicolet 6700 model fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak kurşun ağır metali ve boyar maddelerin adsorpsiyonunun, sentezlenen partiküllerin hangi fonksiyonel grupları arasında gerçekleştiği incelenmiştir.

Sentezlenen partiküllerin termal kararlılıklarının belirlenmesi ve karşılaştırılması için SII Exstar 6000 TG/DTA 6300 model termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır.

Ayrıca Quantachrome Autosorb-6B cihazı kullanılarak çok noktalı Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi yapılmıştır. Partiküllerin yüzey karakteristiği, yüzey alanları ve gözenek-boyut dağılımları incelenmiştir.

Son olarak sentezlenen partiküllerin manyetik histeresis eğrilerinin belirlenip manyetik özelliklerinin incelenebilmesi için Cryogenic Limited PPMS model titreşimli örnek manyetometresi (VSM) kullanılmıştır.

### **5.4. Adsorpsiyon Çalışmaları**

Kurşun ağır metali, metilen mavisi ve direkt mavi 71 boyar maddeleri tekli ve ikili sistemlerinin adsorpsiyon çalışmaları kesikli karıştırmalı kaplarda gerçekleştirilmişken,



dolgulu kolonda kurşun ağır metali ile adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda, kurşun ağır metali için kullanılan  $Pb(NO_3)_2$  bileşiği, metilen mavisi ve direkt mavi 71 boyar maddeleri Sigma-Aldrich tarafından temin edilmiştir.

#### **5.4.1. Kesikli Karıştırmalı Kaplarda Adsorpsiyon Çalışmaları**

Kesikli karıştırmalı kaplarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında 50 mL hacimli tüplerde 25 mL örnekler kullanılmıştır. Çalışmalar, 25°C sabit sıcaklıkta ve 20 rpm karıştırma hızında dairesel bir rotatörde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon, 24 saat boyunca belirli zaman aralıklarında örnekler alınıp dengeye gelinceye kadar incelenmiştir. Kurşun ağır metalinin derişiminin tayin edilebilmesi için Thermo Scientific ICE 300 model atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), boyar maddelerin derişimlerinin tayin edilebilmesi için de Thermo Scientific GENESYS 10S UV-Vis spektroskopisi kullanılmıştır.

Tekli sistemlerle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, kurşun ağır metali, metilen mavisi ve direkt mavi 71 boyar maddesinin optimum adsorpsiyon koşullarının bulunabilmesi için ilk olarak pH taraması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra optimum partikül miktarı bulunmuş ve bunun ardından kompozitteki bileşen kütle oranları değiştirilerek kompozitteki bileşen kütle oranına karar verilmiştir. Son olarak, bulunan optimum adsorpsiyon koşullarında, kurşun ağır metali ve boyar maddelerin adsorpsiyonları farklı başlangıç konsantrasyonlarında incelenmiştir.

İkili sistemlerde, ağır metal-boyar madde ikili kombinasyonlarının adsorpsiyondaki seçimlilikleri araştırılmıştır. Tekli sistemlerde bulunan optimum adsorpsiyon koşullarında boyar maddelerin derişimlerinin sabit tutulup kurşun ağır metali derişiminin değiştirilmesiyle adsorpsiyondaki seçimliliğin nasıl olduğu, tekli sistemlere göre nasıl değiştiği incelenmiştir.

#### **5.4.2. Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Çalışması**

Dolgulu kolonda yapılan adsorpsiyon çalışmasında ise 1 cm iç çaplı, 10 cm uzunluğunda cam bir kolon tercih edilmiştir. Kolonun çevresine sarılan bobin ve bir güç kaynağı yardımıyla manyetik alan elde edilip manyetik partiküllerin kolon içerisindeki sıvı fazdan ayrılabilmesi sağlanmıştır. Kolon çalışmasında, 3,5 mL/dk. akış hızında kurşun çözeltisi 24 saat boyunca kolondan geçirilmiş ve belirli aralıklarla kolon dengeye gelinceye kadar kolon çıkışından örnek alınıp incelenmiştir.

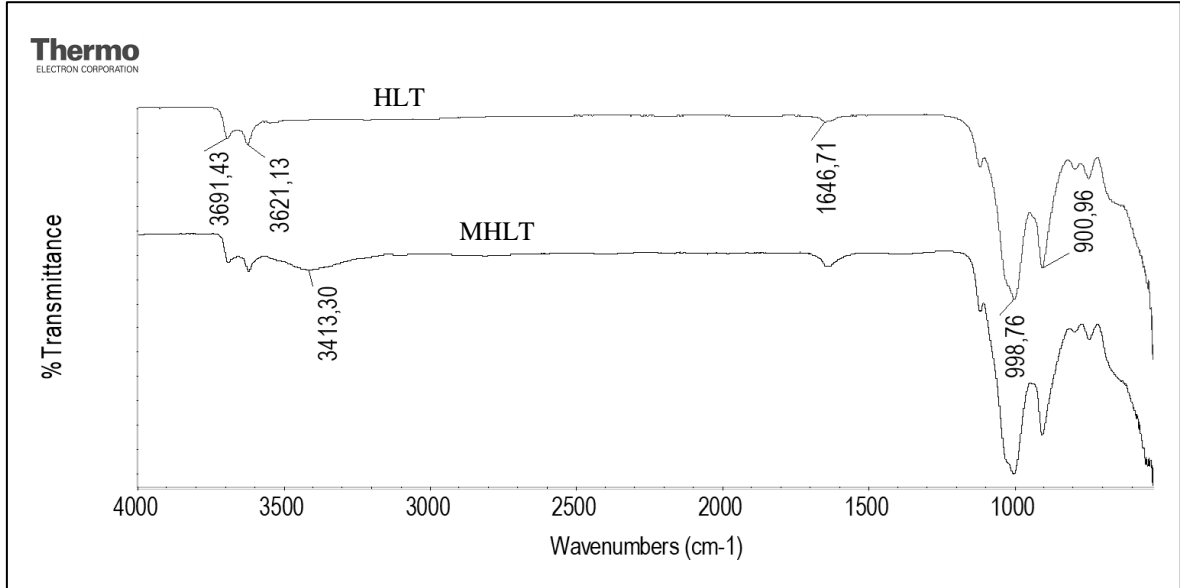
## 6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

### 6.1. Karakterizasyon Çalışmaları

#### 6.1.1. FT-IR Analizi

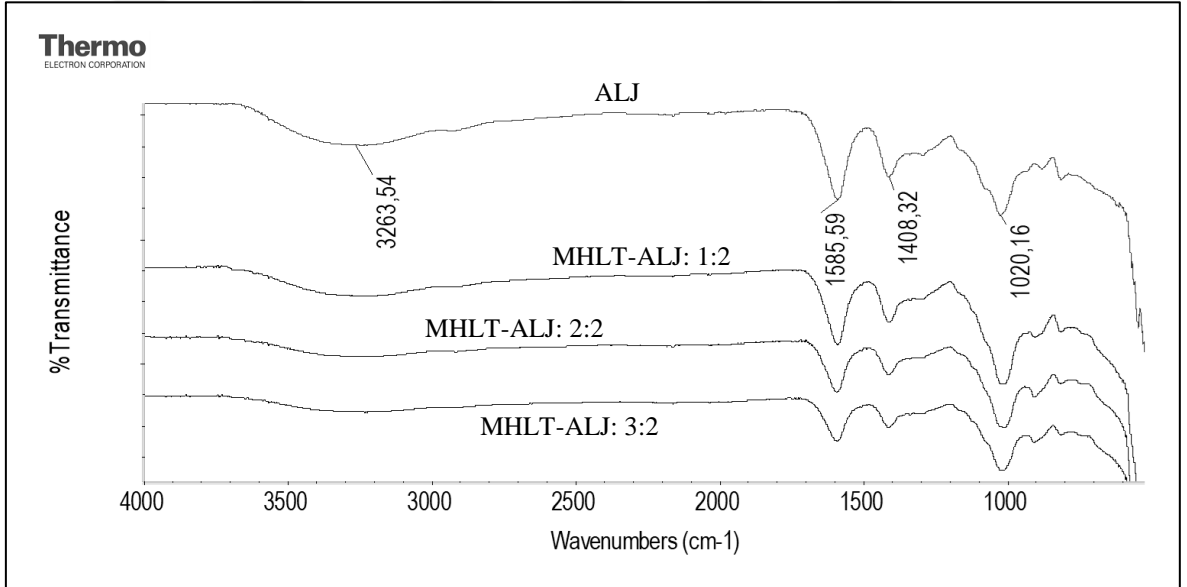
FT-IR spektrumları malzeme yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenebilmesini sağlamaktadır. Temel olarak analiz, moleküllerde gerilme ve titreşim hareketlerinden dolayı meydana gelen dalga boylarının ölçülmesi temeline dayanır.

Şekil 6.1'de HLT ve MHLT' ye ait FT-IR spektrumları görülmektedir. Bunlara göre, HLT'nin iç yüzeyindeki Al-OH bağından kaynaklanan hidroksil (-OH) grupları spektrumda 3691.43 ve 3621.13  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda seçilebilmektedir. Bu pikler yaklaşık aynı değerlerde MHLT'ye ait spektrumda da görülmektedir. HLT spektrumunda 1646.71  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen pik O-H gerilme titreşimini gösterir. 998,76  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda ortaya çıkan pik ise Si-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca HLT spekturumunda, HLT'nin iç Al-OH gruplarının O-H deformasyon piki de 900.96  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda görülebilir. HLT'nin manyetik partiküller ile kompozit oluşturduğunu gösteren, demir oksitten gelen, hidroksil grupları ise 3413,30  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda MHLT spektrumunda pik vermektedir.



Şekil 6.1 HLT ve MHLT'ye ait FT-IR spektrumları

Şekil 6.2’de ALJ ve farklı MHLT oranlarındaki MHLT-ALJ kompozitlerinin FT-IR spektrumları görülmektedir. ALJ spektrumunda  $3263,54 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda hidroksil gruplarının (-OH) geriliminden kaynaklı pik meydana gelmektedir.  $1585,59 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1408,32 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda ALJ’nin karakteristik karboksil gruplarının gerilimi görülmektedir. Bu karboksil grupları,  $1585,59 \text{ cm}^{-1}$ ’de asimetrik -COO<sup>-</sup>,  $1408,32 \text{ cm}^{-1}$ ’de ise simetrik -COO- gerilimleridir.  $1030 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda ise asimetrik C-O-C gruplarının gerilimi ortaya çıkmaktadır. ALJ, MHLT ile kompozit oluşturmaya başladığında artan MHLT oranıyla pik yükseklikleri giderek azalmakta fakat herhangi yeni bir pik oluşmamaktadır. Bu da MHLT’nin ALJ ile kaplanması sonucu herhangi bir kimyasal etkileşim meydana gelmediğinin bir göstergesidir. Pik şiddetlerinin giderek azalması ise ALJ’nin fonksiyonel gruplarının artan MHLT oranıyla baskılanmaya başlamasının bir göstergesi olabilir.



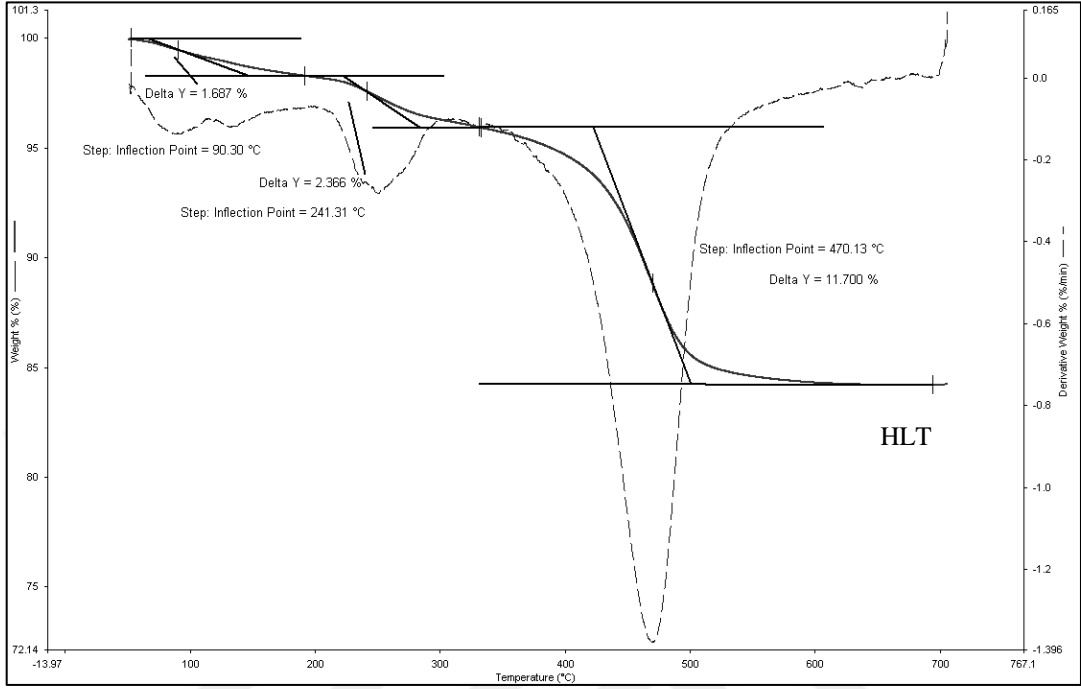
Şekil 6.2 ALJ ve MHLT-ALJ hibrit kürelere ait FT-IR spektrumları

### 6.1.2. TGA Analizi

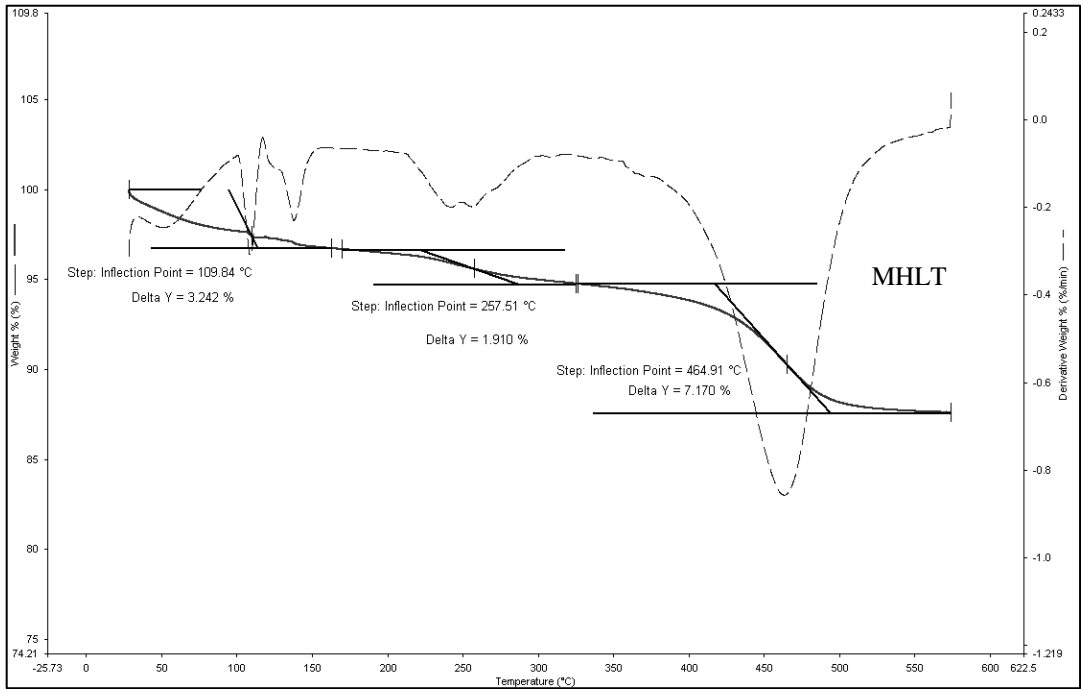
Termogravimetrik analiz yöntemi genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. HLT, MHLT ve MHLT-ALJ hibrit kürelerin termal kararlılıklarını ve kütle kayıplarını inceleyebilmek için termogravimetrik analiz yöntemi kullanılmıştır.

Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’de HLT ve MHLT’nin TGA-DTG eğrileri görülmektedir. HLT’nin ilk bozunması  $90,30^{\circ}\text{C}$ ’de başlamaktadır. Bu bozunma yüzeye adsorbe olmuş suyun kütle kaybından kaynaklanır. İkinci görünen bozunma  $241,31^{\circ}\text{C}$ ’de tabakalar arası suyun

uzaklaşması sonucu meydana gelmektedir. HLT’de görünen son kütle kaybı ise HLT’nin yapısında bulunan -OH iyonlarının bozunması sonucu 470,13°C’de gerçekleşmektedir.

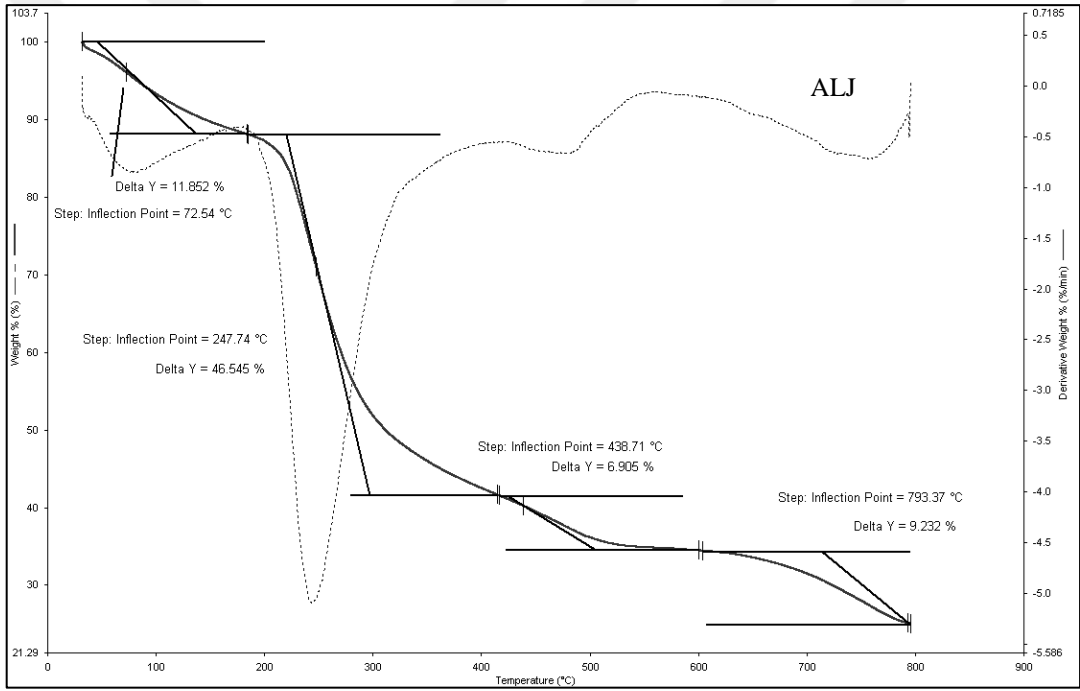


Şekil 6.3 HLT’ye ait TGA-DTG eğrisi



Şekil 6.4 MHLT’ye ait TGA-DTG eğrisi

MHLT'nin ilk bozunması ise HLT'den farklı olarak biraz daha yüksek sıcaklıkta 109,84°C'de olduğu görülmektedir. Bu da HLT'nin manyetik partiküllerle kompozit oluşturduğunda sahip olduğu hidroksil gruplarının azalması ve buna bağlı olarak da yüzeye tutunan su moleküllerinin azalmasının bir sonucudur. Aynı şekilde ikinci kütle kaybı da HLT'den farklı olarak 257,51°C'de gerçekleşmiştir. HLT'nin yapısının değişmeye başladığı son kütle kaybı ise 464,91°C'de % 7.17 olarak görülmektedir. HLT'nin % 11,7'lik son kütle kaybına göre daha az olan bu oran MHLT'nin yapısının daha az bozulduğunun bir göstergesidir. HLT ile MHLT'nin toplam kütle kaybı karşılaştırıldığında ise HLT'nin % 12,32, MHLT'nin ise % 15,73'dür. Bu da MHLT'nin termal kararlılığının HLT'den daha yüksek olduğunu göstermektedir.

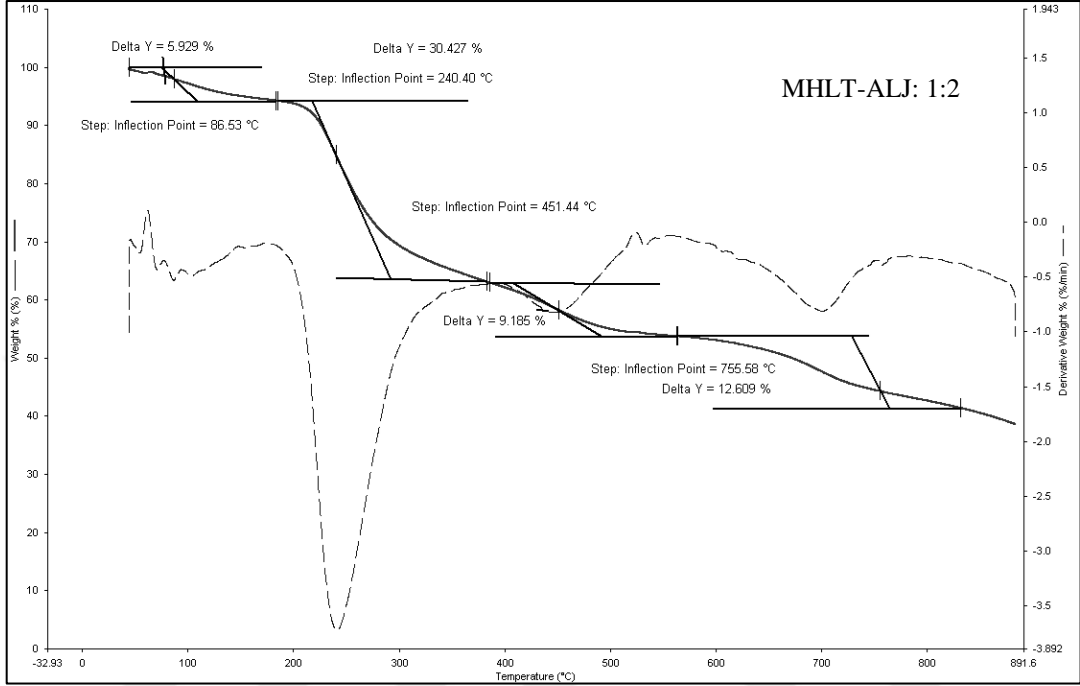


Şekil 6.5 ALJ'ye ait TGA-DTG eğrisi

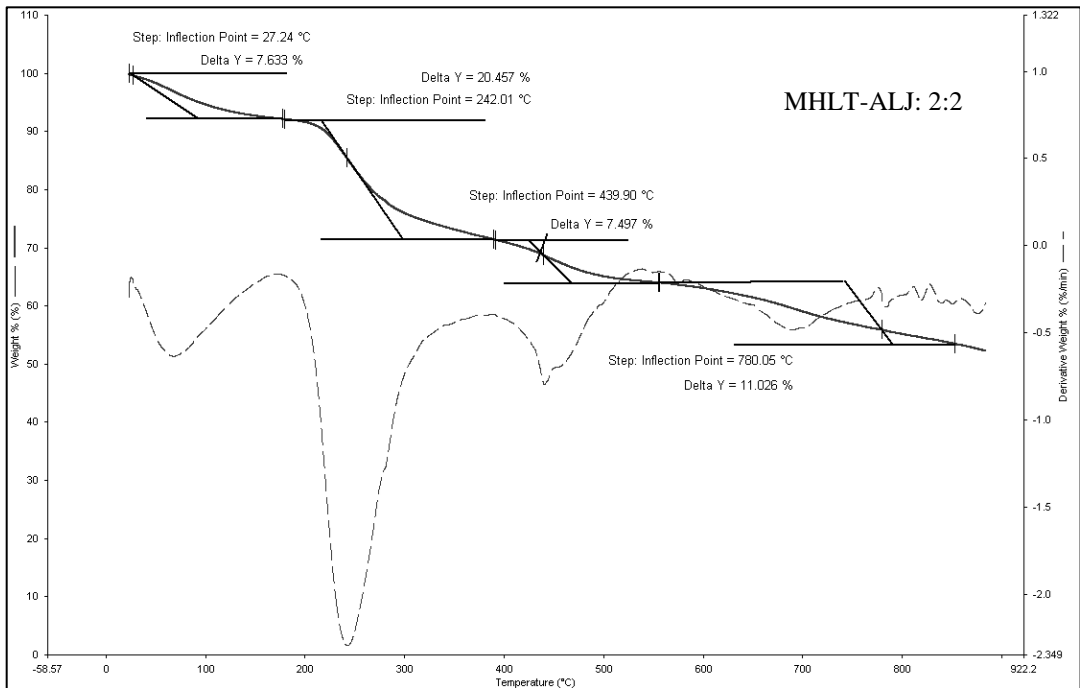
Şekil 6.5'de ALJ'nin TGA-DTG eğrisi görülmektedir. Eğriden de görüldüğü gibi % 11,85 ilk kütle kaybı dehidrasyon sonucu ortaya çıkmaktadır. En çok kütle kaybının gerçekleştiği 200-300°C'deki ikinci bozunma ise ALJ'nin yapısının bozulduğu, yapısındaki hidroksil gruplarının su formunda kütle kaybına sebep olduğu bozunmadır. 438,71°C'de % 6,9'luk gerçekleşen bozunma dekarboksilasyon yani karboksil gruplarının bozunması sonucu oluşmaktadır. Bu bozunma ile birlikte CO<sub>2</sub> çıkışı da gözlenir. 700-800°C arasında gerçekleşen son kütle kaybı ise CaCO<sub>3</sub>'ün bozunmasının bir göstergesidir. Son bozunmanın

sonucunda CO<sub>2</sub>, CaO ve Ca(OH)<sub>2</sub> gazları oluşumu görülmektedir. Gerçekleşen bozunmalar sonucu toplam kütle kaybı ise % 74,53 olarak hesaplanmıştır.

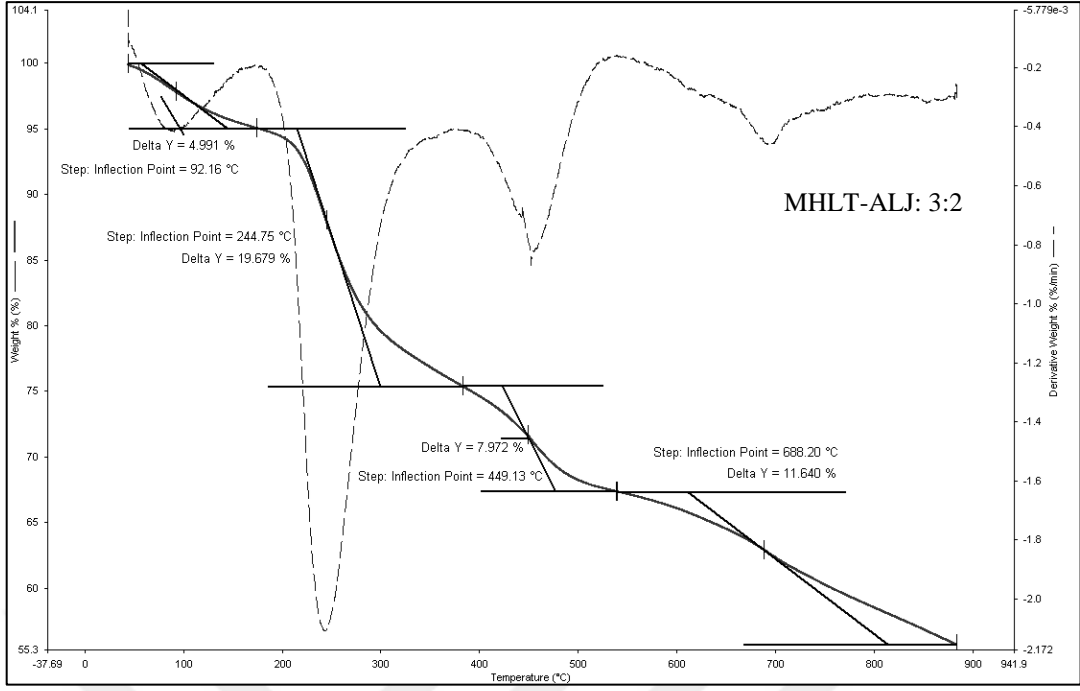
Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’de MHLT-ALJ’nin farklı MHLT oranlarında TGA-DTG eğrileri görülmektedir.



Şekil 6.6 MHLT-ALJ: 1:2’ye ait TGA-DTG eğrisi



Şekil 6.7 MHLT-ALJ: 2:2’ye ait TGA-DTG eğrisi



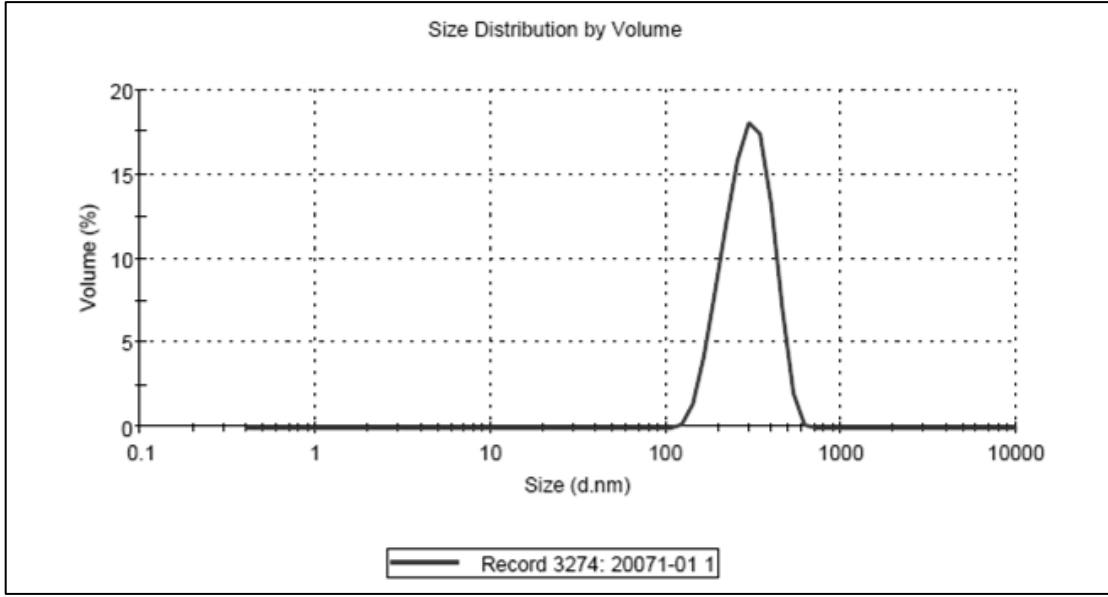
**Şekil 6.8** MHLT-ALJ: 3:2'ye ait TGA-DTG eğrisi

Farklı MHLT oranlarında görülen MHLT-ALJ hibrit kürelerin ve ALJ'nin TGA eğrileri karşılaştırıldığında, ALJ'nin MHLT ile kompozit oluşturması sonucu termal dayanımın arttığı görülmektedir. Artan MHLT oranlarında sentezlenen kompozit kürelerin ise termal dayanımları giderek artmaktadır. 1:2, 2:2 ve 3:2 kütlr oranlarında sentezlenen MHLT-ALJ hibrit kürelerin toplam kütle kayıpları sırasıyla % 58,15, % 46,61 ve % 44,28 olarak hesaplanmıştır.

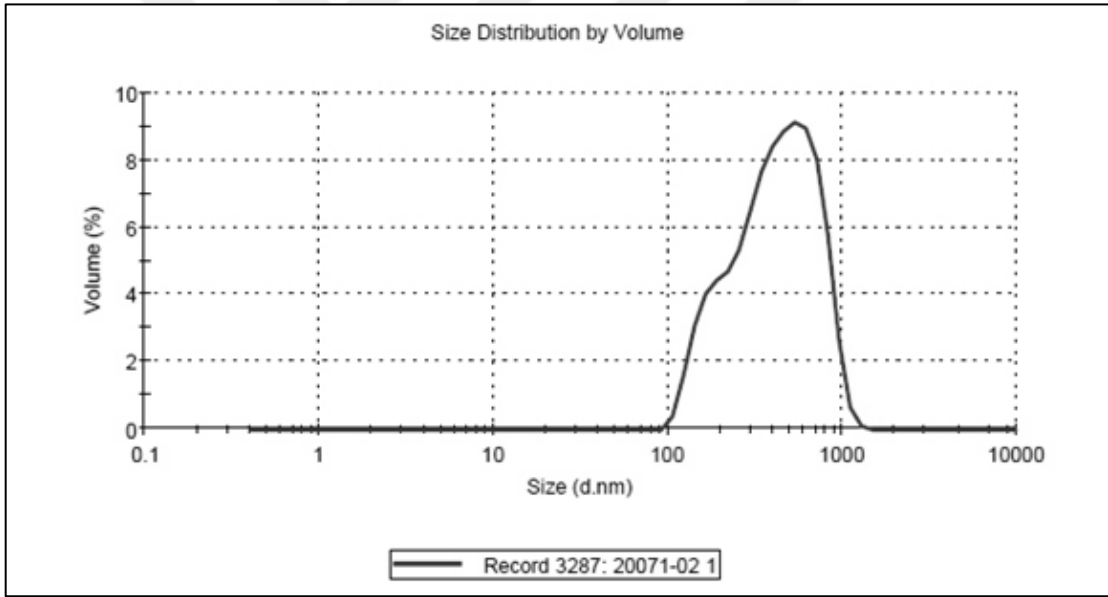
### 6.1.3. Parçacık Boyut Analizi

HLT ve sentezlenen MHLT nanotüplerin parçacık boyut dağılımlarının belirlenebilmesi için mastersizer cihazı kullanılmıştır. Mastersizer cihazı Mie Teorisini temel alan ışığın ortam içindeki tane boyu etrafındaki kırılması ve geçirgenliğini kullanarak boyut analizi yapabilen bir cihazdır.

Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da HLT ve MHLT'ye ait parçacık boyut dağılım grafikleri görülmektedir.



**Şekil 6.9** HLT'ye ait parçacık boyut dağılımı



**Şekil 6.10** MHLT'ye ait parçacık boyut dağılımı

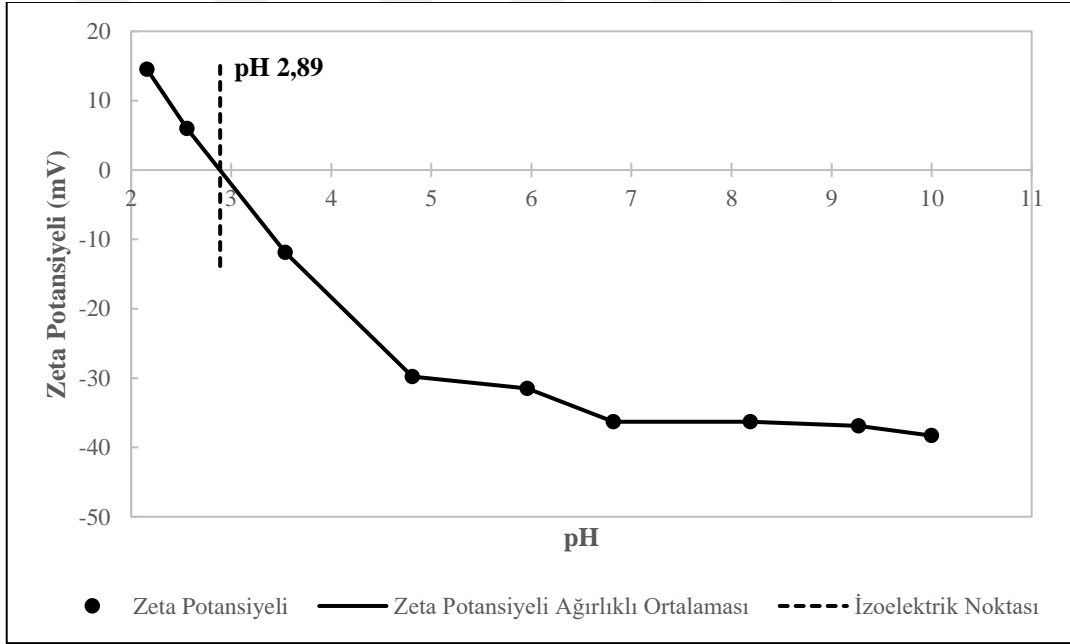
HLT ve MHLT'nin parçacık boyut dağılım grafikleri incelendiğinde her iki partikülün de yaklaşık 100-1000 nm arasında dağılım gösterdiği görülmektedir. Ortalama parçacık boyut dağılımı HLT'nin 348 nm olarak belirlenirken, MHLT'nin 377,4 nm olarak belirlenmiştir. HLT'nin manyetik partiküllerle kaplanması bu boyut artışının sebebi olarak görülebilir. HLT nanotüplerin boyutlarının MHLT'den biraz daha düzgün dağılım göstermesi ise MHLT'nin manyetik özellik göstermesi ve dolayısıyla birbirleriyle kümeleşme eğiliminde olması olarak düşünülebilir.



#### 6.1.4. Zeta Potansiyeli Ölçümü

Zeta potansiyel, taneler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür ve parçacık ile içinde bulunduğu sıvı arasında gerçekleşmektedir. Zeta potansiyel, hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenmektedir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, zeta potansiyel değerleri belirler.

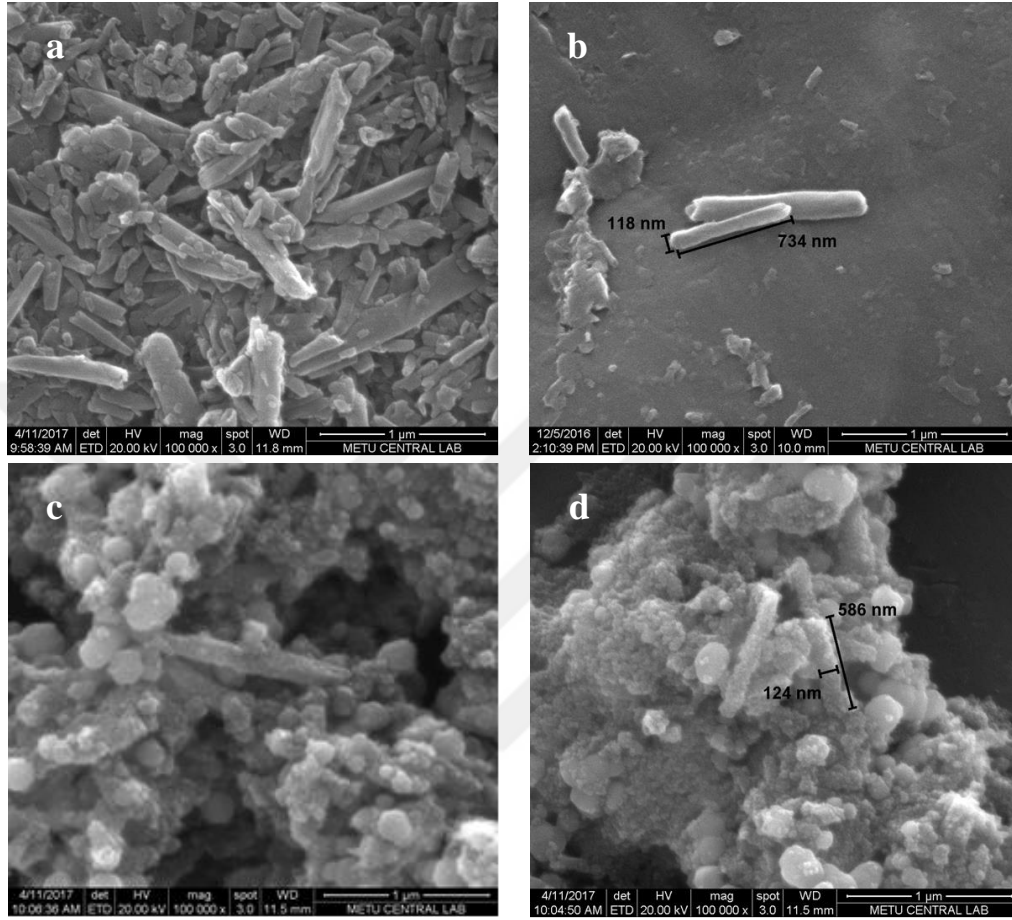
Şekil 6.11’de farklı pH değerlerindeki sıvı ortamlarda MHLT nanotüplerin zeta potansiyeli değişimi görülmektedir. Değişimin pH eksenini kestiği nokta izoelektrik noktası olarak adlandırılır. Görüldüğü üzere MHLT nanotüpler yüksek pH değerlerinde negatif özellik gösterirken, düşük pH değerlerinde pozitif özellik göstermektedir. İzoelektrik noktası ise pH 2,89 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.11 MHLT'nin zeta potansiyelinin farklı pH değerlerindeki değişimi

### 6.1.5. SEM Analizi

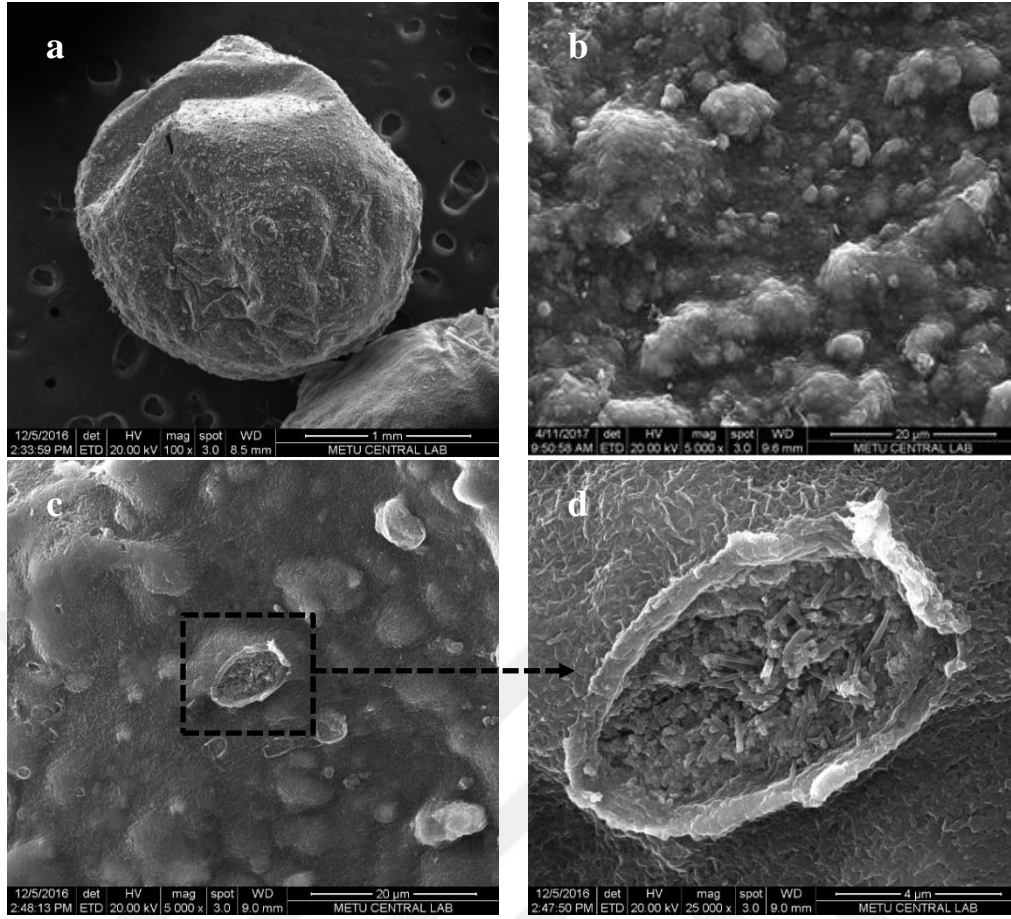
Şekil 6.12a ve Şekil 6.12b’de HLT ye ait SEM görüntüleri, Şekil 6.12c ve Şekil 6.12d’de MHLT’ye ait SEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 6.12 SEM görüntüleri (a), (b) HLT; (c), (d) MHLT

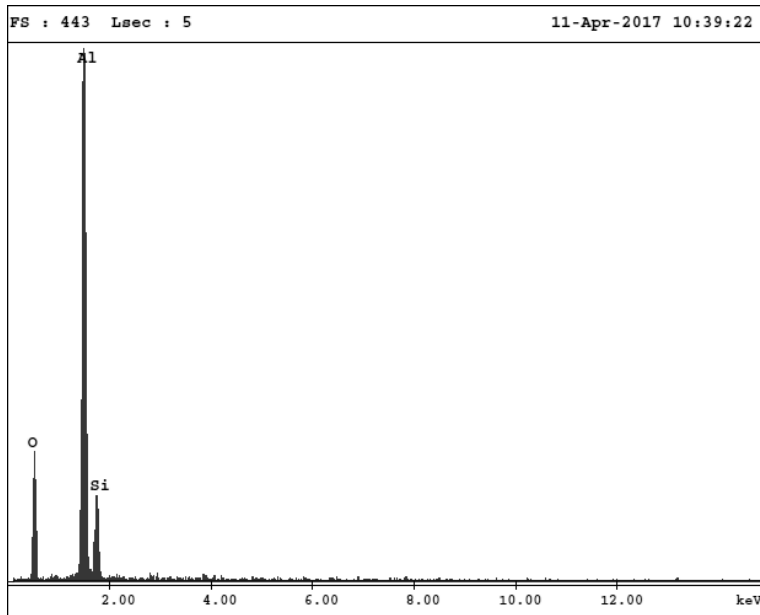
Şekil 6.13a’da MHLT-ALJ hibrit kürenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) tarafından çekilen tam bir görüntüsü görülmektedir.

Şekil 6.13b’de MHLT-ALJ’nin 20 µm’deki yüzeyi görülmektedir. Şekil 6.13c ve Şekil 6.13d’de ise 4 µm’de çekilmiş kompozitin yüzeyi ve yüzeyde açılan bir kesit sonrası ortaya çıkan MHLT nanotüpler görülmektedir.



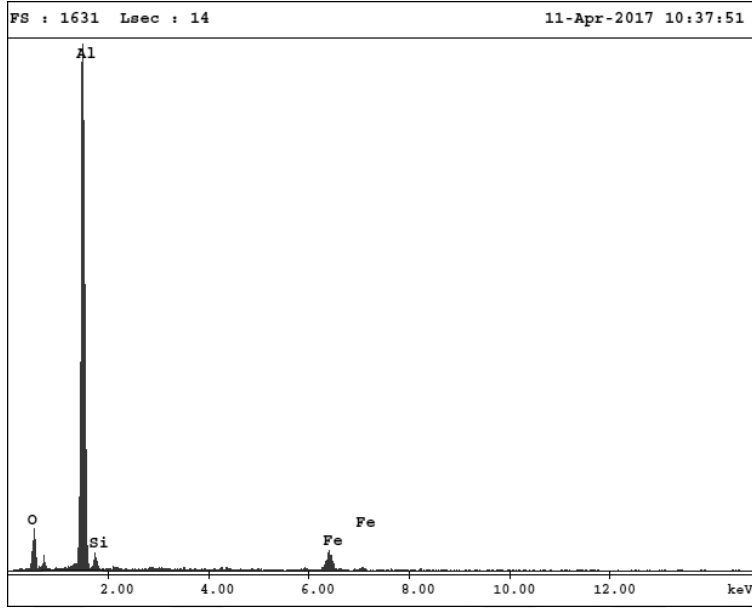
Şekil 6.13 SEM görüntüleri (a) MHLT-ALJ hibrit küre; (b), (c), (d) MHLT-ALJ yüzeyi

Şekil 6.14, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da SEM'den elde edilen EDX analizleri görülmektedir.



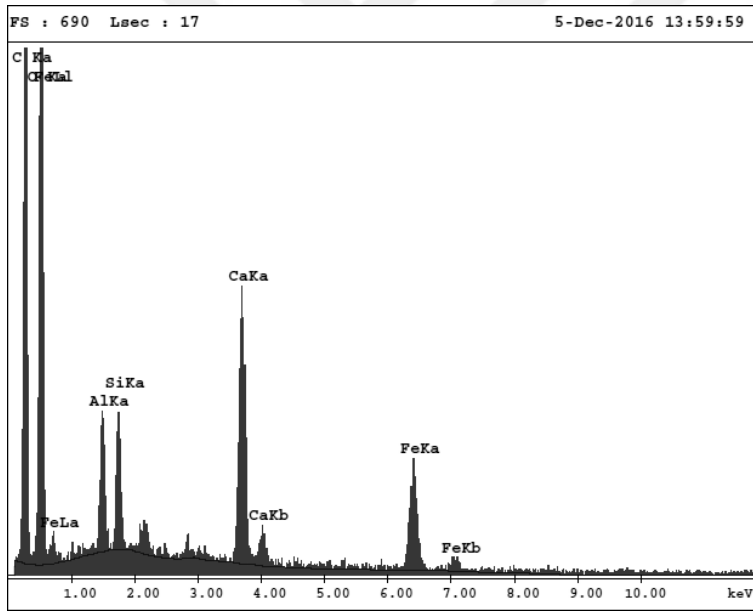
Element	Ağırlık (%)
O	36,93
Al	47,08
Si	15,99

Şekil 6.14 HLT'ye ait EDX spektrumu



Element	Ağırlık (%)
O	20,56
Al	68,04
Si	4,76
Fe	6,65

Şekil 6.15 MHLT'ye ait EDX spektrumu

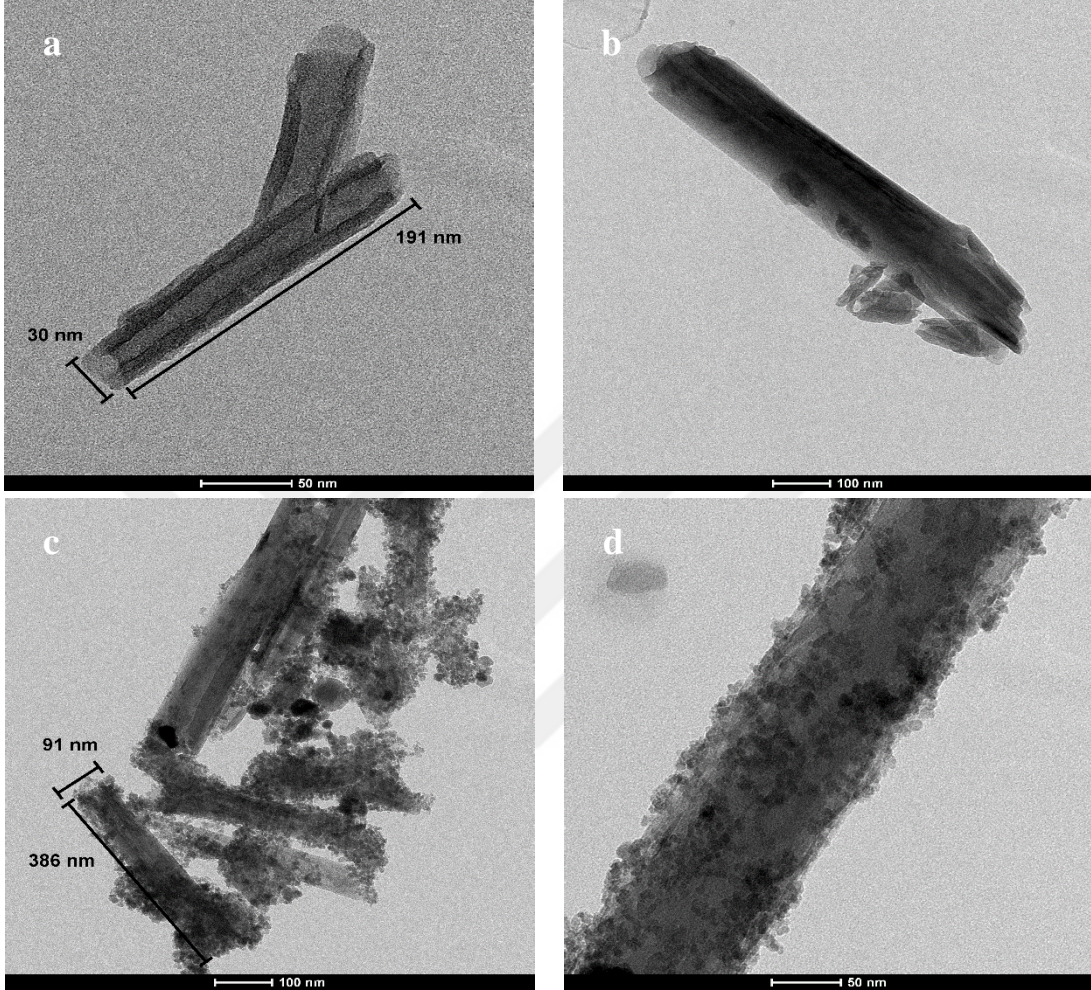


Element	Ağırlık (%)
C	43,44
O	39,22
Al	2,10
Si	2,2
Ca	6,25
Fe	6,96

Şekil 6.16 MHLT-ALJ'ye ait EDX spektrumu

### 6.1.6. TEM Analizi

Şekil 6.17a-b'de HLT'nin, Şekil 6.17c-d'de ise MHLT'nin yüksek kontrastlı geçirimli elektron mikroskobu (CTEM) tarafından çekilen görüntüleri görülmektedir.

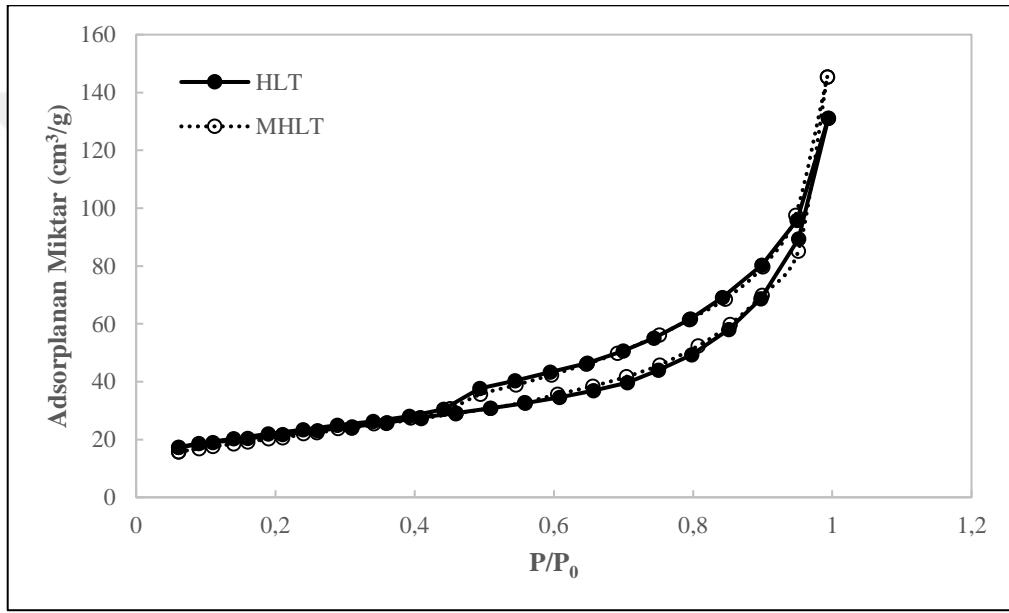


Şekil 6.17 HLT ve MHLT'ye ait CTEM görüntüleri

### 6.1.7. BET Analizi

HLT, MHLT ve MHLT-ALJ hibrit kürelerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları BET analizi yapılarak belirlenmiştir. Örnekler ilk olarak saflaştırma ve suyun uzaklaştırılması için degas ünitesinde vakumlu ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra ise sıvı azot sıcaklığında adsorbat olarak kullanılan azot gazıyla analize tabi tutulmuş ve adsorpsiyon/desorpsiyon histerisis eğrileri elde edilmiştir.

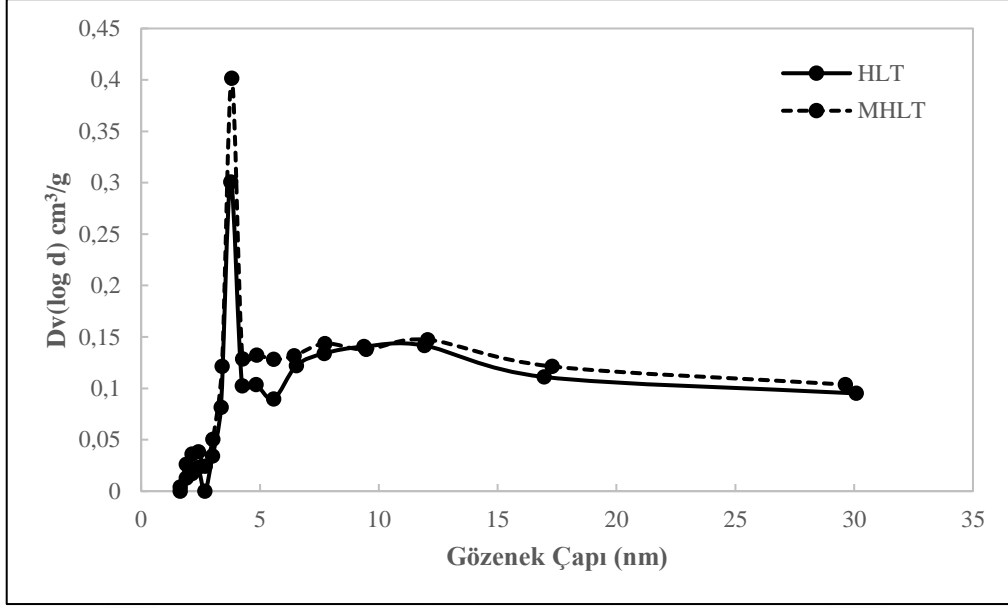
Şekil 6.18'de 0.05-0.99 bağıl basınç değerleri aralığında HLT ve MHLT'nin adsorpsiyon/desorpsiyon histerisis eğrileri görülmektedir.



Şekil 6.18 HLT ve MHLT'nin BET adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

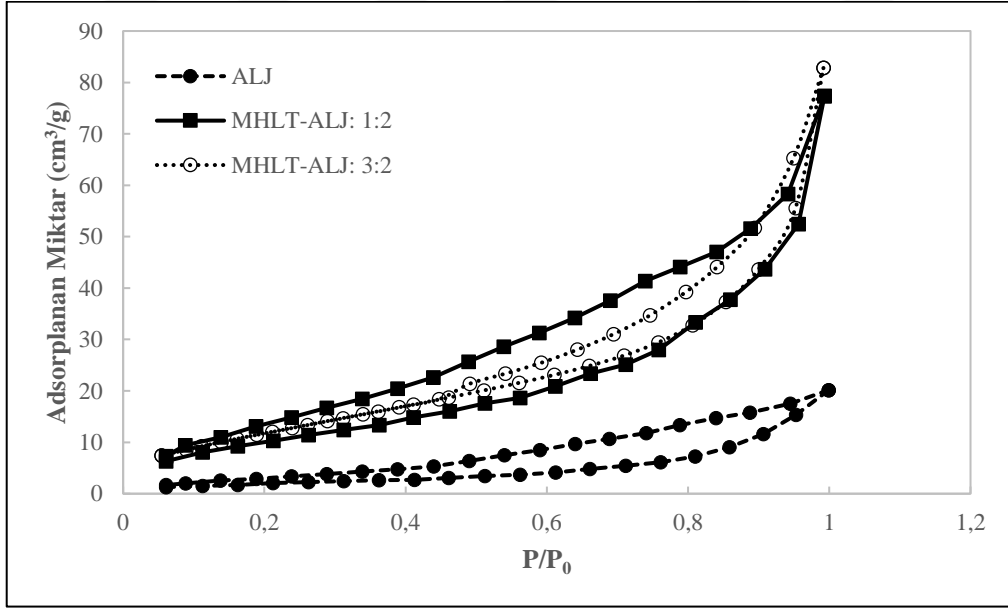
Şekil 6.18'deki grafikten partiküllerin mezogözenek yapısına sahip, IUPAC'a göre sınıflandırılmış olan tip IV izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Tip IV izotermi mezogözeneklerde kılcal yoğunlaşma meydana geldiğinde ortaya çıkmaktadır. Gaz adsorbent minik kılcal gözeneklerinde, gazın doygunluk basıncının altındaki basınçlarda, yoğunlaşmaya başlamaktadır ve düşük basınç bölgelerinde tek katmanlı bir oluşumun ardından çok katmanlı oluşumlar görülmektedir.

HLT histerisis döngüsünün MHLT'ye göre biraz daha azaldığı görülmektedir. Bu da Şekil 6.19'da görüldüğü üzere manyetik partiküllerle kaplanan HLT'nin küçük çaplı gözenek boyut dağılımı ve dolayısıyla yüzey alanının artmasının bir göstergesidir.



Şekil 6.19 HLT ve MHLT'nin gözenek boyut dağılımları

Şekil 6.20'de ALJ ve MHLT-ALJ hibrit kürelerin adsorpsiyon/desorpsiyon histerisis eğrileri görülmektedir.

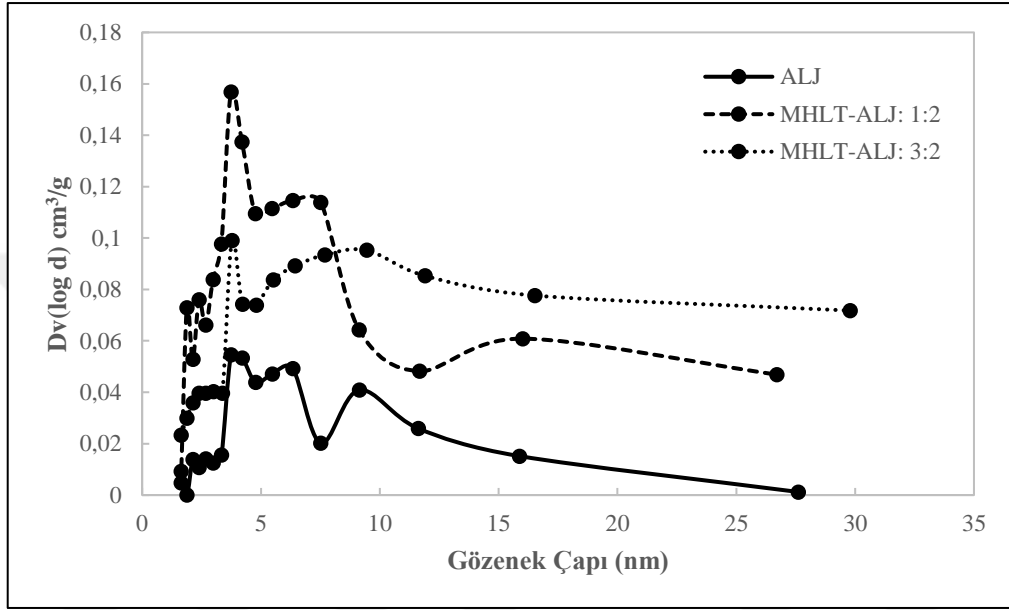


Şekil 6.20 ALJ ve MHLT-ALJ'nin BET adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Grafikten de anlaşıldığı üzere ALJ, MHLT ile kompozit oluşturduğunda histerisis döngüsü oldukça artmakta bu da küçük çaplı gözenek boyut dağılımı ve dolayısıyla yüzey alanının artmasından kaynaklanmaktadır. MHLT-ALJ kütle oranı 1:2 olduğu durum ile 3:2 olduğu

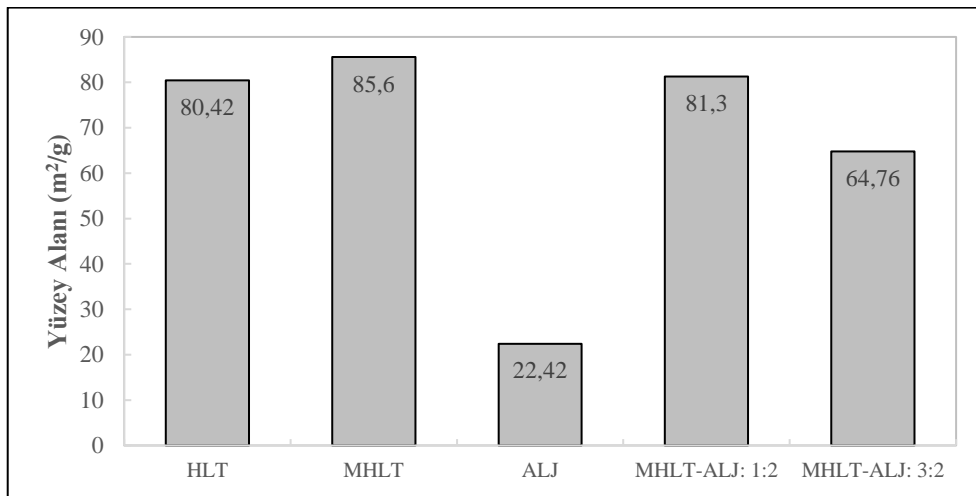
durum karşılaştırıldığında ise histerisis döngüsünün 3:2 olduğu durumda azaldığı görülmekte bu da MHLT oranı arttıkça aglomerasyonun gerçekleşmeye başladığı ve küçük çaplı gözenek boyut dağılımının azalarak yüzey alanının azaldığının bir göstergesidir.

Şekil 6.21’de ALJ ve MHLT-ALJ hibrit kürelerin BJH metodu kullanılarak hesaplanmış gözenek boyut dağılımları gösterilmektedir.



Şekil 6.21 ALJ ve MHLT-ALJ'nin gözenek boyut dağılımları

BET izotermine göre BJH metoduna kullanılarak hesaplanan sonuçlar Şekil 6.22 ve Çizelge 6.1’de görülmektedir.



Şekil 6.22 BET izotermine göre partiküllerin yüzey alanı sonuçları



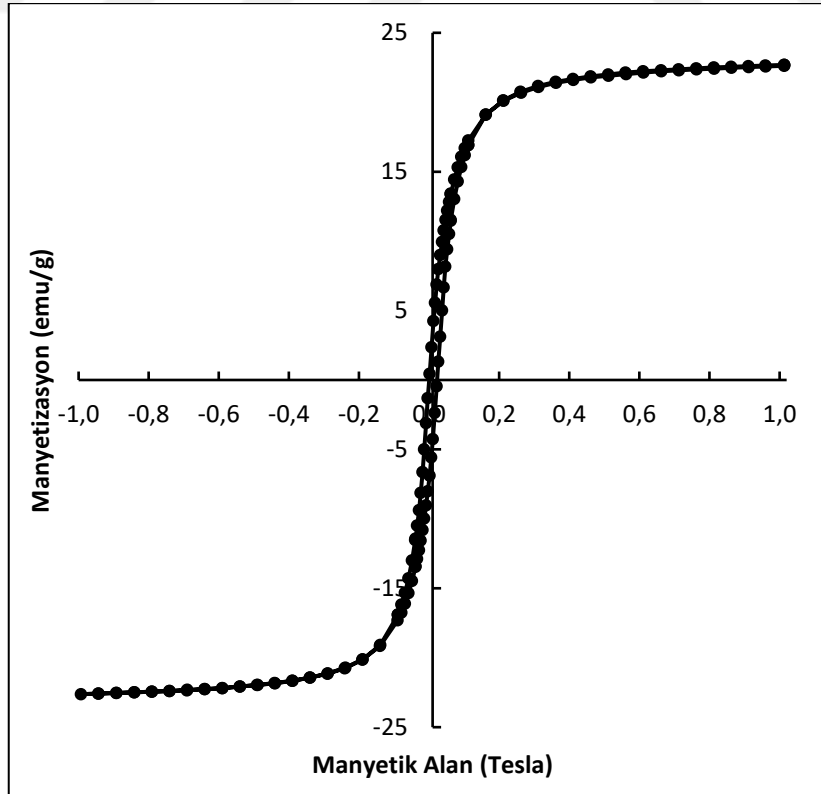
**Çizelge 6.1** BET izotermi sonuçları

Partikül	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Çapı (nm)	Toplam Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)
HLT	80,42	3,766	0,2012
MHLT	85,6	3,808	0,2277
ALJ	22,42	3,741	0,0354
MHLT-ALJ: 1:2	81,3	3,735	0,1315
MHLT-ALJ: 3:2	64,76	3,775	0,1363

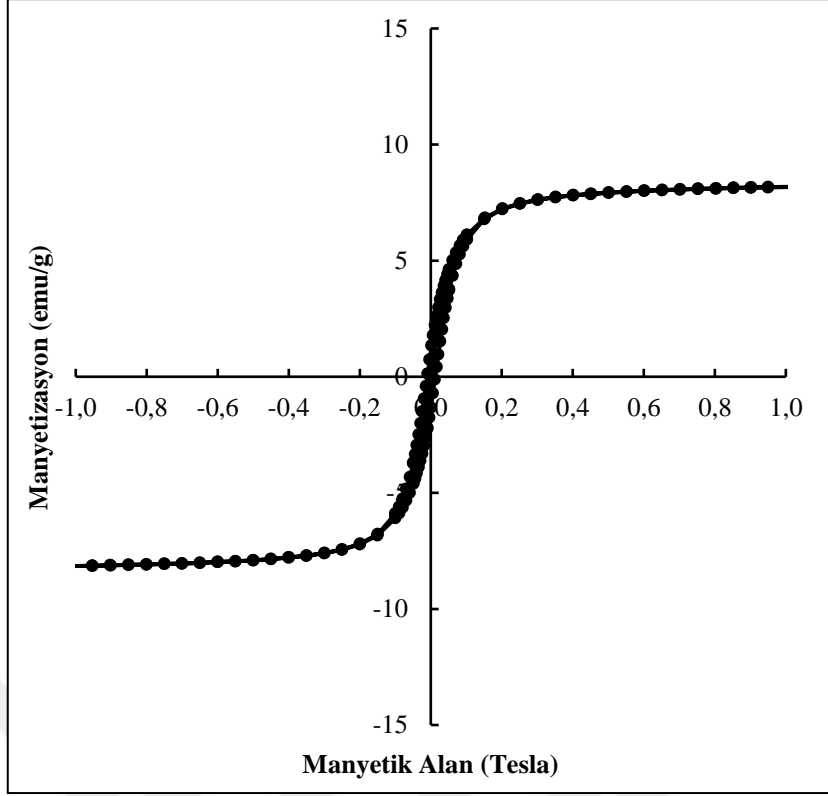
### 6.1.8. VSM Analizi

Sentezlenen MHLT ve MHLT-ALJ hibrit kürelerin manyetik özellikleri titreşimli örnek manyetometresi (VSM) kullanılarak belirlenmiştir. Deneyler 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

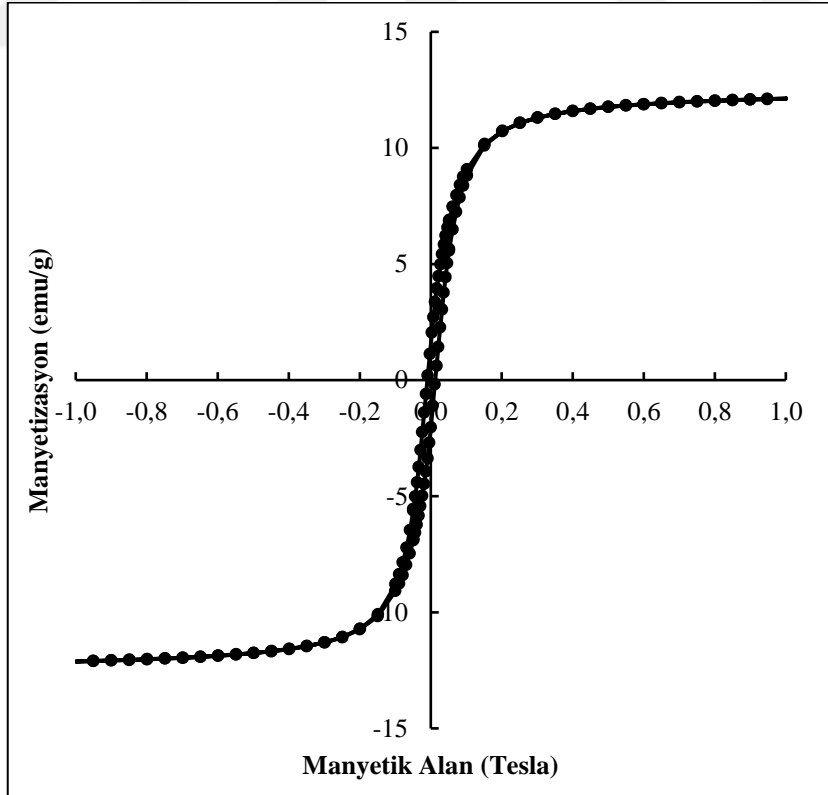
Şekil 6.23, Şekil 6.24 ve Şekil 6.25’de MHLT ve MHLT-ALJ hibrit kürelerin manyetik histerisis eğrileri görülmektedir. Manyetik histerisis eğrileri, manyetizasyonun uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak değişimini ifade eden eğrilerdir.



**Şekil 6.23** MHLT manyetik histerisis eğrisi



Şekil 6.24 MHLT-ALJ: 1:2 manyetik histerisis eğrisi



Şekil 6.25 MHLT-ALJ: 3:2 manyetik histerisis eğrisi

Grafiklerde görüldüğü üzere artan manyetik alan şiddetiyle manyetizasyon artmakta ve sonunda doygunluğa ulaşmaktadır. Doygunluk durumu partiküllerin manyetik özelliklerini belirtmektedir. Manyetik histerisis eğrileri doğrultusunda MHLT'nin doygunluk manyetizasyonu 22,7 emu/g, 1:2 kütle oranındaki MHLT-ALJ hibrit kürelerin 8,17 emu/g ve 3:2 kütle oranındaki MHLT-ALJ hibrit kürelerin ise 12,1 emu/g olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca grafiklerden sentezlenen partiküllerin superparamanyetik özellik gösterdiği görülmektedir. Superparamanyetiklik, ferromanyetik malzemelerin boyutları küçüldükçe ortamdaki ısı enerjisinin manyetik enerjilere üstün gelmesiyle meydana gelen bir durumdur. Bu durum grafiklerden de anlaşıldığı üzere histerisis eğrilerinin histerisis döngüleri ve koersivite değerleri ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Bunun sonucu olarak malzemeler ferromanyetik özelliklerini kaybetmekte ve paramanyetik malzemeler gibi davranmaktadır. Bu da superparamanyetik malzemelerin temel karakteristik bir özelliğidir.

## **6.2. Kesikli Karıştırmalı Kaplarda Tekli Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları**

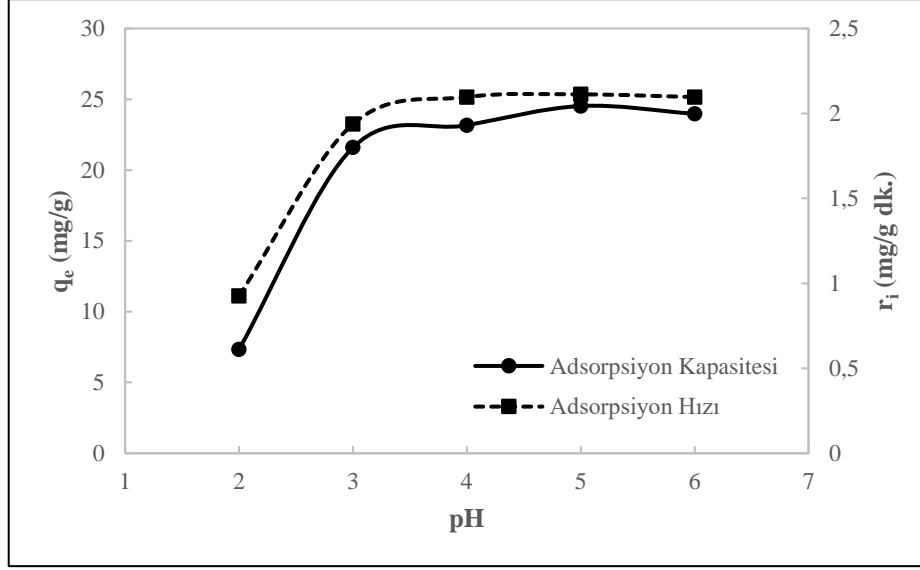
### **6.2.1. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonu Çalışmaları**

Kurşun ağır metali ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında adsorpsiyonun, ortam pH'ı, kompozit miktarı, kompoziti oluşturan bileşenlerin kütle oranı ve farklı başlangıç konsantrasyonları ile değişimi incelenmiştir. Çıkan sonuçlar doğrultusunda adsorpsiyon izotermi ve kinetiğinin modellere uyumu gösterilmiştir.

#### **6.2.1.1. Çözelti pH'ının Etkisi**

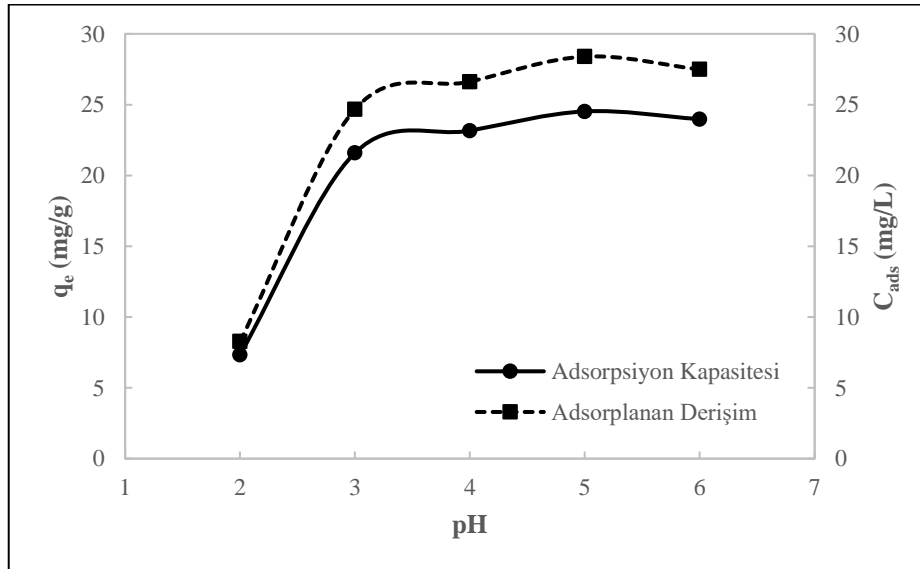
Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneylerde MHLT-ALJ kütle oranı 2:2 olan 25 mg adsorbent ve başlangıç Pb(II) derişimi 30 mg/L olan farklı pH'larda 25 mL'lik ortamlar kullanılmıştır.

Şekil 6.26'da pH değeri arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği daha sonra yaklaşık olarak aynı kaldığı görülmektedir. Düşük pH'larda adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasının sebebi ALJ polimerinin negatif yüklü karboksil asit grupları ve HLT'nin negatif yüklü silika gruplarının H<sup>+</sup> iyonlarıyla protonlanması ve adsorpsiyon sırasında Pb<sup>+2</sup> iyonlarıyla yarışmaya girmeye başlamasındandır. Ayrıca buna bağlı olarak adsorpsiyon hızı da artan pH'larda artmakta ve daha sonra sabit kalmaktadır.

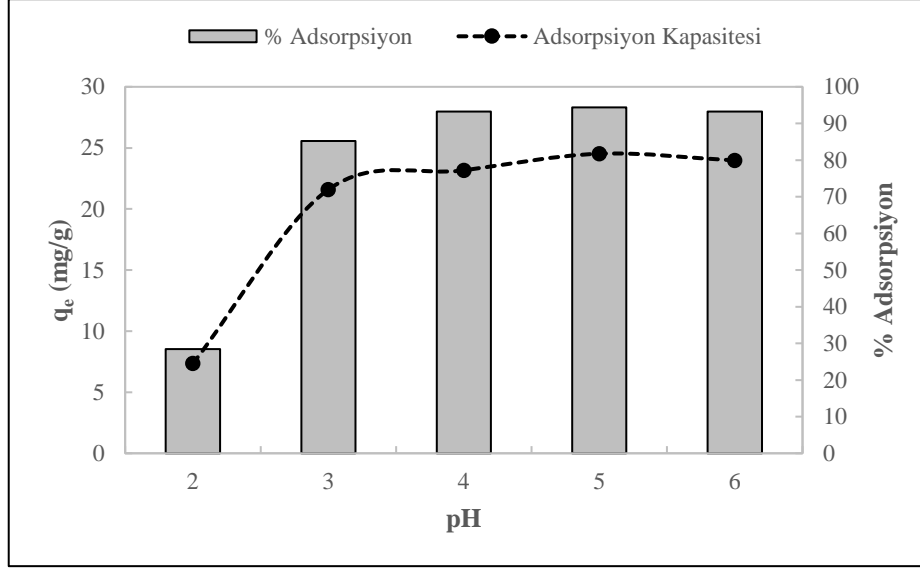


**Şekil 6.26** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Şekil 6.27'de birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan Pb(II) miktarı ve adsorplanan Pb(II) derişiminin artan pH değerleriyle değişimi verilmektedir. Şekil 6.28'de ise artan pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi, verimliliği ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

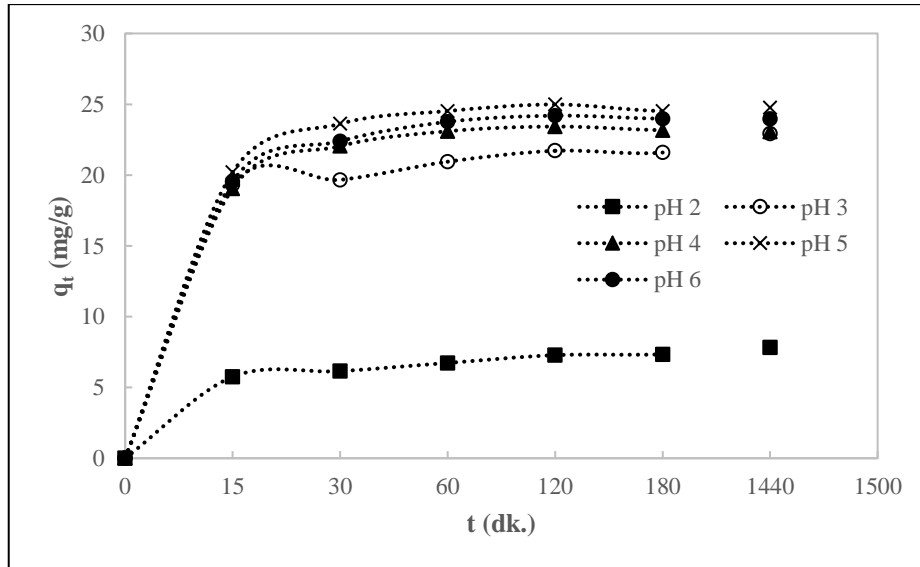


**Şekil 6.27** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişiminin pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2)



**Şekil 6.28** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Şekil 6.29'da farklı pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimleri görülmektedir. Bütün pH değerlerinde denge adsorpsiyon kapasitesine yaklaşık 15-30 dakikada ulaşıldığı görülmektedir. Yüksek pH'larda adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu dikkate alındığında reaksiyonun pH 2'de daha yavaş gerçekleştiği bu grafikten de anlaşılmaktadır.



**Şekil 6.29** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Elde edilen grafikler doğrultusunda pH 5 değeri, en uygun çözelti pH'ı olarak belirlenmiştir. Çizelge 6.2'de pH 5 değerinde elde edilen sonuçlar verilmektedir.

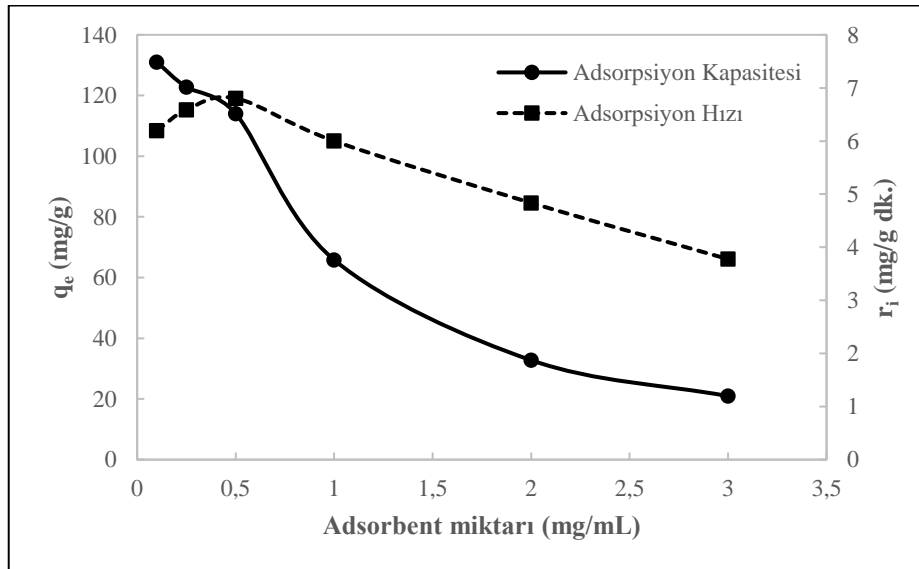
**Çizelge 6.2** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda pH 5 değeri adsorpsiyon sonuçları

Sıcaklık: 25°C Çözelti Hacmi: 25 mL Adsorbent Mik.: 25 mg Başlangıç Deriş.: 30 mg/L MHLT-ALJ: 2:2	$q_e$ (mg/g)	$C_{ads}$ (mg/L)	$r_i$ (mg/g.dk.)	% Adsorpsiyon
	24,52	28,39	2,11	94,37

### 6.2.1.2. Adsorbent Miktarının Etkisi

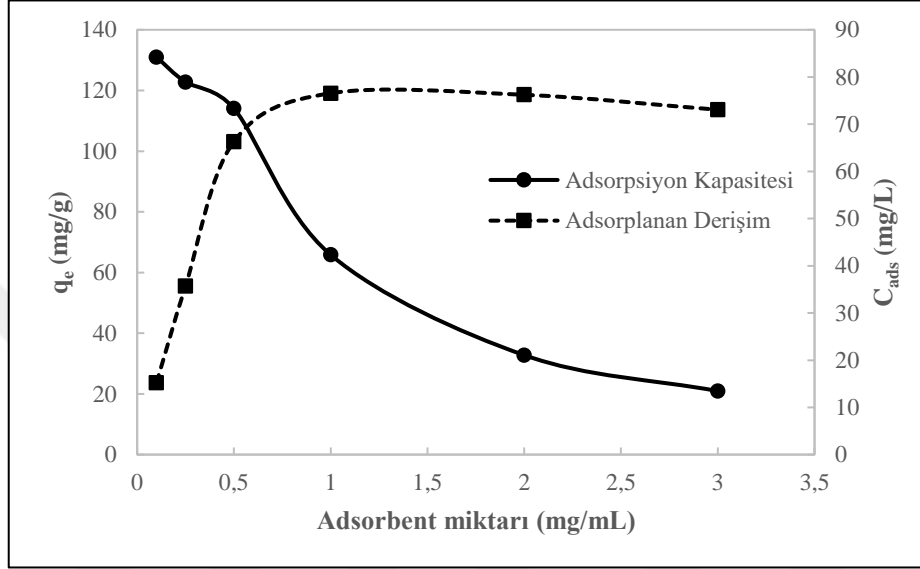
Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneyler, MHLT-ALJ kütle oranı 2:2, başlangıç Pb(II) derişimi 80 mg/L ve pH'ı 5 olan 25 mL'lik adsorpsiyon ortamlarında adsorbent miktarları değiştirilerek gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.30'da görüldüğü üzere adsorpsiyon hızı adsorbent miktarı arttıkça bir miktar artmakta daha sonra giderek azalmaktadır. Bu da adsorpsiyon sırasında partiküllerin aglomerasyonunun etkisindedir. Artan miktarlarda partiküllerin topaklaşmasının da artarak devam etmesi, adsorbent yüzey alanının küçülmesine sebep olmuş bu da adsorpsiyon hızını düşürmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi de buna bağlı olarak giderek azalmıştır.

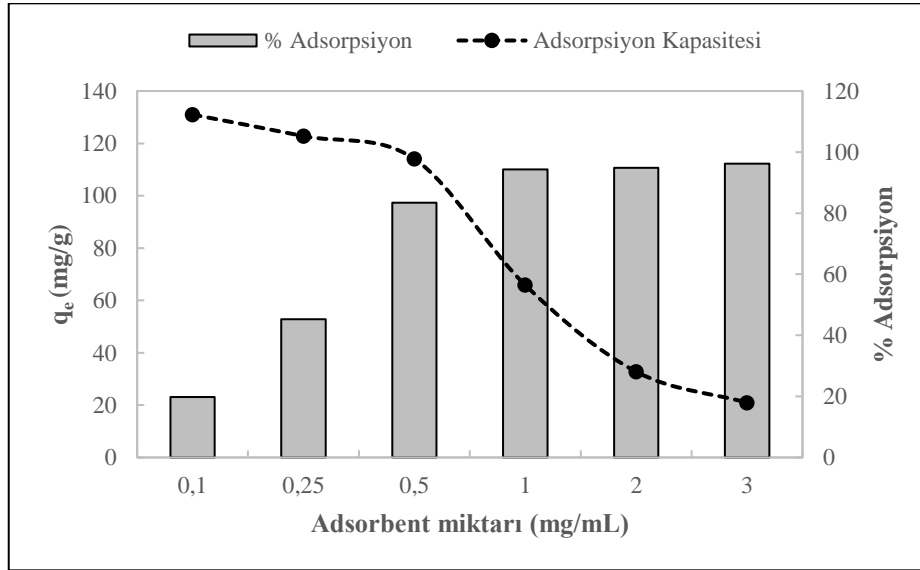


**Şekil 6.30** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Şekil 6.31 ve Şekil 6.32’de adsorplanan Pb(II) derişimiyle Pb(II) iyonlarının giderim verimliliğinin artan adsorbent miktarlarıyla değişimi, adsorpsiyon kapasitesiyle karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Adsorbent miktarı arttıkça adsorplanan Pb(II) derişimi 0,5 mg/mL adsorbent derişimine kadar artmakla beraber, birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan Pb(II) miktarı azalmaktadır. Adsorpsiyon verimliliği de 0,5 mg/mL adsorbent derişimine kadar artmış sonrasında sabit kalmıştır.

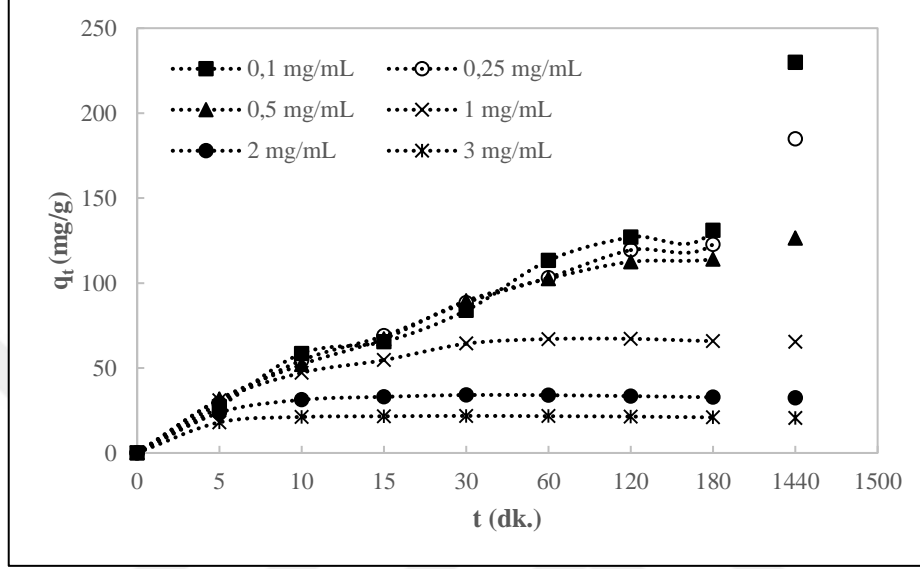


**Şekil 6.31** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2)



**Şekil 6.32** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Şekil 6.33’de farklı adsorbent derişimlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimleri görülmektedir. Görüldüğü üzere düşük adsorbent miktarlarında adsorpsiyon kapasitesi biraz daha geç dengeye gelmekte bu da partikül miktarının azalmasıyla daha az aglomerasyonun meydana geldiğini göstermektedir.



**Şekil 6.33** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Grafikler doğrultusunda düşük adsorbent miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olmasına rağmen verimin düşük olması, adsorpsiyonun daha geç dengeye gelmesi sebebiyle optimum adsorbent miktarı olarak 0,5 mg/mL (12,5 mg) seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3’de görülmektedir.

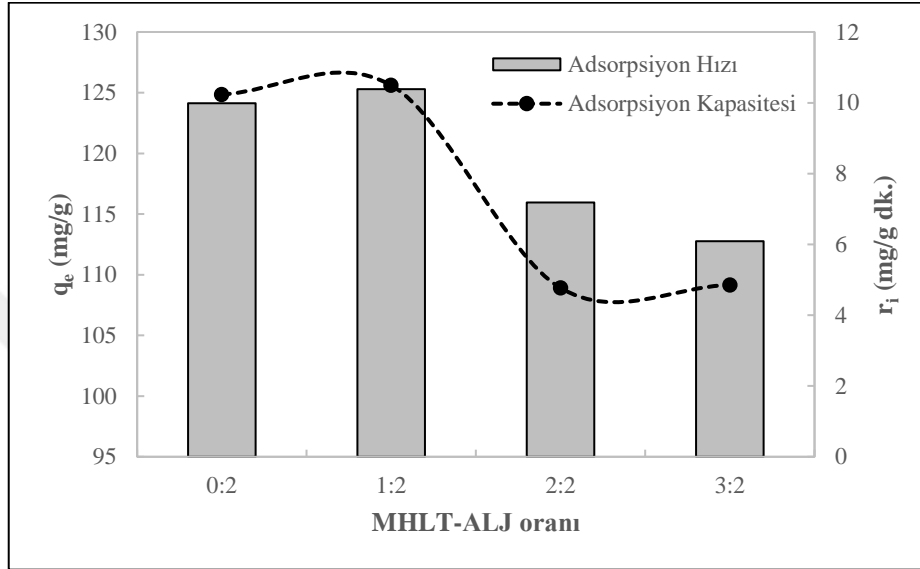
**Çizelge 6.3** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda 0,5 mg/mL adsorbent miktarı adsorpsiyon sonuçları

pH: 5 Sıcaklık: 25°C Çözelti Hacmi: 25 mL Başlangıç Deriş.: 80 mg/L MHLT-ALJ: 2:2	$q_e$ (mg/g)	$C_{ads}$ (mg/L)	$r_t$ (mg/g.dk.)	% Adsorpsiyon
	114,05	66,31	6,81	83,38



### 6.2.1.3. Kompoziti Oluşturan Bileşenlerin Kütle Oranlarının Etkisi

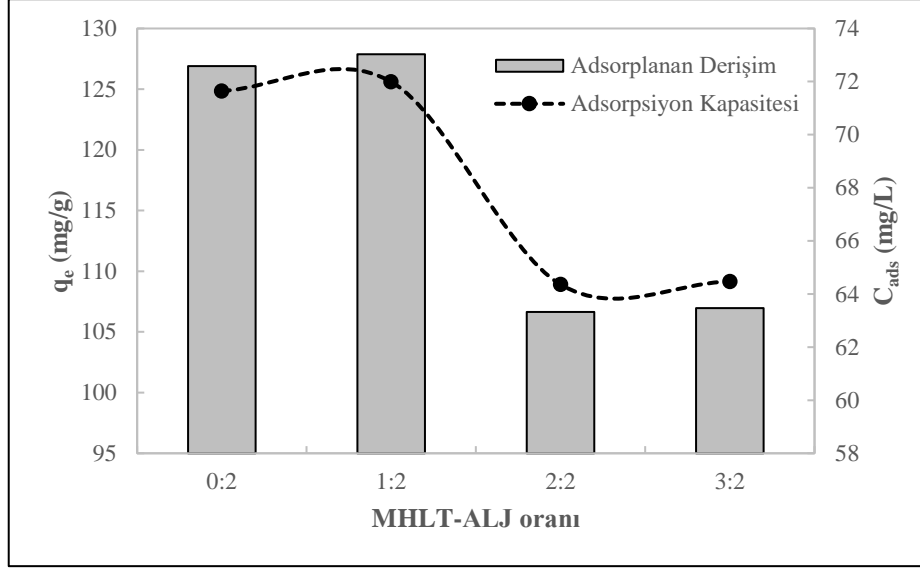
Kompoziti oluşturan bileşenlerin farklı kütle oranlarının adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneyler, pH'ı 5, 12,5 mg (0,5 mg/mL) adsorbent içeren ve başlangıç Pb(II) derişimi 80 mg/L olan 25 mL'lik adsorpsiyon ortamlarında, MHLT'nin ALJ'ye oranı değiştirilerek gerçekleştirilmiştir.



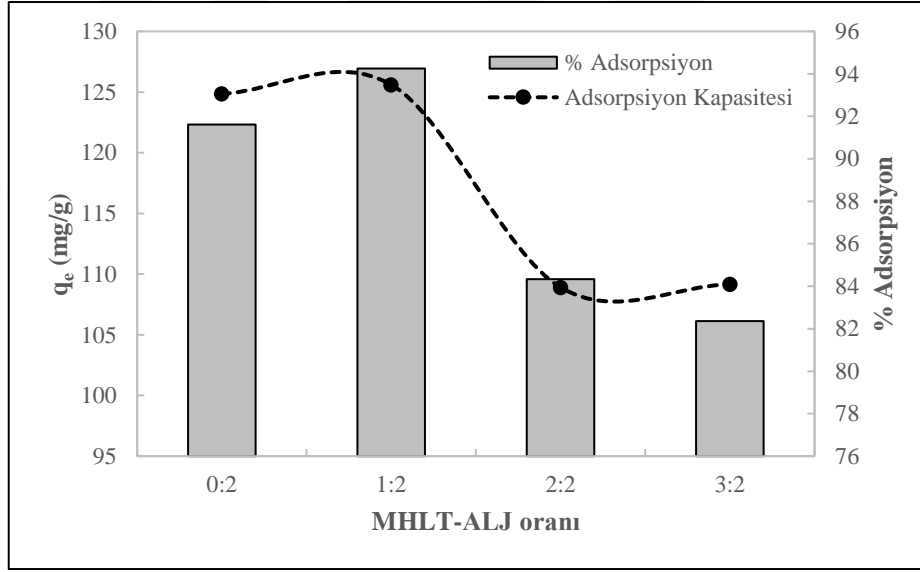
**Şekil 6.34** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg)

Şekil 6.34'de MHLT oranı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin bir miktar arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. MHLT-ALJ kütle oranı 0:2 olduğu durumda 2:2 ve 3:2 oranına göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermesi MHLT'nin ALJ'nin karboksil asit gruplarını baskılamasındandır. 1:2 oranında bu durum çok fazla etkili değildir. Üstelik 0:2 oranına göre az bir miktar adsorpsiyon kapasitesinde artış da göstermektedir. Bunun en büyük nedeni de kompozite MHLT'nin eklenmesiyle artan yüzey alanıdır.

Şekil 6.35 ve Şekil 6.36'da adsorplanan Pb(II) derişimi ve adsorpsiyon verimliliğinin artan MHLT oranıyla değişimi ve değişen adsorpsiyon kapasitesiyle karşılaştırılmaları verilmektedir.



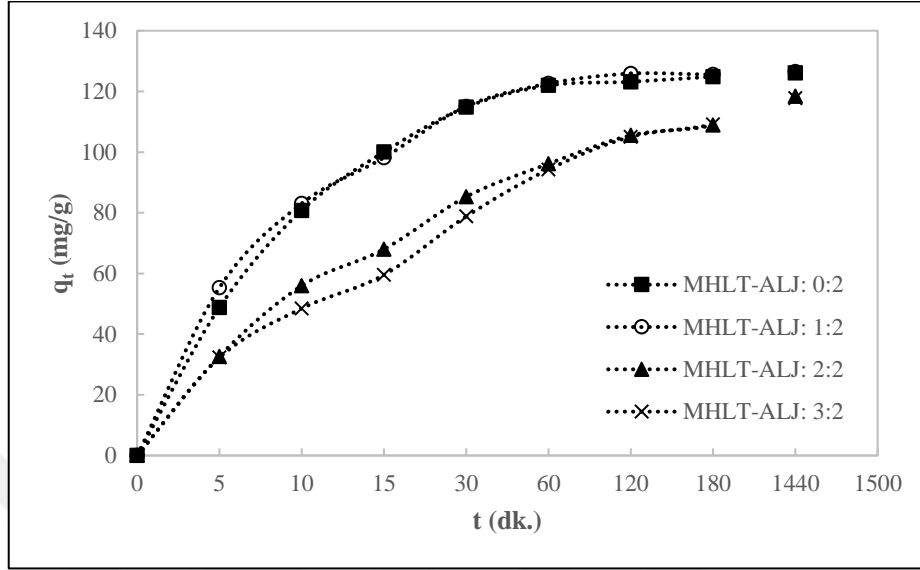
**Şekil 6.35** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg)



**Şekil 6.36** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg)

Şekil 6.37'de kompozitlerin farklı HLT oranlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimleri görülmektedir. MHLT-ALJ kütle oranının 2:2 ve 3:2 olduğu durum 1:2 ve 0:2 olduğu duruma göre zamanla daha az adsorpsiyon kapasitesine ulaşmakta. Bu da HLT'nin aglomerasyonu ve ALJ'nin aktif bölgelerinin kapanmasının bir göstergesidir. ALJ'ye 1:2 oranında HLT eklendiğinde, tek başına ALJ olduğu duruma göre daha yüksek adsorpsiyon

kapasite ve verimliliği elde edilmektedir. Bu da HLT'nin ALJ'nin aktif merkezlerini kapatmadığını ve adsorpsiyona ek aktif merkezler sağladığını göstermektedir.



**Şekil 6.37** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı HLT oranlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg)

Grafikler doğrultusunda adsorpsiyon kapasitesi ve veriminin yüksek olduğu 1:2 MHLT-ALJ kütle oranı seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.4'de gösterilmektedir.

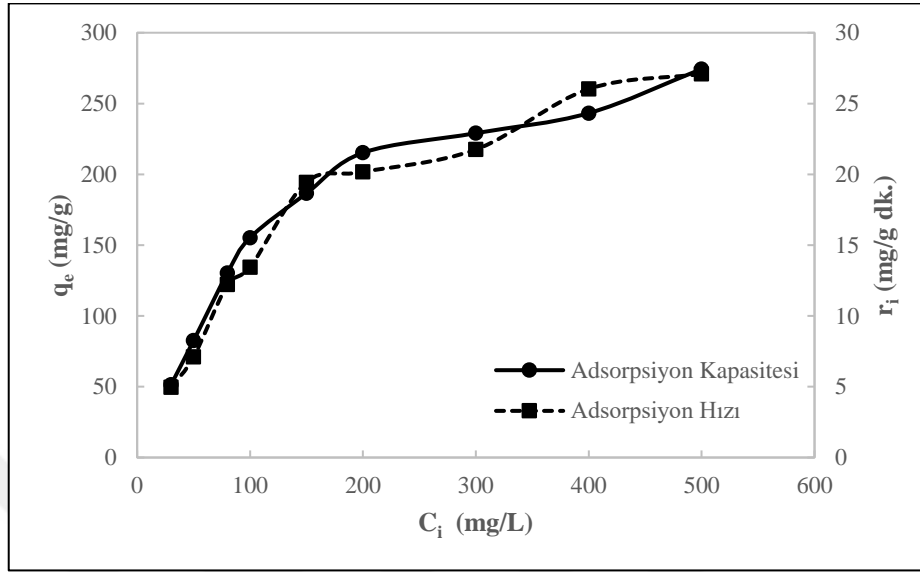
**Çizelge 6.4** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda 1:2 MHLT-ALJ kütle oranı adsorpsiyon sonuçları

pH: 5 Sıcaklık: 25°C Çözelti Hacmi: 25 mL Adsorbent Mik.: 12,5 mg Başlangıç Deriş.: 80 mg/L	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>ads</sub> (mg/L)	r <sub>i</sub> (mg/g.dk.)	% Adsorpsiyon
	125,60	73,03	10,38	94,25

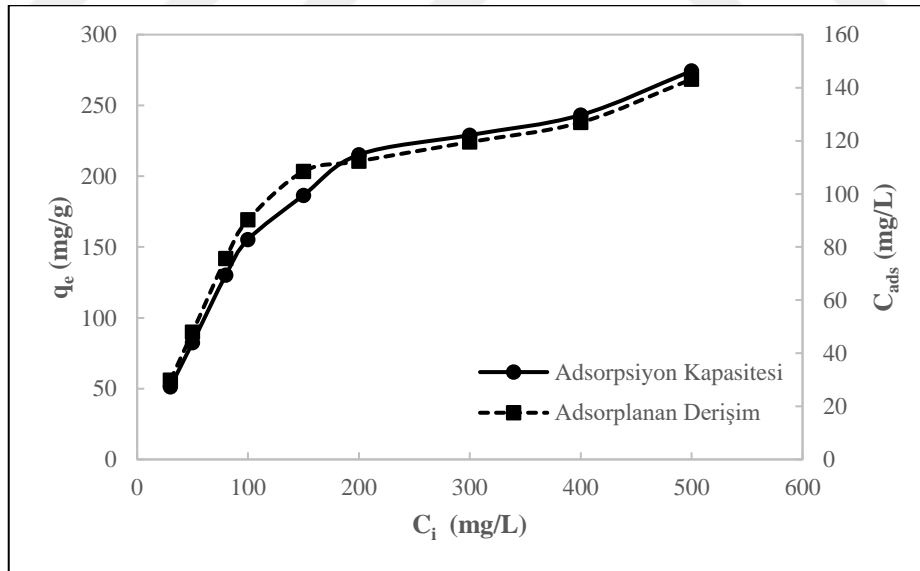
#### 6.2.1.4. Pb(II) Derişiminin Etkisi

Kurşun derişiminin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneylerde MHLT-ALJ kütle oranı 1:2 olan 12,5 mg adsorbent ve pH'ı 5 olan farklı kurşun derişimlerinde 25 mL'lik adsorpsiyon ortamları kullanılmıştır.

Şekil 6.38’de kurşun derişiminin artmasıyla, adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının giderek arttığı görülmektedir.

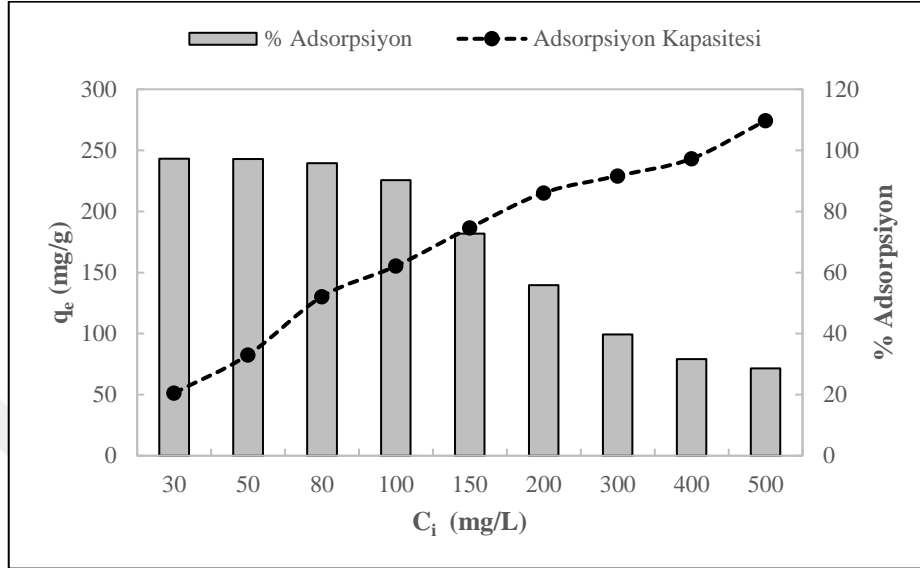


Şekil 6.38 Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının artan kurşun derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)



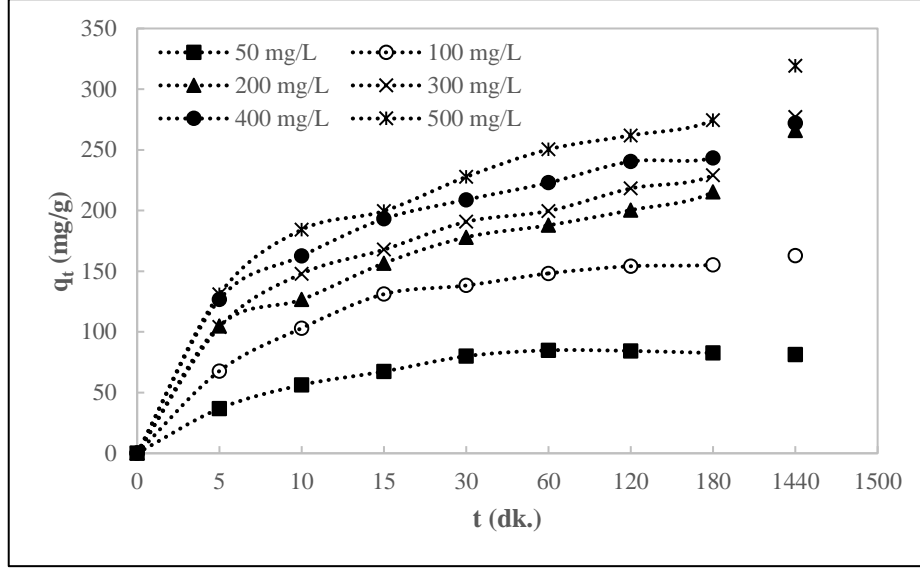
Şekil 6.39 Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin artan kurşun derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)

Şekil 6.39 ve Şekil 6.40'da adsorplanan Pb(II) derişiminin ve ve adsorpsiyon verimliliğinin artan kurşun derişimiyle değişimi, adsorpsiyon kapasitesiyle karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



**Şekil 6.40** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan kurşun derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)

Şekil 6.41'de farklı kurşun derişimlerinde, adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimleri görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi zamana bağlı olarak giderek artmakta ve bir süre sonra doygunluğa ulaşarak sabit kalmaktadır. Derişimin arttırılması ise dengeye ulaşan adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. 400-500 mg/L'ye yaklaşıkça dengeye ulaşan adsorpsiyon kapasiteleri de birbirine yaklaşmakta bu da maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Düşük Pb(II) derişimlerinde adsorpsiyon dengesi 30-180 dakika arasında kurulurken, yüksek Pb(II) derişimlerinde 24 saat sonunda bile birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan Pb(II) miktarının artmaya devam ettiği gözlenmektedir.



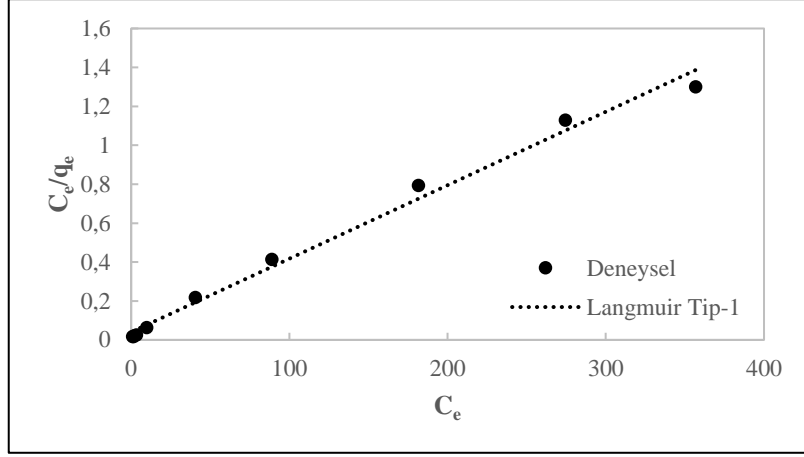
**Şekil 6.41** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda farklı derişim miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)

Elde edilen grafikler doğrultusunda Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun bazı adsorpsiyon izotermlerine ve kinetik modellere uyumu araştırılmıştır.

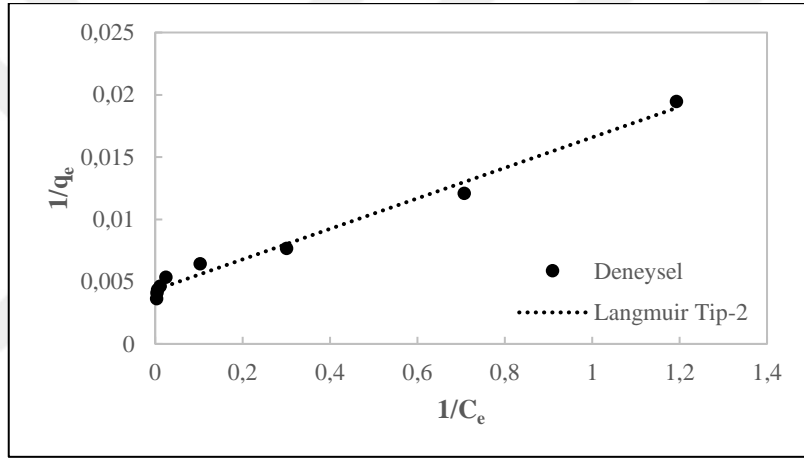
#### 6.2.1.5. Adsorpsiyon Denge Modellerine Uyumun İncelenmesi

Pb(II) iyonu adsorpsiyonunda farklı derişimlerde elde edilen denge adsorpsiyon kapasitesi verilerinin Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerine uyumunun gösterilebilmesi için modellerin doğrusal ve doğrusal olmayan formları kullanılmıştır. Modellerin sabitleri hesaplanmış ve birbirine göre uyumları incelenmiştir.

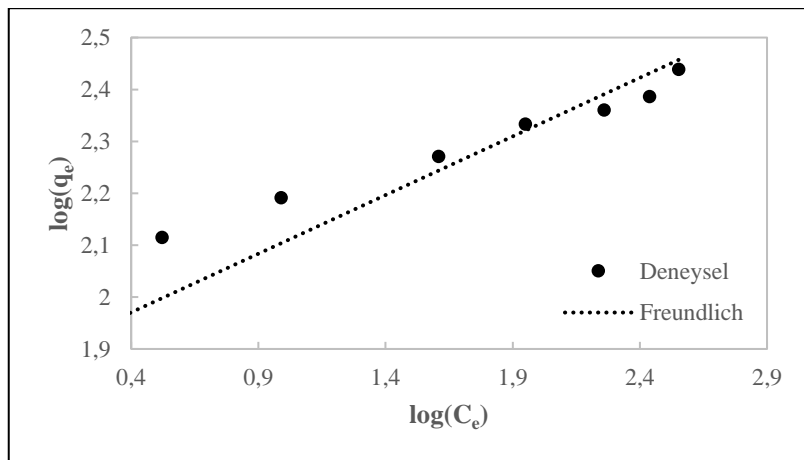
Şekil 6.42, Şekil 6.43 ve Şekil 6.44'de doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-1 (Denk. 4.4), Tip-2 (Denk. 4.5) ve Freundlich (Denk. 4.8) modellerine uyum gösterilmiştir.



Şekil 6.42 Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-1 modelinin incelenmesi



Şekil 6.43 Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-2 modelinin incelenmesi



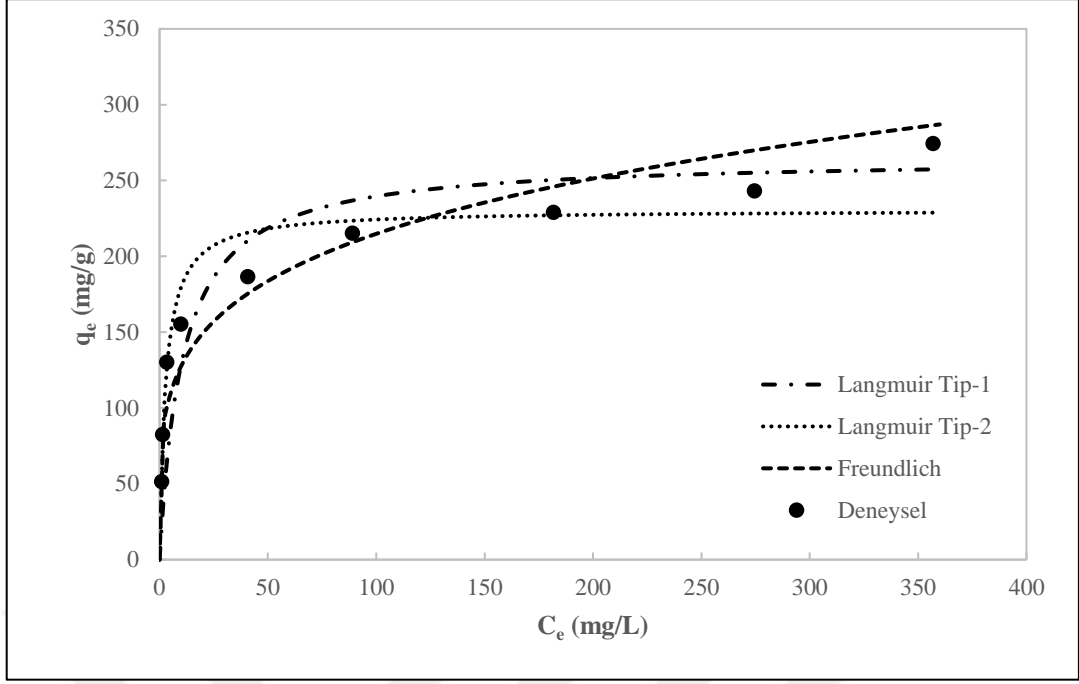
Şekil 6.44 Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Freundlich modelinin incelenmesi

Langmuir ve Freundlich modellerinin doğrusallaştırılması ile elde edilen izotermlerin y-eksenini kesim noktalarından ve eğimlerden hesaplanan Langmuir ve Freundlich parametrelerinin değerleri Çizelge 6.5’de gösterilmiştir. Determinasyon katsayısı diğer modellere göre Langmuir Tip-1 modelinde daha yüksek olarak görünmesine rağmen % ortalama bağlı hata (OBH) değerinin en yüksek olduğu sonuçta Tip-1 modeline aittir. Langmuir Tip-2 modelinin determinasyon katsayısı değerinin yeterli oluşu ve % OBH değerinin daha düşük olması onu deneysel verilere daha uygun bir model yapmaktadır. Şekil 6.45’de Langmuir modeli Tip-1 ve Tip-2, Freundlich modeline göre elde edilen  $C_{eq}-q_{eq}$  model eğrileri ile deneysel değerler karşılaştırılmaktadır.

**Çizelge 6.5** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış izoterm modellere uyum sonuçları

<b>Langmuir Modeli Tip-1</b>		
<b>q<sub>m</sub>:</b> 264,97 <b>K<sub>L</sub>:</b> 0,0944	<b>R<sup>2</sup>:</b> 0,9907	<b>% OBH:</b> 26,33
<b>Langmuir Modeli Tip-2</b>		
<b>q<sub>m</sub>:</b> 230,59 <b>K<sub>L</sub>:</b> 0,3541	<b>R<sup>2</sup>:</b> 0,9858	<b>% OBH:</b> 8,01
<b>Freundlich Modeli</b>		
<b>K<sub>F</sub>:</b> 75,86 <b>n:</b> 4,4238	<b>R<sup>2</sup>:</b> 0,8955	<b>% OBH:</b> 12,89



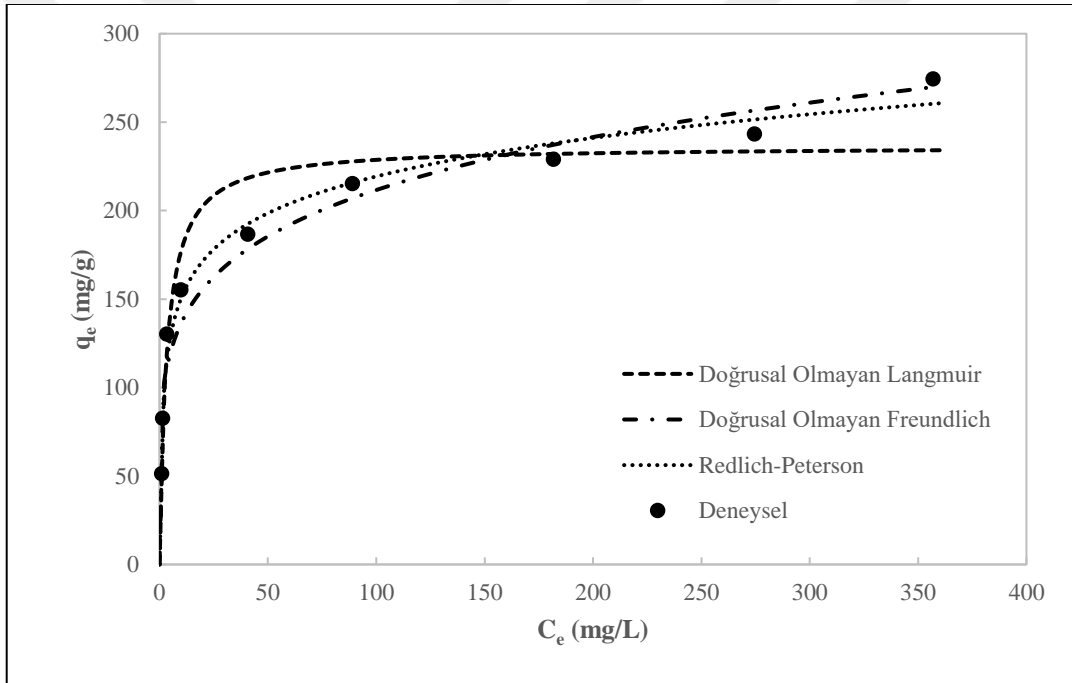


**Şekil 6.45** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış izoterm modellere uyumun karşılaştırılması

Çizelge 6.6’da doğrusallaştırma yapılmadan, Microsoft Excel 2016 bilgisayar programının, çözücü eklentisi kullanılarak, hesaplanan Langmuir (Denk. 4.3), Freundlich (Denk. 4.7) ve Redlich-Peterson (Denk. 4.10) model sabitlerinin değerleri verilmektedir. Şekil 6.46’da ise bu model sabitlerinin değerleri kullanılarak elde edilen model izotermle deneysel veriler karşılaştırılmaktadır. Sonuçlardan Redlich-Peterson modelinin determinasyon katsayısı ve % ortalama bağıl hata (OBH) değerinden anlaşıldığı gibi, diğer modellere göre daha iyi uyum elde edildiği görülmektedir. Doğrusallaştırma yapılmadan hesaplanan  $q_m$  ve  $K_L$  değerleri de, Langmuir modeli Tip-2’nin doğrusallaştırılması ile elde edilen Langmuir model parametreleri için bulunan değerlerle hemen hemen aynıdır. Bu sonuç da Pb(II) iyonlarının MHLT-ALJ hibrit kürelerle denge adsorpsiyonunun en iyi Langmuir modeli Tip-2 ile temsil edildiğini bir kez daha kanıtlamaktadır.

**Çizelge 6.6** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm modellere uyum sonuçları

Doğrusal Olmayan Langmuir Modeli		
$q_m$ : 236,30 $K_L$ : 0,3005	$R^2$ : 0,9198	% OBH: 9,75
Doğrusal Olmayan Freundlich Modeli		
$K_F$ : 87,89 $n$ : 5,2399	$R^2$ : 0,9464	% OBH: 13,99
Redlich-Peterson Modeli		
$K_R$ : 150,94 $a_R$ : 1,1640 $\beta$ : 0,8819	$R^2$ : 0,9818	% OBH: 6,06

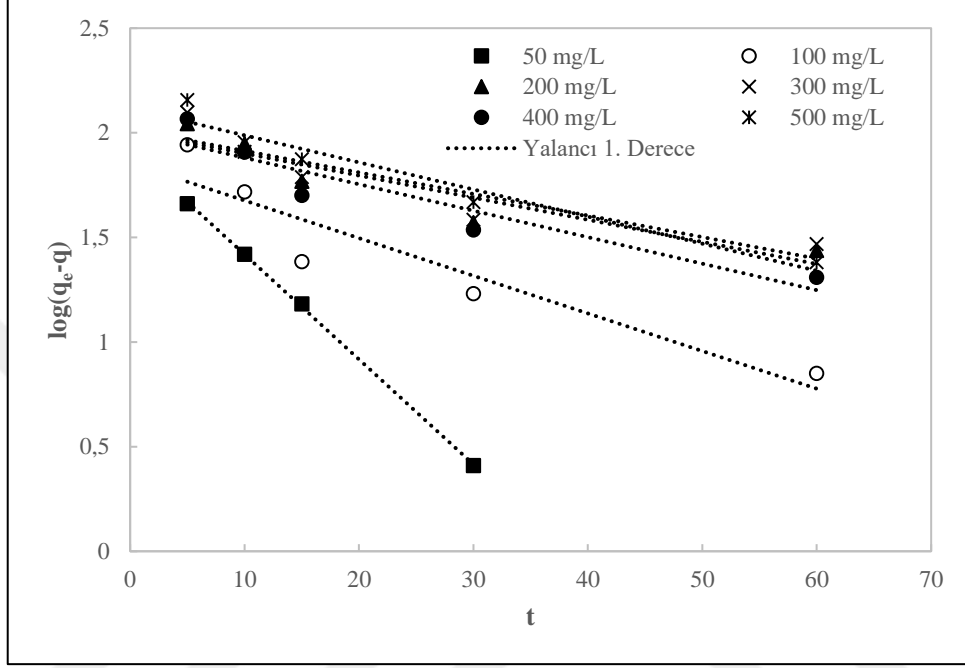


**Şekil 6.46** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm modellere uyumun karşılaştırılması

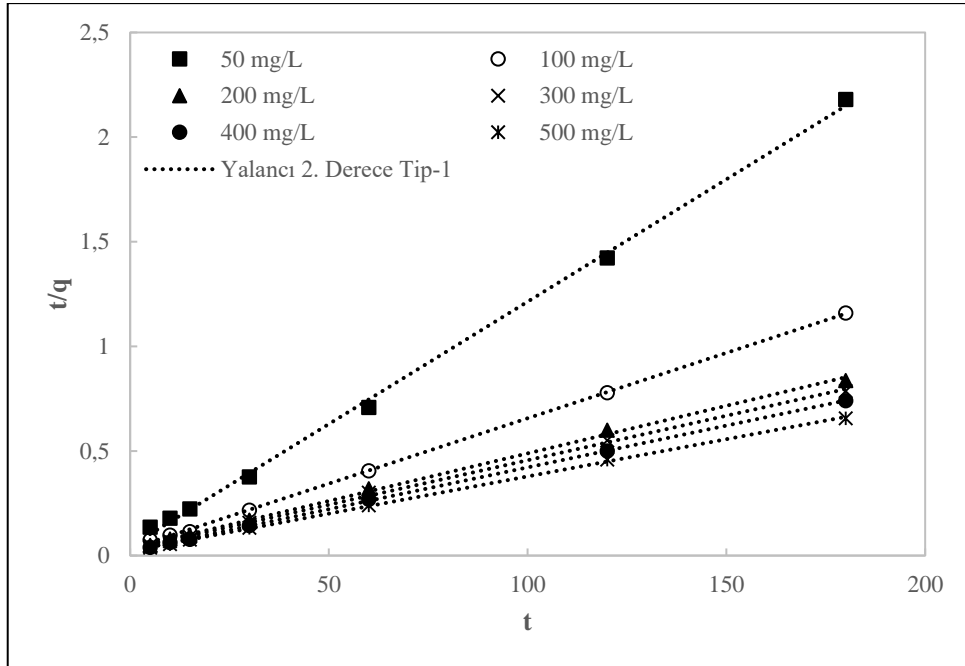
Doğrusal ve doğrusal olmayan modeller karşılaştırıldığında ise Redlich-Peterson modelinin deneysel verilere en iyi uyumu sağladığı görülmektedir. Redlich-Peterson modelinde  $\beta$  sabitinin değerinin 1'e yaklaşması, Redlich-Peterson modelinin, Langmuir modeline indirgenebileceğini göstermektedir.  $q_m \cdot K_L$  değeri de, Redlich-Peterson modelinden hesaplanan  $K_R$  değerine yaklaşmaktadır

### 6.2.1.6. Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi

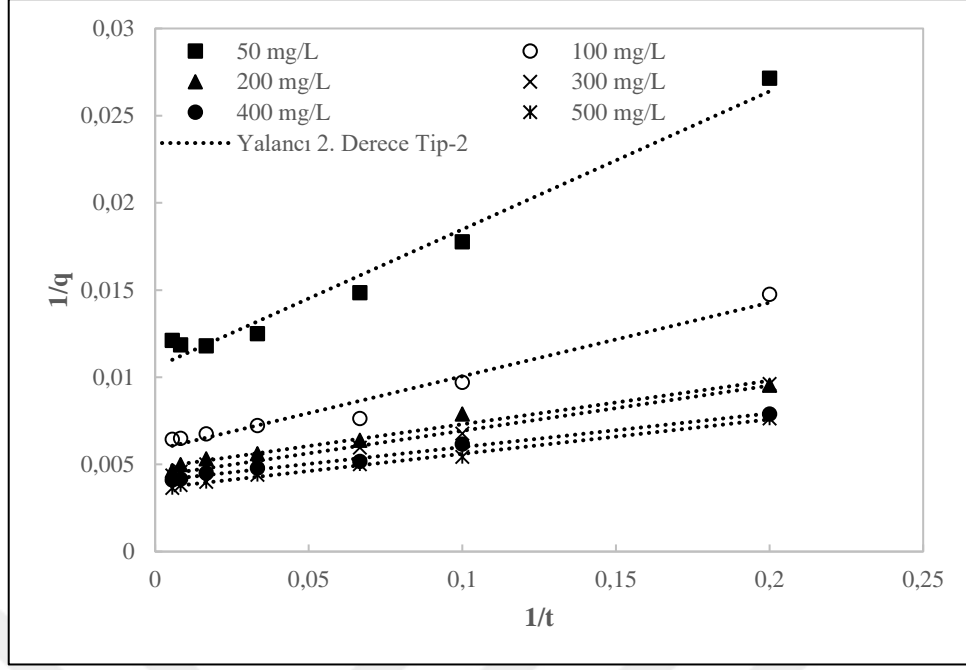
Pb(II) iyonu adsorpsiyonunda farklı derişimlerde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi verileri kullanılarak, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellere uyumu incelenmiştir. Modellerin doğrusal ve doğrusal olmayan formları kullanılarak hız sabitleri hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.47 Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı birinci derece modele uyumun incelenmesi



Şekil 6.48 Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 modele uyumun incelenmesi



**Şekil 6.49** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-2 modele uyumun incelenmesi

Şekil 6.47, Şekil 6.48 ve Şekil 6.49’da elde edilen grafikler doğrultusunda denge adsorpsiyon kapasiteleri ve hız sabitleri hesaplanmış Çizelge 6.7, Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9’da gösterilmiştir. Sonuçlara göre, 100 mg/L’den sonra deneysel verilerin daha çok doğrusallaştırılmış ikinci derece modellere uydukları görülmektedir. Doğrusallaştırılmış ikinci derece Tip-1 (Denk. 4.15) ve Tip-2 (Denk. 4.16) modelleri karşılaştırıldığında ise Tip-2’nin % ortalama bağıl hata (OBH) değerleri daha düşüktür. Bu nedenle deneysel veriler Tip-2 modeline daha çok uymaktadır. Hem birinci derece hem de ikinci derece hız sabitlerinin değerlerinin artan başlangıç Pb(II) iyonları konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir. Başlangıç Pb(II) derişimi arttıkça adsorpsiyon dengesinin kurulması için gereken süre uzadığından bu da beklenen bir sonuçtur.

**Çizelge 6.7** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı birinci derece modele uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$K_1$ (1/dk.)	$R^2$	% OBH
50	0,1155	0,9997	1,12
100	0,0414	0,8805	25,06
200	0,0243	0,8635	34,00
300	0,0237	0,8286	36,58
400	0,0291	0,8837	33,71
500	0,0298	0,9441	30,08

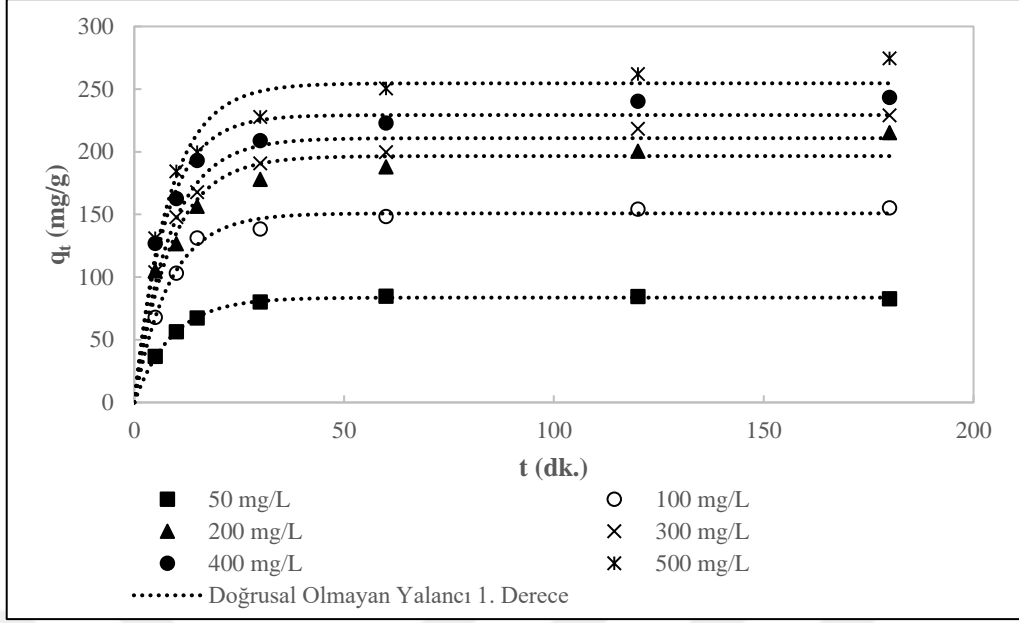
**Çizelge 6.8** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 modele uyum sonuçları

<b>C<sub>i</sub> (mg/L)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>K<sub>2</sub> (g/mg.dk.)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>% OBH</b>
50	85,51	0,0031	0,9987	8,18
100	160,04	0,0012	0,9997	4,47
200	219,77	0,0006	0,9983	4,50
300	235,06	0,0006	0,9990	3,92
400	250,21	0,0007	0,9998	2,23
500	281,16	0,0006	0,9995	2,91

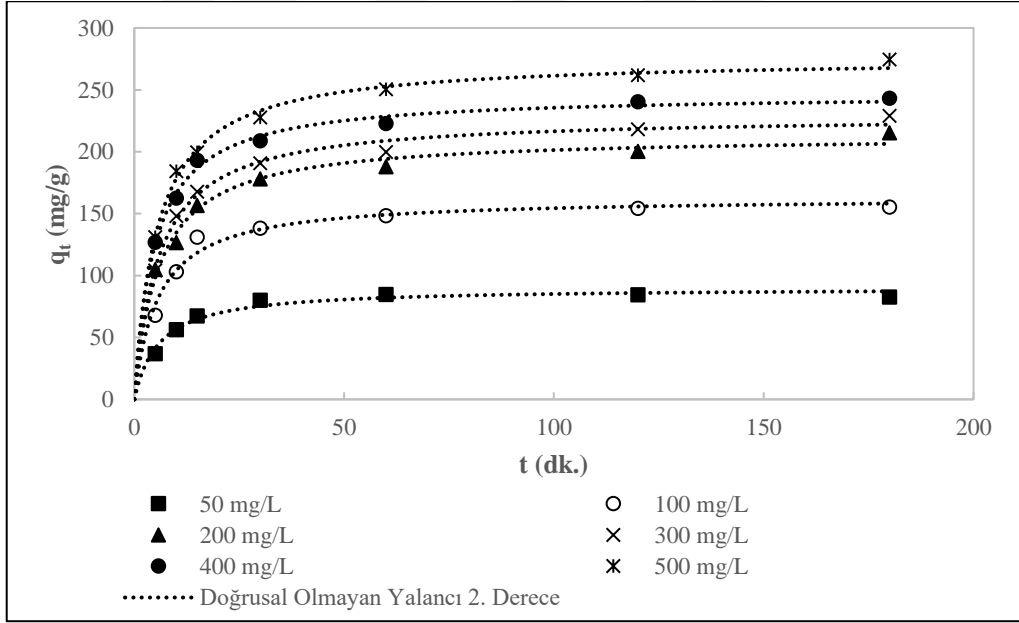
**Çizelge 6.9** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-2 modele uyum sonuçları

<b>C<sub>i</sub> (mg/L)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>K<sub>2</sub> (g/mg.dk.)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>% OBH</b>
50	94,70	0,0014	0,9777	4,98
100	171,57	0,0008	0,9692	4,74
200	208,04	0,0009	0,9721	2,99
300	230,33	0,0007	0,9939	2,03
400	246,02	0,0009	0,9927	1,90
500	275,49	0,0007	0,9949	1,65

Şekil 6.50 ve Şekil 6.51’de Microsoft Excel 2016 bilgisayar programının çözücü eklentisi kullanılarak oluşturulmuş doğrusal olmayan yalancı birinci derece (Denk. 4.12) ve ikinci derece (Denk. 4.14) modeller görülmektedir.



Şekil 6.50 Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı birinci derece modele uyumun incelenmesi



Şekil 6.51 Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı ikinci derece modele uyumun incelenmesi

Doğrusal olmayan modellere göre de yüksek konsantrasyonlarda ikinci derece kinetik model, birinci derece kinetik modele göre daha iyi uyum göstermektedir. Elde edilen denge adsorpsiyon kapasiteleri ve hız sabitleri Çizelge 6.10 ve Çizelge 6.11'de gösterilmiştir.

**Çizelge 6.10** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı birinci derece modele uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$K_1$ (g/mg.dk.)	$R^2$	% OBH
50	83,65	0,1120	0,9974	1,18
100	150,86	0,1194	0,9773	2,71
200	196,57	0,1158	0,8929	7,08
300	210,86	0,1185	0,9241	5,58
400	229,30	0,1341	0,9160	5,66
500	254,63	0,1229	0,9142	5,86

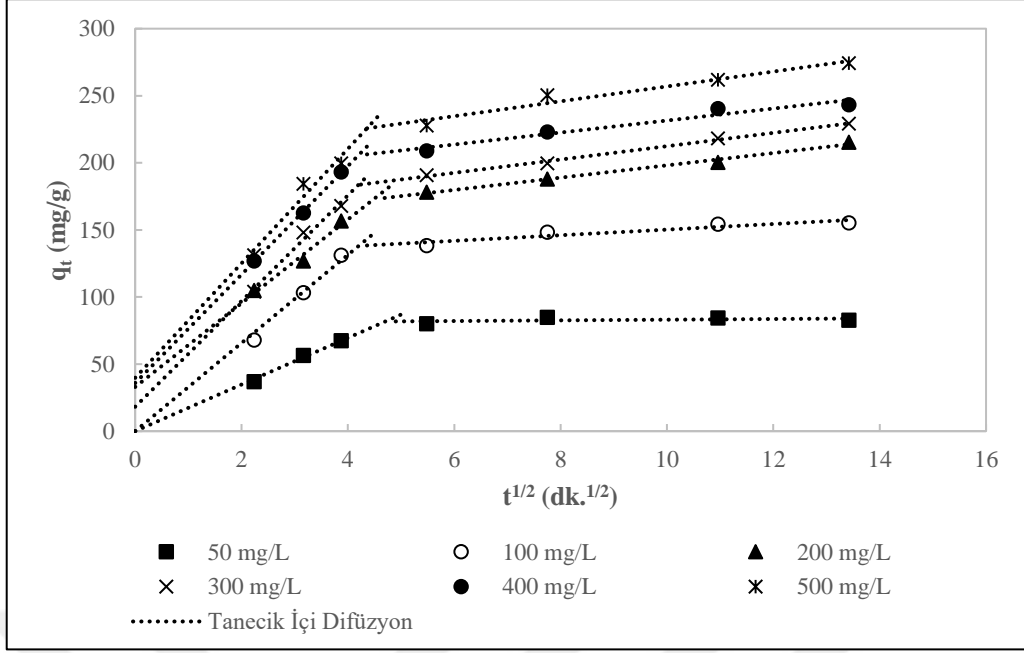
**Çizelge 6.11** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı ikinci derece modele uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.dk.)	$R^2$	% OBH
50	90,16	0,0019	0,9586	4,79
100	163,16	0,0011	0,9595	3,98
200	213,10	0,0008	0,9748	3,38
300	229,07	0,0008	0,9861	2,01
400	246,94	0,0008	0,9890	1,92
500	275,73	0,0007	0,9917	1,63

Doğrusal ve doğrusal olmayan modeller karşılaştırıldığında ise % OBH değerlerinin doğrusal olmayan modellerde daha düşük olduğu, dolayısıyla doğrusallaştırma yapılmadan hesaplanan birinci ve ikinci derece hız sabitlerinin ve  $q_e$  değerlerinin Pb(II) adsorpsiyonunu daha iyi temsil ettiği söylenebilir.

#### **6.2.1.7. Tanecik İçi Difüzyon Modeline Uyumun İncelenmesi**

Şekil 6.52’de deneysel elde edilen denge adsorpsiyon kapasitesi verilerinin tanecik içi difüzyon modeline (Denk. 4.17) uyumu görülmektedir. Grafikten hesaplanan tanecik içi difüzyon hız sabitleri ve kayma noktaları Çizelge 6.12’de verilmiştir.



**Şekil 6.52** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modeline uyumun incelenmesi

Şekil 6.52’de elde edilen grafik ve Çizelge 6.12’deki sonuçlar değerlendirildiğinde adsorpsiyon mekanizmasının nasıl gerçekleştiği açıklanabilmektedir. Grafik ikili bir lineer durum göstermektedir. İlk lineer kısım sınır tabaka difüzyonunu, ikinci kısım ise gözenek difüzyonunun etkisini gösterir. Görüldüğü üzere 50 mg/L ve 100 mg/L değerlerinde, ilk kısımda kayma noktası olmayıp model orijinden geçmekte. Bu da düşük konsantrasyonlarda sınır tabaka difüzyonunun adsorpsiyon mekanizmasında etkili olmayıp, gözenek difüzyonunun etkili olduğunu göstermektedir. Kayma noktası dış kütle transferinin bir göstergesidir ve arttıkça direnç artmaktadır. Konsantrasyon arttıkça kayma noktasının  $q_t$ -ekseninde giderek yükselmesi, hızı kontrol eden basamağın gözenek difüzyonunun yanısıra sınır tabaka difüzyonunun da etkisi altında olduğunu gösterir.

**Çizelge 6.12** Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modeline uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$K_{id}$ (g/mg.dk. <sup>1/2</sup> )	C (mg/g)	$R^2$	% OBH
50	17,38	0	0,9877	2,67
100	32,85	0	0,9762	4,02
200	31,20	32,94	0,9727	2,58
300	39,39	18,18	0,9809	2,48
400	40,44	35,84	0,9990	0,49
500	42,68	39,74	0,9470	3,68



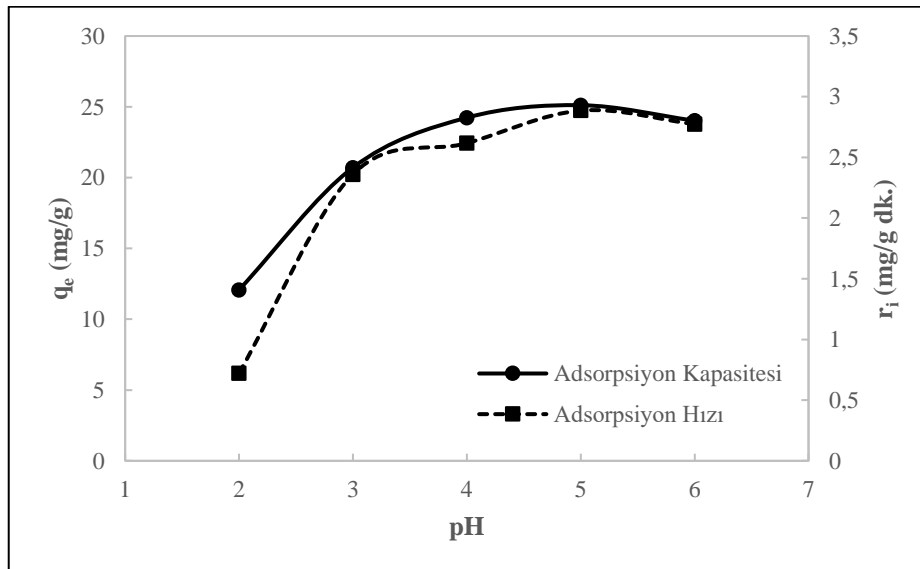
## 6.2.2. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Çalışmaları

Metilen mavisi boyar maddesiyle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyonun, ortam pH'ı, kompozit miktarı, kompoziti oluşturan bileşenlerin kütle oranı ve metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonları ile değişimi incelenmiştir. Çıkan sonuçlar doğrultusunda adsorpsiyon dengesi ve kinetiğinin modellere uyumu gösterilmiştir.

### 6.2.2.1. Çözelti pH'ının Etkisi

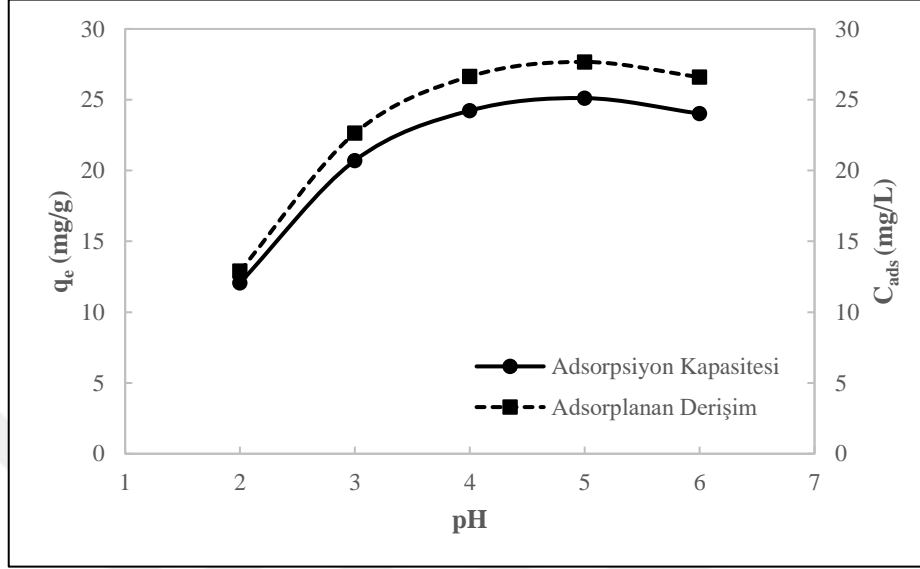
Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneylerde, MHLT-ALJ kütle oranı 2:2 olan 25 mg adsorbent 25 mL çözelti hacminde kullanılmış ve başlangıç metilen mavisi derişimi 30 mg/L olan adsorpsiyon ortamlarının pH'ı farklı değerlere ayarlanmıştır.

Şekil 6.53'de pH değeri arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin pH 4'e kadar arttığı daha sonra 4-5 aralığında yaklaşık olarak aynı kaldığı, pH 5'in üzerinde ise bir miktar düştüğü görülmektedir. Düşük pH'larda adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasının sebebi ALJ polimerinin negatif yüklü karboksil asit grupları ve HLT'nin dış yüzeyinin negatif yüklü silika gruplarının H<sup>+</sup> iyonlarıyla protonlanmasındandır. H<sup>+</sup> iyonlarının artması metilen mavi boyar maddesinin, kompozitin aktif bölgeleriyle etkileşime girmesini engellemektedir. Ayrıca buna bağlı olarak adsorpsiyon hızı da pH 4-5 aralığında artmakta daha sonra yaklaşık olarak sabit kalmaktadır.

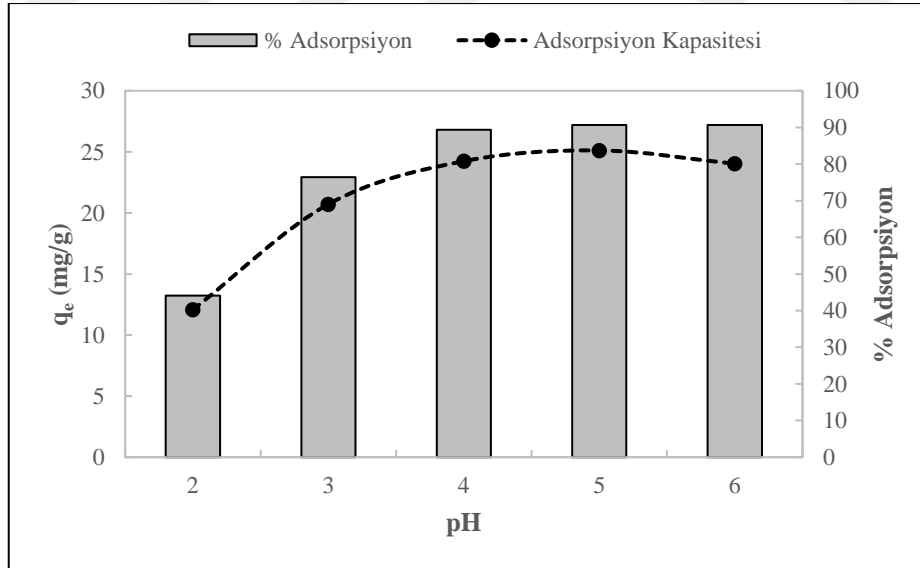


**Şekil 6.53** Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Şekil 6.54 ve Şekil 6.55’de sırasıyla adsorplanan metilen mavisi derişiminin ve adsorpsiyon verimliliğinin, artan pH değerleriyle değişimi, adsorpsiyon kapasitesiyle karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



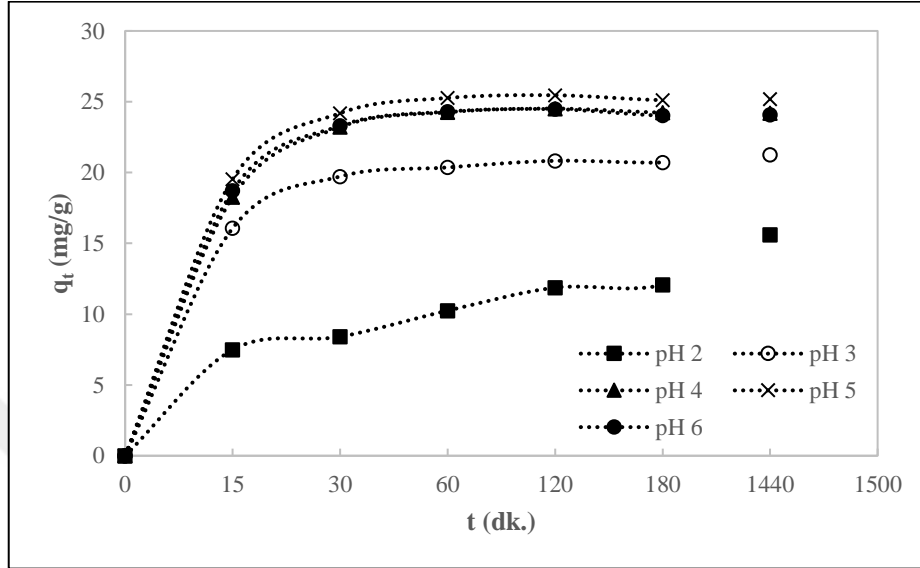
**Şekil 6.54** Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2)



**Şekil 6.55** Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Şekil 6.56’da farklı pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimleri görülmektedir. Bütün pH değerlerinde denge adsorpsiyon kapasitesine yaklaşık 30 dakika

gibi bir sürede ulaşıldığı görülmektedir. Yüksek pH’larda adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olması göz önüne alındığında reaksiyonun pH 2’de daha yavaş gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



**Şekil 6.56** Metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Elde edilen grafikler doğrultusunda pH 5 değeri, en uygun çözelti pH’ı olarak belirlenmiştir. Çizelge 6.13’de pH 5 değerinde elde edilen sonuçlar verilmektedir.

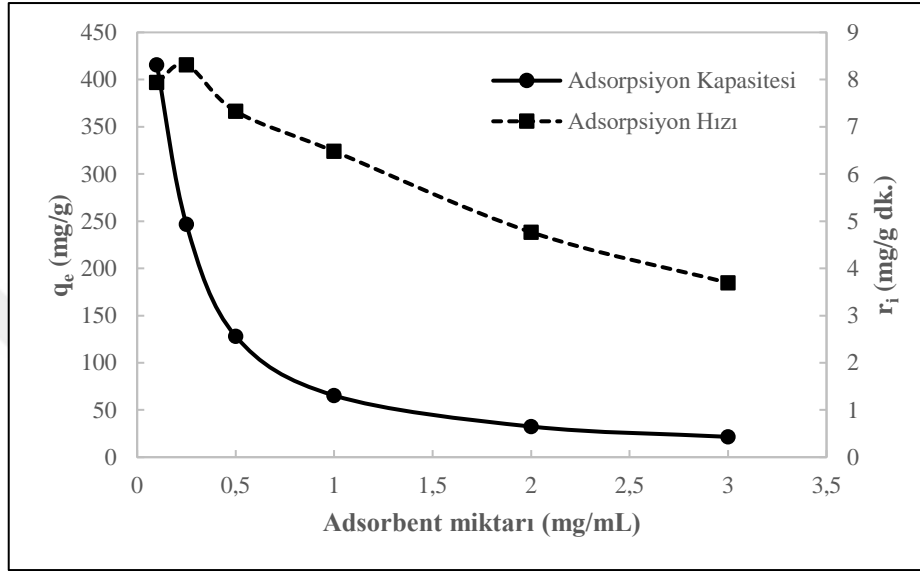
**Çizelge 6.13** Metilen mavisi adsorpsiyonunda pH 5 değeri adsorpsiyon sonuçları

Sıcaklık: 25°C Çözelti Hacmi: 25 mL Adsorbent Mik.: 25 mg Başlangıç Deriş.: 30 mg/L MHLT-ALJ: 2:2	$q_e$ (mg/g)	$C_{ads}$ (mg/L)	$r_i$ (mg/g.dk.)	% Adsorpsiyon
	25,11	27,67	2,89	90,69

#### 6.2.2.2. Adsorbent Miktarının Etkisi

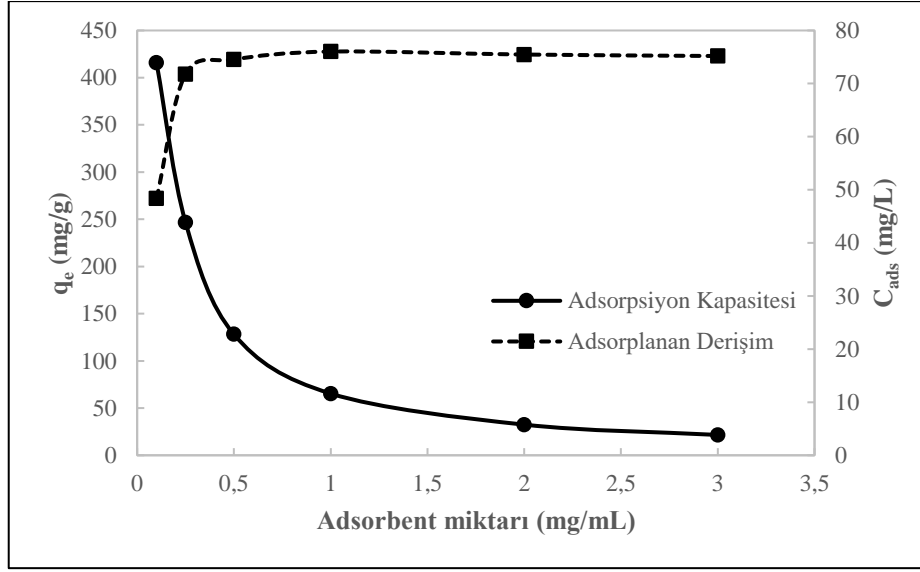
Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneyler, MHLT-ALJ kütle oranı 2:2 başlangıç Pb(II) derişimi 80 mg/L ve pH’ı 5 olan 25 mL’lik adsorpsiyon ortamlarında adsorbent miktarları değiştirilerek gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.57’de görüldüğü üzere adsorpsiyon kapasitesi adsorbent miktarı arttıkça giderek azalmaktadır. Bu da adsorpsiyon sırasında partiküllerin aglomere olmasından kaynaklanır. Artan adsorbent miktarlarında aglomerasyonun da artarak devam etmesi adsorbent yüzey alanının küçülmesine sebep olmuş ve adsorpsiyon kapasitesini düşürmüştür. Adsorpsiyon hızı da buna bağlı olarak giderek azalmıştır.

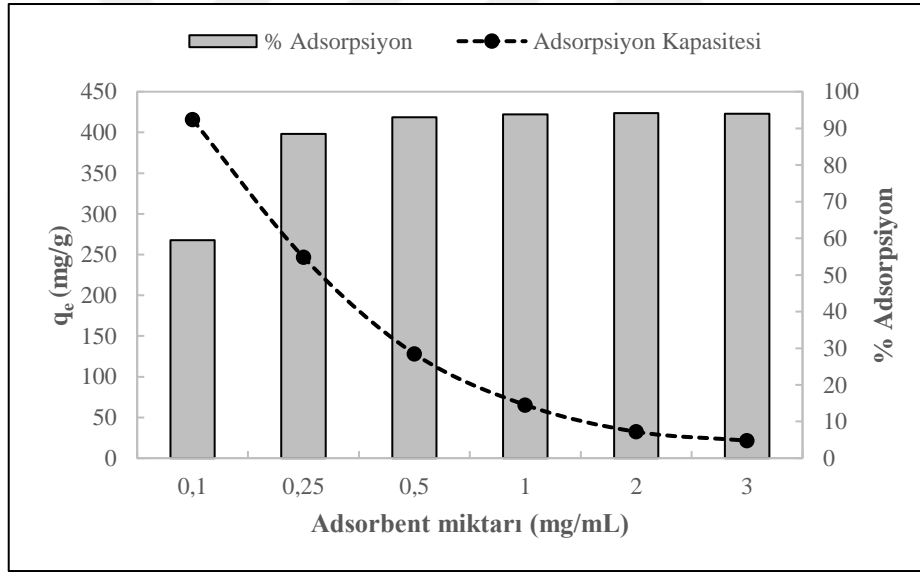


**Şekil 6.57** Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Şekil 6.58 ve Şekil 6.59’da sırasıyla adsorplanan metilen mavisi derişiminin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan adsorbent miktarlarıyla değişimi, adsorpsiyon kapasitesiyle karşılaştırmalı olarak verilmektedir. 12.5 mg adsorbent miktarının üzerindeki değerlerde, adsorbent miktarı ne kadar arttırılırsa arttırılsın, adsorplanan metilen mavisi derişiminde ve adsorpsiyon verimliliğinde bir artış gözlenmemektedir.

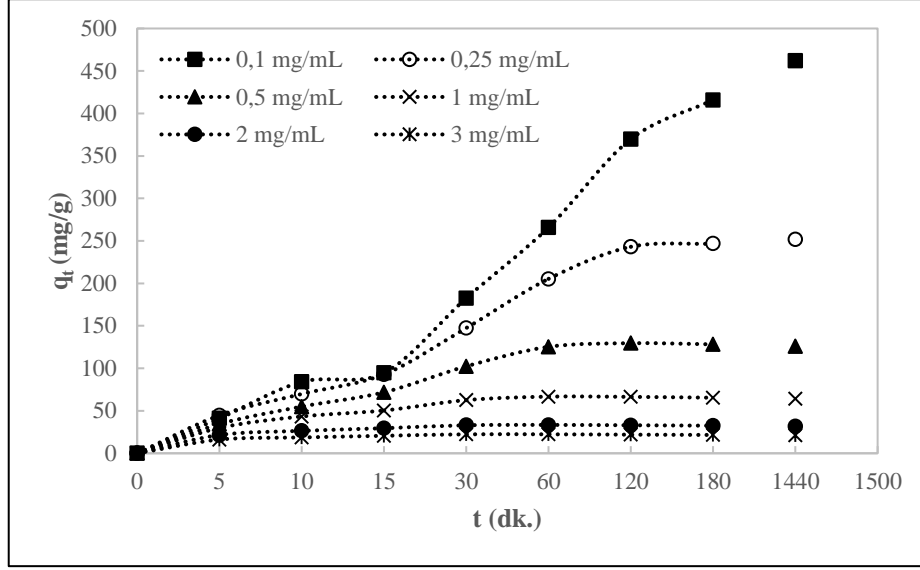


**Şekil 6.58** Metin mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2)



**Şekil 6.59** Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Şekil 6.60'da farklı adsorbent miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimleri görülmektedir. Görüldüğü üzere düşük adsorbent miktarlarında adsorpsiyon kapasitesi yüksek, fakat sistem daha geç dengeye gelmekte bu da hibrit kürelerin miktarının azalmasıyla daha az aglomerasyonun oluşmasındandır. Böylelikle hibrit kürelerin hem dış yüzey alanı hem de gözenek içi boşluklar adsorpsiyon için daha etkili kullanılmaktadır.



**Şekil 6.60** Metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

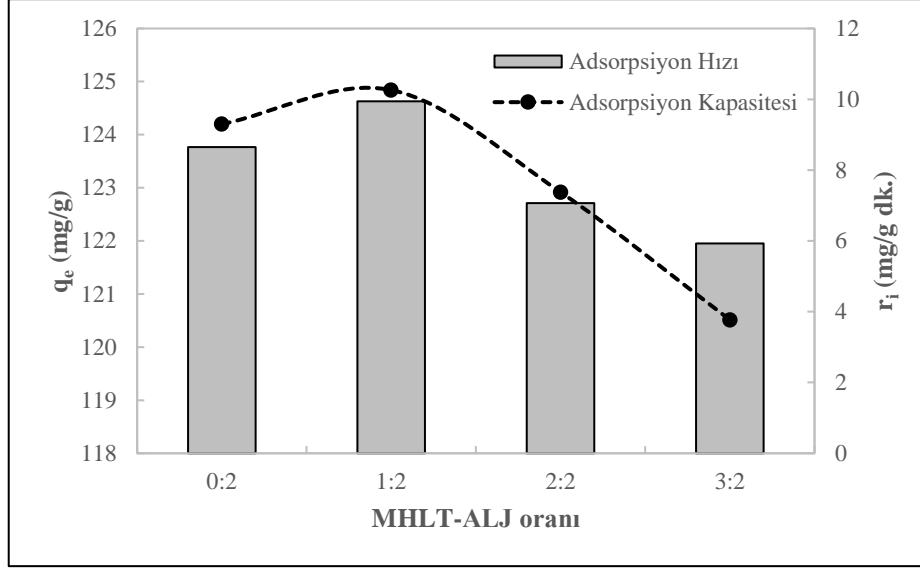
Grafikler doğrultusunda düşük adsorbent miktarlarında, birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının (adsorpsiyon kapasitesi) daha yüksek olmasına rağmen, verimin düşük olması, adsorpsiyonun daha geç dengeye gelmesi gibi sebeplerden optimum adsorbent miktarı olarak 0,5 mg/mL (12,5 mg) seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.14'de görülmektedir.

**Çizelge 6.14** Metilen mavisi adsorpsiyonunda 0,5 mg/mL adsorbent miktarı adsorpsiyon sonuçları

pH: 5 Sıcaklık: 25°C Çözelti Hacmi: 25 mL Başlangıç Deriş.: 80 mg/L MHLT-ALJ: 2:2	$q_e$ (mg/g)	$C_{ads}$ (mg/L)	$r_i$ (mg/g.dk.)	% Adsorpsiyon
	128,21	74,54	7,33	93,02

### 6.2.2.3. Kompoziti Oluşturan Bileşenlerin Kütle Oranlarının Etkisi

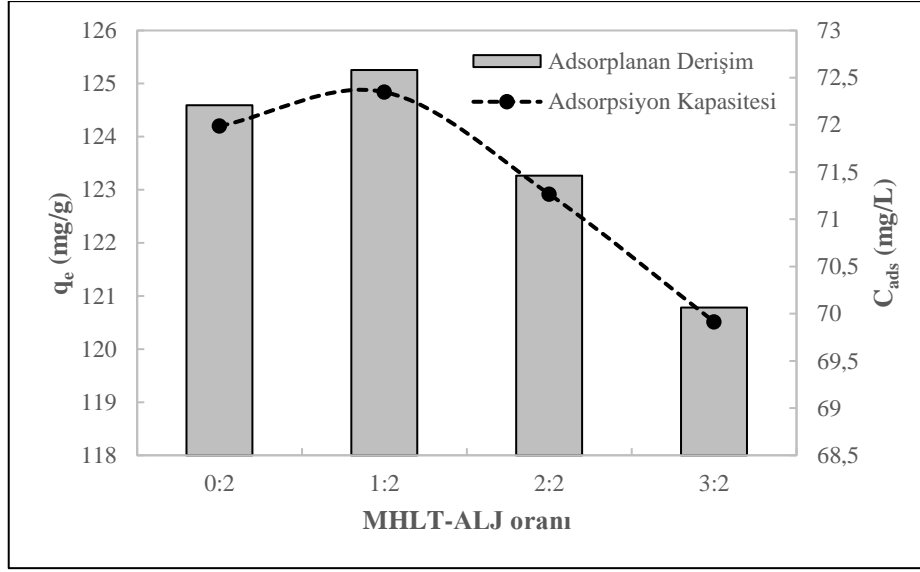
Kompoziti oluşturan bileşenlerin farklı kütle oranlarının adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneyler, pH'ı 5, 12,5 mg (0,5 mg/mL) adsorbent içeren ve başlangıç metilen mavisi derişimi 80 mg/L olan 25 mL'lik adsorpsiyon ortamlarında, MHLT'nin ALJ'ye kütle oranı değiştirilerek gerçekleştirilmiştir.



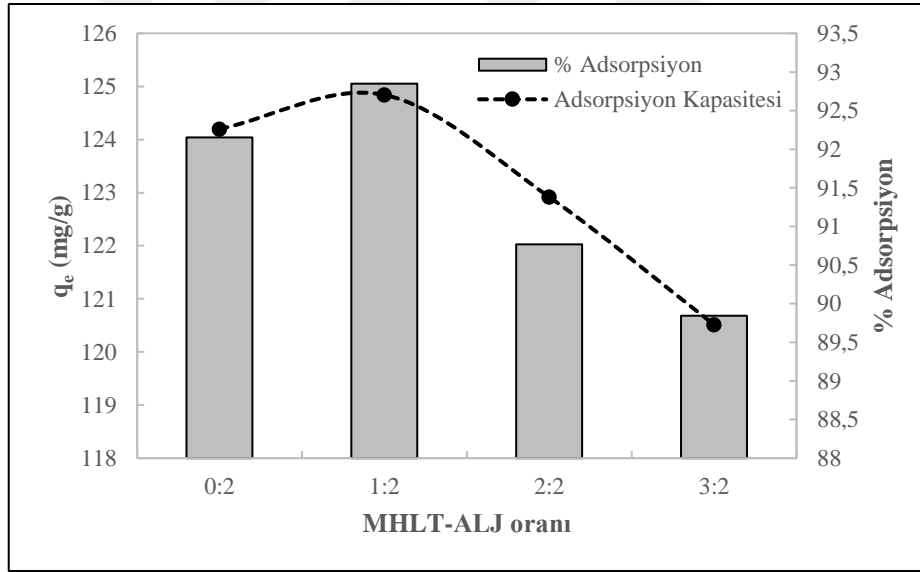
**Şekil 6.61** Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg)

Şekil 6.61’de MHLT kütle oranı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin bir miktar arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. MHLT-ALJ kütle oranı 0:2 olduğu durumda 2:2 ve 3:2 oranına göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermesi MHLT’nin ALJ’nin karboksil asit gruplarını baskılamasındandır. 1:2 oranında bu durum çok fazla etkili değildir. Üstelik 0:2 oranına göre az bir miktar adsorpsiyon kapasitesinde artış da göstermektedir. Bunun en büyük nedeni de kompozite MHLT’nin eklenmesiyle artan yüzey alanıdır.

Şekil 6.62 ve Şekil 6.63’de adsorplanan metilen mavisi derişiminin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan MHLT oranıyla değişimi ve değişen adsorpsiyon kapasitesiyle karşılaştırılmaları verilmektedir.



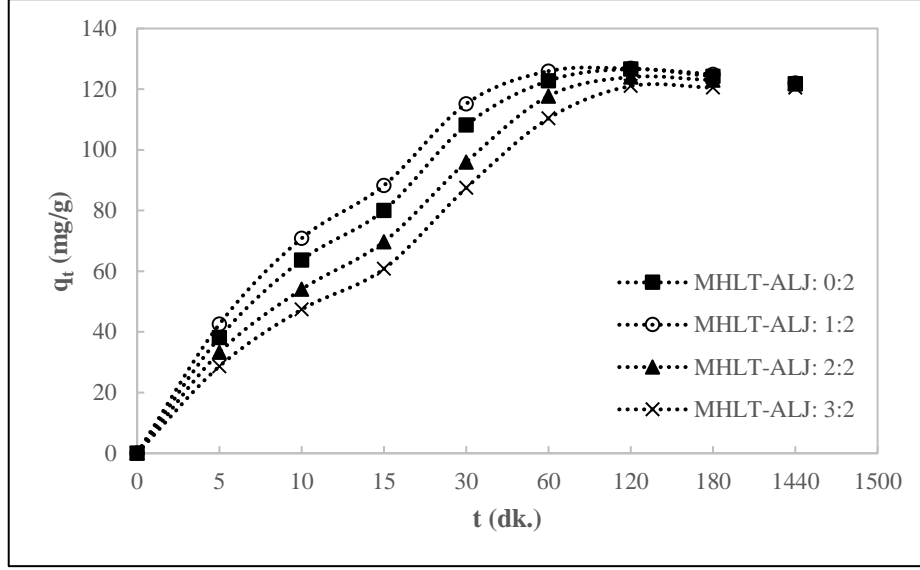
**Şekil 6.62** Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg)



**Şekil 6.63** Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg)

Şekil 6.64’de kompozitlerin farklı MHLT oranlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimleri görülmektedir. Zamanla adsorpsiyon kapasitesindeki artış sırasıyla 3:2, 2:2, 0:2 ve 1:2 MHLT-ALJ kütle oranlarında gerçekleşmekte. Dengeye ulaştığında ise hemen hemen aynı kapasitede olmaktadır.





**Şekil 6.64** Metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı HLT oranlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 80 mg/L, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg)

Grafikler doğrultusunda adsorpsiyon kapasitesi ve veriminin yüksek olduğu 1:2 MHLT-ALJ kütle oranı seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.15’de gösterilmektedir.

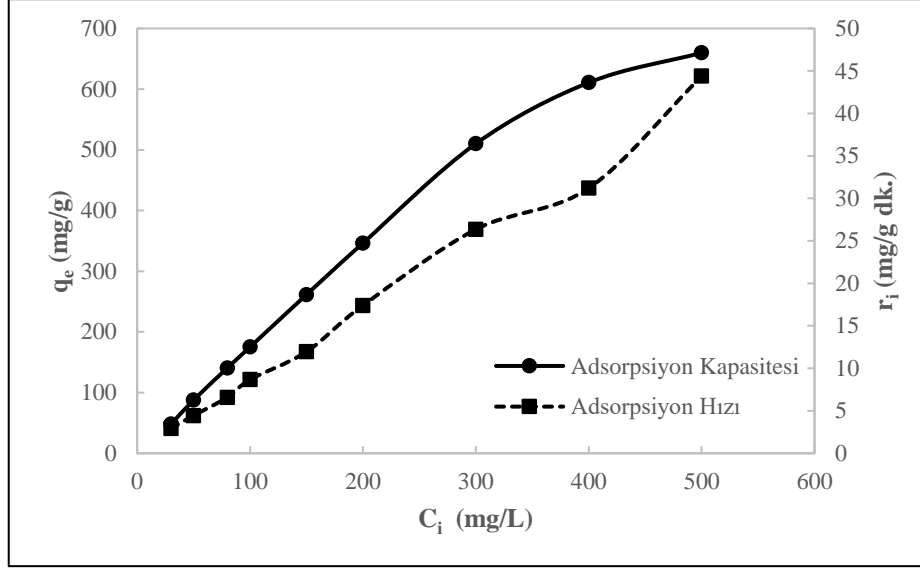
**Çizelge 6.15** Metilen mavisi adsorpsiyonunda 1:2 MHLT-ALJ kütle oranı adsorpsiyon sonuçları

pH: 5 Sıcaklık: 25°C Çözelti Hacmi: 25 mL Adsorbent Mik.: 12,5 mg Başlangıç Deriş.: 80 mg/L	$q_e$ (mg/g)	$C_{ads}$ (mg/L)	$r_i$ (mg/g.dk.)	% Adsorpsiyon
	124,84	72,58	9,95	92,85

#### 6.2.2.4. Metilen Mavisi Derişiminin Etkisi

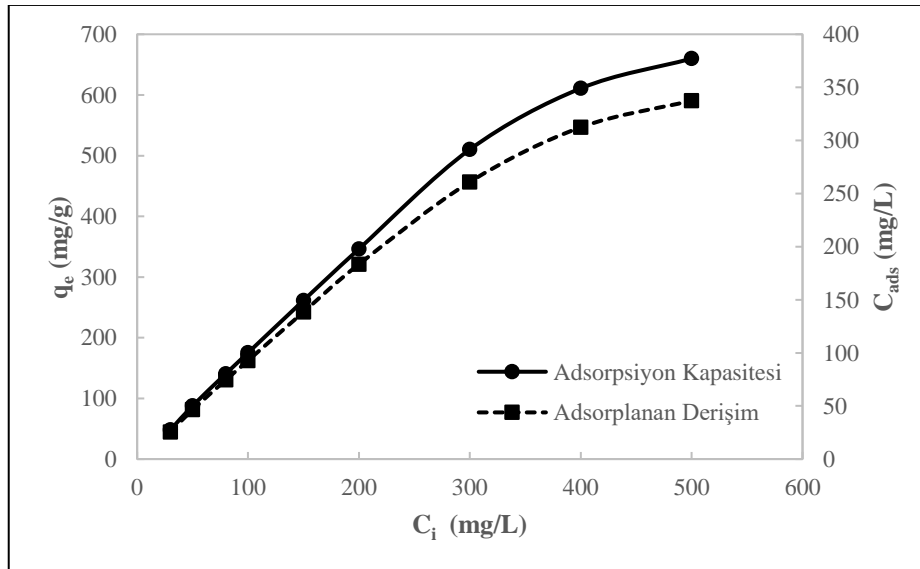
Metilen mavisi derişiminin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneylerde MHLT-ALJ kütle oranı 1:2 olan 12,5 mg adsorbent, 25 mL çözelti hacminde ve pH’ı 5’e ayarlanan farklı boyar madde derişimleri içeren adsorpsiyon ortamları kullanılmıştır.

Şekil 6.65’de metilen mavisi derişiminin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin giderek arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon hızı da buna bağlı olarak giderek artmaktadır.

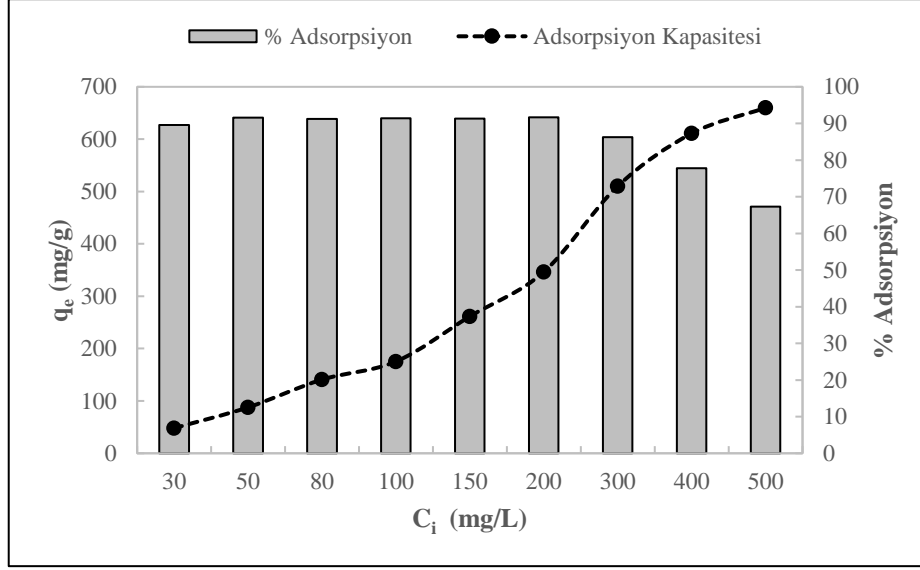


**Şekil 6.65** Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının artan metilen mavisi derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)

Şekil 6.66 ve Şekil 6.67’de sırasıyla adsorplanan metilen mavisi derişiminin ve adsorpsiyon veriminin artan metilen mavisi derişimiyle değişimi, adsorpsiyon kapasitesiyle karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Şekil 6.67’ye göre 30-200 mg/L metilen mavisi derişimlerinde, adsorpsiyon verimliliği yaklaşık % 91 değerinde sabit kalmış, ancak 200 mg/L’nin üzerindeki derişim değerlerinde azalmaya başlamıştır.

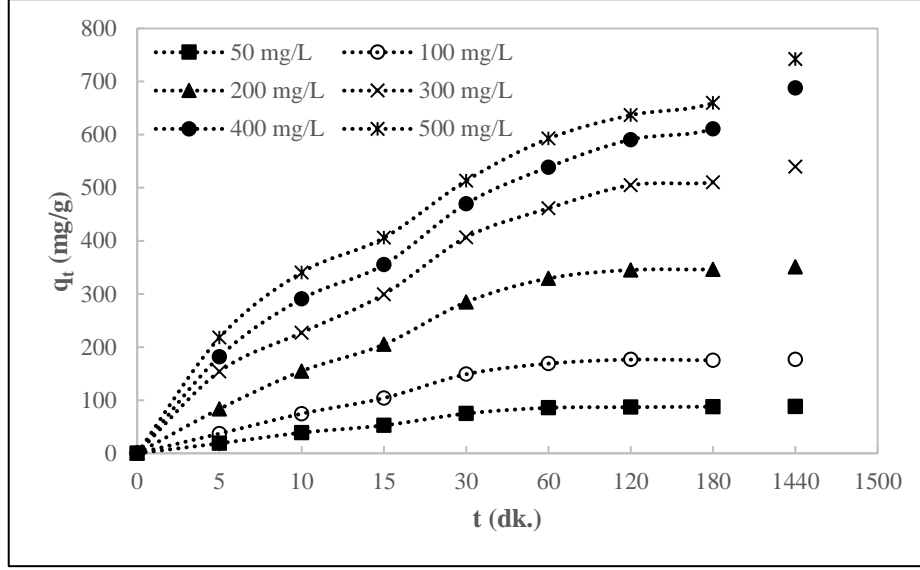


**Şekil 6.66** Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin artan metilen mavisi derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)



**Şekil 6.67** Metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan metilen mavisi derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)

Şekil 6.68’de farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimleri görölmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi zamana bağlı olarak giderek artmakta ve bir süre sonra doygunluğa ulaşarak sabit kalmaktadır. Derişimin arttırılması ise dengedeki adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. 400-500 mg/L’de dengedeki adsorpsiyon kapasiteleri de birbirine yaklaşmakta bu da maksimum adsorpsiyon kapasitesinin bu aralıkta olduğunu göstermektedir. Düşük metilen mavisi derişimlerinde sistemde adsorpsiyon dengesi 30 dakikanın sonunda kurulmakta ve 24 saat sonuna kadar denge adsorpsiyon kapasitesi sabit kalmaktadır. Başlangıç metilen mavisi derişimi arttıka dengeye ulaşma süresi uzamakta 180 dakikanın sonunda bile adsorpsiyon dengesinin kurulmadığı gözlenmektedir.



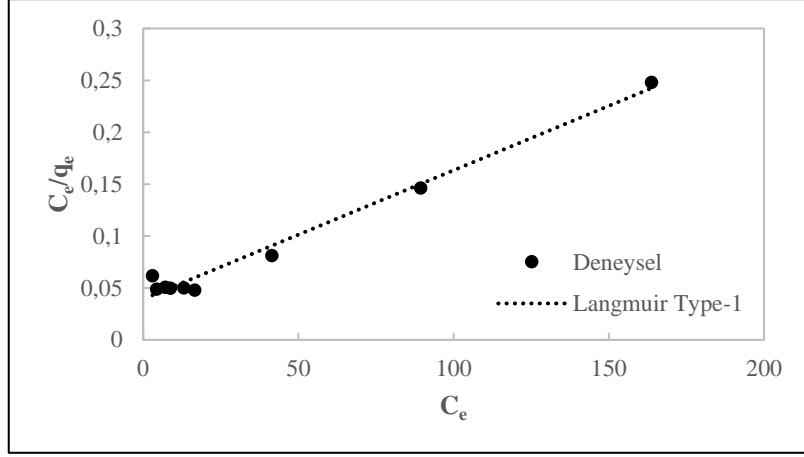
**Şekil 6.68** Metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı derişim miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)

Çalışmaların bundan sonraki kısmında metilen mavisi adsorpsiyonunun denge ve kinetik modellere uyumu araştırılmıştır.

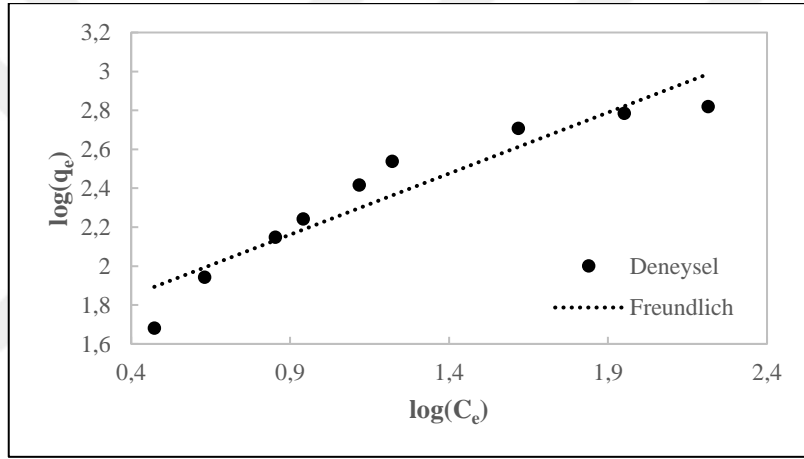
#### 6.2.2.5. Adsorpsiyon Denge Modellerine Uyumun İncelenmesi

Metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı derişimlerde elde edilen denge adsorpsiyon kapasitesi verilerinin, Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerine uyumunun gösterilebilmesi için modellerin doğrusal ve doğrusal olmayan formları kullanılmıştır. Modellerin sabitleri hesaplanmış ve birbirine göre uyumları incelenmiştir.

Şekil 6.69 ve Şekil 6.70'de doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-1 (Denk. 4.4) ve Freundlich (Denk. 4.8) modellerine uyum gösterilmiştir.



**Şekil 6.69** Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-1 modelinin incelenmesi

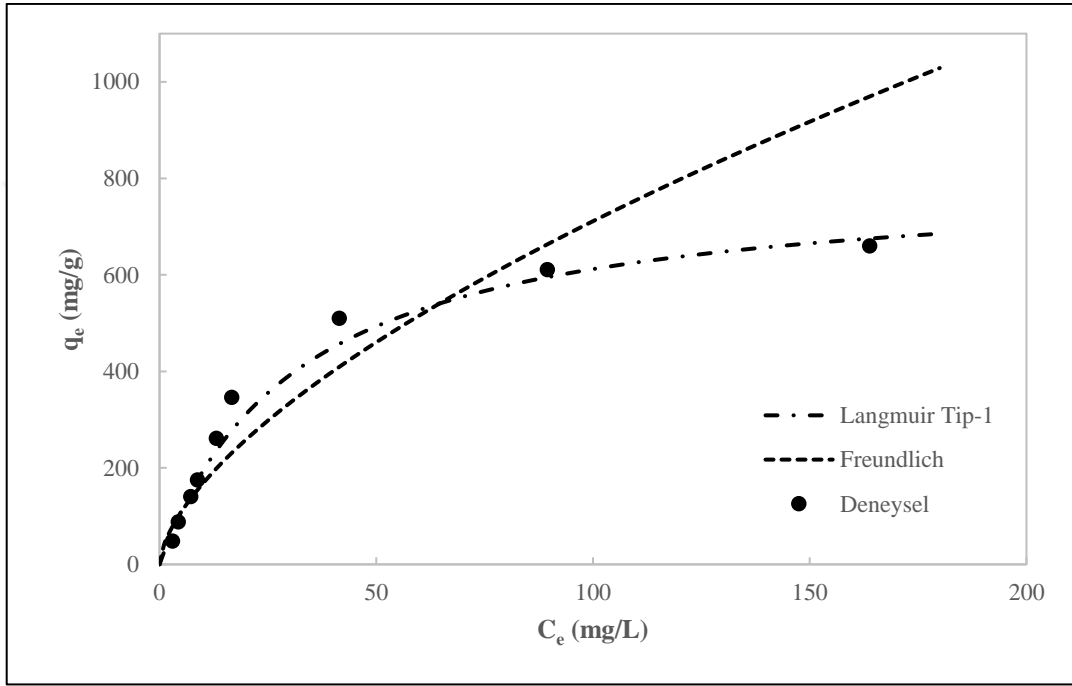


**Şekil 6.70** Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Freundlich modelinin incelenmesi

Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen adsorpsiyon parametrelerinin değerleri Çizelge 6.16'da verilmiş ve model eğrileriyle deneysel değerlerin karşılaştırılması Şekil 6.71'de gösterilmiştir. Langmuir Tip-2 modelinin % 53,01'lik ortalama bağıl hata değeri ve deneysel verilere hiç uymamasından dolayı grafiklerde gösterilmemiştir. Sonuçlara göre, determinasyon katsayısı değerinin en iyi olduğu ve % ortalama bağıl hata (OBH) değerinin en küçük olduğu Langmuir Tip-1 modeli deneysel verilere en iyi uyum gösteren doğrusallaştırılmış modeldir.

**Çizelge 6.16** Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış izoterm modellere uyum sonuçları

Langmuir Modeli Tip-1		
$q_m$ : 805,94 $K_L$ : 0,0316	$R^2$ : 0,9815	% OBH: 11,59
Freundlich Modeli		
$K_F$ : 39,50 $n$ : 1,5931	$R^2$ : 0,8915	% OBH: 24,84



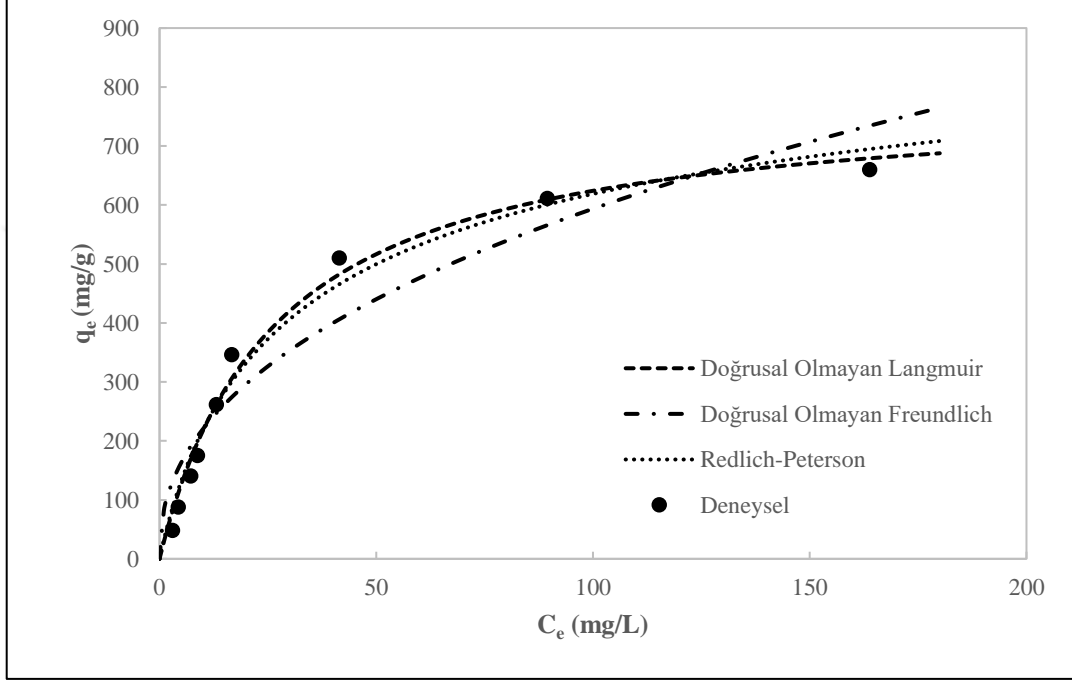
**Şekil 6.71** Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış izoterm modellere uyumun karşılaştırılması

Çizelge 6.17 ve Şekil 6.72’de doğrusal olmayan izoterm modellere uyum görülmektedir. Microsoft Excel 2016 bilgisayar programının çözücü eklentisi kullanılarak hesaplanan sonuçlardan Langmuir (Denk. 4.3) modelinin determinasyon katsayısı ve % ortalama bağlı hata (OBH) değerinin diğer modellere göre daha iyi uyum gösterdiği görülmektedir.

**Çizelge 6.17** Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm modellere uyum sonuçları

Doğrusal Olmayan Langmuir Modeli		
$q_m$ : 788,15 $K_L$ : 0,0380	$R^2$ : 0,9868	% OBH: 16,09

Doğrusal Olmayan Freundlich Modeli		
$K_F$ : 81,48 $n$ : 2,3190	$R^2$ : 0,9464	% OBH: 40,47
Redlich-Peterson Modeli		
$K_R$ : 34,48 $a_R$ : 0,0725 $\beta$ : 0,9	$R^2$ : 0,9779	% OBH: 19,70

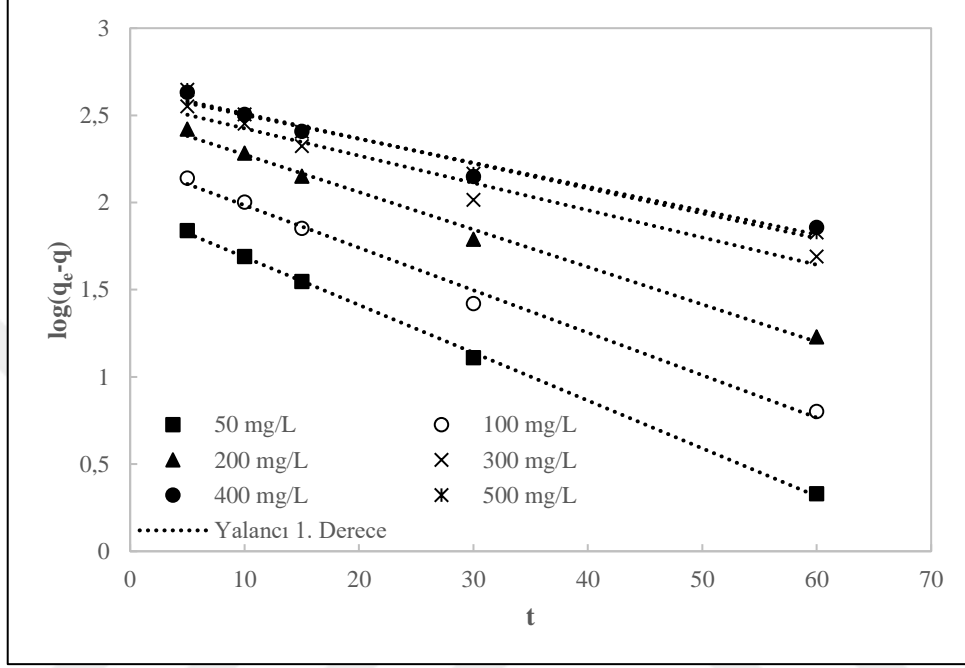


**Şekil 6.72** Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm modellere uyumun karşılaştırılması

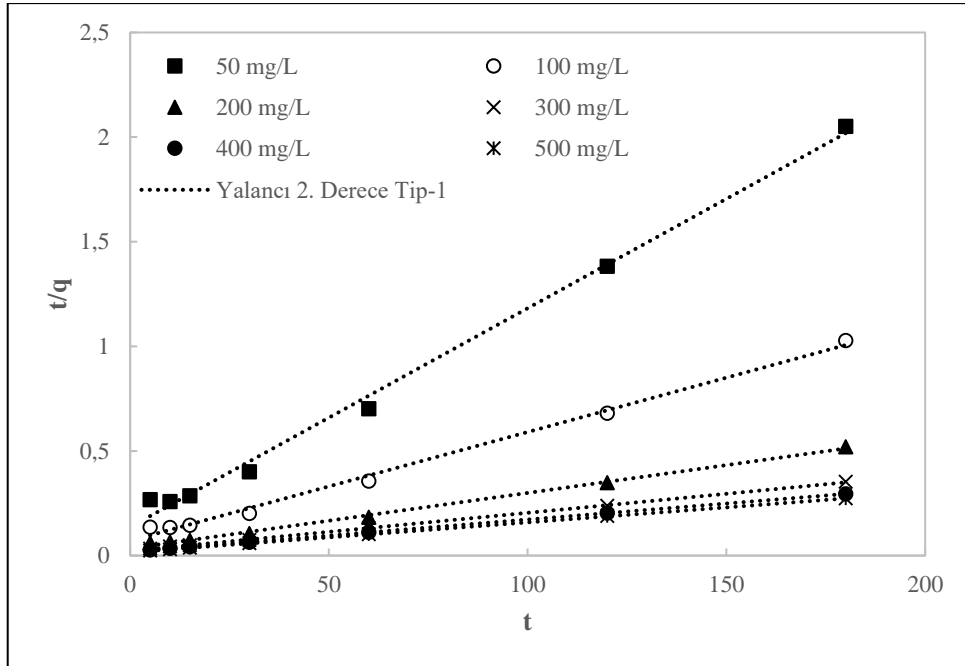
Doğrusal ve doğrusal olmayan modeller karşılaştırıldığında ise doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-1 modelinin deneysel verilere en iyi uyum sağladığı görülmektedir. Doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-1 modelinin  $1/q_{eq}$  eksenini kesim noktası ve doğrunun eğiminden hesaplanan  $q_m$  ve  $K_L$  sabitlerinin değerleri doğrusal olmayan regresyonla bulunan Langmuir parametrelerinin değerlerine çok yakındır. Redlich-Peterson (Denk. 4.10) modelinde  $\beta$  sabitinin değerinin 1'e yakın olması, Redlich-Peterson izoterminin, Langmuir modeline indirgenebileceğini göstermekte, gene Langmuir modelinden hesaplanan  $q_m \cdot K_L$  değeri, Redlich-Peterson izoterminin  $K_R$  değerine yakın bir değer verdiği görülmektedir. Metilen mavisinin MHLT-ALJ hibrit kürelerle adsorpsiyonu doygunluk tipidir ve Langmuir varsayımlarına uyum gösterir.

### 6.2.2.6. Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi

Metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı derişimlerde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi verileri kullanılarak, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modele uyumu incelenmiştir. Modellerin doğrusal ve doğrusal olmayan formları kullanılarak hız sabitleri hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

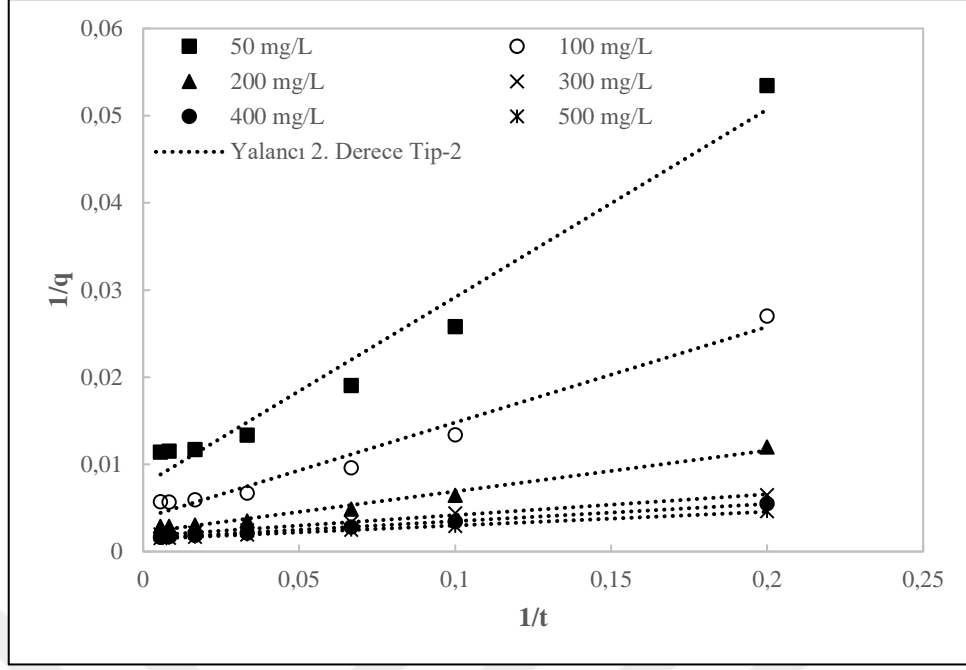


Şekil 6.73 Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı birinci derece modele uyumun incelenmesi



Şekil 6.74 Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 modele uyumun incelenmesi





**Şekil 6.75** Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-2 modele uyumun incelenmesi

Şekil 6.73, Şekil 6.74 ve Şekil 6.75’de elde edilen grafikler doğrultusunda denge adsorpsiyon kapasiteleri ve hız sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 6.18, Çizelge 6.19 ve Çizelge 6.20’de gösterilmiştir. Sonuçlara göre 200 mg/L’den sonra deneysel verilerin daha çok doğrusallaştırılmış ikinci derece modellere uydukları görülmektedir. Doğrusallaştırılmış ikinci derece Tip-1 (Denk. 4.15) ve Tip-2 (Denk. 4.16) modelleri karşılaştırıldığında ise Tip-1’in % ortalama bağıl hata (OBH) değerleri daha düşüktür. Bu nedenle deneysel veriler Tip-1 modeline daha çok uymaktadır.

**Çizelge 6.18** Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı birinci derece modele uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$K_1$ (1/dk.)	$R^2$	% OBH
50	0,0671	1,0000	7,66
100	0,0561	0,9924	3,72
200	0,0495	0,9938	7,96
300	0,0360	0,9691	18,01
400	0,0316	0,9676	22,10
500	0,0329	0,9764	20,55

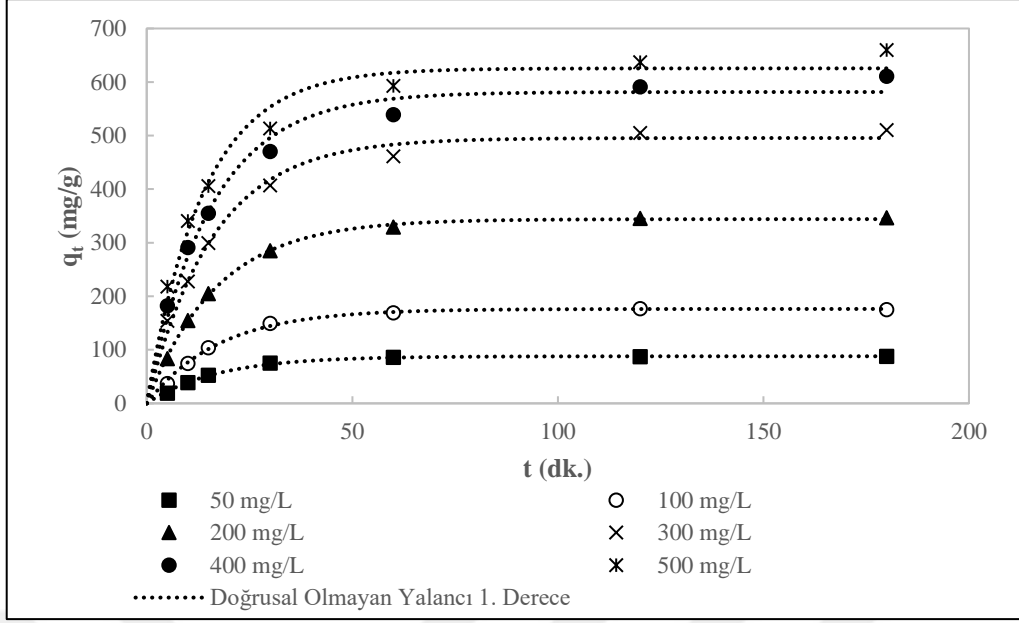
**Çizelge 6.19** Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 modele uyum sonuçları

<b>C<sub>i</sub> (mg/L)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>K<sub>2</sub> (g/mg.dk.)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>% OBH</b>
50	95,62	0,0008	0,9952	10,43
100	192,43	0,0004	0,9949	10,61
200	376,49	0,0002	0,9976	7,23
300	549,40	0,0001	0,9995	2,88
400	653,04	0,0001	1,0000	0,78
500	698,05	0,0001	1,0000	0,58

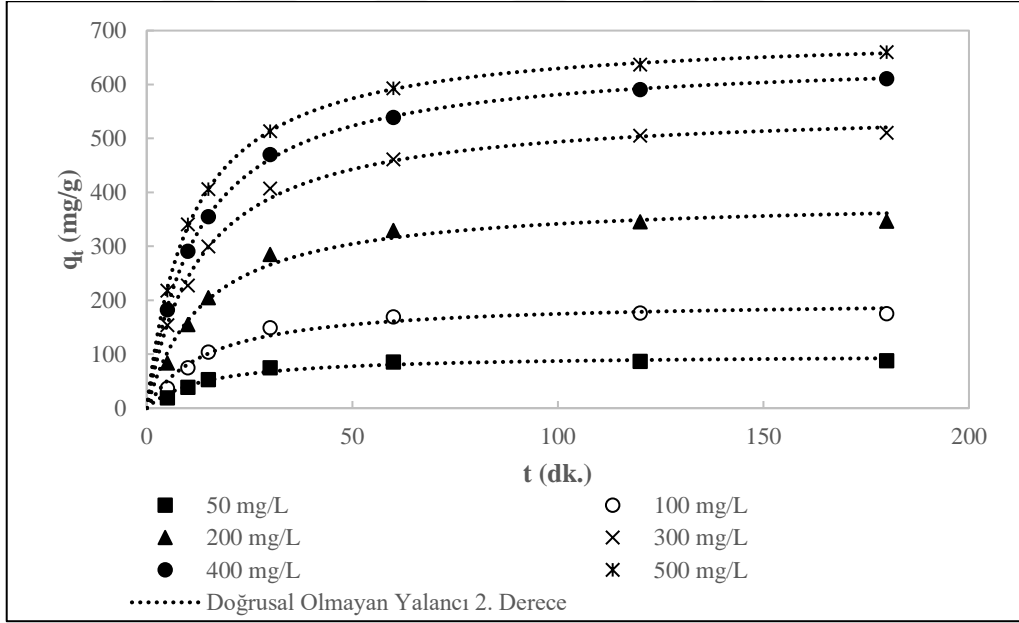
**Çizelge 6.20** Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-2 modele uyum sonuçları

<b>C<sub>i</sub> (mg/L)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>K<sub>2</sub> (g/mg.dk.)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>% OBH</b>
50	130,79	0,0003	0,9710	13,60
100	261,19	0,0001	0,9753	13,02
200	453,39	0,0001	0,9865	7,92
300	560,20	0,0001	0,9956	2,24
400	664,31	0,0001	0,9995	1,11
500	703,90	0,0001	0,9994	0,69

Şekil 6.76 ve Şekil 6.77’de Microsoft Excel 2016’nın çözücü eklentisi kullanılarak oluşturulmuş doğrusal olmayan yalancı birinci derece (Denk. 4.12) ve ikinci derece (Denk. 4.14) modeller görülmektedir.



Şekil 6.76 Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı birinci derece modele uyumun incelenmesi



Şekil 6.77 Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı ikinci derece modele uyumun incelenmesi

Doğrusal olmayan modellere göre de yüksek konsantrasyonlarda ikinci derece kinetik model, birinci derece kinetik modele göre daha iyi uyum göstermektedir. Elde edilen denge adsorpsiyon kapasiteleri ve hız sabitleri Çizelge 6.21 ve Çizelge 6.22’de gösterilmiştir.

**Çizelge 6.21** Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı birinci derece modele uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$K_1$ (g/mg.dk.)	$R^2$	% OBH
50	87,95	0,0589	0,9956	3,87
100	176,32	0,0571	0,9956	4,05
200	344,04	0,0589	0,9991	1,49
300	495,51	0,0616	0,9882	3,90
400	581,38	0,0639	0,9790	5,24
500	625,51	0,0720	0,9710	5,66

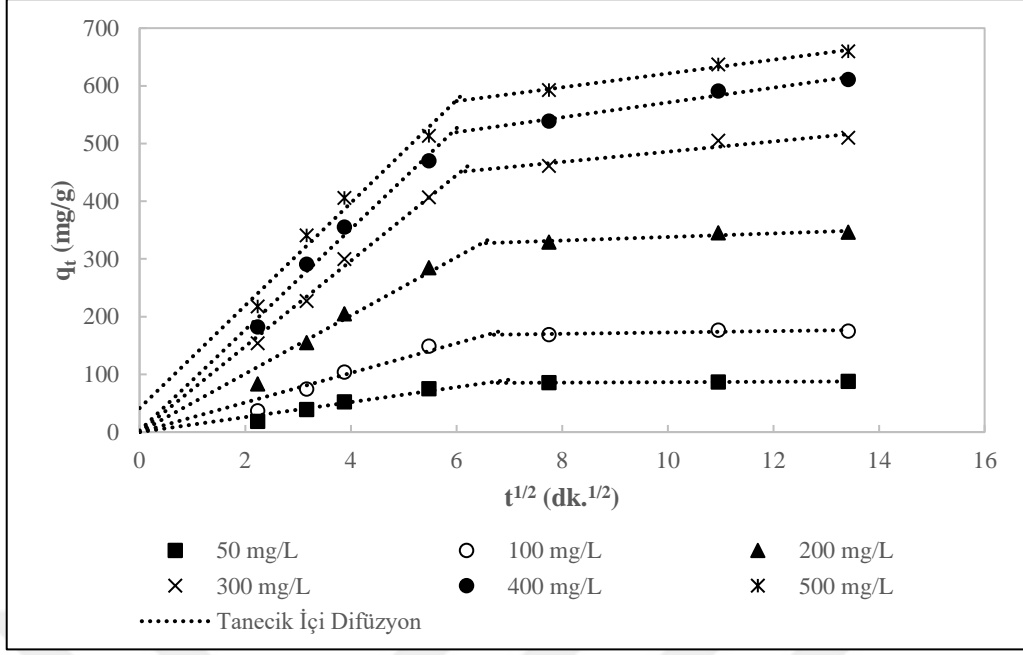
**Çizelge 6.22** Metilen mavisi adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı ikinci derece modele uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.dk.)	$R^2$	% OBH
50	99,63	0,0007	0,9634	10,23
100	200,39	0,0003	0,9663	10,03
200	389,35	0,0002	0,9811	6,56
300	558,24	0,0001	0,9945	2,10
400	654,07	0,0001	0,9993	0,82
500	697,25	0,0001	0,9997	0,61

Doğrusal ve doğrusal olmayan modeller karşılaştırıldığında ise % OBH değerlerinin doğrusal olmayan modellerde daha düşük olduğu dolayısıyla doğrusal olmayan modellere deneysel verilerin daha çok uyduğu görülmektedir.

#### **6.2.2.7. Tanecik İçi Difüzyon Modeline Uyumun İncelenmesi**

Şekil 6.78’de deneysel elde edilen denge adsorpsiyon kapasitesi verilerinin tanecik içi difüzyon (Denk. 4.17) modeline uyumu görülmektedir. Grafik doğrultusunda hesaplanan tanecik içi difüzyon hız sabitleri ve kayma noktaları Çizelge 6.23’de verilmiştir.



**Şekil 6.78** Metilen mavisi adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modeline uyumun incelenmesi

Şekil 6.78’de elde edilen grafik ve Çizelge 6.23’deki sonuçlar doğrultusunda adsorpsiyon mekanizmasının nasıl gerçekleştiği görülebilmektedir. Grafik ikili bir lineer durum göstermektedir ve ilk lineer kısım sınır tabaka difüzyonunu, ikinci kısım ise gözenek difüzyonunun etkisini gösterir. Görüldüğü üzere 500 mg/L’ye kadar kayma noktası olmayıp model orijinden geçmekte bu da 500 mg/L’ye kadar olan konsantrasyonlarda sınır tabaka difüzyonunun adsorpsiyon mekanizmasında etkili olmayıp, gözenek difüzyonunun etkili olduğunu göstermektedir. Kayma noktası oluşması dış kütle transfer direncinin bir göstergesidir ve sonuçlara göre 400 mg/L’de kayma noktası oluşmaya başlamış 500 mg/L’de artarak devam etmiştir. Bu da hızı kontrol eden basamağın 400 mg/L’den itibaren yalnızca gözenek difüzyonunun etkisinde olmadığı aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da etkisinde olduğunu gösterir.

**Çizelge 6.23** Metilen mavisi adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modeline uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$K_{id}$ (g/mg.dk. <sup>1/2</sup> )	$C$ (mg/g)	$R^2$	% OBH
50	12,97	0	0,9217	10,05
100	25,62	0	0,9181	10,54
200	50,49	0	0,9513	6,57

300	74,18	0	0,9901	2,17
400	87,33	2,50	0,9835	2,74
500	88,94	41,43	0,9682	3,36

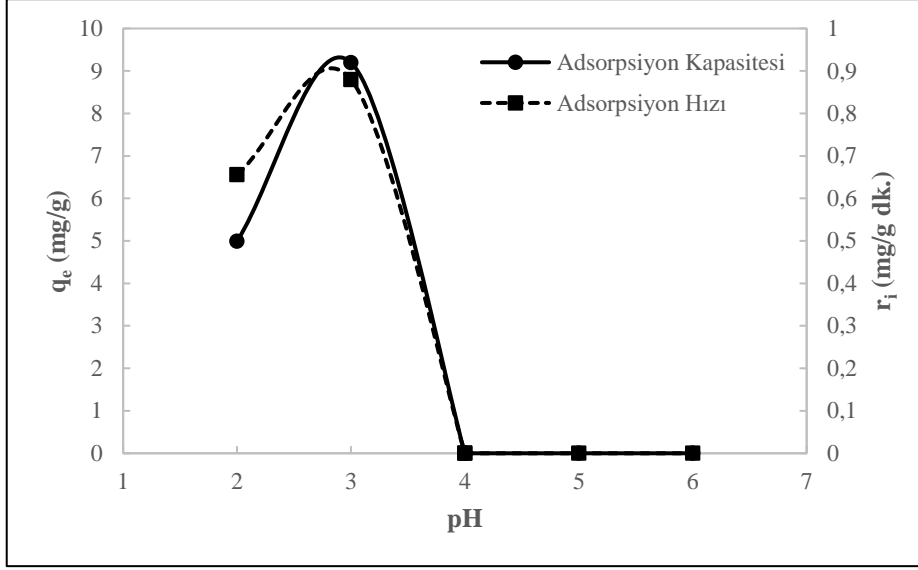
### 6.2.3. Direkt Mavi 71 Adsorpsiyonu Çalışmaları

Direkt mavi 71 boyar maddesiyle yapılan adsorpsiyon çalışmasında adsorpsiyonun, ortam pH'ı, kompozit miktarı, kompoziti oluşturan bileşenlerin kütle oranı ve farklı başlangıç konsantrasyonları ile değişimi incelenmiştir. Çıkan sonuçlar doğrultusunda adsorpsiyon izotermi ve kinetiğinin modellere uyumu gösterilmiştir.

#### 6.2.3.1. Çözelti pH'ının Etkisi

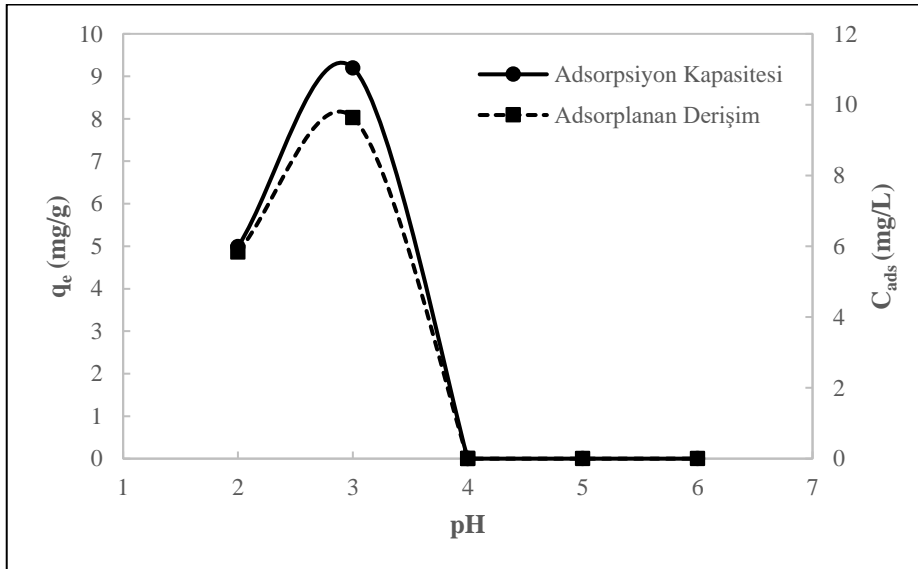
Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneylerde, MHLT-ALJ kütle oranı 2:2 olan 25 mg adsorbent, 25 mL çözelti hacminde kullanılmış ve başlangıç direkt mavi 71 derişimi 30 mg/L olan adsorpsiyon ortamlarının pH'ı farklı değerlere ayarlanmıştır.

Şekil 6.79'da pH 3'e kadar adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği daha sonra adsorpsiyonun tamamen durduğu görülmektedir. Direkt mavi 71 anyonik özellik gösteren bir boyar maddedir ve bu yüzden yüksek pH'larda adsorpsiyon gerçekleşmemektedir. ALJ polimerinin negatif yüklü karboksil asit grupları ve HLT'nin dış yüzeyinin negatif yüklü silika grupları ancak düşük pH'larda protonlanmakta ve direkt mavi 71 boyar maddesini adsorplayabilmektedir. Buna bağlı olarak adsorpsiyon hızının da sadece pH 3'e kadar değiştiği görülür.

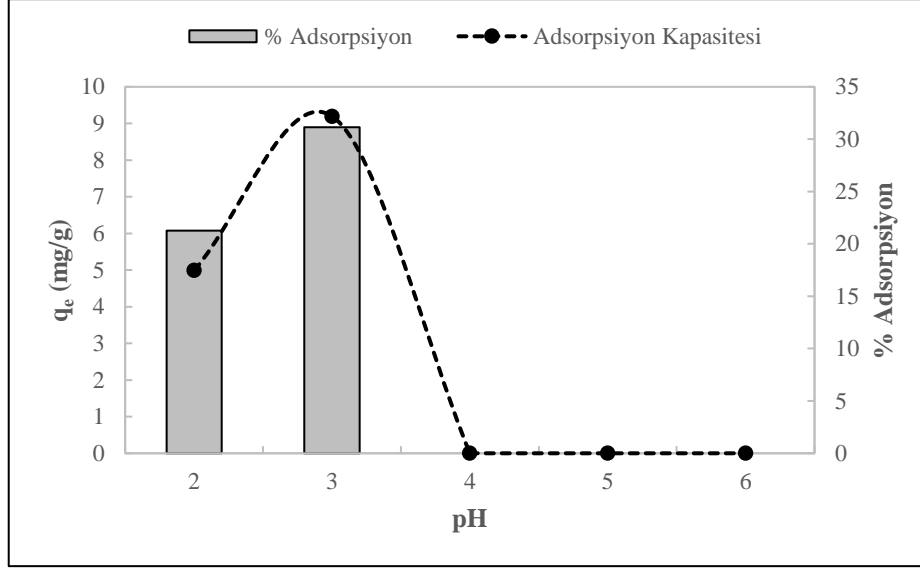


**Şekil 6.79** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Şekil 6.80 ve Şekil 6.81'de sırasıyla adsorplanan direkt mavi 71 derişiminin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan pH değerleriyle değişimi, adsorpsiyon kapasitesiyle karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

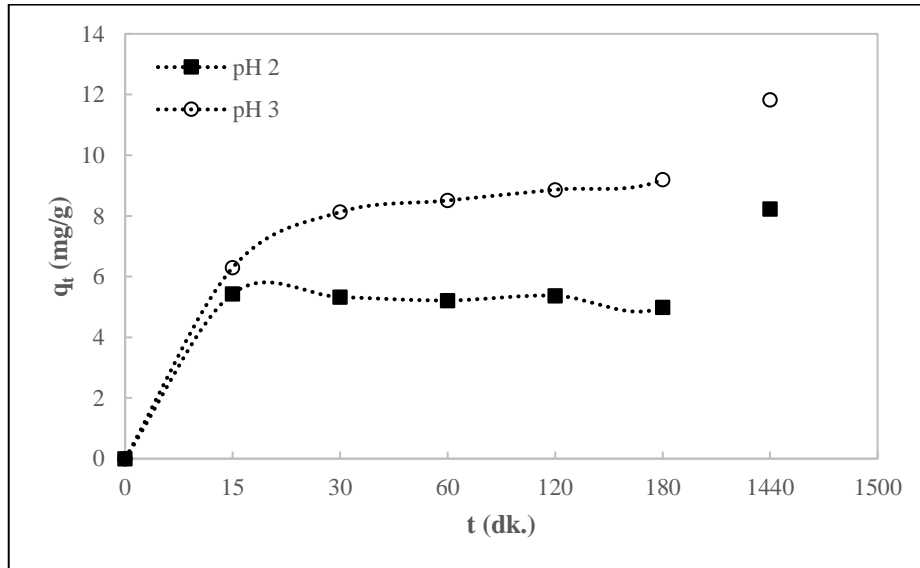


**Şekil 6.80** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2)



**Şekil 6.81** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin pH'a göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Şekil 6.82'de pH 2 ve pH 3 değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimleri görülmektedir. Her iki pH değerinde adsorpsiyon kapasitesi 30 dakikada dengeye gelmekte. Dengeye gelme süreleri yaklaşık eşit olmasına rağmen pH 3 değerinde adsorpsiyon kapasitesinin bir miktar daha yüksek olmasından dolayı, adsorpsiyon hızı da biraz daha yüksektir.



**Şekil 6.82** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda farklı pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 30 mg/L, adsorbent miktarı: 25 mg, MHLT-ALJ oranı: 2:2)



Elde edilen grafikler doğrultusunda pH 3 değeri, en uygun çözelti pH'ı olarak belirlenmiştir. Çizelge 6.24'de pH 3 değerinde elde edilen sonuçlar verilmektedir.

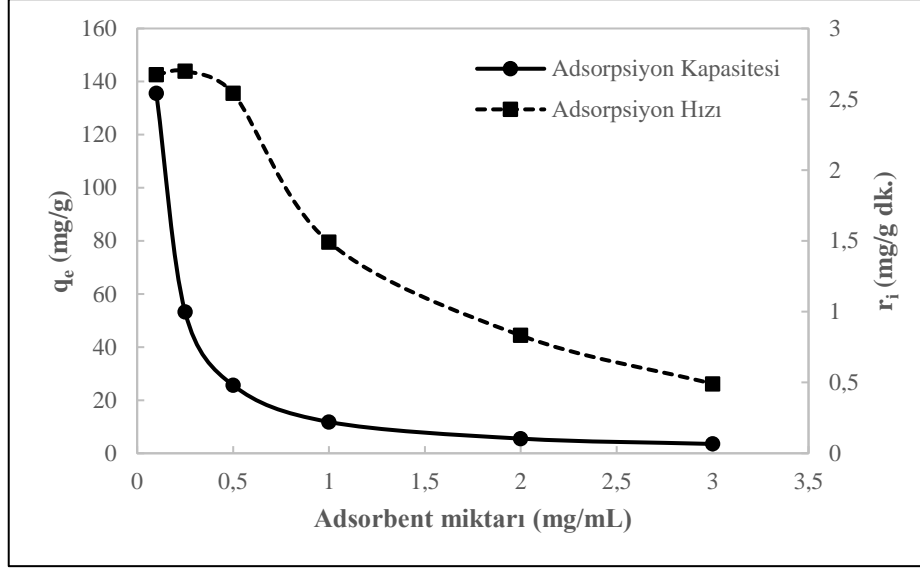
**Çizelge 6.24** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda pH 3 değeri adsorpsiyon sonuçları

Sıcaklık: 25°C Çözelti Hacmi: 25 mL Adsorbent Mik.: 25 mg Başlangıç Deriş.: 30 mg/L MHLT-ALJ: 2:2	$q_e$ (mg/g)	$C_{ads}$ (mg/L)	$r_i$ (mg/g.dk.)	% Adsorpsiyon
	9,20	9,64	0,88	31,13

### 6.2.3.2. Adsorbent Miktarının Etkisi

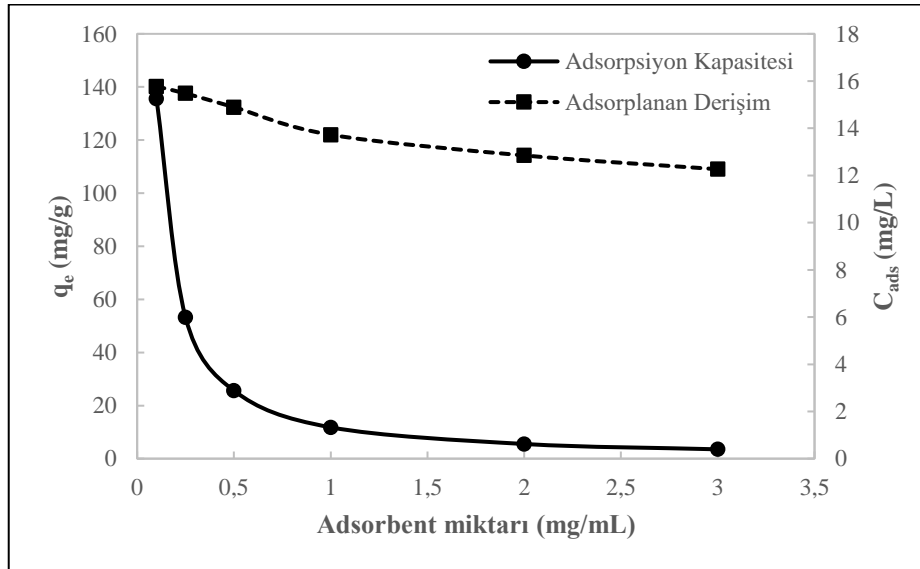
Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneyler, MHLT-ALJ kütle oranı 2:2 olan başlangıç derişimi 50 mg/L ve pH'ı 3 olan farklı adsorbent miktarında 25 mL'lik ortamlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.83'de görüldüğü üzere birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan direkt mavi 71 miktarı (adsorpsiyon kapasitesi), adsorbent miktarı arttıkça giderek azalmaktadır. Bu da adsorpsiyon sırasında partiküllerin bir araya gelip aglomerasyona uğramasından kaynaklanır. Artan miktarlarda aglomerasyonun da artarak devam etmesi adsorbent yüzey alanının küçülmesine sebep olmakta bu da adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir. Adsorpsiyon hızı da buna bağlı olarak giderek azalmıştır. Ayrıca yüksek adsorbent dozajlarında, MHLT-ALJ hibrit kürelerin birbirleri ile çarpışmaları desorpsiyon ihtimalini arttırmakta ve çok tabakalı adsorpsiyon oluşumunu engellemektedir.

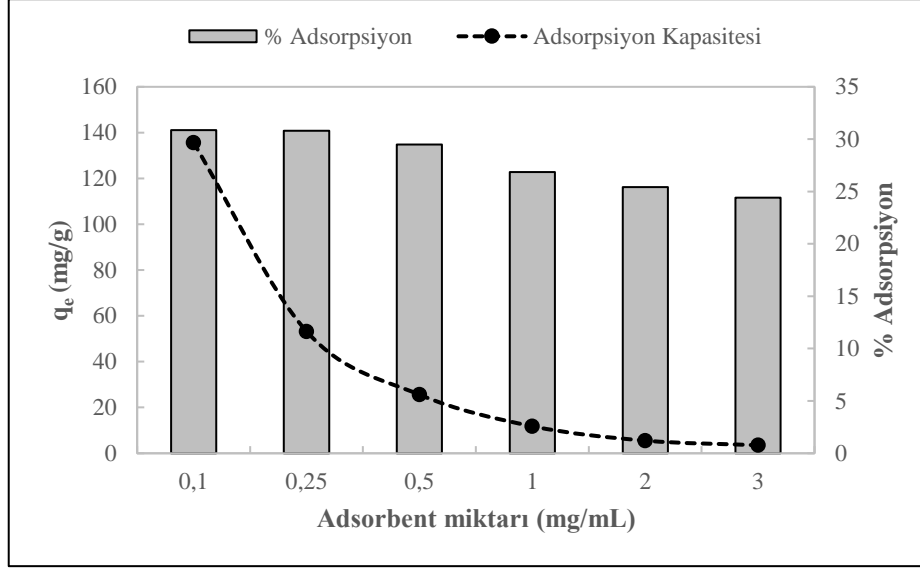


**Şekil 6.83** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Şekil 6.84 ve Şekil 6.85’de sırasıyla adsorplanan direkt mavi 71 derişiminin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan adsorbent miktarlarıyla değişimi, adsorpsiyon kapasitesiyle karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

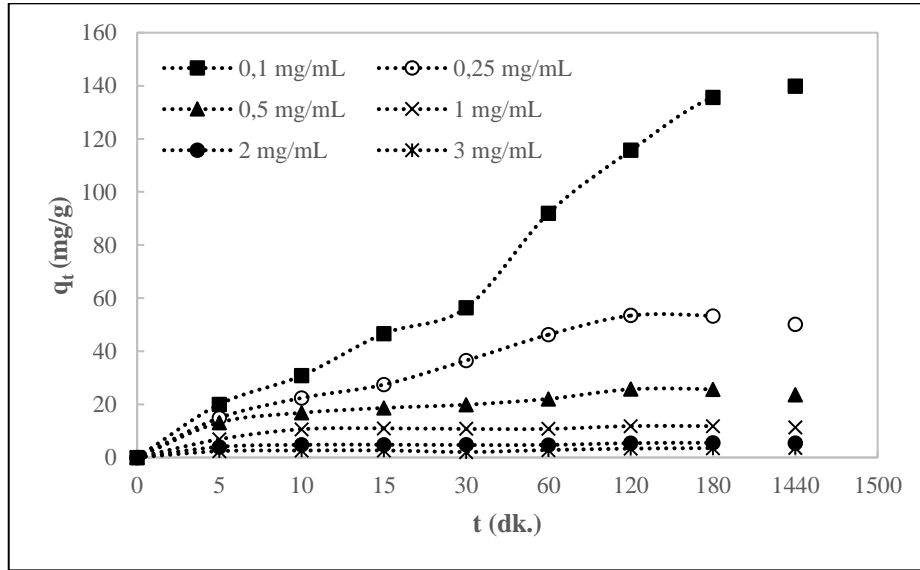


**Şekil 6.84** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin adsorbent miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, MHLT-ALJ oranı: 2:2)



**Şekil 6.85** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin miktarına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

Şekil 6.86'da farklı adsorbent miktarlarında, adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimi verilmektedir. Düşük adsorbent derişimlerinde, daha az aglomerasyon oluşmasından dolayı aktif yüzey alanı daha etkili bir şekilde kullanılır, adsorpsiyon hızları artar, sistem nihai adsorpsiyon dengesine daha geç ulaşır. Yüksek adsorbent derişimlerinde adsorpsiyon dengesinin 5-10 dakika kurulduğu, en düşük adsorbent konsantrasyonunda adsorpsiyon dengesinin 180 dakikada kurulduğu görülmektedir.



**Şekil 6.86** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, MHLT-ALJ oranı: 2:2)

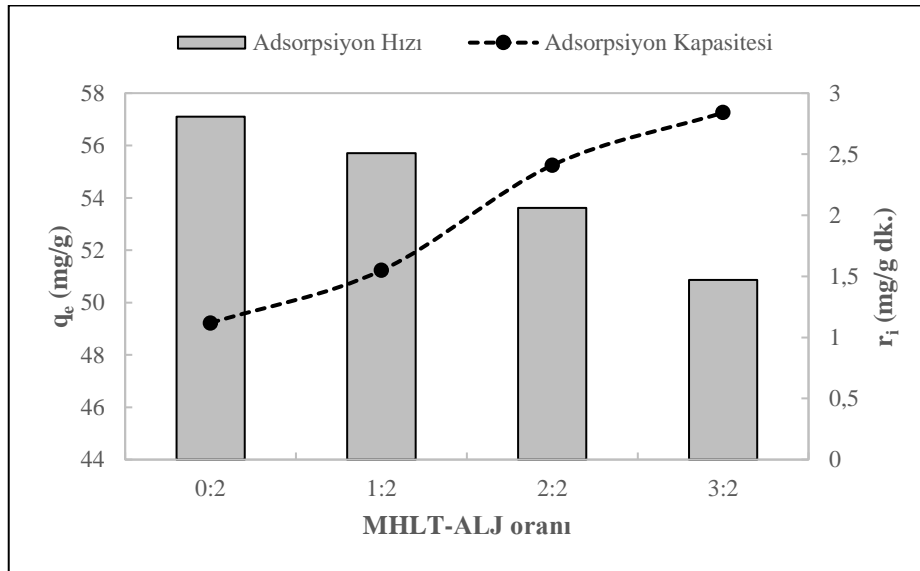
Grafikler doğrultusunda düşük adsorbent miktarlarında adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. Tüm bu sebeplerle en uygun adsorbent miktarı olarak 0,25 mg/mL (6,25 mg) seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.25’de görülmektedir.

**Çizelge 6.25** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda 0,25 mg/mL adsorbent miktarı adsorpsiyon sonuçları

pH: 3 Sıcaklık: 25°C Çözelti Hacmi: 25 mL Başlangıç Deriş.: 50 mg/L MHLT-ALJ: 2:2	$q_e$ (mg/g)	$C_{ads}$ (mg/L)	$r_i$ (mg/g.dk.)	% Adsorpsiyon
	53,24	15,48	2,70	30,81

### 6.2.3.3. Kompoziti Oluşturan Bileşenlerin Kütle Oranlarının Etkisi

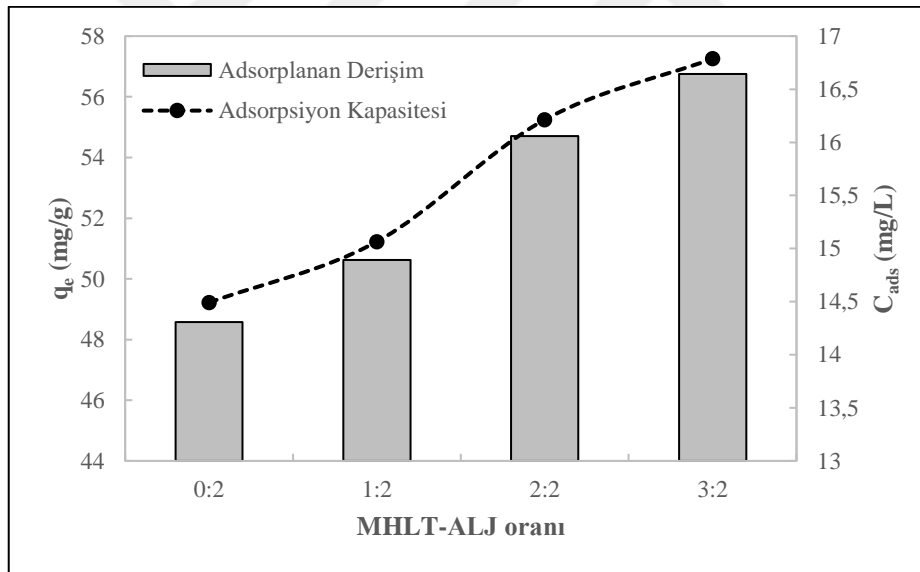
Kompoziti oluşturan bileşenlerin farklı kütle oranlarının adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneyler, pH’ı 3, 6,25 mg (0,25 mg/mL) adsorbent içeren ve başlangıç direkt mavi 71 derişimi 50 mg/L olan 25 mL’lik adsorpsiyon ortamlarında, MHLT’in ALJ’ye kütle oranı değiştirilerek gerçekleştirilmiştir.



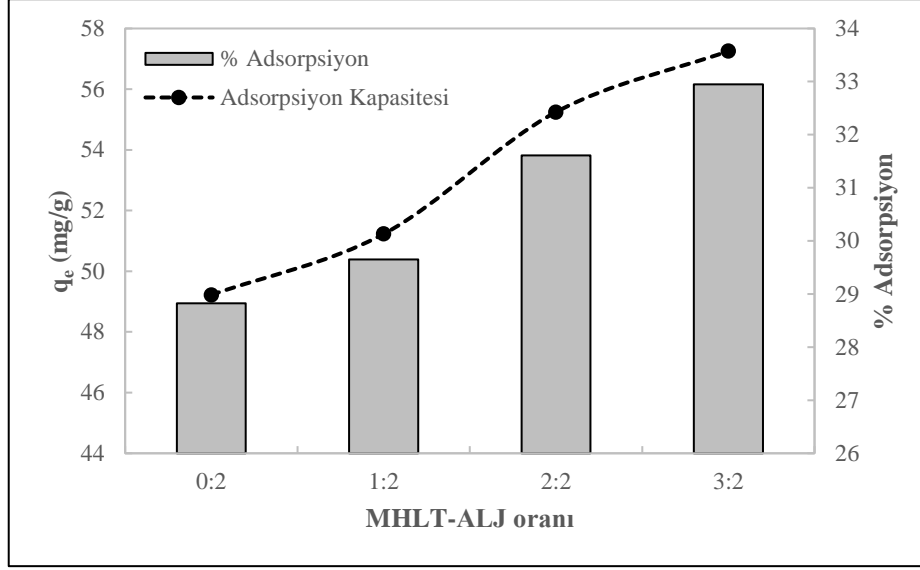
**Şekil 6.87** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg)

Şekil 6.61’de MHLT kütle oranı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Pb(II) iyonu ve metilen mavisi adsorpsiyonunda MHLT oranı arttıkça aglomerasyon meydana gelmekte bu da ALJ’nin aktif bölgelerini baskılayıp adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktaydı. Fakat bu bileşenlerin adsorpsiyonunun aksine direkt mavi 71 boyar maddesi anyonik özellik gösterdiğinden, ALJ’nin aktif bölgeleriyle kimyasal etkileşimde değildir. Daha çok elektrostatik etkileşimlerin gerçekleştiği bu adsorpsiyonda, MHLT oranının artması MHLT’nin sahip olduğu pozitif alümina gruplarının artması, ayrıca düşük pH’larda negatif silika gruplarının daha çok protonlanmasına sebep olmakta bu da elektrostatik etkiyi artırarak adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Adsorpsiyon hızı ise MHLT oranının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesine ters olarak azalmaktadır.

Şekil 6.62 ve Şekil 6.63’de adsorplanan madde derişiminin ve % direkt mavi 71 gideriminin artan MHLT oranıyla değişimi ve değişen adsorpsiyon kapasitesiyle karşılaştırılmaları verilmektedir.

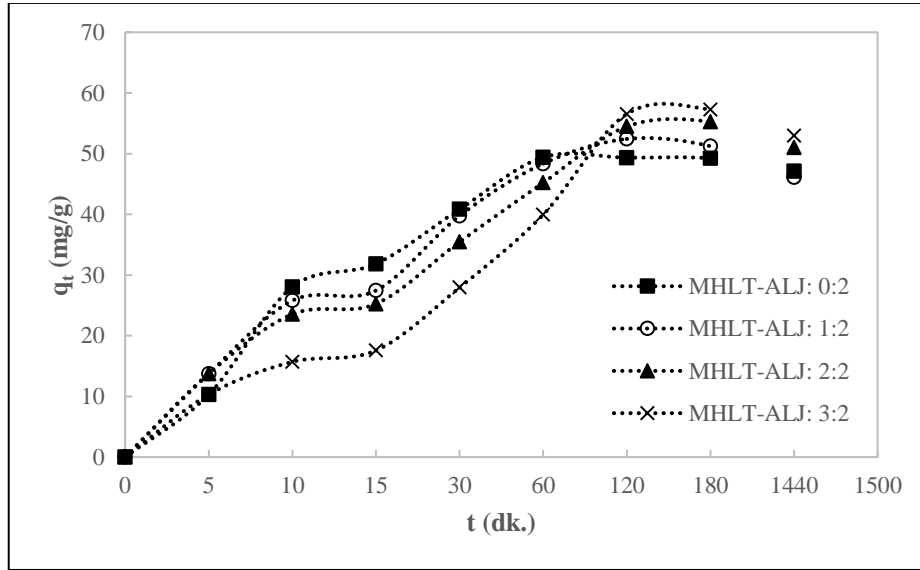


**Şekil 6.88** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg)



**Şekil 6.89** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan MHLT oranına göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg)

Şekil 6.90’da kompozitlerin farklı MHLT oranlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimleri görülmektedir. Kompozitteki MHLT miktarı arttıkça 120. dakikaya kadar adsorpsiyon kapasitesi zamanla azalmakta, 120. dakikadan sonra ise MHLT miktarı az olan kompozitler sırayla dengeye gelmeye başlamaktadır. MHLT miktarı fazla olan kompozitler bir süre daha adsorplamaya devam ettiğinden denge adsorpsiyon kapasiteleri daha büyüktür.



**Şekil 6.90** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda farklı HLT oranlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, başlangıç derişimi: 50 mg/L, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg)

Grafikler doğrultusunda adsorpsiyon kapasitesi ve veriminin yüksek olduğu 3:2 MHLT-ALJ kütle oranı seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.26’da gösterilmektedir.

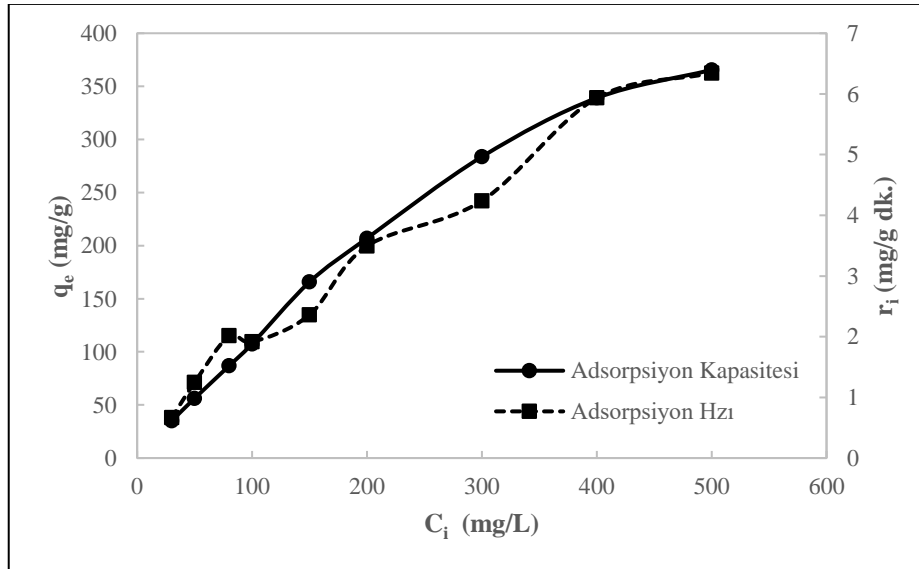
**Çizelge 6.26** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda 3:2 MHLT-ALJ kütle oranı adsorpsiyon sonuçları

pH: 5 Sıcaklık: 25°C Çözelti Hacmi: 25 mL Adsorbent Mik.: 12,5 mg Başlangıç Deriş.: 80 mg/L	$q_e$ (mg/g)	$C_{ads}$ (mg/L)	$r_i$ (mg/g.dk.)	% Adsorpsiyon
	57,25	16,64	1,47	32,95

#### 6.2.3.4. Direkt Mavi 71 Derişiminin Etkisi

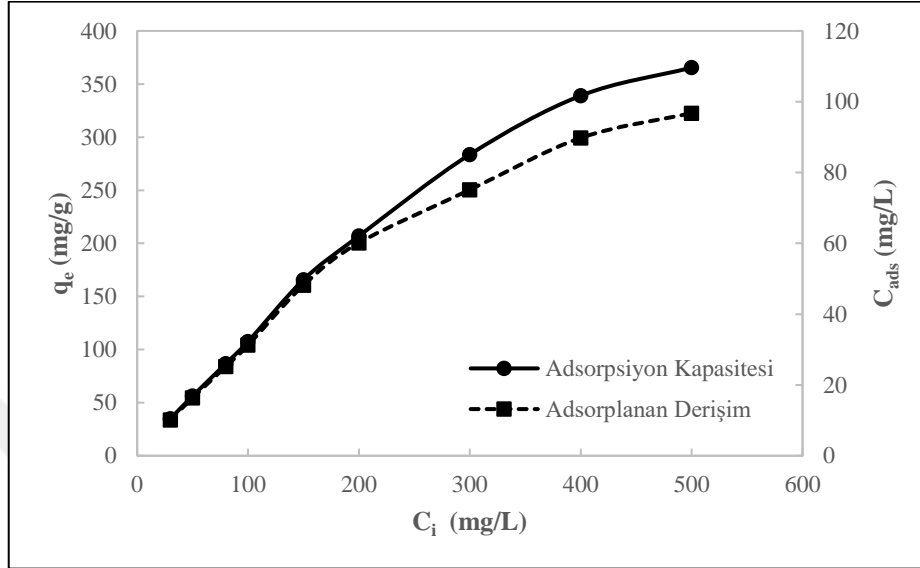
Direkt mavi 71 boyar maddesinin derişiminin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneylerde MHLT-ALJ kütle oranı 3:2 olan 6,25 mg adsorbent, pH’ı 3’e ayarlanan 25 mL’lik adsorpsiyon ortamlarında, farklı boyar madde derişimleri kullanılmıştır.

Şekil 6.91’de direkt mavi 71 derişiminin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin giderek arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon hızı da buna bağlı olarak giderek artmaktadır. 400 mg/L’den sonra adsorpsiyon kapasitesindeki artış giderek yavaşlamakta bu da adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesine yaklaştığını göstermektedir.

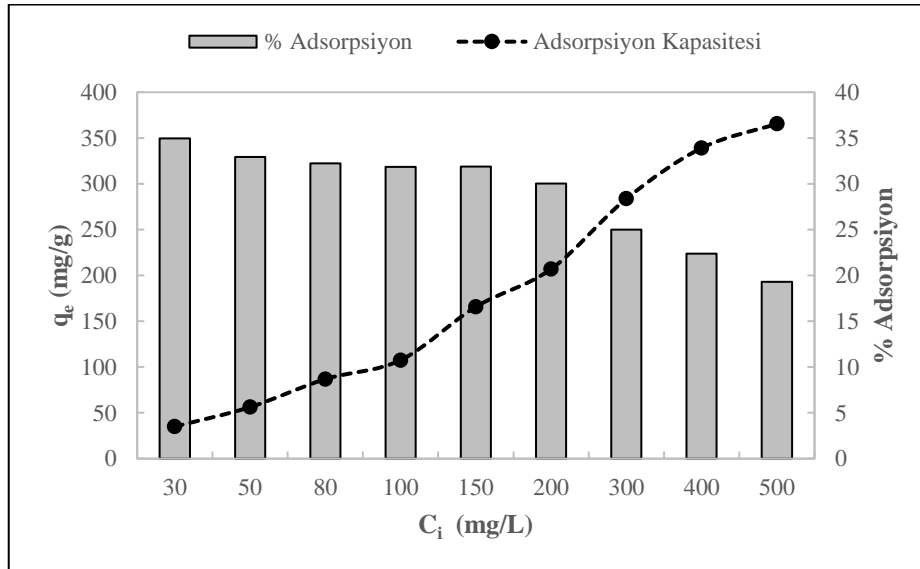


**Şekil 6.91** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının artan direkt mavi 71 derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2)

Şekil 6.92 ve Şekil 6.93’de sırasıyla adsorplanan direkt mavi 71 derişiminin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan direkt mavi 71 derişimiyle değişimi, adsorpsiyon kapasitesiyle karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



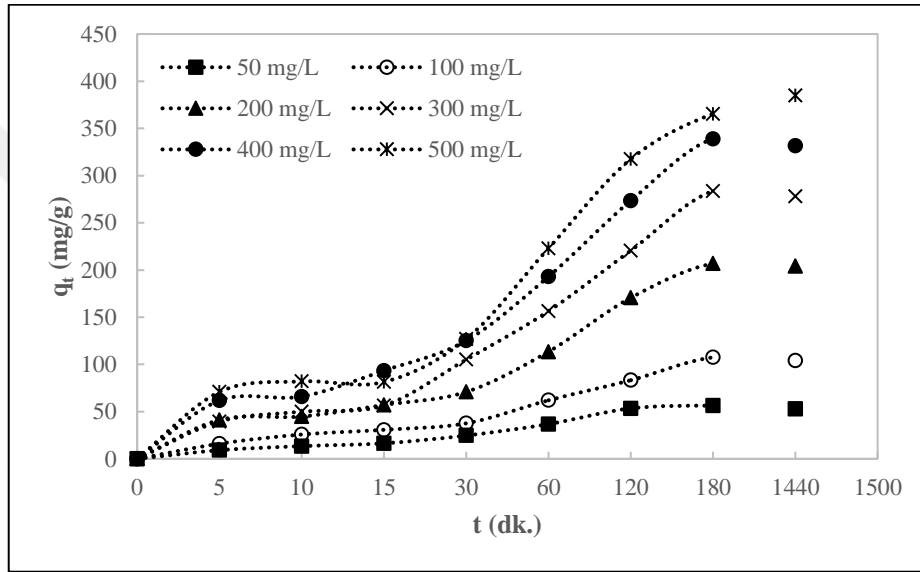
**Şekil 6.92** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorplanan derişimin artan direkt mavi 71 derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2)



**Şekil 6.93** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon verimliliğinin artan direkt mavi 71 derişimine göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2)



Şekil 6.94’de farklı direkt mavi 71 konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimleri görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi zamana bağlı olarak giderek artmakta ve bir süre sonra doygunluğa ulaşarak sabit kalmaktadır. Yüksek direkt mavi 71 derişimlerinde nihai adsorpsiyon dengesi 180 dakika-24 saatte kurulurken, düşük derişimlerde 5-30 dakika arasında kurulan ilk denge, fiziki nedenlerle oluşan adsorpsiyon dengesine işaret eder. Derişimin arttırılması ise dengeye ulaşan adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. 400-500 mg/L’den sonra dengedeki adsorpsiyon kapasiteleri birbirine yaklaşmakta bu da maksimum adsorpsiyon kapasitesinin bu aralıkta olduğu göstermektedir.



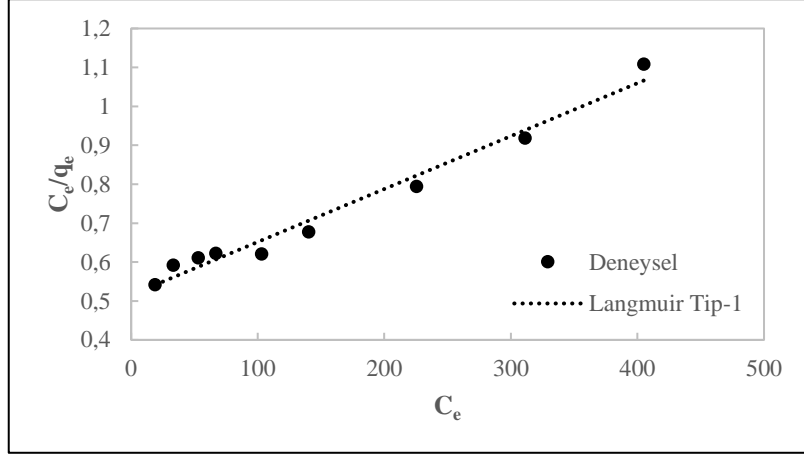
**Şekil 6.94** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda farklı derişim miktarlarında adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2)

Bundan sonraki aşamada direkt mavi 71 adsorpsiyonunun denge ve kinetik modellere uyumu araştırılmıştır.

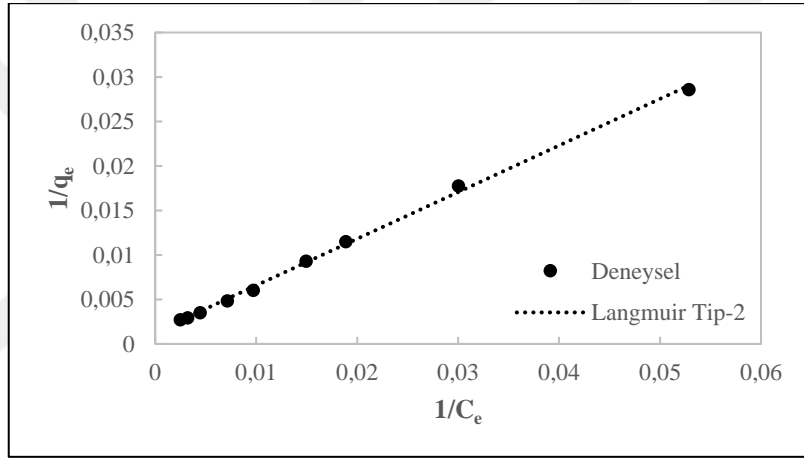
### 6.2.3.5. Adsorpsiyon Denge Modellerine Uyumun İncelenmesi

Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda farklı derişimlerde elde edilen denge adsorpsiyon kapasitesi verilerinin Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson modellerine uyumunun gösterilebilmesi için modellerin doğrusal ve doğrusal olmayan formları kullanılmıştır. Modellerin sabitleri hesaplanmış ve birbirine göre uyumları incelenmiştir.

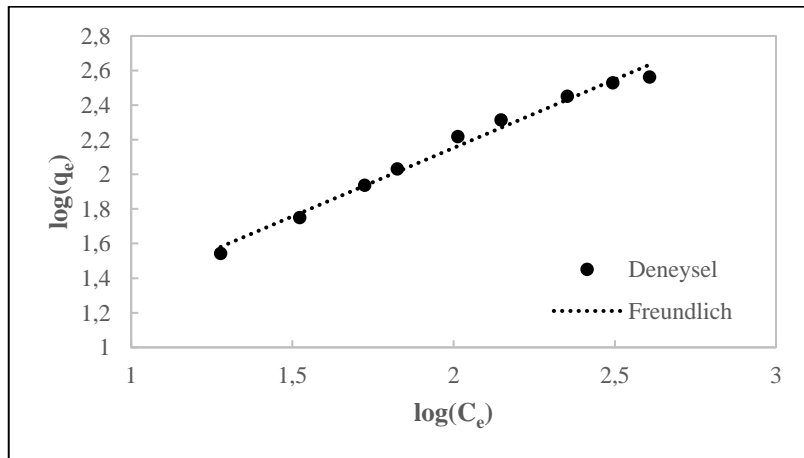
Şekil 6.95, Şekil 6.96 ve Şekil 6.97’de doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-1 (Denk. 4.4), Tip-2 (Denk. 4.5) ve Freundlich (Denk. 4.8) modellerine uyum gösterilmiştir.



Şekil 6.95 Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-1 modelinin incelenmesi



Şekil 6.96 Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-2 modelinin incelenmesi

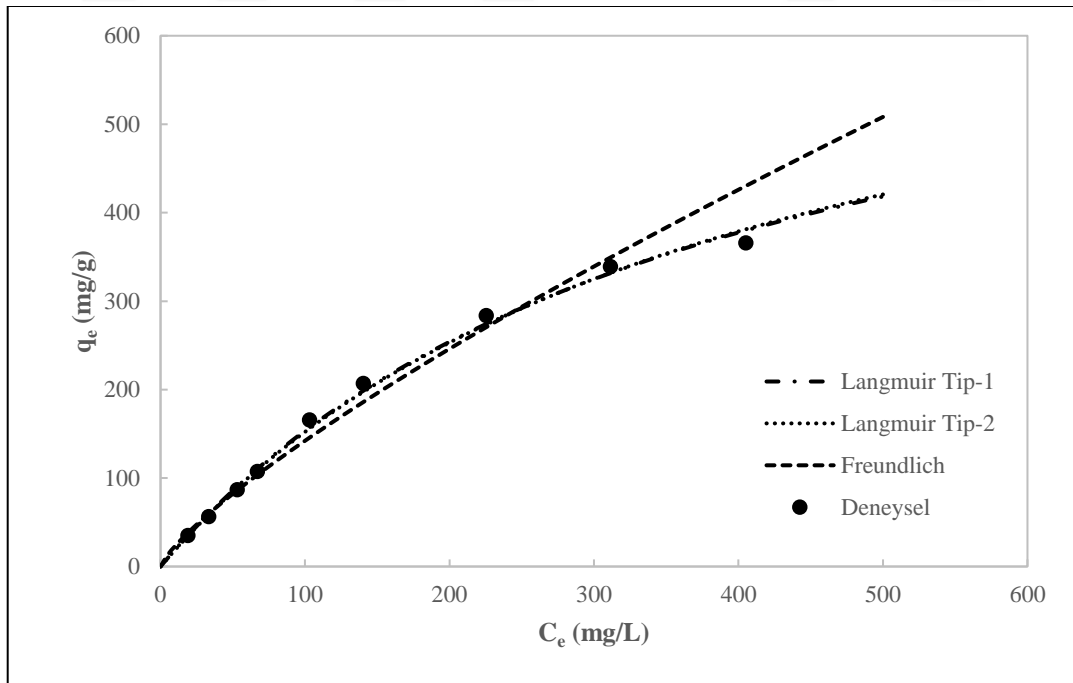


Şekil 6.97 Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış Freundlich modelinin incelenmesi

Langmuir Tip-1, Tip-2 ve Freundlich modellerinden elde edilen adsorpsiyon parametrelerinin değerleri izelge 6.27’de verilmiş ve model eğrileriyle deneysel değerlerin karşılaştırılması Şekil 6.98’de gösterilmiştir. Sonuçlara göre, determinasyon katsayısı değerinin en iyi olduğu ve % ortalama bağlıl hata (OBH) değerinin en küçük olduğu Langmuir Tip-2 modeli deneysel verilere en iyi uyum gösteren doğrusallaştırılmış model olarak görülmektedir.

**Çizelge 6.27** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış izoterm modellere uyum sonuçları

Langmuir Modeli Tip-1		
$q_m$ : 735,48 $K_L$ : 0,0026	$R^2$ : 0,9758	% OBH: 3,43
Langmuir Modeli Tip-2		
$q_m$ : 752,51 $K_L$ : 0,0025	$R^2$ : 0,9983	% OBH: 3,39
Freundlich Modeli		
$K_F$ : 3,71 $n$ : 1,2633	$R^2$ : 0,9870	% OBH: 7,47

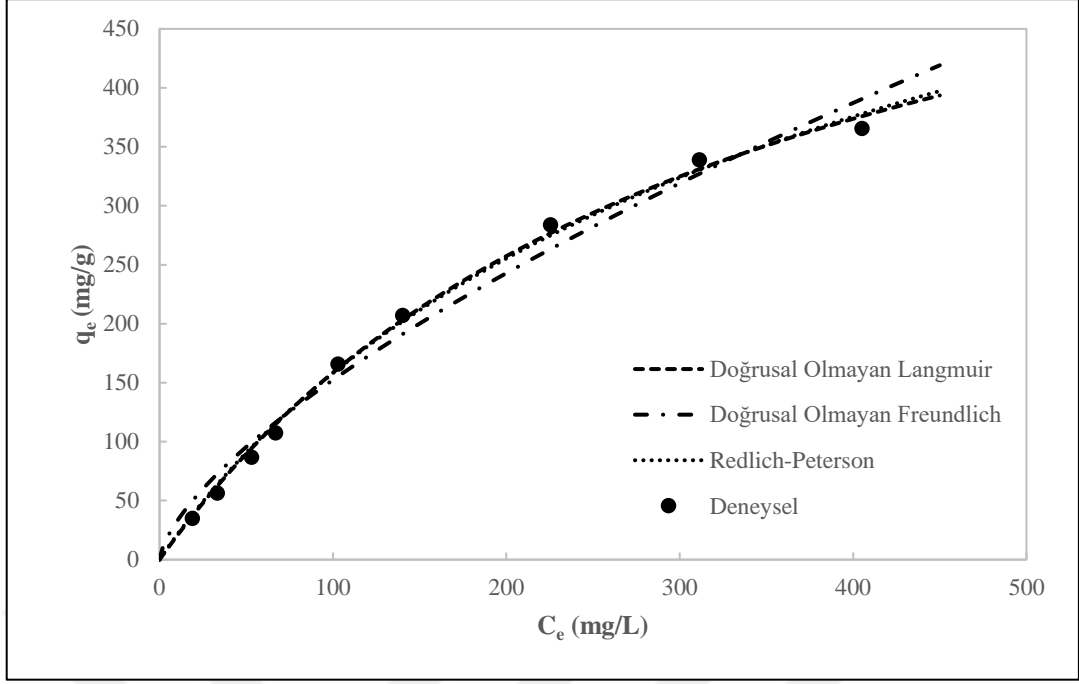


**Şekil 6.98** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış izoterm modellere uyumun karşılaştırılması

Çizelge 6.28 ve Şekil 6.99'da Microsoft Excel 2016'nın çözücü eklentisi kullanılarak oluşturulmuş doğrusal olmayan izoterm modellere uyum görülmektedir. Sonuçlardan Langmuir (Denk. 4.3) modelinin determinasyon katsayısı ve % ortalama bağıl hata (OBH) değerinin diğer modellere göre daha iyi uyum gösterdiği görülmektedir. Doğrusallaştırılmış Tip-1, Tip-2 ve doğrusal olmayan Langmuir modelinden hesaplanan  $q_m$  ve  $K_L$  değerleri birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Redlich-Peterson sabiti  $\beta$ 'nin 1'e yakın bir değer alması, Redlich-Peterson (Denk. 4.10) modelinin Langmuir modeline indirgenebileceğinin bir göstergesidir. Dolayısıyla Langmuir modelinden hesaplanan  $q_m.K_L$  sabitinin değeri, Redlich-Peterson modelindeki  $K_R$  sabitine yakın bir değer vermektedir.

**Çizelge 6.28** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm modellere uyum sonuçları

<b>Doğrusal Olmayan Langmuir Modeli</b>		
<b><math>q_m</math>:</b> 682,86 <b><math>K_L</math>:</b> 0,0030	<b><math>R^2</math>:</b> 0,9967	<b>% OBH:</b> 4,88
<b>Doğrusal Olmayan Freundlich Modeli</b>		
<b><math>K_F</math>:</b> 6,87 <b>n:</b> 1,4862	<b><math>R^2</math>:</b> 0,9814	<b>% OBH:</b> 13,94
<b>Redlich-Peterson Modeli</b>		
<b><math>K_R</math>:</b> 2,18 <b><math>a_R</math>:</b> 0,0060 <b><math>\beta</math>:</b> 0,9	<b><math>R^2</math>:</b> 0,9955	<b>% OBH:</b> 5,92



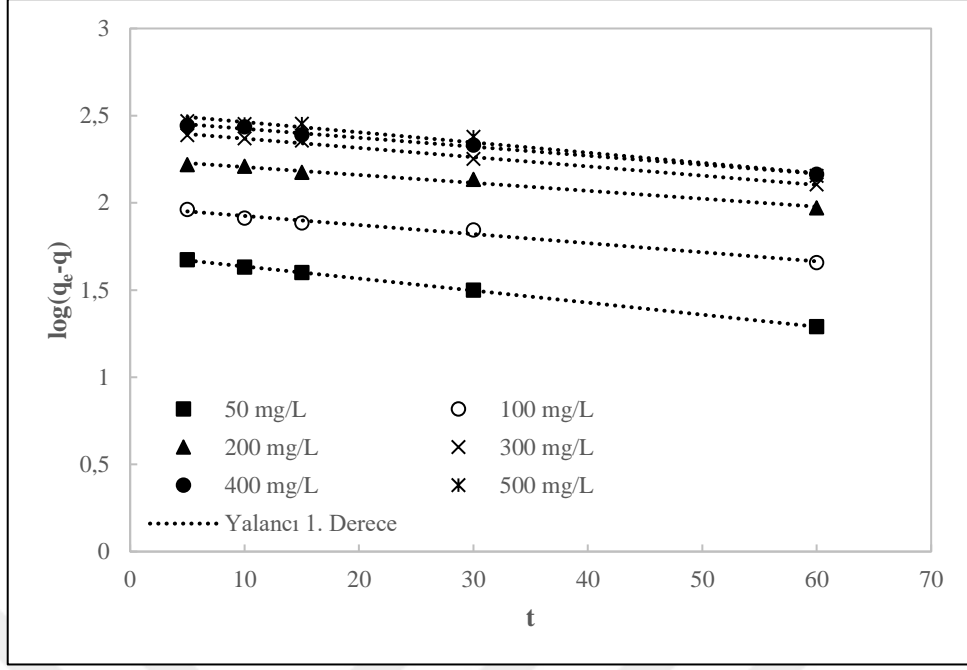
**Şekil 6.99** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm modellere uyumun karşılaştırılması

Doğrusal ve doğrusal olmayan modeller karşılaştırıldığında ise doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-2 modelinin deneysel verilere en iyi uyum sağladığı görülmektedir. Direkt mavi 71'in MHLT-ALJ hibrit kürelere adsorpsiyonu, çalışılan derişim aralığında doygunluk tipi adsorpsiyon göstermektedir ve Langmuir varsayımları geçerlidir.

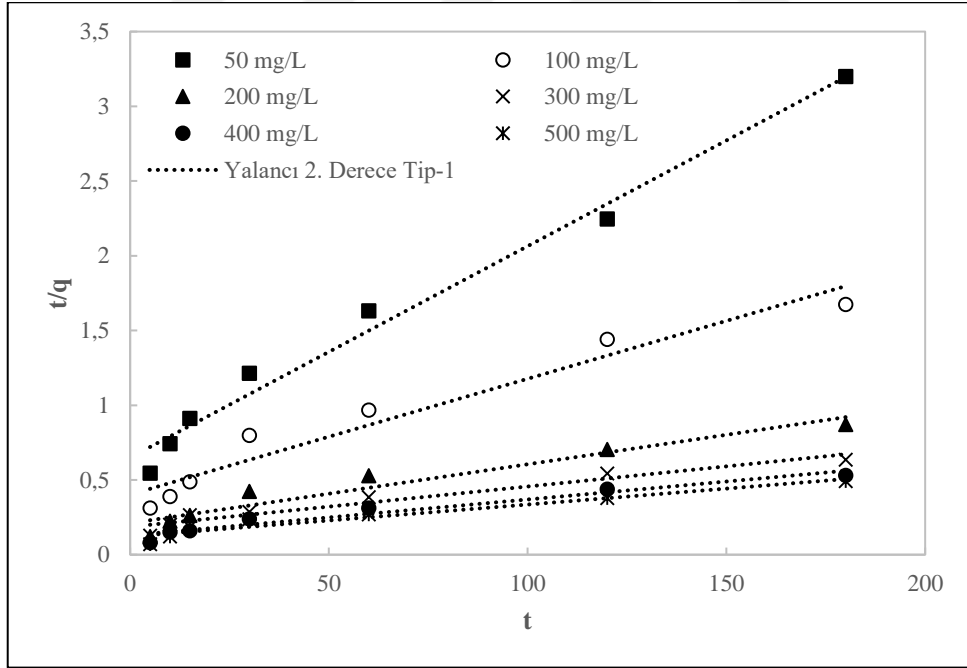
#### 6.2.3.6. Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi

Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda farklı derişimlerde elde edilen adsorpsiyon kapasitesi verileri kullanılarak, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modele uyumu incelenmiştir. Modellerin doğrusal ve doğrusal olmayan formları kullanılarak hız sabitleri hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

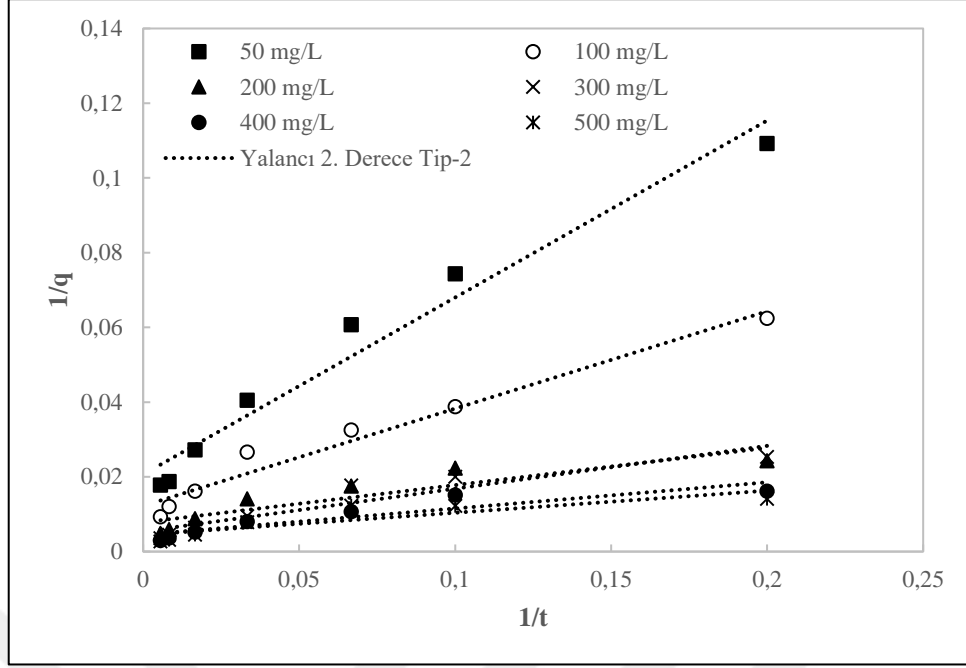
Şekil 6.100, Şekil 6.101 ve Şekil 6.102'de elde edilen grafikler doğrultusunda denge adsorpsiyon kapasiteleri ve hız sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 6.29, Çizelge 6.30 ve Çizelge 6.31'de gösterilmiştir. Sonuçlara göre % ortalama bağıl hata (OBH) değerleri daha küçük ve determinasyon katsayıları yeterli derecede 1'e yaklaşmış olan doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 (Denk. 4.15) modeli deneysel verilere daha çok uymaktadır.



Şekil 6.100 Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı birinci derece modele uyumun incelenmesi



Şekil 6.101 Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 modele uyumun incelenmesi



Şekil 6.102 Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-2 modele uyumun incelenmesi

Çizelge 6.29 Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı birinci derece modele uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$K_1$ (1/dk.)	$R^2$	% OBH
50	0,0158	0,9983	22,36
100	0,0120	0,9805	27,73
200	0,0105	0,9862	31,61
300	0,0122	0,9933	20,43
400	0,0119	0,9934	28,45
500	0,0135	0,9668	26,49

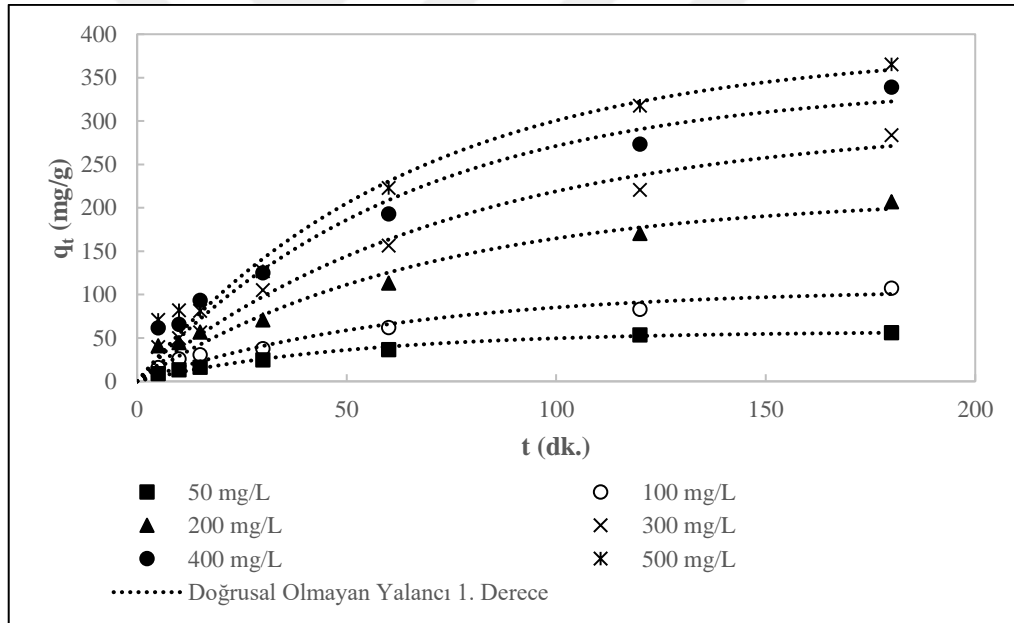
Çizelge 6.30 Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-1 modele uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.dk.)	$R^2$	% OBH
50	70,70	0,00031	0,9846	8,89
100	129,01	0,00015	0,9467	15,21
200	253,71	0,00007	0,9297	16,57
300	371,00	0,00004	0,9452	12,66
400	415,97	0,00004	0,9507	12,83
500	468,89	0,00004	0,9352	16,97

**Çizelge 6.31** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusallaştırılmış yalancı ikinci derece Tip-2 modele uyum sonuçları

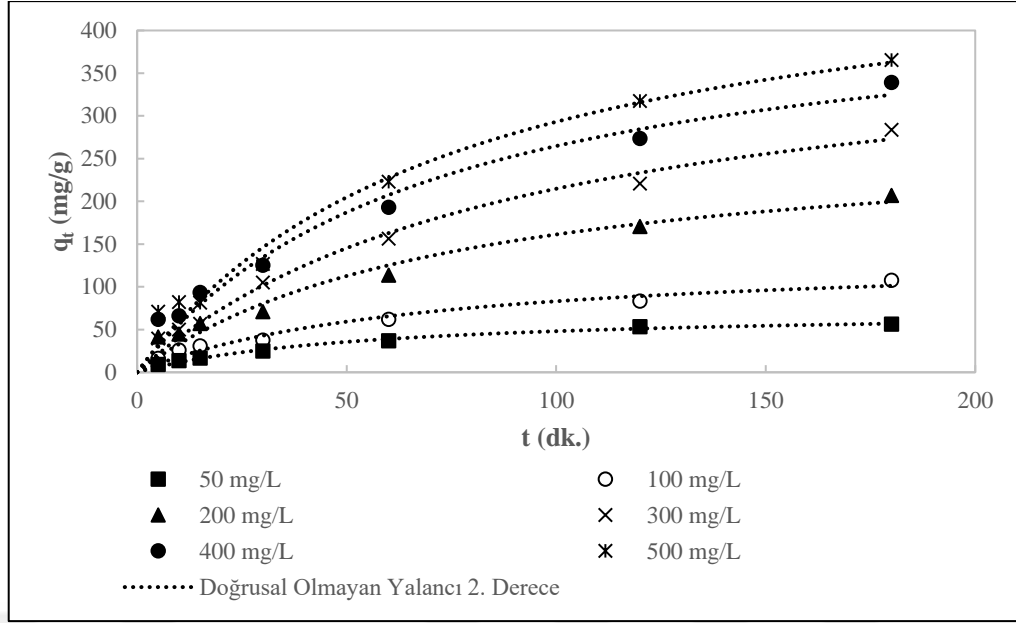
$C_i$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.dk.)	$R^2$	% OBH
50	48,46	0,00090	0,9659	13,46
100	81,79	0,00057	0,9662	13,23
200	127,80	0,00061	0,8040	23,88
300	185,87	0,00025	0,8828	21,57
400	221,22	0,00029	0,8358	22,04
500	223,20	0,00034	0,7539	28,08

Şekil 6.103 ve Şekil 6.104'de Microsoft Excel 2016'nın çözücü eklentisi kullanılarak oluşturulmuş doğrusal olmayan yalancı birinci derece (Denk. 4.12) ve ikinci derece (Denk. 4.14) modeller görülmektedir.



**Şekil 6.103** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı birinci derece modele uyumun incelenmesi





**Şekil 6.104** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı ikinci derece modele uyumun incelenmesi

Doğrusal olmayan modellere göre de ikinci derece kinetik model, birinci derece kinetik modele göre daha iyi uyum göstermektedir. Elde edilen denge adsorpsiyon kapasiteleri ve hız sabitleri Çizelge 6.32 ve Çizelge 6.33'de gösterilmiştir.

**Çizelge 6.32** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı birinci derece modele uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$K_1$ (g/mg.dk.)	$R^2$	% OBH
50	57,63	0,0198	0,9820	12,87
100	106,53	0,0161	0,9476	20,50
200	214,00	0,0147	0,9449	21,39
300	299,07	0,0132	0,9785	15,23
400	343,07	0,0156	0,9593	18,30
500	383,21	0,0153	0,9673	16,43

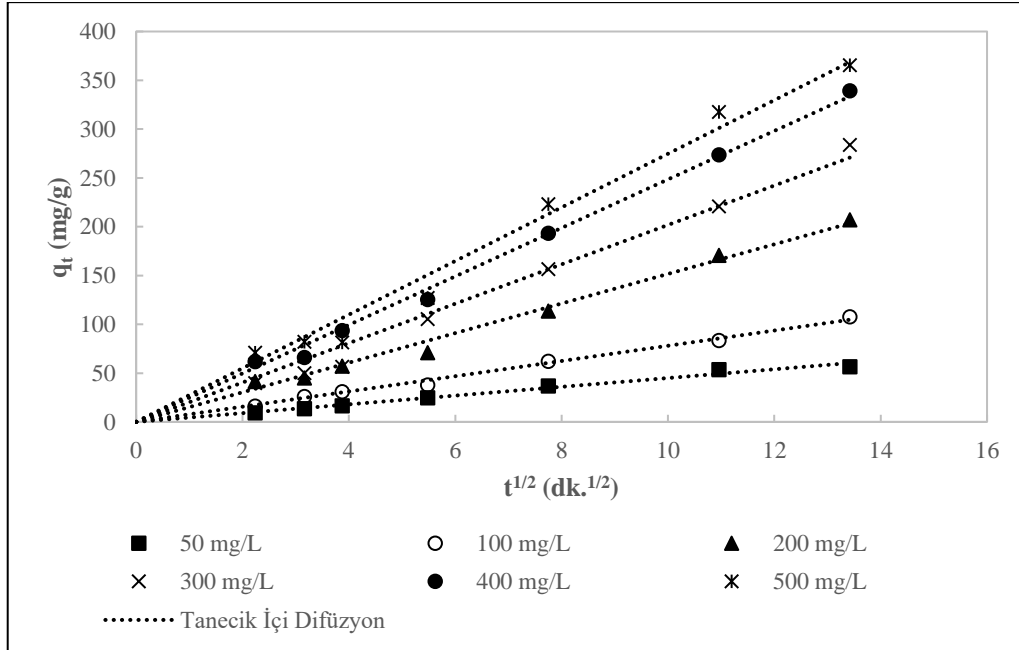
**Çizelge 6.33** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda doğrusal olmayan yalancı ikinci derece modele uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg.dk.)	$R^2$	% OBH
50	74,05	0,00025	0,9882	9,50
100	138,99	0,00011	0,9640	17,18
200	283,41	0,00005	0,9575	18,69
300	411,81	0,00003	0,9857	12,08
400	452,55	0,00003	0,9721	15,08
500	515,39	0,00003	0,9728	15,00

Doğrusal ve doğrusal olmayan modeller karşılaştırıldığında ise % OBH değerlerinin doğrusal olmayan modellerde daha düşük olduğu dolayısıyla doğrusal olmayan modellere deneysel verilerin daha çok uyduğu görülmektedir.

#### 6.2.3.7. Tanecik İçi Difüzyon Modeline Uyumun İncelenmesi

Şekil 6.105’de deneysel elde edilen denge adsorpsiyon kapasitesi verilerinin tanecik içi difüzyon modeline (Denk. 4.17) uyumu görülmektedir. Grafik doğrultusunda hesaplanan tanecik içi difüzyon hız sabitleri ve kayma noktaları Çizelge 6.34’de verilmiştir.



**Şekil 6.105** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modeline uyumun incelenmesi

Şekil 6.105’de elde edilen grafik ve Çizelge 6.34’deki sonuçlar doğrultusunda adsorpsiyon mekanizmasının nasıl gerçekleştiği görülebilmektedir. Grafik çoklu bir lineer durum göstermemektedir. Ayrıca hiç bir konsantrasyonda kayma noktası oluşmamış, modellerin hepsi orijinden geçmiştir. Bu da hızı kontrol eden basamağın sınır tabaka difüzyonunun etkisinde olmadığı yalnızca gözenek difüzyonunun etkisinde olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon mekanizmasında sınır tabaka difüzyonunun etkisinin olmayışı adsorpsiyonun yalnızca elektrostatik kuvvetlerin etkisinde gerçekleşmesinin bir sebebi olarak düşünülebilir.

**Çizelge 6.34** Direkt mavi 71 adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon modeline uyum sonuçları

$C_i$ (mg/L)	$K_{id}$ (g/mg.dk. <sup>1/2</sup> )	$C$ (mg/g)	$R^2$	% OBH
50	4,49	0	0,9817	5,99
100	7,80	0	0,9934	5,19
200	15,16	0	0,9899	7,48
300	20,18	0	0,9833	12,90
400	24,85	0	0,9949	6,19
500	27,47	0	0,9811	11,32

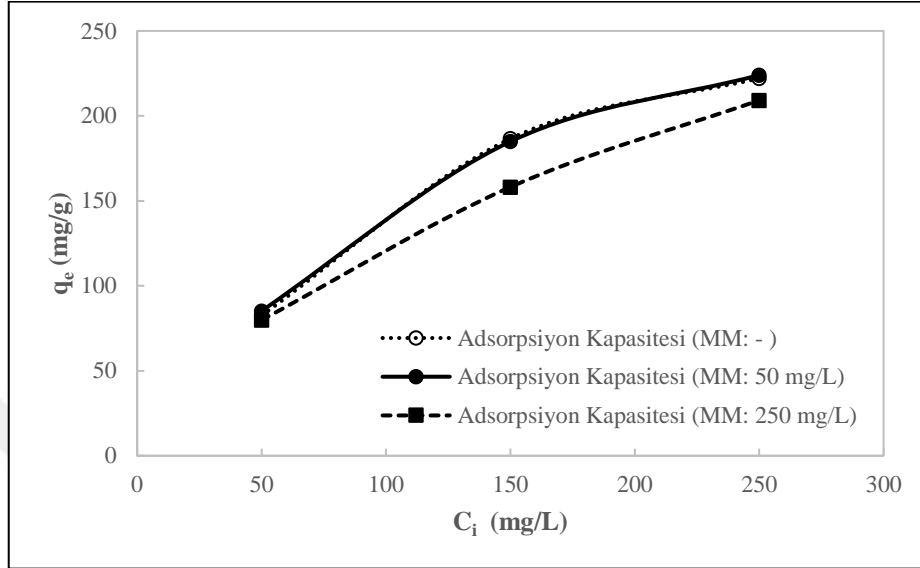
### 6.3. Kesikli Karıştırmalı Kaplarda İkili Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları

İkili sistemler kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları adsorplanan bileşenlerin yarıışı ve yüzey etkileşimleri nedeniyle daha karmaşıktır. İkili sistemler ile tekli sistemler farklı özellikler göstermektedir. Adsorbentin aktif bölgelerindeki etkileşim ağır metal iyonu ve boyar maddenin karakteristik özellikleri ile değişmektedir. Yüzey etkileşimi adsorpsiyon mekanizmasına ve gerçekleşen reaksiyonun tersinir olup olmasına göre farklılık gösterebilmektedir.

#### 6.3.1. Pb(II) İyonu-Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Çalışmaları

Kurşun ağır metali ve metilen mavisi boyar maddesinin ikili sistemleriyle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, her ikisinin de tekli sistemlerinde en iyi sonuç verdiği MHLT-ALJ kütle oranı 1:2 olan 12,5 mg hibrit küreler ve pH’ı 5’e ayarlanan 25 mL adsorpsiyon ortamları kullanılmıştır. Ortamlar farklı derişimlerde Pb(II) iyonları ve farklı derişimlerde metilen mavisi içerecek şekilde hazırlanmıştır.

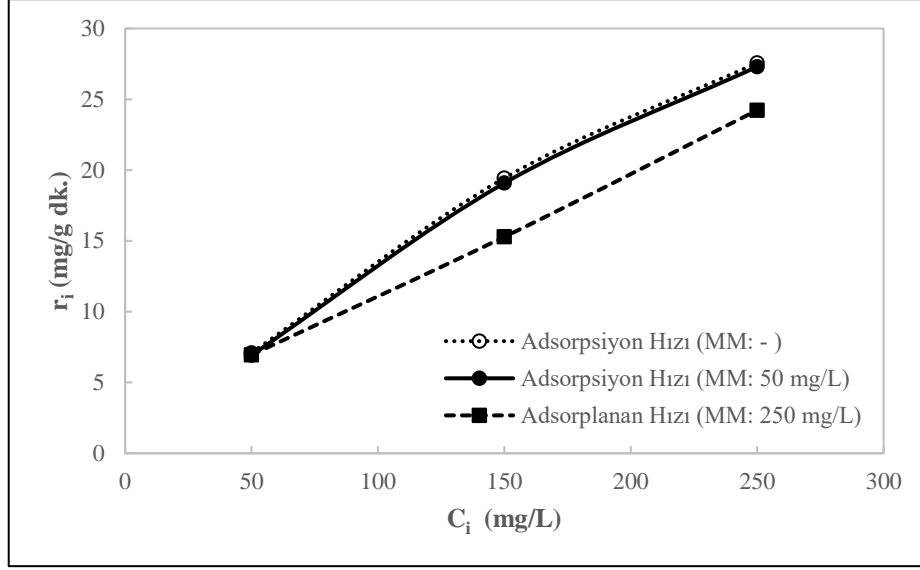
Metilen mavisi boyar maddesinin derişiminin 50 ve 250 mg/L olarak sabit tutulup kurşun ağır metali derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 6.106'da verilmiştir.



**Şekil 6.106** Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonları adsorpsiyon kapasitesinin, farklı metilen mavisi içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)

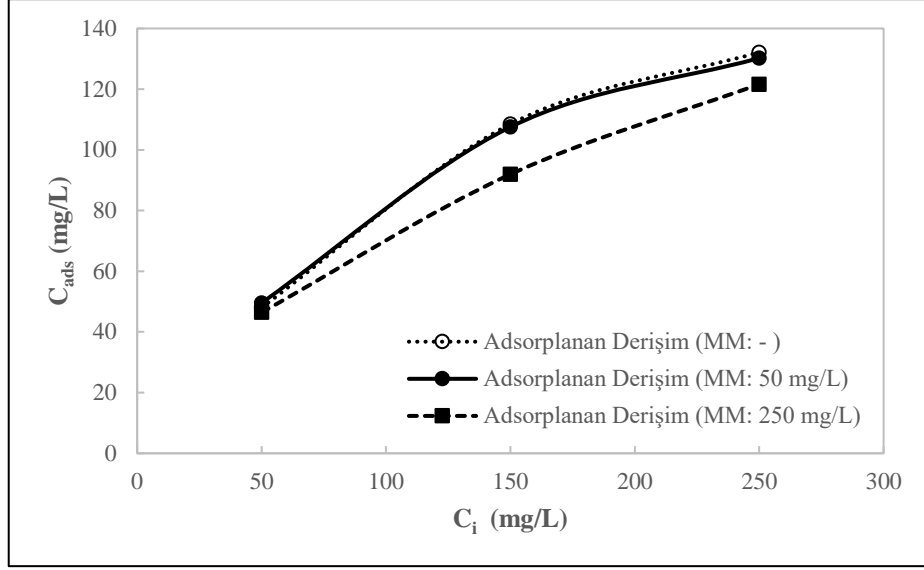
Şekil 6.106'da görüldüğü üzere Pb(II) iyonları adsorpsiyon kapasitesi, metilen mavisi derişiminin artması ile azalmıştır. Bu da metilen mavisi derişiminin arttırılmasıyla adsorbentin aktif bölgelerinin kapanmaya başlamasının bir göstergesidir.

Şekil 6.107 ve Şekil 6.108'de Pb(II) iyonları ve metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon hızları ve adsorplanan derişimlerinin, 50 ve 250 mg/L metilen mavisi içeren ve metilen mavisi hiç içermeyen ortamda, artan Pb(II) derişimleri ile değişimi verilmektedir.

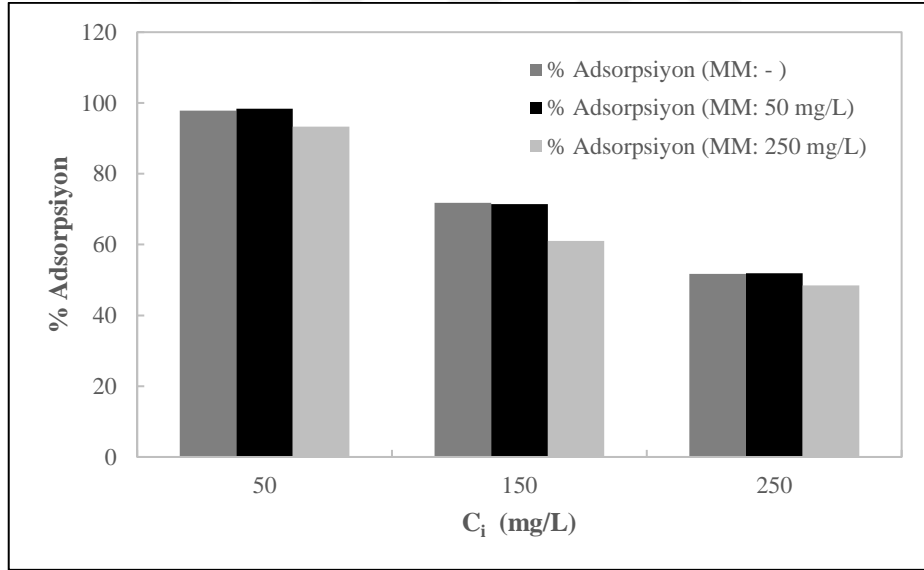


**Şekil 6.107** Pb(II)-Metilen mavisi ikili sistem adsorpsiyonunda Pb(II) iyonları adsorpsiyon hızının, farklı metilen mavisi içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)

Şekil 6.108 ve Şekil 6.109’da Pb(II) iyonları ve metilen mavisi ikili sisteminin Pb(II) iyonlarının adsorplanan derişimlerinin ve % kurşun iyonları gideriminin derişime bağlı değişimi görülmektedir. Metilen mavisi derişimi 50 mg/L’den 250 mg/L’ye arttırıldığında Pb(II) iyonlarının, adsorplanan derişimleri ve adsorpsiyon verimlilikleri azalmıştır. Ortamda metilen mavisi yokken ise 50 mg/L metilen mavisi içeren duruma göre hemen hemen adsorplanan derişim ve adsorpsiyon verimliliklerinde bir değişiklik olmamıştır.

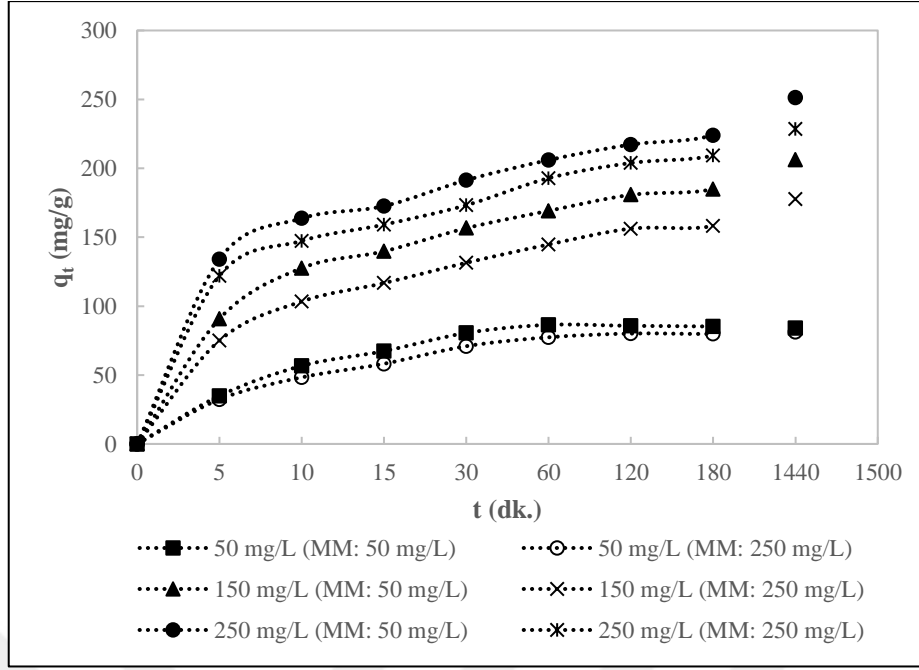


**Şekil 6.108** Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının adsorplanan derişiminin, farklı metilen mavisi içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)



**Şekil 6.109** Pb(II)-Metilen mavisi ikili sistem adsorpsiyonunda Pb(II) iyonları adsorpsiyon verimliliğinin, farklı metilen mavisi içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)

Şekil 6.110'da Pb(II) iyonları ve metilen mavisi ikili sisteminde, Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin 50-250 mg/L metilen mavisi içeren ortamlarda zamanla değişimi görülmektedir.



**Şekil 6.110** Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonları adsorpsiyon kapasitesinin, farklı metilen mavisi içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 5, adsorbent miktarı: 12,5 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)

Pb(II) iyonları ve metilen mavisi ikili sisteminden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.35'de verilmiştir.

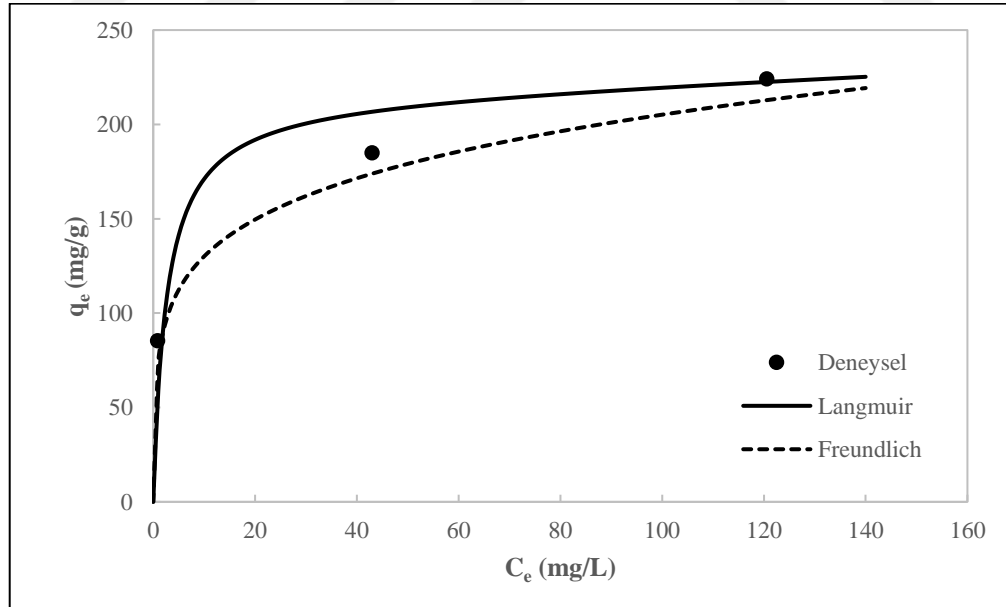
**Çizelge 6.35** Pb(II) iyonları ve metilen mavisi ikili sisteminden elde edilen sonuçlar

Koşullar	Adsorbat	$C_i$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_{ads}$ (mg/L)	% Ads.
<p>pH: 5</p> <p>Sıcaklık: 25°C</p> <p>Çözelti Hacmi: 25 mL</p> <p>Adsorbent Mik.: 12,5 mg</p> <p>MHLT-ALJ: 1:2</p>	Pb	50	82,57	48,01	97,84
		150	186,60	108,49	71,75
		250	222,15	132,17	51,75
	Pb-MM (MM: 50 mg/L)	50	85,23	49,55	98,37
		150	184,92	107,51	71,45
		250	224,03	130,25	51,93
	Pb-MM (MM: 250 mg/L)	50	79,85	46,43	93,31
		150	158,14	91,94	61,08
		250	209,19	121,62	48,47
	MM	50	87,75	46,48	91,57
		250	428,24	222,18	88,99
	MM-Pb (Pb: 50 mg/L)	50	62,59	36,39	72,76
		250	277,61	161,40	64,16
	MM-Pb (Pb: 250 mg/L)	50	11,14	6,48	13,07
		250	38,50	22,38	8,92

Pb(II) iyonları ve metilen mavisi ikili sisteminde elde edilen sonuçlara göre, metilen mavisi boyar maddesi derişimi arttıkça Pb(II) iyonlarının dengedeki adsorpsiyon kapasitesi, adsorplanan derişimi ve adsorpsiyon verimliliği giderek azalmaktadır. Aynı şekilde Pb(II) iyonlarının derişimi arttıkça da metilen mavisi boyar maddesinin dengedeki adsorpsiyon kapasitesi, verimliliği ve adsorplanan derişimi azalmaktadır. Fakat bu azalış Pb(II) iyonlarının ikili sistemdeki azalışından daha fazla gerçekteşmektedir. Bu da Pb(II) iyonlarının MHL-ALJ hibrit kürelere adsorpsiyonunda metilen mavisine göre seçimliliğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

### 6.3.1.1. Adsorpsiyon Denge Modellerine Uyumun İncelenmesi

Kurşun ağır metali ve metilen mavisi boyar maddesinin ikili adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen denge adsorpsiyon kapasitesi verilerinin Langmuir (Denk. 4.6) ve Freundlich (Denk. 4.9) modellerine uyumunun gösterilebilmesi için modellerin çoklu bileşenler için geliştirilen formları kullanılmıştır. Modellerin sabitleri hesaplanmış ve birbirine göre uyumları incelenmiştir. Çok bileşenli Redlich-Peterson (Denk. 4.11) adsorpsiyon modeli deneysel verilere hiç uymadığı için grafiklerde ve sonuçlarda gösterilmemiştir.

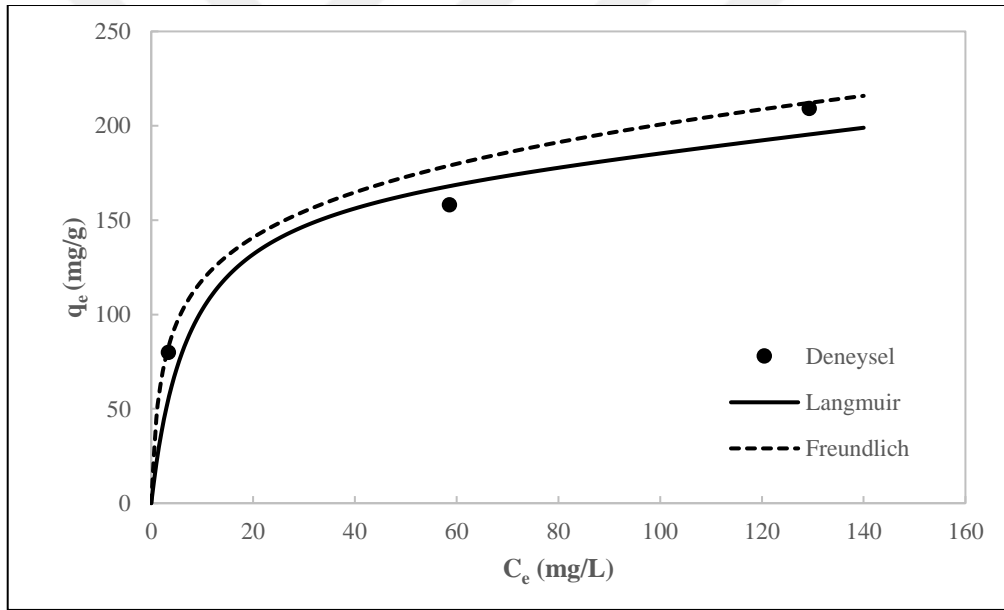


Şekil 6.111 Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde, Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyumun karşılaştırılması (MM: 50 mg/L)



**Çizelge 6.36** Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyum sonuçları (MM: 50 mg/L)

Çok Bileşenli Langmuir Modeli		
$q_{m,Pb}$ : 228,55	$R^2$ : 0,9038	% OBH: 17,87
$K_{L,Pb}$ : 0,6603		
$q_{m,MM}$ : 302,10	$R^2$ : 0,9038	% OBH: 17,87
$K_{L,MM}$ : 0,0686		
Çok Bileşenli Freundlich Modeli		
$K_{F,Pb}$ : 72,45	$R^2$ : 0,9496	% OBH: 12,80
$n_{Pb}$ : 0,2255		
$a_{12}$ : 0,0061		
$K_{F,MM}$ : 14,92	$R^2$ : 0,9496	% OBH: 12,80
$n_{MM}$ : 0,5948		
$a_{21}$ : 41,96		



**Şekil 6.112** Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde, Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyumun karşılaştırılması (MM: 250 mg/L)

**Çizelge 6.37** Pb(II)-Metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyum sonuçları (MM: 250 mg/L)

Çok Bileşenli Langmuir Modeli		
$q_{m,Pb}$ : 228,55	$R^2$ : 0,9058	% OBH: 15,16
$K_{L,Pb}$ : 0,6603		
$q_{m,MM}$ : 302,10	$R^2$ : 0,9058	% OBH: 15,16
$K_{L,MM}$ : 0,0686		

Çok Bileşenli Freundlich Modeli		
$K_{F,Pb}$ : 72,45 $n_{Pb}$ : 0,2255 $a_{12}$ : 0,0061	$R^2$ : 0,9581	% OBH: 7,14
$K_{F,MM}$ : 14,92 $n_{MM}$ : 0,5948 $a_{21}$ : 41,96		

Çizelge 6.36, Çizelge 6.37, Şekil 6.111 ve Şekil 6.112'deki sonuçlar doğrultusunda Pb(II) iyonları ve metilen mavisi ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonları deneysel verilerinin çok bileşenli Freundlich izoterm modeline daha iyi uyduğu görülmektedir.

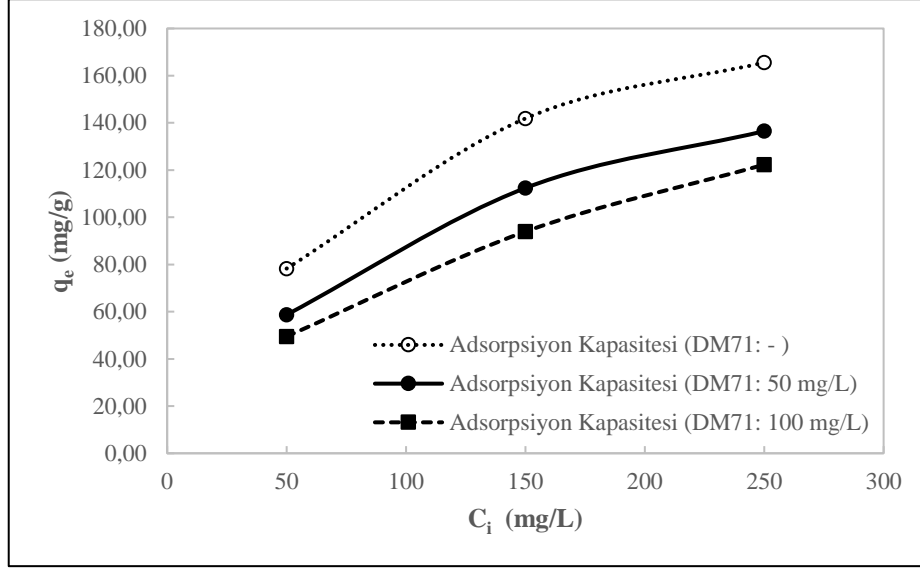
Kurşun iyonları ve metilen mavisi tekli ve ikili adsorpsiyon modelleri karşılaştırıldığında ise Freundlich modeline göre hem kurşun iyonlarının hem de metilen mavisi boyar maddesinin afinite ( $K_F$ ) değerinin ikili sistemlerde tekli sistemlere göre azaldığı görülmektedir. Langmuir modeline göre ise maksimum adsorplama kapasitesi ( $q_m$ ) tekli sistemlere göre ikili sistemlerde yine azalmıştır. Her iki modele göre de kurşun iyonlarının afinite ( $K_F$ ) ve adsorplama kapasitesindeki düşüş metilen mavisi afinite ( $K_F$ ) ve adsorplama kapasitesindeki düşüşe göre çok küçüktür. Bu da kompozit kürelerin kurşun iyonlarına karşı afinitesinin ve seçimliliğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

### 6.3.2. Pb(II) İyonu-Direkt Mavi 71 Adsorpsiyonu Çalışmaları

Kurşun ağır metali ve direkt mavi 71 boyar maddesinin ikili sistemleriyle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında direkt mavi 71'in anyonik bir boyar madde olmasından dolayı seçimliliğinin sağlanması amaçlanmıştır. Farklı derişimlerde Pb(II) iyonları ve direkt mavi 71 içeren ve direkt mavi 71'in tekli sistemlerde en iyi sonuç verdiği MHLT-ALJ kütle oranı 3:2 olan 6,25 mg hibrit küreler, pH'ı 3'e ayarlanan 25 mL adsorpsiyon ortamları kullanılmıştır.

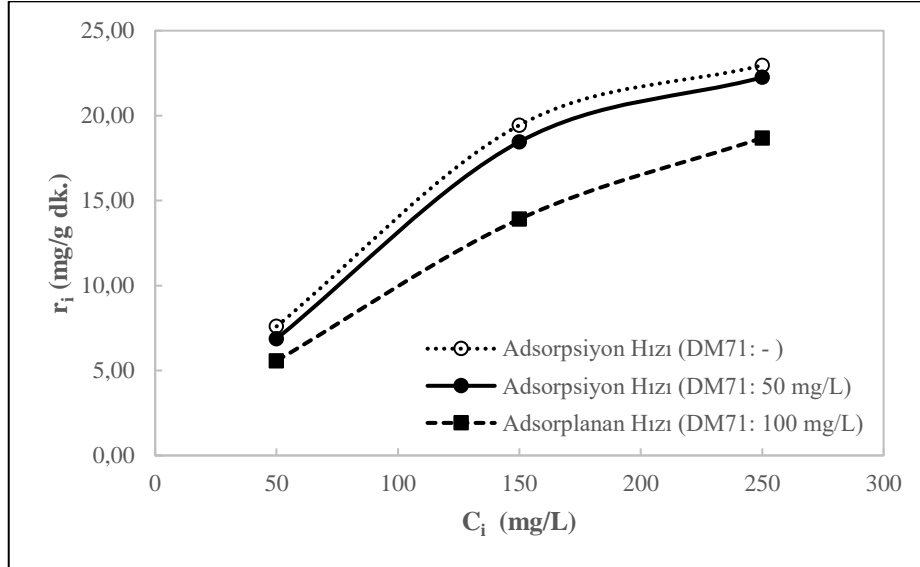
Direkt mavi 71 boyar maddesinin derişiminin 50 ve 100 mg/L olarak sabit tutulup kurşun ağır metali derişiminin değiştirilmesiyle elde edilen Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 6.113'de verilmiştir.

Şekil 6.113'de görüldüğü üzere Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi, direkt mavisi 71 derişiminin arttırılmasıyla bir miktar azalmıştır.

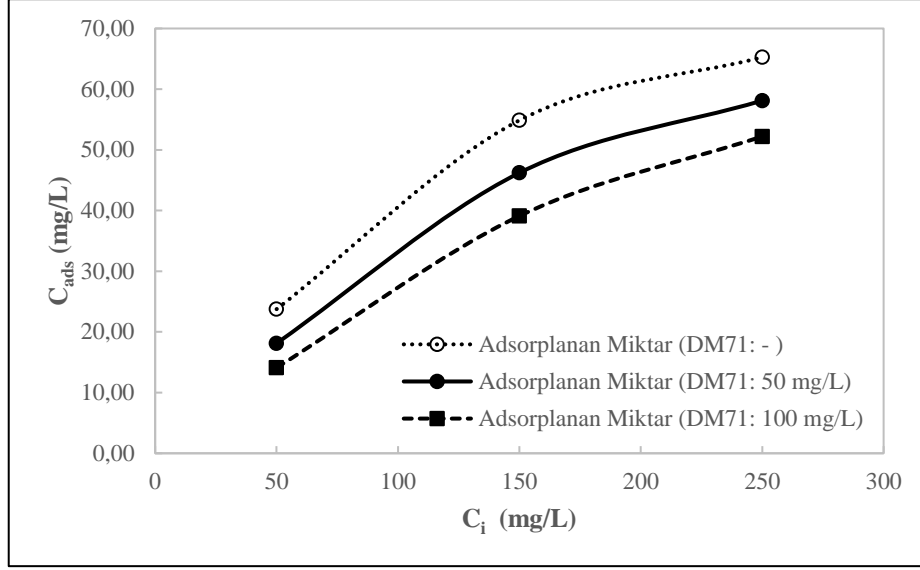


**Şekil 6.113** Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonları adsorpsiyon kapasitesinin, farklı direkt mavi 71 içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2)

Şekil 6.114 ve Şekil 6.115’de Pb(II) iyonları ve direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon hızları ve adsorplanan derişimlerinin, farklı direkt mavi 71 içeren ortamlarda, artan Pb(II) derişimleri ile değişimi verilmektedir.

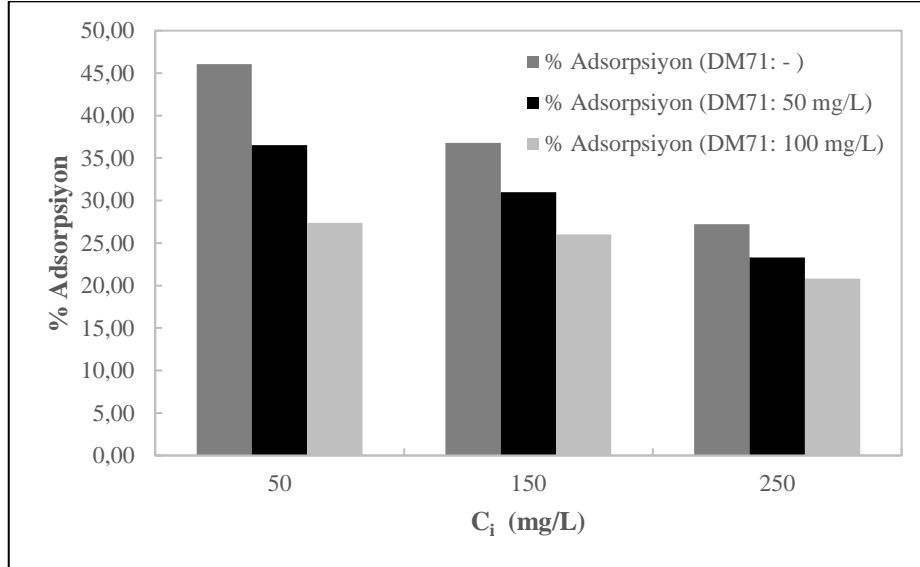


**Şekil 6.114** Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyonunda Pb(II) iyonları adsorpsiyon hızının, farklı direkt mavi 71 içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2)



**Şekil 6.115** Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının adsorplanan derişiminin, farklı direkt mavi 71 içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2)

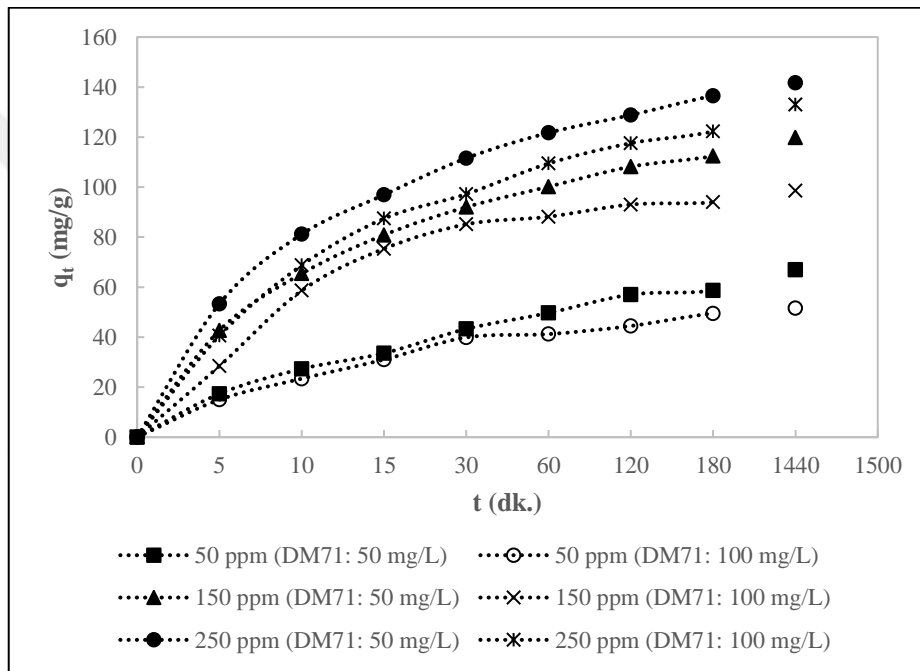
Direkt mavi 71 derişimi arttırıldığında Pb(II) iyonlarının başlangıç adsorpsiyon hızları ve adsorplanan derişimlerindeki azalma düşüktür. Direkt mavi 71 anyonik bir boyar madde olduğundan Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki inhibisyon etkisi çok fazla değildir.



**Şekil 6.116** Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyonunda Pb(II) iyonları adsorpsiyon verimliliğinin, farklı direkt mavi 71 içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2)

Şekil 6.116'da Pb(II) iyonları ve direkt mavi 71 ikili sisteminin % kurşun iyonları gideriminin derişime bağlı değişimi görölmektedir.

Şekil 6.117'de Pb(II) iyonları ve direkt mavi 71 ikili sisteminde, Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin, farklı direkt mavi 71 içeren ortamlarda zamanla değişimi görölmektedir. Direkt mavi 71'in Pb(II) içeren ortamlara artan derişimlerde eklenmesinin yarattığı inhibisyon etkisi adsorpsiyon eğrilerinin ilk 60 dakikalık kısmını çok fazla değiştirmemiştir. Ancak direkt mavi 71'in ortamda bulunmasının yarattığı inhibisyon etkisi zamanla artarak, daha çok nihai adsorpsiyon dengesini etkilemiştir.



Şekil 6.117 Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonları adsorpsiyon kapasitesinin, farklı metilen mavisi içeren ortamlarda artan Pb(II) derişimleri ile zamana göre değişimi (sıcaklık: 25°C, çözelti hacmi: 25 mL, pH: 3, adsorbent miktarı: 6,25 mg, MHLT-ALJ oranı: 3:2)

Pb(II) iyonları ve direkt mavi 71 ikili sisteminden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.38'de verilmiştir.

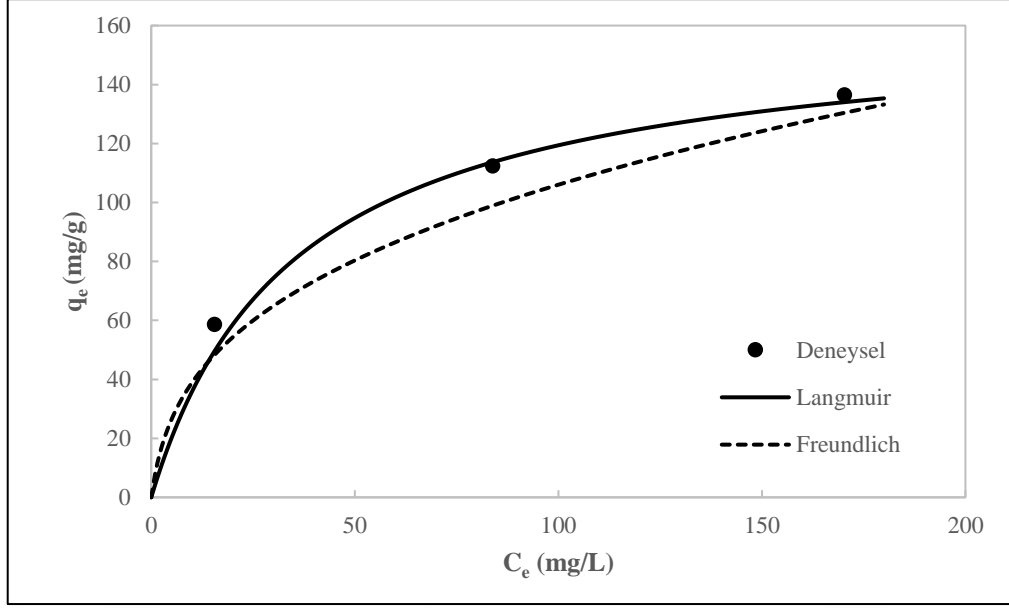
**Çizelge 6.38** Pb(II) iyonları ve direkt mavi 71 ikili sisteminden elde edilen sonuçlar

Koşullar	Adsorbat	C <sub>i</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>ads</sub> (mg/L)	% Ads.
<b>pH:</b> 3 <b>Sıcaklık:</b> 25°C <b>Çözelti Hacmi:</b> 25 mL <b>Adsorbent Mik.:</b> 6,25 mg <b>MHLT-ALJ:</b> 3:2	Pb	50	78,26	23,75	46,06
		150	141,86	54,87	36,79
		250	165,58	65,26	27,24
	Pb-DM71 (DM71: 50 mg/L)	50	58,68	18,12	36,53
		150	112,40	46,21	30,97
		250	136,51	58,12	23,28
	Pb-DM71 (DB71: 100 mg/L)	50	49,49	14,10	27,36
		150	93,94	39,10	26,00
		250	122,29	52,21	20,80
	DM71	50	56,25	16,35	32,94
		100	107,48	31,24	31,85
	DM71-Pb (Pb: 50 mg/L)	50	13,66	3,97	7,69
		100	41,43	12,05	11,70
	DM71-Pb (Pb: 250 mg/L)	50	13,66	3,97	7,69
		100	26,37	7,67	7,53

Pb(II) iyonları ve direkt mavi 71 ikili sisteminde elde edilen sonuçlara göre, direkt mavi 71 boyar maddesi derişimi arttıkça Pb(II) iyonlarının dengedeki adsorpsiyon kapasitesi, adsorplanan derişimi ve adsorpsiyon verimliliği giderek azalmaktadır. Aynı şekilde Pb(II) iyonlarının derişimi arttıkça da direkt mavi 71 boyar maddesinin dengedeki adsorpsiyon kapasitesi, verimliliği ve adsorplanan derişimi azalmaktadır. Pb(II) iyonlarındaki bu azalış adsorpsiyon koşullarının Pb(II) iyonları için uygun olmamasından ve direkt mavi 71 ile iyonik etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Direkt mavi 71'deki azalış ise yine Pb(II) iyonlarıyla direkt mavi 71'in elektrostatik etkileşiminden kaynaklanır.

### 6.3.2.1. Adsorpsiyon Denge Modellerine Uyumun İncelenmesi

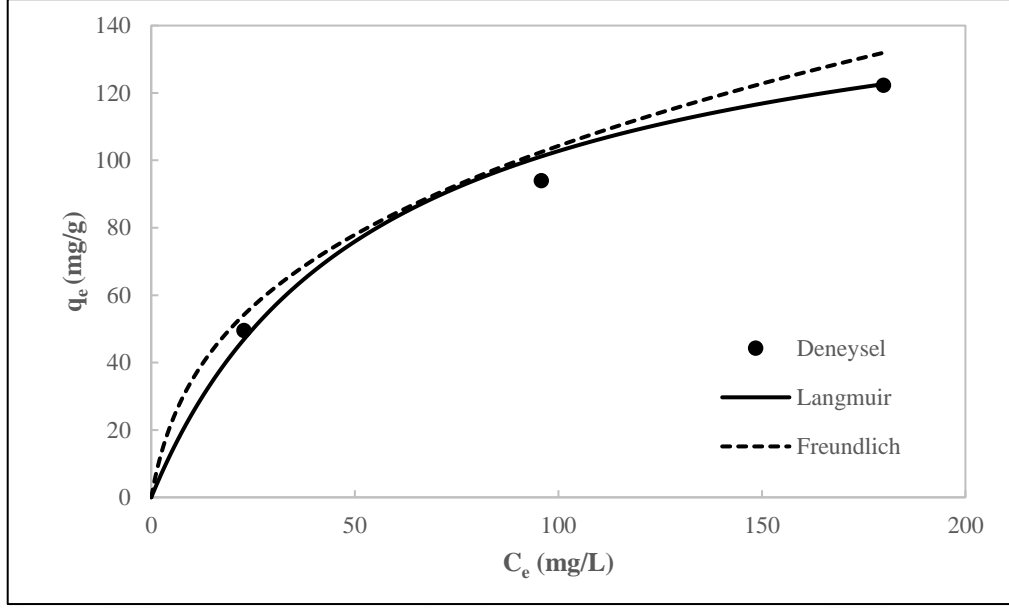
Kurşun ağır metali ve direkt mavi 71 boyar maddesinin ikili adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen denge adsorpsiyon kapasitesi verilerinin Langmuir (Denk. 4.6) ve Freundlich (Denk. 4.9) modellerine uyumunun gösterilebilmesi için modellerin çoklu bileşenler için geliştirilen formları kullanılmıştır. Modellerin sabitleri hesaplanmış ve birbirine göre uyumları incelenmiştir. Çok bileşenli Redlich-Peterson (Denk. 4.11) adsorpsiyon modeli deneysel verilere hiç uymadığı için grafiklerde ve sonuçlarda gösterilmemiştir.



**Şekil 6.118** Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde, Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyumun karşılaştırılması (DM71: 50 mg/L)

**Çizelge 6.39** Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyum sonuçları (DM71: 50 mg/L)

<b>Çok Bileşenli Langmuir Modeli</b>		
$q_{m,Pb}$ : 161,70	$R^2$ : 0,9895	% OBH: 6,24
$K_{L,Pb}$ : 0,0803		
$q_{m,DM71}$ : 67,23		
$K_{L,DM71}$ : 0,0383		
<b>Çok Bileşenli Freundlich Modeli</b>		
$K_{F,Pb}$ : 16,19	$R^2$ : 0,9559	% OBH: 12,39
$n_{Pb}$ : 0,4069		
$a_{12}$ : 0,0233		
$K_{F,DM71}$ : 0,67		
$n_{DM71}$ : 0,8977		
$a_{21}$ : 17,54		



**Şekil 6.119** Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde, Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyumun karşılaştırılması (DM71: 250 mg/L)

**Çizelge 6.40** Pb(II)-Direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonlarının izoterm modellere uyum sonuçları (DM71: 250 mg/L)

<b>Çok Bileşenli Langmuir Modeli</b>		
<b>q<sub>m,Pb</sub>:</b> 161,70	<b>R<sup>2</sup>:</b> 0,9889	<b>% OBH:</b> 4,41
<b>K<sub>L,Pb</sub>:</b> 0,0803		
<b>q<sub>m,DM71</sub>:</b> 67,23	<b>R<sup>2</sup>:</b> 0,9610	<b>% OBH:</b> 9,37
<b>K<sub>L,DM71</sub>:</b> 0,0383		
<b>Çok Bileşenli Freundlich Modeli</b>		
<b>K<sub>F,Pb</sub>:</b> 16,19	<b>R<sup>2</sup>:</b> 0,9610	<b>% OBH:</b> 9,37
<b>n<sub>Pb</sub>:</b> 0,4069		
<b>a<sub>12</sub>:</b> 0,0233	<b>R<sup>2</sup>:</b> 0,9610	<b>% OBH:</b> 9,37
<b>K<sub>F,DM71</sub>:</b> 0,67		
<b>n<sub>DM71</sub>:</b> 0,8977	<b>R<sup>2</sup>:</b> 0,9610	<b>% OBH:</b> 9,37
<b>a<sub>21</sub>:</b> 17,54		

Çizelge 6.39, Çizelge 6.40, Şekil 6.118 ve Şekil 6.119'daki sonuçlar doğrultusunda Pb(II) iyonları ve direkt mavi 71 ikili adsorpsiyon sisteminde Pb(II) iyonları deneysel verilerinin çok bileşenli Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir.

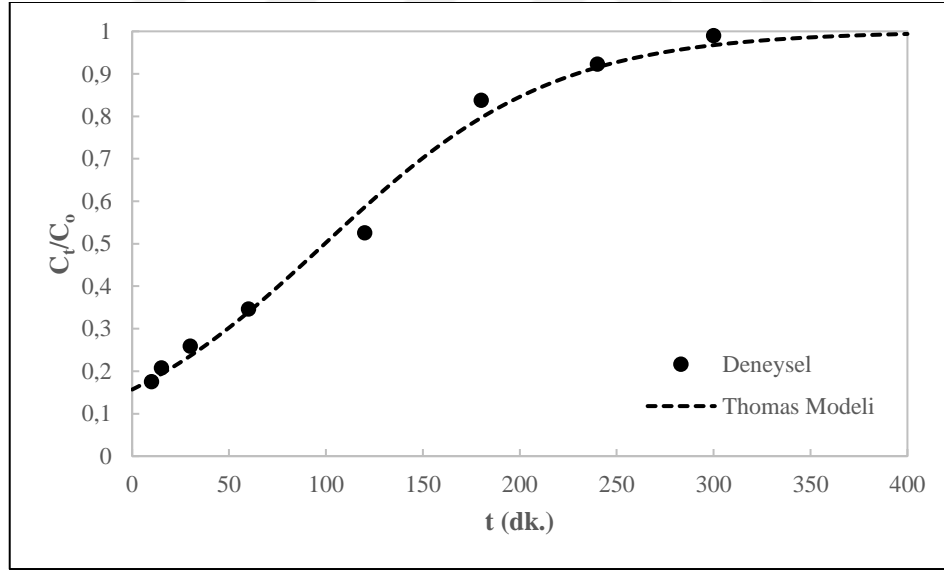
Kurşun iyonları ve direkt mavi 71'in tekli ve ikili adsorpsiyon modelleri karşılaştırıldığında ise Freundlich modeline göre hem kurşun iyonları hem de direkt mavi 71 boyar maddesinin afinite ( $K_F$ ) değerinin ikili sistemlerde tekli sistemlere göre azaldığı görülmektedir.



Langmuir modeline göre ise maksimum adsorplama kapasitesi ( $q_m$ ) tekli sistemlere göre ikili sistemlerde yine azalmıştır. Her iki modele göre de kurşun iyonlarının afinite ( $K_F$ ) ve adsorplama kapasitesindeki düşüş kurşun iyonları için ortam koşullarının uygun olmaması ve direkt mavi 71 ile etkileşime girmesindedir. Ortam koşulları direkt mavi 71 için uygundur fakat onun afinite ( $K_F$ ) ve adsorplama kapasitesindeki düşüşün nedeni ise Pb(II) iyonlarıyla girdiği iyonik etkileşimdir.

#### 6.4. Pb(II) İyonu Dolgulu Kolon Adsorpsiyonu Çalışması

Kurşun ağır metali kullanılarak dolgulu kolonda yapılan adsorpsiyon çalışmasında MHLT-ALJ kütle oranı 1:2 olan 350 mg adsorbent ve başlangıç derişimi 250 mg/L olan kurşun çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti, kolondan 3,5 mL/dk. akış hızında geçirilmiştir. Elde edilen kırılma eğrisini tanımlayabilmek için Thomas modeli (Denk. 4.18) kullanılmış ve modelin deneysel verilere uyumu incelenmiştir. Microsoft Excel 2016 bilgisayar programının çözücü eklentisi kullanılarak oluşturulan model ve deneysel verilere uyum Şekil 6.120’de gösterilmiştir.



**Şekil 6.120** Pb(II) iyonlarının dolgulu kolon adsorpsiyonunda Thomas modeline uyumunun incelenmesi (sıcaklık: 25°C, akış hızı: 3,5 mL/dk., başlangıç derişimi: 250 mg/L, adsorbent miktarı: 350 mg, MHLT-ALJ oranı: 1:2)

**Çizelge 6.41** Pb(II) iyonlarının dolgulu kolon adsorpsiyonunda Thomas modeline uyum sonuçları

<b>Thomas Modeli</b>		
<b>Q<sub>0</sub>:</b> 248,53	<b>R<sup>2</sup>:</b> 0,9946	<b>% OBH:</b> 3,76
<b>K<sub>th</sub>:</b> 0,0677		

Şekil 6.120 ve Çizelge 6.41'deki sonuçlar doğrultusunda maksimum kolon adsorpsiyon kapasitesi 248,53 mg/g, hız sabiti ise 0,0677 mL/mg.dk. olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilerin Thomas modeline uyduğu görülmektedir.

Ayrıca kolon çevresinde oluşturulan manyetik alan sayesinde MHLT-ALJ nanokompozit kürelerin kolon içerisinde kaçmadan kalabilmeleri ve daha sonra sıvı çözeltilerden ayrılabilmesi sağlanmıştır. Bu da filtreleme gibi daha maliyetli sistemlere göre küçük boyuttaki partiküllerin adsorpsiyon sırasında sistemde kalmalarının sağlanabilmesi ya da adsorpsiyon sonrasında daha hızlı ve kolay bir şekilde sistemden uzaklaştırılabileceğini göstermiştir.

## 7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, ilk olarak manyetik halloysit nanotüpler-aljinat hibrit küreler (MHLT-ALJ) sentezlenmiştir. Manyetik olmayan HLT-ALJ hibrit kürelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonuna ilişkin çalışmalar literatürde mevcutken, manyetik özellik gösteren MHLT-ALJ küreler ilk defa bu tez çalışmasında üretilmiştir. HLT'ye manyetik özellik kazandırılması "birlikte çöktürme" yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MHLT-ALJ hibrit kürelerin sentezlenmesinde ise "damlatma" tekniği kullanılmıştır.

Daha sonra sentezlenen MHLT-ALJ hibrit kürelerin fonksiyonel gruplarının, yüzey morfolojilerinin, yüzey alanlarının, gözenek boyut dağılımlarının ve manyetik özelliklerinin belirlenebilmesi için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

FT-IR analizinde sentezlenen MHLT nanotüpler ile HLT nanotüplerin fonksiyonel grupları belirlenmiş ve spektrumları karşılaştırılarak  $Fe_3O_4$ 'den dolayı oluşan -OH grupları MHLT'de belirlenmiştir. MHLT-ALJ hibrit küreler ALJ hibrit kürelerle karşılaştırılmış ve MHLT'nin ALJ ile kompozit oluşturmasında herhangi bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür. Bu da MHLT'nin ALJ'nin fonksiyonel grupları ile etkileşime girmemesinden dolayı ALJ ile iyi bir kompozit oluşturabileceğini göstermiştir. Ayrıca MHLT-ALJ hibrit kürelerin MHLT oranı arttırılarak gerçekleştirilen FT-IR analizlerinde spektrumlar incelendiğinde artan MHLT oranıyla piklerin şiddetinin azalmaya başladığı görülmüştür. Bu da MHLT'nin artmasıyla ALJ'nin fonksiyonel gruplarının baskılanmaya başlayarak ALJ'deki aktif bölgeyi kapatmaya başladığının bir göstergesi olmuştur.

ALJ hibrit küreler ve MHLT-ALJ hibrit kürelerin TGA analizleri gerçekleştirilmiş ve partiküllerin termal kararlılıkları incelenmiştir. MHLT-ALJ hibrit kürelerin kütle kayıpları ALJ hibrit kürelere göre daha az olmuştur. MHLT-ALJ hibrit kürelerin artan MHLT oranlarında ise yine kütle kaybı giderek azalmıştır. Bu da ALJ'nin MHLT ile kompozit oluşturmasıyla termal kararlılığının artarak, mekanik direncinin arttığını göstermiştir.

MHLT nanotüplerin izoelektrik noktası gerçekleştirilen zeta potansiyeli ölçümleriyle pH 2,89 olarak bulunmuştur. Bu da adsorpsiyon çalışmalarında katyonik özellik gösteren metilen mavisi boyar maddesi ve kurşun iyonlarının pH 3'ün üzerinde adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu, anyonik özellik gösteren direkt mavi 71 boyar maddesinin ise pH 3'ün üzerinde hiç adsorplanmadığının nedenini doğrular nitelikte olmuştur.

SEM analizlerinde MHLT ve MHLT-ALJ hibrit kürelerin yüzey özellikleri incelenmiştir. MHLT'nin tübüler yapısı gözlemlenmiş ve üzerine bağlanan manyetik partiküller görülmüştür. ALJ ile çapraz bağlanan MHLT nanotüpler ise MHLT-ALJ hibrit kürelerden alınan küçük bir kesit sayesinde gözlemlenmiştir. Yine TEM analizinde HLT ve MHLT'nin tübüler yapıları iç lümenlerine kadar görülmüş, ayrıca HLT'ye tutunan manyetik partiküller gözlemlenmiştir.

Gerçekleştirilen BET analizinde HLT'nin manyetik hale getirilmesiyle sentezlenen MHLT nanotüplerin yüzey alanının manyetik partiküllerden dolayı arttığı, gözenek boyut dağılımının azaldığı görülmüştür. MHLT-ALJ hibrit kürelerin ise ALJ hibrit kürelere göre yüzey alanlarının oldukça arttığı görülmüştür. Fakat artan MHLT oranlarıyla sentezlenen MHLT-ALJ hibrit kürelerin, MHLT'nin kompozit içinde aglomere olmasından dolayı, yüzey alanlarının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu da metilen mavisi ve kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda kompozitteki MHLT oranlarının artırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin düşmesinin nedenini açıklayan önemli bir bulgu olmuştur.

VSM analizi gerçekleştirilerek MHLT nanotüplerin ve MHLT-ALJ hibrit kürelerin manyetik özellikleri incelenmiştir. MHLT'nin doygunluk manyetizasyonu 22,7 emu/g olarak bulunurken, MHLT-ALJ hibrit kürelerin 1:2 kütle oranında 8,17 emu/g, 3:2 kütle oranında ise 12,1 emu/g olarak bulunmuştur. MHLT'nin ALJ ile kaplanması manyetizasyonu düşürürken, kompozitteki MHLT oranı arttıkça manyetizasyonun arttığı görülmüştür. Ayrıca elde edilen manyetik histerisis eğrilerinde rezidüel ve koersivite değerlerinin olmaması partiküllerin süperparamanyetik özellik gösterdiğinin bir kanıtı olmuştur.

Karakterizasyon çalışmalarından sonra MHLT-ALJ hibrit küreler kullanılarak kurşun ağır metali, metilen mavisi ve direkt mavi 71 boyar maddelerinin tekli ve ikili sistemleriyle adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Tekli sistemlerde ilk olarak farklı pH'larda adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiş ve en uygun pH değeri ortam pH'ı olarak seçilmiştir. Daha sonra kompozit miktarı, kompoziti oluşturan MHLT oranı değiştirilerek adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiş ve optimum oranlar bulunmuştur. Bulunan optimum oranlarla adsorplanan bileşenin farklı başlangıç derişimlerinde adsorpsiyon çalışmaları devam etmiş ve son olarak bulunan sonuçlarla adsorpsiyon denge ve kinetik modellere uyum incelenmiştir.

Kurşun ağır metali ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında en uygun ortam pH'ı 5, kompozit miktarı 12,5 mg olarak belirlenmiştir. 1:2, 2:2 ve 3:2 MHLT-ALJ kütle oranlarıyla çalışılmış

ve adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliğinin yüksek olduğu 1:2 kütle oranı seçilmiştir. Belirlenen ortam koşulları, adsorbent miktar ve oranlarıyla kurşun iyonları başlangıç derişimi değiştirilmiş ve 500 mg/L kurşun derişimine kadar adsorplama kapasitesinin artarak devam ettiği görölmüştür. 500 mg/L’de denge adsorpsiyon kapasitesi 274,37 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu da BET analizi sonuçlarından yararlanılarak 500 mg/L’de adsorbentin birim alanı başına adsorpladığı miktarın 3,37 mg/m<sup>2</sup> olduğunu göstermektedir. Kurşun iyonları adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon ve kinetik modellere uyumun incelendiği çalışmalarda Redlich-Peterson modelinin deneysel verilere daha çok uyduğu görölmüştür. Kinetik modeller de ise doğrusal olmayan modellerin kurşun iyonları adsorpsiyonunu daha iyi temsil ettiği görölmüştür. Yüksek konsantrasyonlarda yalancı ikinci derece kinetik model, düşük konsantrasyonlarda ise yalancı birinci derece kinetik modellere deneysel veriler daha çok uymaktadır. Tanecik içi difüzyon modelinin incelenmesiyle adsorpsiyon mekanizmasının nasıl gerçekteştiği belirlenmiş, düşük konsantrasyonlarda sınır tabaka difüzyonunun etkili olmadığı sadece gözenek difüzyonunun hızı belirlediği anlaşılırken, yüksek konsantrasyonlarda hem sınır hem de gözenek difüzyonunun hızı kontrol eden basamak üzerinde etkili olduğu görölmüştür.

Metilen mavisi boyar maddesiyle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ortam pH’ı 5, kompozit miktarı 12,5 mg ve MHLT-ALJ kütle oranı 1:2 olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda farklı metilen mavisi başlangıç derişimlerinde gerçekteştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin giderek arttığı ve 500 mg/L’de 659,92 mg/g gibi yüksek bir değeri ulaştığı görölmüştür. BET analizi sonuçlarından yararlanılarak bu değerin adsorbentin birim alanı başına 8,12 mg/m<sup>2</sup> olduğu görölmektedir. Elde edilen verilerin denge adsorpsiyon modellerine uyumun incelenmesiyle doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-1 modelinin sonuçlara en iyi uyduğu görölmüştür. Kinetik modellerin incelenmesiyle ise doğrusal olmayan yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellerin sistemi daha iyi temsil ettiği görölmüştür. Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi için uygulanan tanecik içi difüzyon modeliyle 400 mg/L’ye kadar sınır tabaka difüzyonunun etkisinin hızı kontrol eden basamak üzerinde etkili olmadığı dolayısıyla dış kütle transfer direncinin bu değere kadar olmayışı adsorpsiyon kapasitesinin yüksekliğinin nedenini açıklar nitelikte olmuştur.

Direkt mavi 71 boyar maddesiyle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise direkt mavi 71’in anyonik bir boyar madde olmasından dolayı yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon gerçekteşmemiştir. pH 2 ve pH 3’de kompozitin protonlanması ancak adsorpsiyonu

mümkün kılmıştır ve ortam pH'ı 3 olarak seçilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda 6,25 mg adsorbent miktarı optimum adsorbent miktarı olarak belirlenmiştir. 1:2, 2:2 ve 3:2 MHLT-ALJ kütle oranlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonrasında ise MHLT miktarının artışı adsorpsiyon kapasitesini ve verimini yükseltmiş ve bu doğrultuda MHLT-ALJ oranı 3:2 olan bileşen kütle oranı optimum olarak seçilmiştir. Kurşun ağır metali ve metilen mavsi boyar maddesinde 3:2 olan MHLT-ALJ kütle oranı MHLT'nin ALJ içinde aglomere olmasından dolayı düşük adsorpsiyon kapasitesi göstermekteydi burda ise MHLT miktarının artışı adsorpsiyon kapasitesine olumlu bir etki yaratmıştır. Bunun en büyük sebebi ise MHLT'nin sahip olduğu pozitif yüklü alümina gruplarının artışıdır. Ayrıca kurşun iyonlarının ve metilen mavisinin kimyasal adsorpsiyonunun aksine daha çok elektrostatik etkileşimlerle meydana gelen bu adsorpsiyon düşük pH'larda MHLT miktarının artışıyla daha çok protonlanma olanağı sağlamıştır. Bu da adsorpsiyon kapasitesini yükseltmiştir. Elde edilen optimum koşullarda gerçekleştirilen farklı direkt mavi 71 başlangıç konsantrasyonlarıyla yapılan çalışmalarda ise 500 mg/L direkt mavi 71 derişiminde 365,51 mg/g denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı görülmüştür. BET analizlerinden yararlanılarak bu sonuç adsorbent yüzey alanı cinsinden 5,64 mg/m<sup>2</sup> olarak hesaplanabilmektedir. Sonuçlar doğrultusunda deneysel verilerin en çok doğrusallaştırılmış Langmuir Tip-2 modeline uyduğu, kinetik modeller incelendiğinde ise doğrusal olmayan yalancı birinci ve ikinci derece modellerin sonuçlara daha çok uyduğu görülmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasında ise hızı kontrol eden basamağın sadece gözenek difüzyonundan kaynaklandığı tanecik içi difüzyon modeli sonucunda ortaya çıkmaktadır. Adsorbent yüzeyinde kimyasal bir adsorpsiyonun gerçekleşmemesi dış kütle transfer direncinin oluşmamasına sebep olmakta bu da sadece adsorpsiyon mekanizmasında gözenek difüzyonunun etkili olmasını sağlamaktadır.

İkili sistem adsorpsiyonunun incelendiği adsorpsiyon deneyleri Pb(II)-metilen mavisini ve Pb(II)-direkt mavi 71 ikili sistemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Pb(II)-metilen mavisini ikili sistemi sonuçlarına göre metilen mavisinin derişimi arttıkça Pb(II) iyonlarının dengedeki adsorpsiyon kapasitesi, adsorplanan derişimi ve adsorpsiyon verimliliği giderek azalmıştır. Aynı şekilde Pb(II) iyonlarının derişiminin arttırılmasıyla da metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesi, verimliliği ve adsorplanan derişimi giderek azalmıştır. Fakat metilen mavisinde ki bu azalışlar Pb(II) iyonları ile karşılaştırıldığında daha fazla gerçekleşmiştir. Bu da adsorbentin Pb(II) iyonları üzerinde daha seçimli olduğunu gösterir. Hesaplanan denge adsorpsiyon modellerine göre de bu fark görülebilmektedir.

Çizelge 7.1’de tekli ve ikili sistemlerin adsorpsiyon izoterm sonuçları gösterilmiştir. Kurşun iyonları ve metilen mavisinin ikili sistemlerinin tekli sistemlere göre Langmuir ve Freundlich modellerinden hesaplanan maksimum adsorplama kapasiteleri ( $q_m$ ) ve afinite ( $K_F$ ) değerleri daha düşüktür. Yine Pb(II) iyonlarının adsorplama kapasitesi ve afinite değerindeki düşüşün metilen mavisinin değerlerinden daha az oluşu onun adsorbent tarafından daha seçimli olduğunu gösterir.

**Çizelge 7.1** Tekli ve ikili sistem adsorpsiyon izoterm modellerine (doğrusal olmayan modeller) uyum sonuçları

Koşullar	Adsorbat	Langmuir		Freundlich			Redlich-Peterson		
		$q_m$	$K_L$	$K_F$	$n$	$a_{ij}$	$K_R$	$a_R$	$\beta$
pH: 5 Sıcaklık: 25°C Hacim: 25 mL Ads. Mik.: 12,5 mg MHLT-ALJ: 1:2	Pb	236,30	0,3005	87,89	5,2399	-	150,94	1,1640	0,8819
	MM	788,15	0,0380	81,48	2,3190	-	34,48	0,0725	0,9000
	Pb-MM	228,55	0,6603	72,45	0,2255	0,0061	-	-	-
	MM-Pb	302,10	0,0686	14,92	0,5948	41,96	-	-	-
pH: 3 Sıcaklık: 25°C Hacim: 25 mL Ads. Mik.: 6,25 mg MHLT-ALJ: 3:2	Pb	281,93	0,0178	33,35	2,9165	-	6,22	0,0404	0,9000
	DM71	682,86	0,0030	6,87	1,4862	-	2,18	0,0060	0,9000
	Pb-DM71	161,70	0,0803	16,19	0,4069	0,0233	-	-	-
	DM71-Pb	67,23	0,0383	0,67	0,8977	17,54	-	-	-

Pb(II)-direkt mavi 71 ikili sistemi sonuçlarına göre ise yine hem Pb(II) iyonlarının hem de direkt mavi 71 boyar maddesinin derişiminin artması her iki bileşenin de dengedeki adsorpsiyon kapasitelerini, verimliliklerini ve adsorplanan derişimlerini düşürmektedir. Pb(II) iyonları için gerçekleşen bu düşüş ortam koşullarının Pb(II) iyonları adsorpsiyonu için uygun olmamasından gerçekleştiği gibi ortamdaki direkt mavi 71’in anyonik özellik göstermesinden ve Pb(II) iyonlarıyla iyonik etkileşime girmesinden de kaynaklanır. Aynı şekilde direkt mavi 71’deki düşüşlerin sebebi de yine elektrostatik kuvvetlerin adsorpsiyonu etkilemesindedir. Çizelge 7.1’deki sonuçlarda da görüldüğü gibi tekli sistemlerin Langmuir ve Freundlich modellerinden elde edilen maksimum adsorplama kapasiteleri ( $q_m$ ) ve afinite ( $K_F$ ) değerleri ikili sistemlerden elde edilen sonuçlara göre daha büyüktür.

Her iki boyar maddenin Pb(II) iyonları üzerindeki etkisini değerlendirdiğimizde ise direkt mavi 71 boyar maddesinin metilen mavisini boyar maddesine göre maksimum adsorplama

kapasitesini ( $q_m$ ) daha çok düşürdüğünü görmekteyiz. Bu da iyonik etkileşimlerin Pb(II) iyonlarının MHLT-ALJ hibrit kürelere adsorpsiyonunu daha çok etkilediğini gösterir.

Son olarak gerçekleştirilen dolgulu kolon çalışmasıyla Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiş ve MHLT-ALJ hibrit kürelerin sürekli sistemlerde kullanılabilirlikleri gözlemlenmiştir. Kolon adsorpsiyon kapasitesinin 250 mg/L başlangıç kurşun derişiminde 248,53 mg/g ( $3,06 \text{ mg/m}^2$ ) bulunduğu çalışmada uygulanan Thomas modeline göre deneysel verilerin modele uyduğu görülmüştür. Ayrıca kolon çevresinde oluşturulan manyetik alan sayesinde MHLT-ALJ hibrit kürelerin kolon içerisinde kalabilmesi ve sıvı çözeltiden ayrılabilmesi sağlanmıştır. Bu da filtreleme gibi daha maliyetli sistemlere göre küçük boyuttaki partiküllerin adsorpsiyon sırasında sistemde kalmalarının sağlanabilmesi ya da adsorpsiyon sonrasında daha hızlı ve verimli bir şekilde sistemden uzaklaştırılabileceğini göstermiştir.



## KAYNAKLAR

- [1] Sharma S. K., Sanghi R., *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*, Springer Science & Business Media, London, **2012**.
- [2] Gupta V. K., Carrott P. J. M., Ribeiro Carrott M. M. L., Suhas, Low-Cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39 (10), 783-842, **2009**.
- [3] Pawar S. N., Edgar K. J., Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications, *Biomaterials*, 33 (11), 3279-3305, **2012**.
- [4] Gómez-Pastora J., Bringas E., Ortiz I., Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications, *Chemical Engineering Journal*, 256, 187-204, **2014**.
- [5] Uslu O., Türkman A., *Su Kirliliği ve Kontrolü*, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları 1, **1987**.
- [6] İsbir E., Açma B., *Kentleşme ve Çevre Sorunları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, **2005**.
- [7] Egemen Ö., *Çevre ve Su Kirliliği*, Ege Üniversitesi Yayınları, **2006**.
- [8] Järup L., Hazards of heavy metal contamination, *British Medical Bulletin*, 68, 167-182, **2003**.
- [9] Casas J. S., Sordo J., *Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects*, Elsevier, **2011**.
- [10] Naseem R., Tahir S. S., Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Research*, 35 (16), 3982-3986, **2001**.
- [11] Özgirgin M., *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınları, **1998**.
- [12] Başer İ., İnanıcı Y., *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, **1990**.
- [13] Russell J., Cohn R., *Methylene Blue*, Book on Demand, **2012**.
- [14] Ken Gillman P., Review: CNS toxicity involving methylene blue: The exemplar for understanding and predicting drug interactions that precipitate serotonin toxicity, *Journal of Psychopharmacology*, 25 (3), 429-436, **2011**.
- [15] Sun G., Xu X., Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (3), 808-812, **1997**.
- [16] Aziz H. A., Mojiri A., *Wastewater Engineering: Advanced Wastewater Treatment Systems*, IJSR Publications, **2014**.
- [17] Cheremisinoff N. P., *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, Butterworth-Heinemann, **2002**.
- [18] Fu F., Wang Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92 (3), 407-418, **2011**.
- [19] Gupta V. K., Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review, *Journal of Environmental Management*, 90 (8), 2313-2342, **2009**.

- [20] Crini G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, 97 (9), 1061-1085, **2006**.
- [21] Madan G., *Physical Chemistry*, S. Chand Publishing, New Delhi, **1999**.
- [22] Xu J., Sparks D. L., *Molecular Environmental Soil Science*, Springer Science & Business Media, Newark, **2014**.
- [23] Faust S. D., Aly O. M., *Chemistry of Water Treatment*, Second Edition, CRC Press, London, **1998**.
- [24] Crini G., Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 30 (1), 38-70, **2005**.
- [25] Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F., Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects, *Applied Clay Science*, 112-113, 75-93, **2015**.
- [26] Levis S. R., Deasy P. B., Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system, *International Journal of Pharmaceutics*, 243 (1-2), 125-134, **2002**.
- [27] Chiew C. S. C., Poh P. E., Pasbakhsh P., Tey B. T., Yeoh H. K., Chan E. S., Physicochemical characterization of halloysite/alginate bionanocomposite hydrogel, *Applied Clay Science*, 101, 444-454, **2014**.
- [28] Lu A. H., Salabas E. L., Schüth F., Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application, *Angewandte Chemie - International Edition*, 46 (8), 1222-1244, **2007**.
- [29] Foo K. Y., Hameed B. H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156 (1), 2-10, **2010**.
- [30] McKay G., Al Duri B., Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations, *The Chemical Engineering Journal*, 41 (1), 9-23, **1989**.
- [31] Sheindorf C., Rebhun M., Sheintuch M., A Freundlich-type multicomponent isotherm, *Journal of Colloid and Interface Science*, 79 (1), 136-142, **1981**.
- [32] Kumar K. V., Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (3), 1538-1544, **2006**.
- [33] Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition, Clarendon Press, London, **1975**.
- [34] Unuabonah E. I., Olu-Owolabi B. I., Fasuyi E. I., Adebowale K. O., Modeling of fixed-bed column studies for the adsorption of cadmium onto novel polymer-clay composite adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (1-3), 415-423, **2010**.
- [35] Owoseni O., Nyankson E., Zhang Y., Adams D. J., He J., Spinu L., McPherson G. L., Bose A., Gupta R. B., John V. T., Interfacial adsorption and surfactant release characteristics of magnetically functionalized halloysite nanotubes for responsive emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 463, 288-298, **2016**.
- [36] Liu L., Wan Y., Xie Y., Zhai R., Zhang B., Liu J., The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads, *Chemical Engineering Journal*, 187, 210-216, **2012**.

# ÖZGEÇMİŞ

## Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Görkem Polat  
Doğum Yeri : Ankara  
Medeni Hali : Bekar  
E-Posta : gorkmplt@outlook.com  
Adres : Aşıkpaşa Mah. 217. Sok. No:6/5 Çankaya/Ankara

## Eğitim

Ortaokul : 1996-2004 Beytepe İlköğretim Okulu, Ankara  
Lise : 2004-2008 Anıttepe Anadolu Lisesi, Ankara  
Lisans : 2009-2013 Gazi Üniversitesi - Kimya Mühendisliği, Ankara

## Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce: İleri düzey

## İş Deneyimi

2012 - İşletme Stajı: ETİ Maden Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü,  
Bandırma/Balıkesir  
2011 - İşletme Stajı: Knauf İnşaat ve Yapı Elemanları Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi,  
Gölbaşı/Ankara

## Deneyim Alanları

-

## Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

## Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

## Tezden Üretilmiş Tebliği ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

Sözlü Sunum: 3<sup>rd</sup> International Conference on Food and Biosystems Engineering (FABE),  
Yunanistan, Rodos, 2017.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 09/06/2017

Tez Başlığı: Manyetik Halloysit Nanotüpler-Aljinat Hibrit Kürelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu: Sulu Ortamlardan Pb, Metilen Mavisi ve Direkt Mavi 71'in Gideriminde Kullanılması

Yukarıda başlığı gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 154 sayfalık kısmına ilişkin, 09/06/2017 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 5 'tir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

09/06/2017

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Görkem Polat

Öğrenci No: N14120841

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Programı: Kimya Mühendisliği

Statüsü:  Y.Lisans  Doktora  Bütünleşik Dr.

*Chen*

**DANIŞMAN ONAYI**

UYGUNDUR.

*Yesim Sag Açikel*

Prof. Dr. Yeşim Sağ Açikel

(Unvan, Ad Soyad, İmza)