



**HALLOYSİT İLE ATIK SULARDAN
REAKTİF YELLOW 145 BOYAR
MADDESİNİN UZAKLAŞTIRILMASI**

Kübra BOZKURT

Yüksek Lisans Tezi

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

Prof. Dr. Oral LAÇIN

2018

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HALLOYSİT İLE ATIK SULARDAN REAKTİF YELLOW 145
BOYAR MADDESİNİN UZAKLAŞTIRILMASI**

Kübra BOZKURT

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**HALLOYSİT İLE ATIK SULARDAN REAKTİF YELLOW 145 BOYAR
MADDESİNİN UZAKLAŞTIRILMASI**

Prof. Dr. Oral LAÇİN danışmanlığında, Kübra BOZKURT tarafından hazırlanan bu çalışma, 21/09/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Oral LAÇİN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Fatih SEVİM

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu **27/09/2018** tarih ve **38/62** nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HALLOYSİT İLE ATIK SULARDAN REAKTİF YELLOW 145 BOYAR MADDESİNİN UZAKLAŞTIRILMASI

Kübra BOZKURT

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Oral LAÇİN

Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atık suyun alıcı ortamlara bırakılması insanlar ve diğer canlı türlerin sağlığı açısından tehdit oluşturmaktadır. Bu yüzden bu atık suların hem yüzey hemde yer altı sularına bırakılmadan önce çevre ve canlılara olan zararını azaltmak için çeşitli arıtım yöntemleri aranmaktadır. Boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan en etkin ve ucuz metodlardan birisi adsorpsiyondur. Bu çalışmada atık sularda bulunan Reaktif Yellow 145 (RY145) boyar maddesinin, kolay bulunabilir ve ucuz maliyetli olan halloysit kil minerali (HKM) ile uzaklaştırılması araştırılmıştır. Adsorbentın karakterizasyonu için; SEM, BET, XRD ve Zeta Potansiyeli Temas Açısı analizleri yapılmıştır. RY145 boyar maddesinin HKM üzerine adsorpsiyonunda çözelti pH'ı, sıcaklığı, temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve adsorbent miktarı gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

Adsorpsiyon dengesinin matematiksel olarak tanımlanmasında Langmuir izoterminin diğer uygulanan izotermelere göre deneysel verilere daha iyi uyum sağladığı tespit edilmiştir. Langmuir izoterminde adsorpsiyon kapasitesi 24,9 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel verilerinden faydalanarak yapılan çalışmaya en uygun kinetik modeli bulabilmek için Yalancı Birinci Derece, Yalancı İkinci Derece, Elovich ve Partikül İçi Difüzyon modelleri denenmiş olup en uygun modelin Yalancı İkinci Derece kinetik modeli olacağına karar verilmiştir. Yine deneysel verilerden faydalanarak termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° , ΔS°) hesaplanmış sonuçta adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik olduğu belirlenmiştir.

2018, 94 sayfa

Anahtar Kelimeler: Reaktif Yellow 145, Halloysit kil minerali, Adsorpsiyon, Kinetik, İzoterm, Termodinamik.

ABSTRACT

Master Thesis

DISTRACING OF REACTIVE YELLOW 145 COLOURANT FROM THE WASTE WATER WITH HALLOYSITE

Kübra BOZKURT

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Unit Operations and Thermodynamics Department

Supervisor: Prof. Dr. Oral LAÇIN

The waste water of industrial activities is a threat for peoples health and other species, because of leaving to the used environment. Therefore, it has been searching that various methods refined in order to reduce the damage on environment and living creature before this wastewater is left both the surface and the underground. One of the most effective and inexpensive methods, used to remove colourant, is adsorption. In this study, it was searched to remove Reactive Yellow 145 (RY145) colourant in waste water by easy and inexpensive halloysite clay mineral (HKM). The characterization of adsorbent is made by SEM, BET, XRD, Potential of Zeta in the way of contact analysis. It is searched the effect of parameters such as solution, PH, temperature, contact time, initial concentration of the colourant and adsorbent amount on adsorption upon the halloysite clay mineral (HKM) of RY145 colourant.

It has been realised that Langmuir isotherms are better matched to experimental data than other used isotherms, in the mathematical definition of adsorption balance. The adsorption capacity in the Langmuir isotherm has been found as 24,9 mg / g. In order to find the most suitable kinetic model for the study by using experimental data, the Pseudo First Degree, Pseudo Second Degree, Elovich and Intra Particle Diffusion models have been tried; it has been accepted that the most suitable model will be the Pseudo Second Degree kinetic model. By using experimental data thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , ΔS°) are estimated; the result is that the adsorption process is spontaneous and endothermic.

2018, 94 pages

Keywords: Reactive Yellow 145, Halloysite clay minerals, Adsorption, Kinetics, Isotherm Thermodynamics.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince her konuda bana anlayış gösteren yardım ve katkılarıyla bana destek olan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Oral LAÇİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım boyunca kimyasal madde, laboratuvar araç gereçleri kullanımında desteklerini esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümü Başkanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında maddi manevi desteklerini esirgemeyerek her türlü fedakarlıkta bulunan annem, babam ve kardeşlerime teşekkürlerimi sunarım.

Kübra BOZKURT

Eylül, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Boyar Maddeler ve Özellikleri	3
2.2. Tekstil Boyar Maddeleri.....	4
2.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	5
2.3.1. Çözünürlük özelliklerine göre boyar maddeler	5
2.3.1.a. Suda çözünen boyar maddeler	5
2.3.1.b. Suda çözünmeyen boyar maddeler	6
2.3.2. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler.....	7
2.3.3. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler.....	7
2.4. Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	8
2.5. Renk Gideriminde Kullanılan Yöntemler	9
2.5.1. Kimyasal arıtım yöntemleri.....	9
2.5.2. Biyolojik arıtım yöntemleri	13
2.5.3. Fiziksel arıtım yöntemleri	13
2.5.3.a. Membran filtrasyonu	13
2.6. Adsorpsiyon İşlemi.....	15
2.6.1. Adsorpsiyon çeşitleri	16
2.6.1.a. Fiziksel adsorpsiyon	17
2.6.1.b. Kimyasal adsorpsiyon	17
2.6.1.c. İyonik adsorpsiyon	18
2.6.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	19
2.6.2.a. Adsorbentin yüzey alanı	19

2.6.2.b. Adsorbentin gözenek büyüklüğü.....	19
2.6.2.c. Adsorbentin tanecik boyutu.....	20
2.6.2.d. Adsorpsiyon sıcaklığı.....	20
2.6.2.e. Temas süresi.....	20
2.6.2.f. Adsorpsiyon ortamının pH değeri.....	21
2.6.2.g. Adsorbentin çözünürlüğü.....	21
2.6.2.h. Karıştırma hızı.....	22
2.6.2.1. Polarite.....	22
2.6.3. Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler.....	22
2.6.4. Adsorbentler.....	23
2.6.5. Halloysit kil minerali.....	24
2.6.6. Adsorpsiyon izotermi.....	27
2.6.7. Adsorpsiyon kinetiği.....	35
2.6.8. Adsorpsiyon termodinamiği.....	39
2.6.9. Literatür araştırması.....	41
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	47
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	47
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	48
3.2.1. Çalkalayıcı ve ısıtıcı.....	48
3.2.2. Santrifüj cihazı.....	49
3.2.3. Hassas terazi.....	49
3.2.4. Etüv.....	50
3.2.5. pH metre.....	50
3.2.6. UV-Spektrofotometresi.....	51
3.3. Deneysel Yöntemler.....	51
3.3.1. Temas süresinin incelenmesi.....	52
3.3.2. Adsorbent miktarının incelenmesi.....	52
3.3.3. Çözelti PH'ının etkisinin incelenmesi.....	52
3.3.4. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi.....	53
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	54
4.1. Halloysit Adsorbentinin Morfolojisi.....	54
4.1.1. Zeta potansiyeli analizi.....	54

4.1.2 Temas açısı analizi	56
4.1.3. Tanecik boyutu analizi	57
4.1.4. X-Işını kırınım yöntemi (XRD).....	58
4.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	59
4.1.6. EDX analizi	61
4.1.7. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi	62
4.2. RY145'in Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği	63
4.3. RY145 İçin Adsorpsiyon Denge Süresinin Belirlenmesi	64
4.4. RY145 Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	68
4.5. RY145 Adsorpsiyonuna Adsorbent Miktarı'nın Etkisi.....	69
4.6. RY145 Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	70
4.7. RY145 Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonun Etkisi	71
4.8. İzoterm Çalışmaları	72
4.8.1. Langmuir izotermi	73
4.8.2. Freundlich izotermi	74
4.8.3. Temkin izotermi	75
4.8.4. Dubinin-Radushkevich izotermi.....	76
4.9. Kinetik Çalışmalar.....	77
4.9.1. Yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli.....	77
4.9.2. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli	79
4.9.3. Elovich reaksiyon kinetiği modeli.....	82
4.9.4. Partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli	84
4.10. Termodinamik Çalışmalar	86
5. SONUÇ	88
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	95

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A	Absorbans Değeri
B	Yüzey ile enerji alış verişı ile ilgili bir sabit
b_t	Temkin İzoterm Sabiti
β	Yüzeysel Kapsam, Desorpsiyon Sabiti
C_0	Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyon
dp	Ortalama Por Çapı
K_L	Langmuir Sabiti
K_T	Toth (Temkin izoterm denge bağlanma sabiti) Sabiti
K_f	Deneyssel olarak belirlenen adsorpsiyonun kapasitesini gösteren sabit
K_i	Partikül içi Difüzyon Hız Sabiti
P_0	Başlangıç Basıncı
R_L	Boyutsuz Sabit Ayırma Faktörü
k_1	Birinci Derece Kinetik Hız Sabiti
k_2	İkinci Derece Kinetik Hız Sabiti
q_e	Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı
q_t	t anında adsorplanan madde miktarı
λ_{max}	Dalga Boyu
ΔG°	Serbest Enerji Değişimi
ΔH°	Entalpi Değişimi
ΔS°	Entropi Değişimi
n	Adsorpsiyonun şiddetini gösteren sabit
P	Denge Basıncı
q_{max}	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
R	Evrensel Gaz Sabiti
S	Yüzey Alanı

T	Sıcaklık
t	Zaman
V	Por Hacmi
α	Kemosorpsiyon hız sabiti
ε	Polanyi İzoterm Sabiti

Kısaltmalar

BET	Yüzey Alan Ölçüm Cihazı
D-R	Dubinin-Radushkevich İzotermi
EDX	Edax Analizi
HKM	Halloysit kil minerali
HNT	Halloysit Nano tüp
RY145	Reaktif Yellow 145 Boyar maddesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınım Yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Adsorpsiyonun temel kavramları.....	15
Şekil 2.2. Halloysitin yapısı.....	26
Şekil 2.3. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi.....	29
Şekil 2.4. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü.....	31
Şekil 2.5. BET izoterminin grafiksel görünümü.....	33
Şekil 2.6. D-R izotermi.....	34
Şekil 3.1. C.I Reactive 145 boyar maddesinin molekül yapısı.....	47
Şekil 3.2. Edmund Bühler Gmbh KS-15 çalkalayıcı ve ısıtıcı cihazı.....	48
Şekil 3.3. Nüve NF 1215 santrifüj cihazı.....	49
Şekil 3.4. Denver Instrument hassas terazi cihazı.....	49
Şekil 3.5. Memmert etüv cihazı.....	50
Şekil 3.6. HANNA HI 98107 PH metre cihazı.....	50
Şekil 3.7. Thermo electron corporation evolution 500 UV spektrofotometresi.....	51
Şekil 4.1. İzoelektrik noktasının ve yayılmanın kararlı olmasının beklendiği pH değerlerini gösteren tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği.....	55
Şekil 4.2. Ham halloysit adsorbentinin zeta potansiyeli analizi.....	55
Şekil 4.3. Adsorbsiyon sonrası halloysit mineralinin temas açısı.....	57
Şekil 4.4. Ham halloysit mineralinin tanecik boyutu analizi.....	58
Şekil 4.5. Ham Halloysit XRD sonucu.....	59
Şekil 4.6. Adsorbentlerin SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.7. Ham halloysit mineralinin EDX spektrumu.....	61
Şekil 4.8. Adsorbe halloysit mineralinin EDX spektrumu.....	61
Şekil 4.9. Halloysit kil minerali adsorbentinin azot adsorpsiyon izotermi grafiği.....	62
Şekil 4.10. RY145'in konsantrasyon-absorbans kalibrasyon grafiği.....	64
Şekil 4.11. RY145 için adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi.....	64
Şekil 4.12. RY145 için adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi.....	65
Şekil 4.13. RY145 için adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi.....	65
Şekil 4.14. RY145 için adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi.....	66
Şekil 4.15. RY145 için adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi.....	66

Şekil 4.16. RY145 için adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi	67
Şekil 4.17. RY145 için adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi	67
Şekil 4.18. RY145 adsorpsiyonuna PH'ın etkisi	68
Şekil 4.19. RY145 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	69
Şekil 4.20. RY145 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	70
Şekil 4.21. RY145 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	71
Şekil 4.22. RY145 adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	72
Şekil 4.23. Halloysit kil minerali adsorbenti için farklı RY145'in konsantrasyonlarına ait Langmuir izoterm grafiği	73
Şekil 4.24. Halloysit kil minerali adsorbenti için farklı RY145'in konsantrasyonlarına ait Freundlich izoterm grafiği	74
Şekil 4.25. Halloysit kil minerali adsorbenti için farklı RY145'in konsantrasyonlarına ait Temkin izoterm grafiği	75
Şekil 4.26. Halloysit kil minerali adsorbenti için farklı RY145'in konsantrasyonlarına ait Dubinin-Radushkevich izoterm grafiği.....	76
Şekil 4.27. Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine RY145 boyar maddesi adsorpsiyonuna Yalancı Birinci Derece reaksiyon kinetiği modelinin uygulanması	78
Şekil 4.28. Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine RY145 boyar maddesinin adsorpsiyonuna Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiği modelinin uygulanması	81
Şekil 4.29. Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine RY145 boyar maddesinin adsorpsiyonuna Elovich reaksiyon kinetiği modelinin uygulanması	83
Şekil 4.30. Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine RY145 boyar maddesinin adsorpsiyonuna Partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modelinin uygulanması	85
Şekil 4.31. Halloysit kil minerali üzerine RY145'in adsorpsiyonunda termodinamik parametre değerleri elde grafiği.....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Organik bileşiklerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar.....	4
Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	18
Çizelge 3.1. C.I Reactive 145 boyar maddesinin özellikleri.....	47
Çizelge 3.2. Halloysit mineralinin özellikleri	48
Çizelge 4.1. Temas açısı ve ıslanma arasındaki ilişki.....	56
Çizelge 4.2. Halloysit kil mineralinin BET yüzey analiz sonuçları.....	63
Çizelge 4.3. UV-spektrofotometresinde okunan değerler.....	63
Çizelge 4.4. Langmuir izotermi elde edilen verileri	73
Çizelge 4.5. Freundlich izotermi elde edilen verileri.....	74
Çizelge 4.6. Temkin izotermi elde edilen verileri.....	75
Çizelge 4.7. Dubinin-Radushkevich izotermi elde edilen verileri.....	76
Çizelge 4.8. Halloysit kil minerali adsorbenti için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler.....	79
Çizelge 4.9. Halloysit kil minerali adsorbenti için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler.....	81
Çizelge 4.10. Halloysit kil minerali adsorbenti için elovich reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler	83
Çizelge 4.11. Halloysit kil minerali adsorbenti için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler.....	85
Çizelge 4.12. Halloysit kil minerali üzerine RY145'in adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler.....	87

1. GİRİŞ

Her geçen gün nüfus artışıyla birlikte üretim ve doğal kaynakların tüketimi de hızla artmıştır. Teknolojik ilerlemelerde ve sanayileşmede dikkatsizce ve duyarsızca davranılması sonucunda çevre kirliliği önemli bir sorun haline gelmiştir. Bu kirlilik doğanın dengesini bozup canlı yaşamını tehdit etmektedir. Çevre kirliliği; hava toprak ve su kirliliği olmak üzere üç başlık altında incelenebilir. Çevre kirliliğinin büyük bir kısmına su kirliliği neden olmaktadır. Çünkü canlıların yaşam kaynağı sudur ve bu sebepten dolayı su kirliliği kontrolü büyük önem arz etmektedir.

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı kimyasal ve biyolojik maddeleri bulunduran sular, atık su olarak tanımlanmıştır. Akarsu, deniz ve yer altı sularında oluşan çevre kirliliğinin en önemli nedeni atık sulardır. Atık sularda kirlenmeye sebep olan etmenler arasında ağır metal bileşikleri (çinko, kurşun, nikel, arsenik, antimon vb), organik maddeler (proteinler, karbonhidratlar, yağ ve gres, sürfaktanlar, fenoller, pestisidler, klorlu bileşikler vb.), parçalanmaya dirençli deterjanlar gibi maddeler vardır. Endüstriyel işlemler sonucunda açığa çıkan atık sulardaki bu kirleticiler canlı organizmalara önemli derecede zarar verebilmektedir. Bu sebepten atık suların kullanım amacına göre, su standartlarına uygunluğunun kontrol edilmesi ve kirletici içeriğinin istenilen seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Bu yüzden bu atık suların hem yüzey hem de yer altı sularına bırakılmadan önce çevre ve canlılara olan zararını azaltmak için çeşitli arıtım yöntemleri aranmaktadır.

Tekstil endüstrilerinde çeşitli prosesler için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Genellikle boyama ve diğer işlemler sonrasında oluşan atık sular, içerdikleri organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak farklı özellik göstermektedirler. Çeşitli prosesler sonucu oluşan bu renkli atık sular, alıcı sulara verildiği zaman su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkilerler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu

yüzden boyar madde içeren tekstil atık sularının renk giderim prosesleri çevre açısından oldukça önemlidir (Kocaer and Alkan 2002).

Hacmi ve kompozisyonu göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir. Bu kirliliklerin büyük bir kısmını boyar maddeler oluşturmaktadır.

Atık sudan bu boyar maddelerin giderimi için adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, oksidasyon, ozonlama, elektrokimyasal gibi fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılır. Ancak bu yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyeti yüksek, yeni kirlilikler üreten yöntemler olması nedeniyle alternatif olarak ucuz, kullanımı kolay ve çevre kirletmeyen yeni yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Atık suların arıtılmasında kullanılan pek çok yöntemin arasında adsorpsiyon; geniş kullanılabilirliğe sahip olması, uygulama esnasında sağladığı kolaylıklar, arıtımda basit tasarımı ve prosesin kullanım kolaylığı nedeniyle yaygın olarak tercih edilir.

Bu tez çalışması kapsamında tekstil endüstrisinde kullanılmakta olan ve atık sularında bulunan reaktif boyar maddelerden RY145 boyar maddesinin HKM üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boyar Maddeler ve Özellikleri

Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilere korunmak ya da güzel bir görünüm sağlamak için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere "boya" denmektedir. Her hangi bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleriyle, birlikte muamele edildikleri materyale renk kazandıran kimyasal bileşiklere "boyar madde" denmektedir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyar madde değildir. Bir kimyasal maddenin boyar madde olarak değerlendirilmesi için;

- Elektromanyetik spektrum görünür bölgesinde (400-700 nm) absorplama/yansıtma özelliği göstermesi
- En az bir adet renk sağlayıcı (kromofor grup) gruba sahip olması
- Konjuge bağ sistemine sahip olması (yapıda çift/tek bağ komşuluğu ve tekrarı)
- Elektronlarda rezonans sergilemesi gerekmektedir.

Yukarıda sıralanan maddelerden herhangi birinin eksik olması durumunda boyar maddeden söz edemeyiz. Boyar maddelerde renk sağlayıcı grup (kromofor) yanında elde edilen renge katkı sağlayan grup (oksokrom: karboksilik asit, sülfonik asit, amino, hidroksil vb.) bulunması durumunda renk derinliği yada farklı renklerin elde edilmesi sağlanmaktadır (Başer 1990).

Özetle, Boyar madde = Kromofor Grup + Oksokrom Grup şeklinde yazılabilir.

Çizelge 2.1. Organik bileşiklerde bulunan bazı kromofor ve oksokrom gruplar (Başer 1990)

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar
-N=N-	Azo	-NH ₂ Amino
>C=O	Karbonil	-NHR ve -NR ₂ Sübstitüe amino
-NO ₂	Nitro	-OH Hidroksil
-N=O	Nitrozo	-SH Tiyookol
>C=C<	Etilen	-OCH ₃ Metoksi
>C=NH ve -CH=N-	Karbon - azot	-SO ₃ H Sülfonik asit
>C=S	Tiyokarbonil	-O-C ₆ H ₅ Fenolik

Boyalar genellikle iki anahtar bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Boyaya rengini veren kromofor grup ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca boyar madde yapısında yer alan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir. Oksokrom gruplar yalnızca renk oluşmasında kromofor gruplara yardımcı olmakla kalmazlar aynı zamanda molekülün suda çözünmesini ve life bağlanma yeteneğinin artmasını da sağlarlar. Ayrıca, maddenin daha fazla ışık absorplayarak renk şiddetini ve daha uzun dalga boyunda absorplama yaparak renk derinliğini arttırlar (Fatma 2007).

2.2. Tekstil Boyar Maddeleri

Ülkemiz sanayisinde tekstil endüstrisi oldukça önemli bir paya sahiptir. Tekstil boyar maddeleri ipek, keten, pamuklu, yün gibi doğal kumaşların keten, yün ve bunlara ek olarak da naylon, poliamid, poliakrilik elyafların renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Boyama işleminin gerçekleşebilmesi için boyar madde ve tekstil ürünü arasında afinite, benzer polarlıkta yapı ve reaksiyonu gerçekleştirebilecek fonksiyonel gruplara sahip olmaları gerekir (Öztürk 2004).

2.3. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler boyama özelliklerine, kimyasal yapılarına, çözünürlüklerine ve kullanımlarına göre sınıflandırılmaktadırlar.

2.3.1. Çözünürlük özelliklerine göre boyar maddeler

2.3.1.a. Suda çözünen boyar maddeler

Boyar madde molekülü içerisinde en az bir adet tuz oluşturabilen grup vardır. Sentez esnasında kullanılan başlangıç maddeleri içerisinde suda çözücü grup yok ise, bu grup boyar madde molekülüne daha sonra ilave edilerek de çözünürlük sağlanabilmektedir. Lakin boyar madde sentezinde seçilen yöntemin önem arz eden kısmı başlangıç maddelerinin iyonik grup içeriyor olmasıdır. Suda çözünebilir boyar maddeler içerisinde tuz bulunduran grubun karakter özelliklerine göre 3 gruba ayrılır.

Suda Çözünen Anyonik Boyar Maddeler: Suda çözünen bu grup en fazla sülfonik (SO_3), eser miktarda da karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Rengi ise, anyonun mezomerisinden ileri gelmektedir (Gezergen 1998).

Suda Çözünen Katyonik Boyar Maddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-\text{NH}_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya COOH içeren organik asitler kullanılır (Gezergen 1998).

Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler: Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranırlar (Gezergen 1998).

2.3.1.b. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Tekstilde ve diğler alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri aşağıdaki şekilde gruplandırmak mümkündür.

Substratta çözünen boyar maddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girmektedir.

Geçici çözünlüğü olan boyar maddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilmektedirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözümez hale getirilmektedirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu prensibe göre uygulanmaktadırlar.

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler: Bu gruba giren boyar maddeler bütün organik çözücülerde çözünmektedirler. Solvent boyar maddeleri adı verilen bu boyar maddeler sprey veya lak vaziyetinde kullanılırlar. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebine renk verilmesi için kullanılmaktadırlar.

Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girmektedir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyoninler bu sınıfa girmektedir.

Pigmentler: Boyar maddelerden ayrı yapıya sahip, elyafa ve başka substratlara karşı afinitesi olmayan bileşikler bu sınıfı oluşturur. Pigmentler, süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçinelerde de kullanılırlar.

Polikondenzasyon boyar maddeleri: Elyaf üzerine uygulanması sırasında birbirleriyle veya diğler moleküller ile kondanse olarak büyük moleküller meydana getiren boyar maddeler bu sınıfa girmektedir.

2.3.2. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir.

Boyar maddelerin sentez ve pratik uygulamalarının gözönüne alındığı kimyasal sınıflandırmaya göre boyar maddeler;

1. Azo boyar maddeleri
2. Nitro ve nitrozo boyar maddeleri
3. Polimetin boyar maddeleri
4. Arilmetin boyar maddeleri
5. Azo annulen boyar maddeleri
6. Karbonil boyar maddeleri
7. Kükürt boyar maddeleri olmak üzere yedi gruba ayrılır (Başer ve İnanıcı 1990).

2.3.3. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Çoğu zaman boyama uygulayıcıları, boyar maddenin kimyasal yapısına bakmamakta, onun hangi metotla elyafı boyayabileceğine bakmaktadır. Bundan dolayı boyama niteliklerine bakılarak sınıflandırma yapılmıştır. Uygulama açısından bu sınıflandırma büyük bir önem taşımaktadır. Boyama özelliğine göre boyar maddeler;

1. Asit boyar maddeleri
2. Bazik boyar maddeleri
3. Reaktif boyar maddeleri
4. Direkt boyar maddeleri
5. Metal-kompleks boyar maddeleri
6. Mordan boyar maddeleri
7. Küpe boyar maddeleri
8. Pigment boyarmddeleri

9. Dispers boyar maddeleri

10. İnkışaf boyar maddeleri olmak üzere olmak üzere on alt başlıktan oluşmaktadır.

2.4. Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Tekstil endüstrisi atık suları içermiş oldukları çok çeşitli kimyasallardan ve özellikle boyar maddelerden dolayı da arıtılması zor olan endüstriyel atık sular olarak bilinmektedir. Değişik türde organik madde, ağır metal, çözülmüş tuzlar, renk, bulanıklık içeren ve değişen pH'lar da dış ortama deşarjı sağlanan bu sular, birinci derecede arıtımın gerekli olduğu atık sulardır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddenin cinsine, işlenen kumaşın türüne ve özelliklerine göre boyama işlemi sırasında kullanılan envai yardımcı maddelerin ilave edilmesi bu atık suların arıtma işlemlerini daha da zorlaştırmaktadır. Çok çeşitli türde olan bu maddeler genel olarak uzun, birden fazla aromatik halka ve çift bağ ve de değişik fonksiyon grupları içermeleri sebebiyle biyolojik ayrışabilirlikleri az olan, çoğunlukla zehirli, kalıcı ve dayanıklı kimyasal maddelerdir (Gurnham 1965).

Tekstil sektörünün atık suları genellikle BOİ (Biyolojik Oksijen ihtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen ihtiyacı), askıda katı madde, PH düzeyleri çok yüksek seviyededir. Bu yüksek oranda KOİ ve renk verici maddeler, su içerisinde bulunması gereken çözülmüş oksijen miktarını azaltarak atık suyun arıtımını zorlaştırmaktadır (Maurya *et al.* 2006). Ülkemizde Su Kirliliği Kontrolü ve Yönetimi yönetmeliğinde, deşarj standartları içerisinde renkle alakalı herhangi bir parametre bulunmamasından dolayı, bu atık suların arıtımı sırasında daha çok KOİ, BOİ ve AKM gideriminin gerçekleşmesi önem arz etmektedir. Lakin Avrupa Birliği ülkelerinde renkle ilgili kesin deşarj sınırlamaları getirilmiştir. Bu nedenle son yıllarda tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmasında uygulanan bütün arıtma teknolojilerinde renk giderimi üzerine çalışılmıştır.

Atık sulara ilk bakıldığında göze çarpan renk parametresinin, su kaynaklarına verilmeden önce uzaklaştırılması gereklidir. Nehirlere deşarjı sağlanan atık sulardan geçen renk, gün ışığını filtreleyerek ve besin zincirinde kırılmalara neden olarak muhtemel riskler sınıfı

arasına girmektedir (Shreve and Brink 1993; Al-Degs *et al.* 2000). Bu yüzden insan sağlığı ve ekosistem açısından bu riskleri azaltmak için koyu renklerin kullanımını azaltmak gereklidir. Özellikle siyah renkten vazgeçilirse çevreye iyilik edilmiş olacaktır. Çünkü bir mamulü koyu renklere boyamak demek daha fazla boyar madde kullanmak daha fazla kimyasal madde ve su kullanmak demektir ki bunların hepsi çevreye fazladan bir yük getirmektedir.

Ayrıca çok parlak boyamalar veren krom boyar maddeleri de sağlık açısından zararlıdır, kanserojendir. Tekstil endüstrisinde sık sık kullanılan reaktif boyar maddeler de tehlikelidir. Bazı reaktif boyar maddeler proteinlerle de reaksiyona girebilmekte ve alerjiye neden olmaktadır. Bu yanı sıra boyar maddeler böbrek, üreme sistemi, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sisteminde işlevsel bozukluk gibi ciddi hasarlar meydana getirebilirler. Ayrıca boyalar, çeşitli mikrobiyolojik ve balık türleri için kanserojenik, mutajenik veya teratojeniktir

2.5. Renk Gideriminde Kullanılan Yöntemler

Boyanın %10-15'i boyama işlemi süresince atık olarak gitmektedir (Demirbas 2009). Atık suların arıtım yöntemleri biyolojik, kimyasal ve fiziksel olmak üzere üç ana başlık altında toplanmıştır.

2.5.1. Kimyasal arıtım yöntemleri

Tekstil atık sularında meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasallarda ve uygulanan dozda yapılan değişiklikler ile kolayca tolere edilebilir olmasından dolayı kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardır uygulanan bir yöntemdir. Tekstil endüstrisi atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması için birçok yöntem uygulanmaktadır (Kocaer and Alkan 2002).

a) Kimyasal oksidasyon

Kimyasal arıtım yöntemleri içerisinde oksidasyon uygulaması basit olmasından dolayı en yaygın kullanılan renk giderme yöntemidir. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar madde giderilir.

b) Ozonlama

Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Ozonlama ile azoik ve reaktif boya içeren atık sularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, vat boyar maddesi içeren atık sularda renk giderimi %50 ile sınırlı kalmaktadır. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamaktadır. Gaz fazında bulunduğu için çevreye çamur veya atık su bırakmaz. Boyalarda bulunan kromofor gruplarının sebep olduğu toksik özelliklerini ve kimyasal oksijen ihtiyacını azaltmaktadır. Yüksek kararsızlığından dolayı oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon, aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atık sulardaki yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer maddelerin giderilmesinde rol oynamaktadır. Ozonun maliyetinin yüksek olması ve yarı ömrünün çok kısa olması yaygın olarak kullanılamamasının en önemli sebepleri arasındadır (Robinson *et al.* 2001; Crini 2005).

c) Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Bu yöntem 1990 yıllarında geliştirilmiş bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Katotta yük, reaktanlar tarafından geçerek reaktif türleri indirgemektedir. Anotta ise yük, reaktif türlerin elektroda geçerek bunların yükseltgenmelerine neden olmaktadır. Kimyasal madde tüketimi çok az olması, çamur oluşumunun olmaması, etkili ve ekonomik boya giderimi sağlanması, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin

parçalanmasında yüksek verim göstermesi gibi boya gideriminde önemli avantajlara sahiptir.

Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde H_2O ve CO_2 'ye yükseltgenmektedir. Önceleri anot olarak genellikle grafit kullanılırken, son yıllarda yapılan çalışmalar, elektro-yükseltgenme için ince tabaka halinde soy metallerle (platin, rutenyum vb.) kaplanmış titanyum elektrotların kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Böylece KOİ, BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) ve renkteki azalmanın %80'leri aştığı bulunmuştur. Elektrokimyasal yöntemin en önemli dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma ihtimalidir. Bununla beraber, tekstil atık sularının elektrokimyasal arıtım sürecinde oluşan klorlu organik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olması, yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya yol açması ve kullanılan elektriğin maliyeti yöntemin en büyük dezavantajlarıdır (Kocaer and Alkan 2002).

d) Kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde kimyasal maddeler aracılığı ile floklaşma ve çökelme işlemi gerçekleştirilir. Atık suda floklaşmanın sağlanması için ilave edilen kimyasal maddeler ile kolloidler ve çözülmüş maddeler giderilmektedir. Bu işlem için en yaygın olarak kullanılan kimyasallar ise; $CaCO_3$, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ diyebiliriz. Bu yöntemde, özellikle floklaşma maddeleri ve oluşan çamurun giderimi gibi sorunlar maliyeti artırmaktadır.

e) H_2O_2 -Fe(II) tuzları (Fenton ayırıcı)

Fenton ayırıcı Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atık suların oksidasyonu için uygun bir yöntem olmakla beraber ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki basamakta gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir (Kang and Chang 1997). Bu

yöntemin renk ve toksisite ve KOİ giderimi gibi avantajları yanında floklaşma işlemini içermesinden dolayı atık sudaki kirleticilerin çamura transfer olması ve çamur problemi gözlenmesi gibi dezavantajları vardır.

f) Sodyum Hipoklorit (NaOCl) ile yükseltgenme

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, OCl⁻ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor derişiminin artışına paralel olarak renk giderimi de artmaktadır. Sodyum hidroksit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar verirken reaktif boyalar için daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal-kompleks boya çözeltileri, NaOCl ile arıttımdan sonra kısmen renkli kalırken, dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleştirilmemektedir (Slokar and Marechal 1998). Alıcı ortamda olumsuz etkiler yarattığı için son yıllarda kullanımını azalmıştır.

g) Cucurbituril ile arıtım

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olup balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. Yapılan çalışmalar bileşiğın çeşitli tipteki tekstil boyar maddeleri için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca renk gideriminin hidrofobik etkileşimlere veya çözünmez cucurbituril-boya-kasyon yığışmalarının oluşumuna dayandığı konusunda bir yaklaşım söz konusudur. Endüstriyel açıdan uygulanabilmesi için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorbanın yıkanması ve cucurbiturilin, kasyonların varlığında bozunması engellenebilmektedir. Bu yöntemde de en büyük dezavantaj yüksek maliyetidir.

2.5.2. Biyolojik arıtım yöntemleri

Son zamanlarda, tekstil atık sularının arıtımında, atık sulardaki organikler için önemli bir giderim prosesi olan biyolojik arıtım yöntemi sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde yapılan çalışmalar sonucunda boyar maddelerin atık sulardan giderimini sağlayan mikroorganizmalar tespit edilmiştir. Aerobik veya anaerobik şartlarda gerçekleştirilen biyolojik arıtım yöntemleri; atık suların deşarj edildiği akımlar için zararlı yan ürün oluşturmaması ve düşük maliyet gibi avantajlarından dolayı atık suların arıtımı için tercih edilen bir yöntem olmuştur (Kocaer ve Alkan 2002).

Burada anaerobik sistem birinci aşamada azo boyar maddelerin içeriğinde bulunan çift azo bağların parçalanması sonucu oluşan parçalanma ürünleri ise oksitlenerek aerobik bir sistemle son ürünlere dönüşür. Tekstil atık sularının arıtımında en verimli sistemler de aerobik biofilm sistemlerdir (Takımcı 1996).

Anaerobik arıtım oksijensiz ortamda gerçekleşen arıttır. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanmayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerindeki rengi oluşturan azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Fakat anaerobik arıtım yönteminde boyar maddelerin belirli konsantrasyonlarda mikroorganizmalar üzerinde inhibasyon etkisi yapmaları gibi dezavantajları vardır (Gezergen 1998).

2.5.3. Fiziksel arıtım yöntemleri

2.5.3.a. Membran filtrasyonu

Kimyasal maddelerin geri kazanılması için bir ayırma prosesi olan membran proseslerinin kullanılması son yıllarda önem kazanmıştır. Bu yöntem boyanın sürekli olarak arıtılmasını, konsantre edilmesini ve en önemlisi atık sudan ayrılmasını sağlamaktadır.

Membran ayırma prosesleri; sıvıdaki değerli maddelerin geri kazanılabilmesi, proses suyunun geri devrettirilmesi, sürekli proseslere uyum sağlaması, geniş pH ve sıcaklık değerlerinde çalışabilmesi gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı yaygın olarak kullanılır (Gezergen 1998). Ters ozmoz membranları, çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim ve yüksek kalitede bir geçirgenlik sağlamaktadır. Ancak bu yöntem maliyetinin yüksek olması, çözünmüş katı madde içeriğini düşürmesi, ayırimdan sonra derişik atık elde edilmesi, membranın tıkanması olasılığının olması ve rejenerasyon gerektirmesi gibi dezavantajlara sahiptir.

a) İyon değişimi

İyon değişimi yönteminde, boyar madde içeren atık su sürekli olarak iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilerek hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Ancak kullanılan organik çözücülerin pahalı olması ve dispers boyalar için iyon değişiminin etkin olmaması yöntemin dezavantajlarıdır. Bu nedenle boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir.

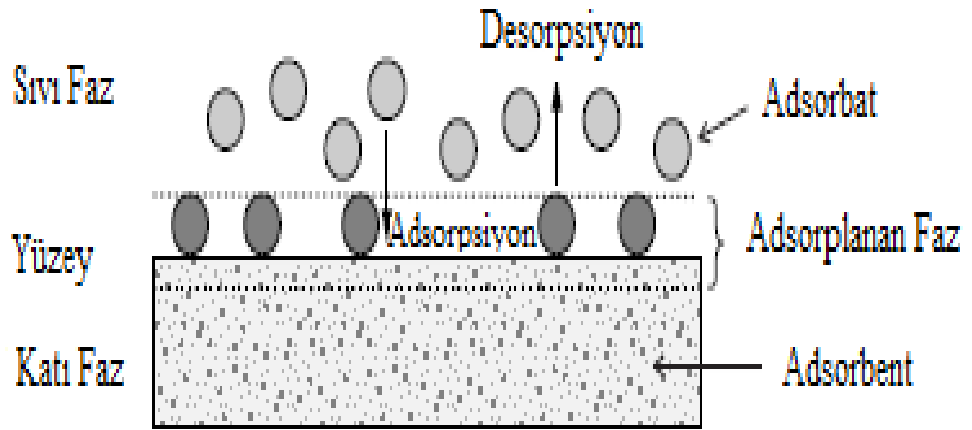
b) Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; tekstil atık sularının arıtımında özellikle de boyaların ve diğer renklendiricilerin uzaklaştırılmasında etkili ve ekonomik bir yöntemdir. Adsorpsiyon; akışkan madde içerisinde çözünmüş halde bulunan bileşenlerin katı bir adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan yüzey fazında gerçekleşen, yürütücü bir kuvvet olmadan kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Ekonomik olması, kolay uygulanabilir olması ve genellikle doğal adsorbanların kullanılması gibi nedenlerden dolayı, son yıllarda adsorpsiyon yöntemi ile atıksu arıtımı üzerine yapılan çalışmalar gittikçe artmaktadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Bu nedenle alternatif aktif karbon çeşitleri aranmaktadır.

2.6. Adsorpsiyon İşlemi

Adsorpsiyon işlemi ilk olarak M.Ö 3750 yıllarında Mısırlılar tarafından odun ve odun kömürü kullanılarak kalay, bakır, çinko cevherlerinin uzaklaştırılması ile bronz elde etmek için uygulanmıştır. Adsorpsiyon işleminin bu ilk uygulamaları tamamen içgüdüsel olarak gerçekleştirilmiştir. Fontana 1777 yılında kalsine edilmiş odun kömürünün çeşitli hacimlerdeki gazları tutabildiğini yaptığı deneyler sonucu belirlemiştir. Adsorpsiyonun ilk modern uygulaması odun kömürü aracılığıyla tartarik asit çözeltisinin rengini gidermek için 1778 yılında Lowitz tarafından yapılmıştır (Yörükoğulları 1997).

Adsorpsiyon; çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir adsorbanın yüzeyine aktarımına dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan, bir ayırma işlemidir. Başka bir ifade ile iyon, atom, ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutundurulması adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon olarak tanımlanır. Katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat), katıya ise adsorplayıcı (adsorbent) adı verilir.



Şekil 2.1. Adsorpsiyonun temel kavramları

Adsorpsiyon olayının sebebi, adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasıdır. Katı yüzeydeki iyonların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözeltide çözünmüş maddeler katı yüzeyine doğru

çekilecek ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olacaktır. Böylece çözültide çözülmüş maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşecektir. Aynı adsorplayıcı, bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamayacaktır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı da etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır (Berkem ve Baykut 1980; Calık 1999).

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Derişim değişimine bağlı olarak meydana gelen difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşebilir;

1. Film Difüzyonu: Adsorbent (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı film içerisinde bulunan adsorplananın adsorbent yüzeyine difüzyonu

2. Gözenek Difüzyonu: Adsorbent molekülünün çapına, derişimine vb. diğer şartlara bağlı olarak adsorbent yüzeydeki gözeneklerin içerisine doğru adsorplanıcının difüzyonu.

Difüzyon olayının yanı sıra moleküllerin yüzeye tutunması adhezyon kuvvetleri sayesinde gerçekleşir. Bu durumda molekül adsorpsiyonu temel olarak film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve adhezyon kuvvetleri ile ilişkilidir. Adsorpsiyon ekonomik bir yöntem olmasının yanı sıra, boyayı parçalamaması ve atık su içerisinde zararlı ve giderilemeyen küçük parçacıkların oluşmasına sebebiyet vermemesi gibi avantajlara sahiptir. Bu nedenle de kanserojenik madde oluşma riskini ortadan kaldırır (Kayacan 2007).

2.6.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon olayı fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

2.6.1.a. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ve adsorbent molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi ve elektron paylaşımının söz konusu olmadığı adsorpsiyon çeşitidir. Fiziksel adsorpsiyonda denge kolaylıkla sağlanır, 10 kcal/mol'den düşük ısılarda bu adsorpsiyon çeşidi rahatlıkla gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisine gerek yoktur. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Tatlı 2003; Eser 2013).

2.6.1.b. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi sonucu meydana gelen bir adsorpsiyon çeşididir. Bu adsorpsiyon türünde gerçekleşen reaksiyonlar tek tabakalıdır. Adsorpsiyon işlemi tamamen yüzeyde gerçekleşmektedir ve yüzeyde aktif nokta kalmadığı zaman işlem durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-100 kcal/mol'dür. Sıcaklık artışı ile adsorbent ve adsorbant madde arasındaki bağ daha da kuvvetli hale gelir bu nedenle de sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ekzotermiktir. Fakat kimyasal adsorpsiyonda bir molekülün yüzeyden ayrışma enerjisi yüzeyde bulunan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğu zaman dışardan ısı alma ihtiyacı olacaktır ve bu tür durumlarda süreç endotermik gerçekleşir (Tsezos and Volesky1981).

Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan Madde	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar ve çözülmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözülmüş katılar
Sıcaklığa Bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır	Yüksek sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar
Adsorpsiyon Entalpisi	5-40 kJ/mol	40-800 kJ/mol
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı değişim
Etkin Olan Kuvvetler Adsorpsiyon Isısı	Van der Waals kuvvetleri etkindir Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir Adsorpsiyon ısısı Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol)
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini	Yüzey-reaksiyon ifadelerinin derecesi ve aktif merkez alan tayini
Desorpsiyon	Yüksek dönüşüm	Dönüşümsüz
Tersinirlik	Tersinirdir	Tersinmezdir

2.6.1.c. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile gerçekleşen bir adsorpsiyon türüdür. Adsorbent yüzeyi ile adsorbat arasında çekim kuvvetinin olması için adsorbent yüzeyi ile adsorbatın zıt yüklere sahip olması gerekir. Bu çekim kuvvetleri sayesinde küçük çaplı ve fazla elektrik yüklü olan iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Taşkın 2013).

2.6.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon prosesinde birçok parametre adsorpsiyon sürecine etki etmektedir. Adsorpsiyon işleminde adsorbent ve adsorban seçimi ve sonrasında adsorpsiyon işlemini etkileyen parametrelerin belirlenmesi oldukça önemlidir.

2.6.2.a. Adsorbentın yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir süreç olduğu için, adsorbentın adsorpsiyon kapasitesi ile yüzey alanı doğru orantılı bir şekilde değişmektedir. Adsorplanan madde miktarı adsorbentın spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanabilir (Koçer 2013).

Adsorpsiyonu etkileyen diğer bir fiziksel özellik ise yüzey alanını etkileyen adsorbentın tanecik boyutudur. Adsorbentların küçük parçalar haline getirilmesi ile yüzey alanı artacak ve buna bağlı olarak da adsorbatın adsorbent ile yüksek oranda teması sağlanmış olacaktır. Bu sebepten tutulan adsorbat molekül sayısı artacaktır. Endüstride kullanılan toz, granül ve pelet şeklinde adsorbentler farklı amaçlara yönelik olarak kullanılmaktadırlar (Güneren 2010).

2.6.2.b. Adsorbentın gözenek büyüklüğü

Adsorpsiyon olayına yön veren diğer önemli bir parametre adsorbentın gözenek büyüklüğüdür. Adsorbentın gözenek büyüklüğü toplam adsorbent hacmi içerisindeki oranı ve gözenek dağılımı olarak tanımlanmaktadır. Adsorbent, mikro, mezo veya makro gözenekli yapılara sahip olabilir. Adsorbent yüzeyinde bulunan makro gözenekler sayesinde adsorbat adsorbentın içerisine girerken, mezo gözenekelerde adsorbat daha iç bölgelere kadar ilerler. Yüzeydeki daha küçük çaplardaki mikro gözeneklerde adsorbatın iç bölgelerine ilerlemesi mümkün değildir ve bu sebepten moleküller yüzeyde tutunarak kalırlar (Güneren 2010).

2.6.2.c. Adsorbentin tanecik boyutu

Adsorbentin tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorbentin boyutu küçüldükçe, yüzey alanı artacaktır ve dolayısı ile adsorplanan miktar da artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbentin adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbentin adsorplama hızından daha büyüktür (Göze 2013).

2.6.2.d. Adsorpsiyon sıcaklığı

Adsorpsiyon sıcaklığı en çok reaksiyon hızını etkilemektedir. Adsorpsiyonda sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorblama hızını ve miktarını etkilemektedir. Adsorpsiyon reaksiyonları genel olarak ekzotermiktir. Bu sebepten adsorpsiyon derecesi sıcaklığın azalması ile ters orantılıdır. Eğer reaksiyon endotermik gerçekleşirse adsorpsiyon sıcaklığın artması ile doğru orantılı gerçekleşecektir (Göze 2013).

Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir (Mustafaoğlu 2011).

2.6.2.e. Temas süresi

Adsorbent ile çözeltinin temas süresi çok önemlidir. Adsorbent, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplamaya başlar ve çözelti ile ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Temas süresi ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma olmaktadır. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbent ve adsorbata ait optimum temas süresi deneysel çalışmalar yapılarak belirlenir (Deler 2011).

2.6.2.f. Adsorpsiyon ortamının pH değeri

Adsorpsiyon sürecinde çözeltinin pH değeri önemli bir kontrol parametresidir. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın asidik veya bazik olması halinde adsorbent yüzeyi fonksiyonel gruplar içerir. Hidroksil ve hidronyum iyonları kuvvetli bir şekilde adsorbe olduklarından dolayı, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenmektedir. Çözünmüş maddenin asidik veya bazik olması iyon yükünü ve iyonlaşmanın derecesini doğrudan etkiler. Haliyle adsorbent yüzeyinde elektriksel çekim kuvveti değişir. Her iyonun maksimum kapasitede adsorplamayı gerçekleştirdiği pH değeri ya da değerler aralığı vardır. Anyonik iyonların adsorpsiyonu genelde düşük pH değerlerinde olurken, kationik metal iyonların adsorpsiyonu spesifik pH değerlerinde gerçekleşmektedir (Kaplan 2014).

2.6.2.g. Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyonun dengede gerçekleşmesi için en önemli faktörlerdendir. Çözünenin adsorpsiyonu onun çözücüdeki çözünmesiyle ters orantılıdır. Bu durum, adsorpsiyon oluşmadan önce, adsorbent-çözelti arasındaki bağların farklı şekilde kırılması ile açıklanabilir.

Adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Çözünürlük miktarı ne kadar fazla olursa çözelti-adsorban arasındaki bağ o kadar kuvvetli olacaktır ve adsorpsiyon miktarı çözünürlükle ters orantılı olacak şekilde değişecektir. Atık sular ve sularda bulunan bileşiklerin geneli iyonik ortamda bulunmaktadır. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmesi gereklidir. Nötr türler için adsorpsiyon maksimum seviyeye ulaşırken, yüklü türler için ise adsorpsiyonun minimum değerlerde olduğu bilinmektedir (Deler 2011).

2.6.2.h. Karıştırma hızı

Karıştırma hızına bağlı olan adsorpsiyon hızı ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı düşük karıştırma hızlarında fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Yeterli karışım sağlandığı zaman film difüzyon hızı hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde, gözenek difüzyonu adsorpsiyon hızını etkileyen sınırlayıcı parametre olabilmektedir (Şencan 2001).

2.6.2.i. Polarite

Adsorpsiyonda polaritenin etkisi benzer benzeri çözer prensibine dayanmaktadır. Örneğin, polar bir çözünenin polar bir adsorbent tarafından adsorpsiyonu, polar olmayan bir çözücüden daha kolay olmaktadır (Arslanoğlu 2012).

2.6.3. Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler

Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılmaktadır (Noll *et al.* 1992). Adsorpsiyon prosesi genellikle su ve atık su arıtımında kullanılır. Adsorpsiyon prosesinin kullanım alanlarından bazıları şunlardır:

1. Sıvıların renginin giderilmesi ve saydamlaştırılması,
2. Suyun sertliğinin giderilmesi,
3. Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
4. Tıpta sıvılarda çözülmüş olan zehirli maddelerin ayrılması,
5. Küçük miktarlarda toksik bileşiklerin sudan arıtılması,
6. İçme sularından çözülmüş organiklerin uzaklaştırılması,
7. Bitkisel yağlardan renk giderme,

8. Koku giderme, kurutma veya petrol fraksiyonlarından reçine giderilmesi,
9. Klor ihtiyacının azaltılması.

2.6.4. Adsorbentler

Adsorbent atık su arıtımında, kirletici maddenin bir katı yüzeyine alınması işleminde kullanılan alıcı madde olarak tanımlanır. Adsorbent seçiminde en çok dikkat edilen parametrelerin başında yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması gelmektedir. Reaktör tasarımları ve tesis maliyetlerinin belirlenmesinde adsorbentlerin bu özellikleri dikkate alınır. Adsorpsiyonun verimli halde gerçekleşebilmesi için adsorpsiyonda etken madde olan adsorbentin fiziksel özellikleri doğrudan etkilidir. Bu özellikler; tanecik boyutu, yüzey alanı ve gözenek yapısıdır. Adsorpsiyon için geniş yüzey alanına sahip adsorbent, adsorpsiyon için verimli koşullar sağlandığında maksimum kapasitede molekülleri yüzeyde tutacak ve haliyle adsorpsiyon kapasitesi artacaktır (Mutlu 2009).

Adsorpsiyon için, adsorbentin gözenek yapısı da önemli bir parametredir. Gözenekler ortalama çaplarına göre şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Mikro gözenek: Çapları 2 nm'den düşük
- Mezo gözenek: Çapları 2-50 nm
- Makro gözenek: Çapları 50nm büyük

Mezo gözenek ve mikro gözenek iç yüzeyin hemen tamamını teşkil etmektedirler (%95). Makro ve mezo gözenek, adsorpsiyon için çok önemli değildirler ancak mikro gözenek doğru hızlı difüzyon için iletici olarak gerekmektedir. Adsorbent kapasitesi yüksek malzemeler elde etmek için mikro gözenek boyutundaki yapılardan yararlanılmaktadır. Mikro gözenek sayısındaki artış, adsorbentin yüzey alanını dolayısıyla adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini artırır. Adsorpsiyon hızı genel olarak gözenek içine olan difüzyon ile kontrol edilir, bu nedenle bu faktörlerin adsorbent seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekir (Demirtaş 2013).

Adsorpsiyon işlemlerinde çok sayıda adsorbent kullanılmasına rağmen, bunların endüstriyel olarak kullanılanlarının sayısı azdır. Bir adsorbentin endüstriyel amaçlı kullanılabilmesi için;

1. Ortamdaki adsorplanması düşünülen maddeye karşı yüksek adsorplama kapasitesi olmalı,
2. Fazla miktarlarda bulunabilmesi,
3. Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,
4. Kimyasal tepkimelere girmemeli,
5. Suda çözünmemeli,
6. Karışımdan ayrılması istenen madde veya maddelere karşı yüksek seçicilik göstermeli,
7. Fiziksel olarak sağlam olup rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmeli,
8. Adsorpsiyon ortamlarında kararlı yapıda olup, ortam çözücüsü ile kimyasal reaksiyona girmemesi gibi özelliklere sahip olması gereklidir (Zeytuncu 2014).

2.6.5. Halloysit kil minerali

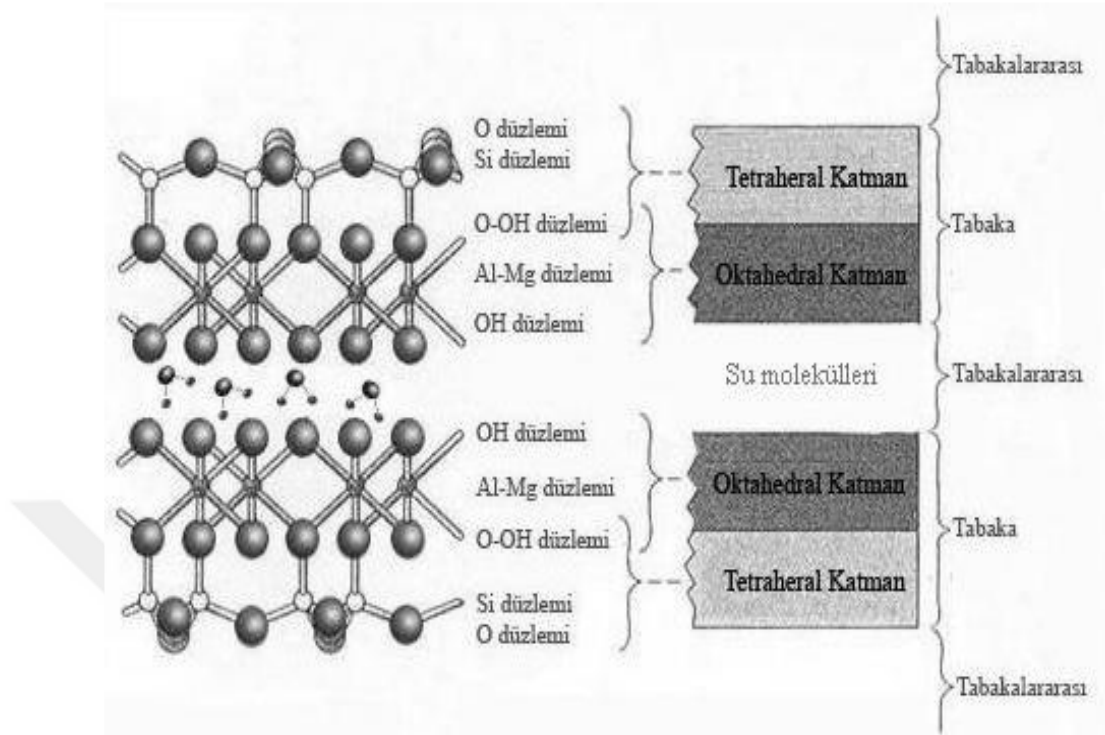
Serpentin-kaolin grubunda yer alan halloysit, tetrahedral-oktahedralden (T-O) oluşan 1:1 tabakalı ve hidratlanmış alüminyum silikatlardır. 1:1 tabakalar arasında tek kat su ile daha sulu bir form ki buna halloysit (10A) ve 100°C’de kurutulmasıyla da dehidrate halloysit veya halojenit (7A) olarak adlandırılır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle endüstride ve seramik sanayiinde yaygın olarak kullanılan bir mineraldir. İlk olarak halloysit 1826 yılında Berthier tarafından “kireçtaşlarındaki erime boşluklarında oluşan mavi renkli bir mineral” şeklinde tanımlanmıştır. Halloysitin feldspatlar ve volkanik camın alterasyonu ile oluştuğu ve volkanik camdan türeyen halloysitlerin çoğunlukla küresel kristal şekil sergilediği fakat feldspatlar gibi kristalin minerallerden türeyen halloysitlerin morfolojisinin ise tüp şeklinde olduğu kaydedilmiştir (Kirkman 1981).

Halloysitler arasında en çok gözlenen tür tüp şeklinde olanlarıdır ve şeklinden ötürü son zamanlarda bu tür için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Du *et al.* 2006; Ismail vd 2008).

Tüp şeklinde olan halloysitlerin iç ve dış yüzeyleri negatif yük taşımaktadır. Bu halloysitler bazik ortamda pozitif yüklü, asidik ortamlarda negatif yüklü gibi davranırlar. Bu davranışları amfoter yapıda olduklarını gösterir.

Tüp duvarlarının iç ve dış yüzeyleri anyon gibi net negatif yük taşımaktadır. Amfoter özellik gösteren tüpler, düşük pH'larda pozitif yük yüksek pH'larda negatif yük gibi davranır. Halloysit nanotüpleri bu nedenle pH'nın 2'den düşük olduğu durumlarda katyonik ilaçları iç ve dış yüzeylerde tutarak ilaç salınımı geçiktiricisi olarak kullanılmaktadırlar. Son yıllarda karbon nanotüpler (CNT) ve bor nitrit nanotüplerden daha düşük maliyete sahip olmasından dolayı bu malzemelerin yerine halloysit nanotüpleri, adsorbent olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca, mekaniksel ve termal özelliklerinin yeterli düzeyde olması nedeniyle polimer katkısı olarak, ileri teknoloji seramiklerinin kullanıldığı elektronik devrelerde, radyasyon absorplayıcı gibi alanlarda katalizör olarak, sıvı ve gaz karışımlarının ayrılmasında ve su saflaştırılması gibi alanlarda moleküler elek olarak kullanılmaktadır (Lee and Kim 2002; Levis and Deasy 2006; Zhang *et al.* 2008).

Silika tetrahedronlarının tepeleri ile alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzeyindeki köşelerden bazılarının oksijen köprüleri ile birbirine bağlanmasından kaolinit mineralinin TO sekinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur (Grim 1968). 0.7 nm kalınlığında olan birçok birim katmanlarının üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri oluşur. Bu partiküllerin gelişi güzel bir araya toplanmasıyla da kaolinit minerali meydana gelmiştir (Bristow 1979). Katman kalınlığı 1,0 nm olan halloysit minerali kaolinit katmanları arasına su moleküllerinin girmesiyle oluşmuştur. Halloysit mineralinin kimyasal formülü ise $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sekinindedir (Churchman and Carr 1972, 1975).



Şekil 2.2. Halloysitin yapısı

100°C'de suyun halloysit içerisinde uzaklaştırılması sonucu susuz halloysit meydana gelir. Susuz halloysit, halloysitin kararlı formudur ve kaybedilen tabakalararası su, organik bileşiklerle interşelatlaşma sonrası geri kazandırılır. SEM analizi sayesinde kaolinit ve halloysit minerallerinin farklı hallerdeki kristal yapılarının ayrımı gözlemlenebilir. Bu analizler sonucunda kaolinit taneciklerinin levhamsı yapıda olduğu, halloysit kristallerinin ise iğnemsî bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, kaolinitin halloysite dönüşmesi esnasında kenarlarından kıvrılarak tüp şeklini almasından kaynaklanır. Halloysitin sulu şekline sulu halloysit, susuz şekline ise meta halloysit adı verilmektedir. Halloysit, beyaz, yeşilimsi ve açık mavi renklidir.

Dünya'da Yeni Zelanda, Japonya, ABD, Fransa, Fas, Çin, Türkiye ve Filipinler gibi ülkelerde halloysit yatakları bulunmaktadır. Dünyanın en büyük halloysit kili rezervine Yeni Zelanda sahiptir ve buradaki halloysit kili dünyanın en beyaz kili olarak kabul edilmektedir. Ülkemizde ise Kuzey Anadolu'da özellikle Çanakkale ve Balıkesir'de yılda 5 bin ton halloysit çıkarılarak ihraç edilen halloysit yatakları bulunmaktadır. Türkiye'deki

halloysit rezervleri yüksek saflıkta olduğundan safsızlaştırma işlemlerine tabi tutulmamaktadır. Bu nedenle dünyadaki diğer halloysit rezervlerine kıyasla daha üstün özelliklere sahiptir (Uygun 1999).

Halloysit, içeriğinde bulunan düşük demir miktarı ve titanyumdan dolayı beyaz ve saydam olduğundan seramik yapımında ve çok beyaz olmasından ötürü yüksek kalitedeki porselen yapımında kullanılmaktadır. Halloysitler ayrıca;

- 1) Yüksek kaliteli seramik üretiminde,
- 2) Camsı parlak tabaka hazırlanmasında süspansiyon ajanı olarak,
- 3) Boyalarda aktif içeriğin taşınmasında, kaplama ve inşaat materyallerinde, tarım uygulamalarında ve plastik kompozitlerinde yüksek performanslı dolgu maddesi olarak,
- 4) Yüksek performanslı polimer güçlendirici olarak,
- 5) Kimyasal ve biyolojik ajanların kontrollü serbest bırakılmasında kullanılmaktadır.

2.6.6. Adsorpsiyon izotermi

Düşük maliyetli, etkinliği yüksek adsorpsiyon süreçlerinin tasarlanabilmesi için adsorpsiyon izotermi büyük önem arz etmektedir. Çünkü adsorpsiyon izotermi adsorplama kapasitesini ve adsorpsiyon tipini belirler.

Adsorpsiyon izotermi genel olarak adsorbantın, adsorplanacak madde ile nasıl etkileştiğini izah eder ve bu sebepten de adsorbentlerin optimizasyonu için gerekmektedir. Bir yüzeye adsorbe olan adsorplanacak madde için denge şartlarını adsorpsiyon izotermi gösterir. Çünkü genellikle adsorbe olacak madde miktarı adsorplanacak madde derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Düşük konsantrasyonlarda ya da düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır. Adsorpsiyon prosesi, adsorbent yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve adsorplanmadan çözüldü kalan madde miktarı arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. İzoterm denklemlerinden bazılarını Langmuir izotermi, Freundlich izotermi, Dubinin-

Radushkevich (DR) izotermi, Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi, Temkin izotermi, Polonyi izotermi, Redlich- Peterson izotermi şeklinde sıralayabiliriz.

1) Langmuir İzotermi

Kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözülden adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında da kullanılabilir (Mutlu 2009).

Langmuir izotermi şu varsayımlara dayanır:

- Adsorpsiyonda adsorbent yüzeyi tek tabakalı ile kaplanır
- Adsorpsiyonda yüzeyin her tarafı örtülmez ve yer yer örtülmeler oluşur.
- Yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisi aynıdır ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmaz.

Boyar maddeler denge anına kadar maksimum kapasitede adsorbent yüzeyine homojen olarak dağılırlar. Bu izotermde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbat miktarı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izotermi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1 / Q_0 * K_L \quad (2.1)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözülide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Q_0 : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir sabiti (L/mol veya L/mg)

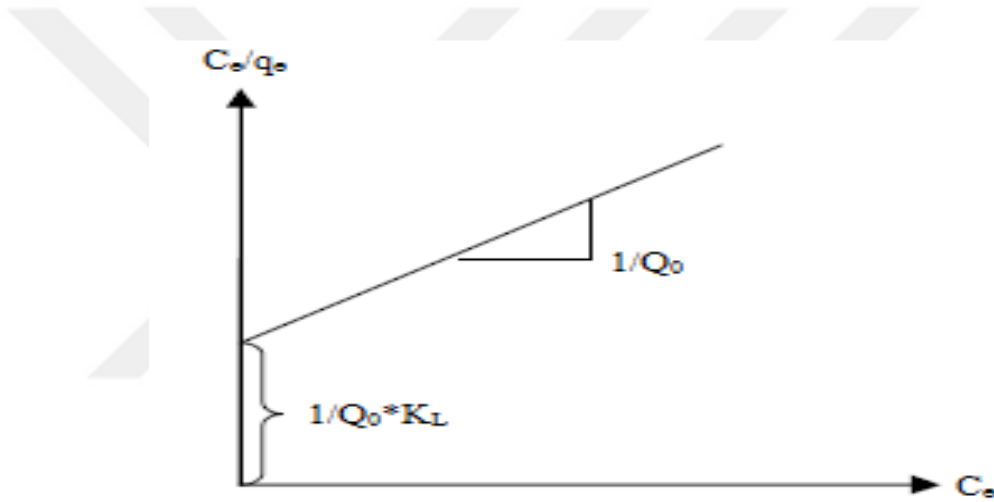
C_0 : Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

R_L : Boyutsuz sabit ayırma faktörü

R_L ve K_L arasındaki ilişki şu şekildedir.

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (2.2)$$

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere göre C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği çizilerek (Şekil 2.3) grafiğin eğiminden $1/Q_0$ ve kesim noktasından $1/Q_0 * K_L$ belirlenebilir.



Şekil 2.3. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi (Şeker 2007)

Langmuir izoterminin özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile belirlenebilir. R_L sabiti hesaplanarak adsorpsiyonun elverişliliği tespit edilir. R_L sabitinin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişli olduğunu gösterir.

R_L Değerleri İzoterm Tipi

$R_L > 1$ Elverişli Olmayan

$R_L = 1$ Lineer

$0 < R_L < 1$ Elverişli

$R_L = 0$ Tersinmez

2) Freundlich izotermi

Bazı adsorpsiyon işlemlerinde adsorplanmış moleküller arasında etkileşimler meydana gelir ve adsorbanlar yüzeye homojen olarak dağılmazlar. Bu sebepten Langmuir denkleminde sapmalar oluşur. Sınırlı bir derişim aralığında adsorplanmış madde miktarı ile derişim arasındaki ilişkiyi ifade eden Freundlich İzoterm denklemini Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay tarafından (1880-1941) türetilmiştir.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

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

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyonun kapasitesini gösteren sabit

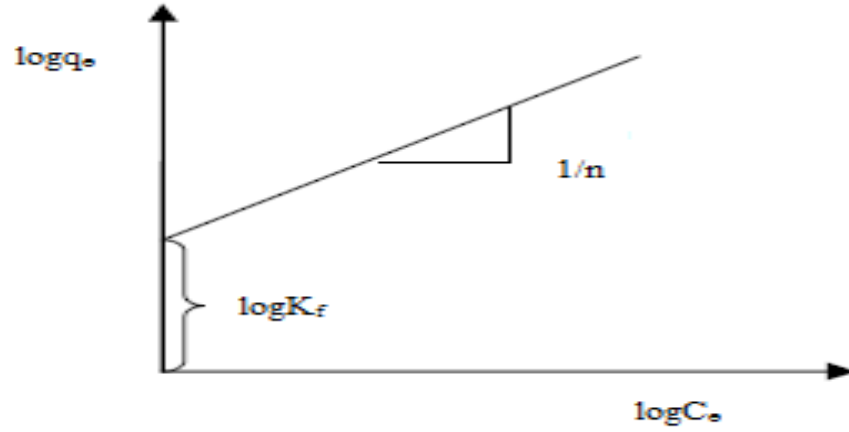
n : Adsorpsiyonun şiddetini gösteren sabit (Heterojenlik faktörü, $1/n$; 0-1 aralığı)

C_e : Denge halinde çözeltideki adsorbat konsantrasyonu, (mg/L veya mol/L)

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınır:

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

eşitliği elde edilir. $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve n sabitleri hesaplanmaktadır. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_f$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. Yüzeyin heterojenliğine bağlı olarak, $1/n$ değeri sıfıra yaklaşır. Bu izoterm heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha doğrudur (Aksu 2001).

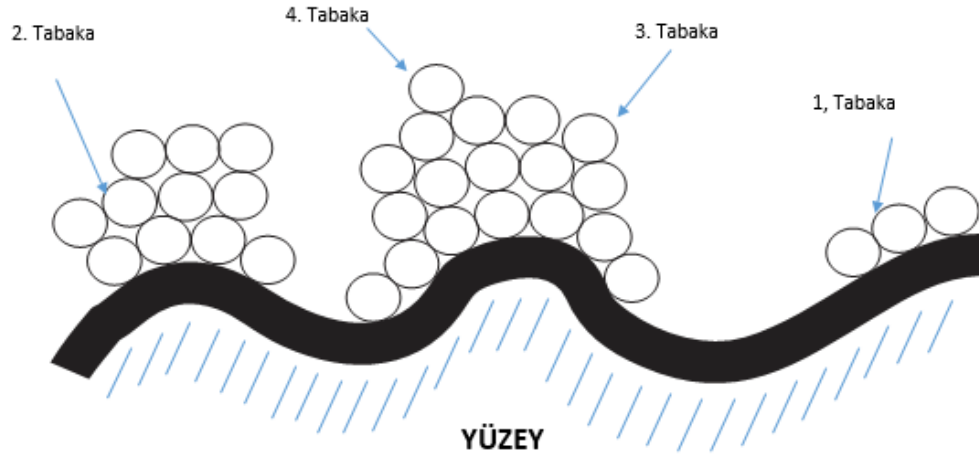


Şekil 2.4. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü (Şeker 2007)

3) Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

BET izotermi, Brauner, Emmett ve Teller tarafından 1938 yılında geliştirilmiştir. Bu denklem katı yüzeyinde gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu için türetilmiştir. Çok tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği kabul edilen bu izoterm türünde diğer izoterm türlerinin aksine ilk adsorplanan molekül tabakası üzerinde farklı moleküler tabakaların oluştuğu varsayılır. Her bir adsorplanan tabaka Langmuir modelindeki tek tabaka olarak değerlendirilir. Brunauer, Emmett ve Teller tarafından şu varsayımları yapmışlardır:

- Langmuir izoterminde katı yüzeyinin bir tek moleküler tabaka tarafından kaplandığı düşünülür ancak BET izotermine tek bir tabaka tarafından kaplanmadan önce çeşitli çoklu moleküler tabakalar yüzeyde oluşmaktadır.
- Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığında tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelmektedir.
- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaştırmadaki kuvvetlerin aynısıdır.



Şekil 2.5. BET adsorpsiyon izotermi

BET izotermi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{B C Q_0}{(C_S - C)} \left[1 + \left[(B - 1) \frac{C}{C_S} \right] \right] \quad (2.5)$$

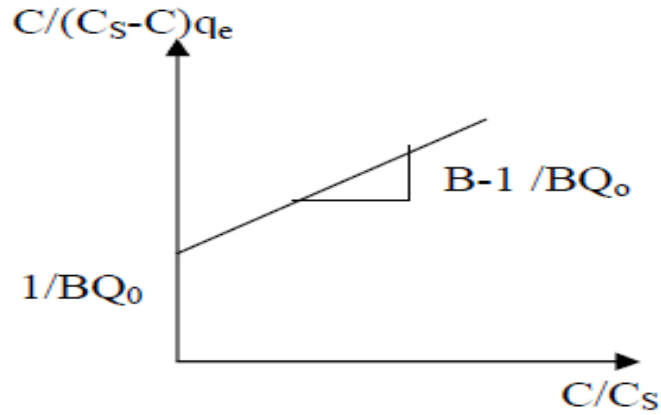
B, Q_0 = Sabitler

B = Yüzey ile enerji alış verişi ile ilgili bir sabit

Yukarıdaki bağıntı lineerize edilirse:

$$\frac{C}{(C_S - C)q_e} = \frac{1}{BQ_0} + \left[\frac{(B-1)}{BQ_0} \right] \frac{C}{C_S} \quad (2.6)$$

Denklem (2.6) elde edilir. C/C_S ye karşı $1/(C_S - C) q_e$ grafik edilirse, B ve Q_0 sabitleri hesaplanmaktadır.



Şekil 2.5. BET izoterminin grafiksel görünümü

4) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

D-R adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. Bu izotermilerin eğiminden, adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyon mekanizması hakkında herhangi bir fikir vermezken, D-R adsorpsiyon izoterminin ile bulunan bu enerji değerleri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir (İskeçeli 2010).

Dubinin-Radushkevich izoterminin matematiksel ifadesi şu şekildedir:

$$q_e = q_m e^{B\varepsilon^2} \quad (2.7)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - B\varepsilon^2 \quad (2.8)$$

q_e : Birim adsorplayıcı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

B : Adsorpsiyon enerji sabiti (mol^2/kJ^2)

ε : Polanyi izoterm sabiti

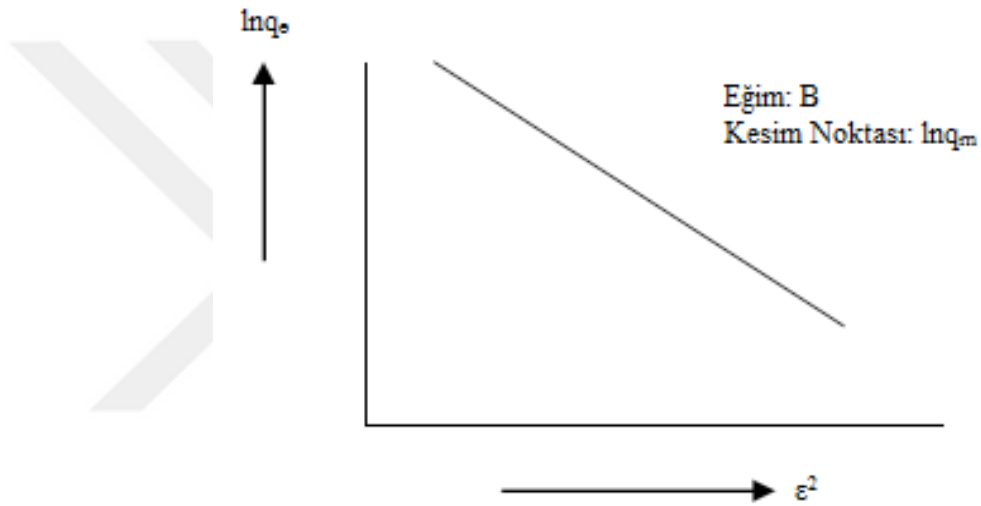
R : Evrensel gaz sabiti (8,314 j/molK)

T : Sıcaklık (K)

ε^2 'ye karşılık $\ln q_e$ grafiği çizilerek (Şekil 2.6) B ve q_m değerleri hesaplanabilir. Elde edilen B sabiti kullanılarak serbest adsorplama enerjisi bulunabilir

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (2.9)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.10)$$



Şekil 2.6. D-R izotermi

E serbest adsorpsiyon enerjisi değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması adsorpsiyon türünün kimyasal, 8 kJ/mol'den küçük olması durumunda ise fiziksel şeklinde ifade edilmektedir (Ünlü 2004).

5) Temkin izotermi

Temkin ve Pyzhev tarafından 1941 yılında adsorpsiyon ısı ile adsorbat-adsorbent etkileşimi, incelenmiş ve yeni bir izoterm modeli türetilmiştir. Bu izoterm adsorbent yüzeyinin heterojen olduğu varsayarak, bu etkileşimlerden dolayı tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısılarının, yüzeyin kaplanmasıyla doğrusal olarak azalacağını öne sürmüşlerdir. Temkin izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(K_T C_e) \quad (2.11)$$

$$B = \frac{RT}{b_t} \quad (2.12)$$

Bu denklem lineer hali aşağıda ifade edilmiştir.

$$q_e = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad (2.13)$$

Burada;

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L)

b_t : Temkin izoterm sabiti (dm³ /mg)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T: Sıcaklık (K)

K_T : Toth (Temkin izoterm denge bağlanma sabiti) sabiti (L/g)'dir.

q_e değerleri, $\ln C_e$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi B değerini, kayması ise K_T değerini verir.

2.6.7. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin bilinmesi adsorpsiyon sürecinin yürütüldüğü sistemlerin tasarımında önem arz etmektedir. Adsorpsiyon kinetiği, adsorbatın adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu sırasında ne tür bir mekanizmanın rol aldığını belirlemek kullanılmaktadır. Bu kinetik modeller; adsorplanan maddenin adsorplama oranı ve bu oranın adsorbatın katı sıvı ara yüzeyindeki kalış süresini kontrol etmemizi sağlar.

Araştırmacılar tarafından belirlenen başlıca kinetik modeller; kimyasal etkileşimleri temel alan yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik

model ile Elovich modeli, kütle transferini temel alan tanecikler içerisinde difüzyon ve sıvı film difüzyon modelleridir (Lewinsky 2007).

a) Yalancı-Birinci derece kinetik model

1898 yılında Lagergren tarafından önerilen yalancı birinci derece kinetik model, katı sıvı sistemleri için adsorbent kapasitesinin zamanla değişimini ifade etmek için tanımlanmıştır. En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergren ampirik kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir (Lagergren 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.14)$$

t=0 iken, $q_t = 0$ ve t=t iken $q_t = q_t$ sınır şartlarına göre intergral alınır ;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2.15)$$

denklemini elde edilir. Burada;

- q_e denge anında adsorbantın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- q_t herhangi bir anda adsorbantın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- k_1 hız sabiti (dk^{-1})
- t ise temas süresidir.

Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır, teorik q_e değeri ise grafiğin kesişim noktasından hesaplanır.

b) Yalancı-İkinci derece kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Ho *et al.* tarafından geliştirilmiştir. Bu model aşağıdaki şekilde ifade edilir (Ho and Mckay 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.16)$$

t=0 iken, $q_t = 0$ ve t=t iken $q_t = q_t$ sınır şartlarına göre intergral alınır;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.17)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.18)$$

lineer denklemi elde edilir. Burada;

- q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- k_2 hız sabiti (g/mg. dk)

Başlangıçtaki adsorpsiyonun hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t'ye karşı grafik edilerek, kesim noktasından ve eğiminden hesaplanmaktadır.

İkinci mertbe kinetik model, adsorpsiyonun denge anında adsorplanan adsorbat miktarı ile doğrudan ilişkilidir ve bu kinetik model en çok kimyasal adsorpsiyonun hızını belirleyen adımdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını belirleyen adım olması adsorbent ile adsorbat arasındaki elektron değişimi veya paylaşımı sonucu bağların yeniden biçimlendirildiğinin göstergesidir (Güneren 2010).

c.) Elovich kinetik modeli

Elovich denklemi; heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için Ho ve McKay tarafından geliştirilen kinetik bir modeldir. Elovich denklemi;

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.19)$$

şeklide tanımlanır. Elovich denklemini basitleştirmek için, $\alpha \cdot \beta \cdot t \gg 1$, $t = 0$ iken, $q_t = 0$ ve $t = t$ iken $q_t = q_t$ sınır şartlarında integrali alınır;

$$q_t = \frac{\ln(\alpha \beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (2.20)$$

eşitliği elde edilir.

α : Kemosorpsiyon hız sabiti (mg/gr.dak)

β : Yüzeysel kapsam, desorpsiyon sabiti (gr/mg)

q_t : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/gr)'dır.

Yukarıdaki eşitliğe göre $\ln t$ değerlerine karşı q_t değerleri arasında çizilen doğrunun kayma noktasından ve eğiminden sırasıyla α ve β sabitleri hesaplanmaktadır.

Elovich denklemi, yalancı kinetik modellerden farklı olarak, sistemde var olan herhangi bir mekanizmayı tahmin edememektedir. Ancak heterojen adsorbentlerin adsorpsiyonunun tanımlanmasında oldukça yardımcı bir kinetik modeldir (Özacar *et al.* 2008).

d) Partikül içi difüzyon modeli

Bu model Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir. Partikül içi difüzyonu por yapısıyla meydana gelen difüzyon varsayımdır. Partikül içi difüzyon denklemi;

$$q_t = K_i \sqrt{t} + C \quad (2.21)$$

şeklindedir. Burada;

- K_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^2)
- $C =$ Adsorpsiyon sürecindeki sınır tabakasının kalınlığının bir ifadesidir. C ile sınır tabakasının etkisi doğru orantılıdır.
- $q_t = t$ sürede adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g).
- $t =$ Süre

Hız sabiti K_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır. C ise kesişim değerine eşittir.

2.6.8. Adsorpsiyon termodinamiği

Gibbs enerjisindeki değişim sabit basınçta devam eden adsorpsiyon işleminin kararlı veya kararsız olduğuna kanaat getirebilmek için kullanılır. Reaksiyonun istemliliğini analiz edebilmek için adsorpsiyon işlemi devam ederken, Gibbs serbest enerjisinin azalması veya artması gözlemlenir. Yapılan adsorpsiyon işlemlerinde; standart serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} \quad (2.22)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (2.23)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.24)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin) K_d : Denge sabiti

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

q_e : Adsorbent in birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Dengedeki çözeltili konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıda belirtilen 2.22 ve 2.23 eşitliklerinin birleştirilmesi ile;

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (2.25)$$

eşitliği elde edilir.

Eşitlik 2.25 kullanılarak, $\ln K_d$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geğirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesişim noktasından ΔH° 'ı ve ΔS° 'i hesaplayabiliriz.

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik (ısı alan), ΔH° 'ın negatif değerleri ise adsorpsiyonun ekzotermik (ısı veren), ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'in pozitif değerleri ise katı/çözeltili ara yüzeyindeki düzensizliğin artışını göstermektedir (Bouزيد *et al.* 2008).

2.6.9. Literatür araştırması

Uçar (2014) çalışmalarında, Reaktif Sarı 145 (RY145) ve Remazol Siyah RL'nin (RBRL) çam iğneleri üzerine (PN) adsorpsiyonunu incelemiştir. Çalışmasında başlangıç boya konsantrasyonları, adsorbent dozajı ve pH değerlerinin etkilerini incelemiştir. pH azaldıkça, adsorpsiyon miktarı kademeli olarak artmış ve en yüksek adsorpsiyon pH 2'de elde edilmiştir. RY145 ve RBRL boyar maddeleri için optimum denge süresi 90 dk olarak belirlenmiş ve denge anında sırasıyla PN üzerine %70 ve %86,72'lik adsorpsiyona ulaşmışlardır. Çalışmada elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini uygulamışlardır. Langmuir modelinde, RBRL ve RY145 boyar maddeleri için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) 13.831 ve 7.225 mg/g olarak hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen RY145 ve RBRL'nin deneysel verileri I. derece, II. Derece yalancı kinetik eşitliklerine uygulanmış ve her iki boyar madde için $R^2 > 0.999$ olarak yalancı ikinci derece denklemin adsorpsiyon verileri için en iyi kolerasyon olduğuna karar vermişlerdir.

(Kalkan *et al.* 2012) tarafından yapılan çalışmada, manyetik (manyetit, Fe_3O_4) nanopartiküller kitosan (CS) ile kaplanmış ve bu kitosan kaplı manyetik nanopartiküller ile (Fe_3O_4 - CS) reaktif yellow 145 (RY145) tekstil boyasının adsorpsiyonu incelenmiştir. TEM, XRD ve EPR sonuçları kaplamanın kalınlığının yaklaşık 2-5 nm olduğunu, kaplamadan sonra manyetik parçaların spinel yapısında hiçbir faz değişikliğinin olmadığını gözlemlemişlerdir. RY145'in Fe_3O_4 - CS nanopartikülleri üzerine adsorpsiyonu 25°C-45°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. RY145 boyar maddesi için optimum denge süresi 90 dk olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 3 değerinde elde edilirken, pH 3-5 aralığında ise adsorpsiyon kapasitesi sabit kalmış ve pH 5 değerinden sonra adsorpsiyon kapasitesinde azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. Deneysel denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermi için test edilmiş ve çalışma verilerinin her iki izoterm de uyum sağladığını tespit etmişlerdir. Langmuir izoterm modeline göre 25°C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 47,62 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik incelemeler sonucunda adsorpsiyon işleminin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir.

(Selen and Büyükada) çalışmasında fındık küspesi ile sulu çözeltilerden Reactive Yellow 145 (RY145) boyar maddesinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmasında temas süresi, sıcaklık, pH, başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin adsorpsiyondaki verimi araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve Langmuir izotermine daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Bu izoterm için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) 25, 35, 45 ve 55°C'de sırasıyla 270.3, 277.8, 285.7 ve 290.7 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon işlemi için optimum temas süresinin 300 dk olduğu görülmüştür. Ayrıca farklı sıcaklıklarda elde edilen RY145 boyar maddesinin deneysel verileri I. derece, II. Derece yalancı kinetik eşitliklerine uygulanmış ve reaksiyon hız sabitleri belirlenmiştir. Termodinamik incelemeler sonucunda entalpi değişimi (ΔH^0) 24.13 kJ/mol olarak hesaplanmış ve pozitif entalpi değerinden dolayı adsorpsiyonun işleminin endotermik olduğunu ifade etmişlerdir.

(Kazi *et al.* 2016) çalışmasında doğal bir mineral olan beyaz kuvars kullanarak RY145 boyar maddesinin adsorpsiyonunu incelemiştir. Deney süresince başlangıç konsantrasyonu, pH, çalkalama hızı, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon verimine etkisi araştırılmıştır. Karıştırma hızının adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi 0-250 rpm aralığında konsantrasyon, PH, temas süresi ve adsorbent dozajı sabit tutularak incelenmiştir. En yüksek adsorpsiyon giderimi 50 rpm'de %86,6 olarak elde edilirken, en düşük değer 250 rpm'de %51,6 olarak bulunmuştur. Temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisi 0-60 dk aralığında incelenmiş ve en yüksek verim 15.dk'da %90 olarak elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada adsorpsiyon verimi için optimum koşullar 60°C sıcaklık, pH 1, 25 ppm başlangıç konsantrasyonu ve 1 gr adsorbent dozajı olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında yapılan çalışmalar sonucunda beyaz kuvars mineralinin RY145 boyar maddesi için uygun adsorbent olduğuna karar verilmiştir.

Luo *et al.* (2010) tarafından yapılan çalışmada halloysit nanotüplerin (HNT), katyonik bir boya olan nötr kırmızısını (NR), sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını test etmişlerdir. Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan doğal HNT'ler başlangıçta XRD, FT-IR, TEM ve BET ile karakterize edilmiştir. Adsorbent dozunun, başlangıç pH'sinin, sıcaklığın,

başlangıç konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi, adsorban dozu, başlangıç pH'ı, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun artması ile arttığını tespit etmişlerdir. Çalışma verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğunu belirtmişlerdir. 298, 308 ve 318 K'de maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 54.85, 59.24 ve 65.45 mg/g olarak rapor etmişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu ve adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve endotermik olduğunu belirtmişlerdir. Yukarıdaki sonuçlar, HNT'lerin katyonik boyaların uzaklaştırılması için etkili adsorban olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

Liu *et al.* (2011), çalışmalarında kil minerali olan halloysit nanotüplerini (HNT), sulu çözeltilerden metil menekşe (MV) katyonik boyasını çıkarmak için adsorbent olarak kullanmışlardır. Temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, adsorbent dozu, başlangıç pH'sı, sıcaklık ve iyonik kuvvetin adsorpsiyona etkisini araştırmışlardır. Adsorbentin MV boyar maddesi için maksimum adsorpsiyon kapasitesini 113.64 mg / g olarak belirlemişlerdir. Toplu kinetik deneyler, adsorpsiyonun, 0.999'dan büyük korelasyon katsayıları ile iyi uyumlu yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluğunu göstermişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla önemli ölçüde artmış, iyonik kuvvetin artışıyla azalmış ve pH ile az miktarda değişmiştir.

Denge izoterm verileri Langmuir modeli tarafından iyi tanımlanmıştır. ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametreleri, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. HNT'lerin rejenerasyonu, basit kalsinasyonlarla gerçekleştirilebilir ve geri kazanılan HNT'ler, MV'nin çıkarılması için tekrar kullanılabilir. Düşük maliyet, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı adsorpsiyon oranı ve basit rejenerasyon metodu sayesinde, katyonik boyaların uzaklaştırılması için etkili adsorbent olarak HNT'ler kullanılabilirliğini belirlemişlerdir.

Karmaker *et al.* (2015), çalışmalarında reaktif sarı 145 (RY145) boyasının sulu çözelti içinde kitosan 8B üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Deneyler çeşitli pH, başlangıç boya konsantrasyonları, iyonik kuvvetler ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. 4 ve 11

arasında gözlemlenen pH aralıkları arasında en uygun pH 4 bulunmuştur. Kitosan 8B üzerine maksimum adsorpsiyon miktarı 30°C'de 129.87 µmol / g olarak bulunmuştur. Çeşitli seri deneylerden elde edilen adsorpsiyon kinetik verileri sorpsiyon sürecinin yalancı-ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğunu belirtmişlerdir. Denge sorpsiyon verilerinin analizinde Freundlich, Temkin ve Langmuir modelleri kullanılmıştır. Langmuir modeli diğer iki modelden daha yüksek uygunluk göstermektedir. Hesaplanan aktivasyon değerleri ve görünen termodinamik parametreler, RY145 moleküllerinin sulu çözelti içinde kitosan 8B üzerine adsorpsiyonunun; endotermik, kendiliğinden ve fiziksel adsorpsiyonla gerçekleştiğini rapor etmişlerdir.

Buyukada ve Evrendilek (2016) ,Türkiye'de düşük maliyetli ve bol miktarda yan ürün olarak bulunan pamuk tohumu küspesi, adsorpsiyon ve ultrason destekli adsorpsiyona dayanan sulu solüsyondan, Reaktif Mavi 19 (RB19) ve Reaktif Sarı 145 (RY145) boyar maddelerinin renk giderimi için bir adsorban olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada; altı başlangıç PH değeri, üç adsorban konsantrasyonu, dört sıcaklık, on bir reaksiyon süresi ve RY145 ve RB19'un beş ve sekiz adet başlangıç boya konsantrasyonu değeri için renk giderme etkinliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. En yüksek renk giderme verimi, 55°C'de, 300 mg/L RB19 ve 200 mg/L RY145 boyar madde konsantrasyonunda ve en yüksek pamuk tohumu küspesi konsantrasyon (1.5 g/L) değerinde elde edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon giderimi RB19 - RY145 boyar maddeleri için sırasıyla %90.8 ve %97.2 olarak elde edilmiştir. Pamuk tohumu küspesinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla RY145 ve RB19 için 330.7 mg/g ve 231.5 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada ayrıca RB19 ve RY145'in pamuk tohumu küspesi üzerindeki adsorpsiyon işleminin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiştir.

Luo *et al.* (2011), bu çalışmada, kimyasal olarak aktive edilen halloysit nanotüplere, metilen mavisinin (MB) sulu çözeltilerden adsorpsiyonu incelenmiştir. MB'nin adsorpsiyonu, adsorban dozuna, PH'a, başlangıç konsantrasyonuna, sıcaklığa ve temas süresine büyük ölçüde bağlıdır. Denge izotermelerini tanımlamak için Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmış ve Langmuir modeli deneysel verilerle çok iyi uyum

sağlamıştır. MB için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298 ve 318 K arasında 91.32 ile 103.63 mg /g arasındadır. Kinetik veriler, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül difüzyon modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Deneysel sonuçlar adsorpsiyon sürecinin yalancı-ikinci dereceden modele daha iyi uyduğunu göstermiştir. Termodinamik parametreler, adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, halloysit nanotüplerin atık sularındaki MB'nin gideriminde düşük maliyetli ve etkili bir alternatif adsorbent potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.

Gharbani (2017), Reaktif Sarı 145 boyar maddesinin çinko hidroksit klorür nanoyapı üzerine adsorpsiyon çalışmasını incelemiştir. Çinko hidroksit klorür nanoyapı, sonokimyasal işleme düşük sıcaklıkta basit bir yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Ürünlerin morfolojisi; kristalleri X ışını kırınımı (XRD) analizi, Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Reaktif Sarı 145 boyar maddesinin adsorpsiyonunu , çinko hidroksit klorür nanoyapı üzerine optimize etmek için yanıt yüzey metodolojisi kullanılmıştır. Merkezi Kompozit Tasarımlara dayanarak, temas süresi, çözelti pH'ı, adsorban dozu ve boya konsantrasyonu gibi bağımsız değişkenlerin etkisi araştırılmıştır. Yanıtları analiz etmek için ANOVA uygulanmıştır. Maksimum adsorpsiyon yüzdesi; boya konsantrasyonu =40 mg / L; pH=4; Dozaj=0.02 g / 50 ml, temas süresi=80 dak. koşullarında yaklaşık %52.11 olarak elde edilmiştir. İzoterm ve kinetik modellerin araştırılması sonucunda, deneysel verilerin Temkin adsorpsiyon izotermi ve yalancı-ikinci dereceden kinetik modellere uygun olduğu tespit edilmiştir.

Jing *et al.* (2017), Güney Çin'deki amonyum kirliliği, iyonik nadir toprak cevherleri madenciliği sırasında şiddetlenir. İyonik nadir toprak madenlerinin topraklarındaki ana kil minerallerinden biri olarak halloysit, amonyum adsorpsiyonunda önemli bir rol oynar. Halloysit doğal bir nanotüp malzemesidir (halloysite nanotüpler). Yüksek gözeneklilik, büyük gözenek hacmi, hafif ağırlık, düşük kütle yoğunluğu, yüksek özgül alan, güçlü adsorpsiyon, yüksek aktivite vb. nedeniyle, amonyum ve diğer katyonlar için güçlü bir adsorpsiyon yeteneği sağlayan benzersiz bir nanotüp yapısına sahiptir. Bu çalışmada,

amonyum için doymuş adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyonu etkileyen faktörler ve halloysitin adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Sonuçlar, halloysit üzerine amonyum adsorpsiyonununun 303 K'de 1.66 mg / g, PH 5.6 ve başlangıç amonyum konsantrasyonu 600 mg / L ile doyurulduğunu gösterdi. pH değerleri ve sıcaklıkların (288 K ile 313 K) ilk konsantrasyonu arttığında, halloysitin amonyum adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Adsorban olarak kullanılan halloysit FTIR, SEM, ve XRD analizleriyle karakterize edilmiştir. Halloysitin amonyum izotermal adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izotermi ile eşleşti. Amonyum için iyonik nadir toprak madenciliği topraklarının adsorpsiyon süreci uygun bulunmuştur ve deneysel sonuçlar, yalancı ikinci dereceden modele daha iyi uyduğunu göstermiştir

Zhang *et al.* (2015), insan ve veteriner ilaçlarında kullanılan sentetik antibakteriyel ajanların en önemli sınıfları arasında yer alan kinolonlardan biri olan pefloksasinin, halloysit nanotüpler kullanılarak sudan uzaklaştırılması için toplu adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Temas süresi, ilk solüsyon konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyon sistemine etkileri araştırılmıştır. Optimum temas süresi 100 dk olarak bulunmuştur. İzoterm adsorpsiyon verileri, Freundlich modeli ile iyi uyum sağlamıştır. Kinetik veriler ise, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modeline daha iyi uyduğunu göstermiştir. Partikül içi difüzyon analizi, pefloksasinin adsorpsiyon sürecinin başlangıcında partiküller arasında hızla yayıldığını ve daha sonra difüzyonun yavaşladığını ve stabilize olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada termodinamik parametreler hesaplanmış ve adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiğini göstermişlerdir. Pozitif entropi değişimi, ise adsorpsiyon sürecinin artan rastlantısallıkla desteklendiğini belirlemiştir.

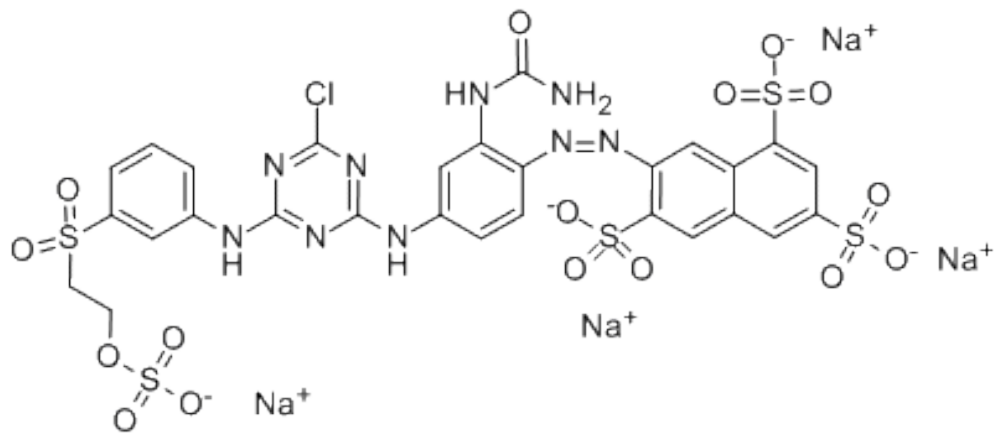
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada adsorbat olarak C.I RY145 boyar maddesi adsorbent olarak ise halloysit minerali kullanılmıştır. Boyar madde Tekirdağ da bulunan Meghmani Dyes and Intermediates Limited-Unit II şirketinden temin edilmiştir. Halloysit minerali ise İstanbul tuzla da bulunan Esan Eczacıbaşı'dan temin edilmiş olup Balıkesir-Ayvalık yöresine ait bir kil mineralidir. Halloysit kil minerali deneylerden önce 100°C'de etüvde bir gün bırakılarak kurutulmuştur. Bu boyar maddenin dalga boyu Thermo Electron Comporation Evolution 500 UV-spektrofotometre kullanılarak 418 nm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. C.I Reactive 145 boyar maddesinin özellikleri

CAS Numarası	80157-00-2
C.I Numarası	Yellow 145
Kimyasal Formülü	C ₂₈ H ₂₀ ClN ₉ Na ₄ O ₁₆ S ₅
Molekül Ağırlığı (g/mol)	1026.26
λ_{max}	420



Şekil 3.1. C.I Reactive 145 boyar maddesinin molekül yapısı

Çizelge 3.2. Halloysit mineralinin özellikleri

Kimyasal Bilesimi	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
Kristal Biçimi	Monoklinik
Sertlik	2-2.5
Özgül Ağırlık	2-2.2
Parlaklık	İnce parıltılı

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi deneylerinde pH ayarlamasında 0.1 M NaOH kullanılmıştır.

Hidroklorik Asit Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi deneylerinde pH ayarlamasında %37'lik HCl çözeltisi seyreltilerek 0.1M çözelti hazırlanıp kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

3.2.1. Çalkalayıcı ve ısıtıcı

Bu tez çalışmasında çözeltilerin çalkalanması ve ısıtılması için Edmund Bühler markalı GmbH KS-15 model cihaz kullanılmıştır. Bu cihazın dakikada ki devir sayısı 30-420 rpm aralığındadır. Deneyler 225 rpm ve 25-30-35-40-50°C sıcaklıklarda yapılmıştır.



Şekil 3.2. Edmund Bühler GmbH KS-15 çalkalayıcı ve ısıtıcı cihazı

3.2.2. Santrifüj cihazı

Bu tez çalışmasında santrifüj işlemi 2000-5000 rpm aralığında çalışmakta olan Nüve NF 1215 cihazı kullanılarak yapıldı.



Şekil 3.3. Nüve NF 1215 santrifüj cihazı

3.2.3. Hassas terazi

Bu tez çalışmasında kullanılan boyar madde ve adsorbent miktarının hassas bir şekilde tartılabilmesi için 0.0001g hassasiyete sahip maksimum 200g ağırlık ölçebilen Denver Instrument hassas terazisi kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Denver Instrument hassas terazi cihazı

3.2.4. Etüv

Bu tez çalışmasında kullanılan balon joje, erlen, pipet, mezur, santrifüj tüpü gibi cam malzemelerin saf sudan geçirildikten sonra kurutma işlemi için Memmert etüv cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Memmert etüv cihazı

3.2.5. pH metre

Bu tez çalışmasında çözeltilerin pH ölçümü HANNA HI 98107 PH metre cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.6. HANNA HI 98107 PH metre cihazı

3.2.6. UV-Spektrofotometresi

Bu tez çalışmasında kullanılan boyar maddenin maksimum dalga boyu (λ_{max}) spektrum taraması Thermo Electron Corporation Evolution 500 cihazı ile belirlenip kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Ayrıca çizilen bu eğriye göre çözeltilerin konsantrasyonları ve A değerleri bu cihaz ile tespit edilmiştir.



Şekil 3.7. Thermo electron corporation evolution 500 UV spektrofotometresi

3.3. Deneysel Yöntemler

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere RY145 boyar maddesinden 2000 mg/L değerindeki stok çözeltisi saf su ile hazırlanmıştır. Daha sonra değişik konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanmıştır.

RY145 boyar maddesi UV-spektrofotometresinde 400-800 nm aralığında taranarak en yüksek absorbans verdiği dalga boyu (λ_{max}) 418 nm olarak belirlenmiştir. Ardından belirli değerlerdeki standart çözeltiler (1,5,10,15,20,25 mg/L) kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

250 ml'lik kapaklı erlenlerde, farklı başlangıç konsantrasyonlardaki boya çözeltileri ve istenen adsorbent miktarları ve sıcaklıklarda 225 rpm karıştırma hızında denge süresince karıştırılmasıyla adsorpsiyon deneyleri kesikli prosesle gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda derişimin belirlenebilmesi için deney ortamından alınan numuneler, UV-spektrofotometresinde absorbansları ölçülerek ve kalibrasyon eğrisinden faydalanarak analizler yapılmıştır.

3.3.1. Temas süresinin incelenmesi

Adsorpsiyon prosesini etkileyen parametrelerden temas süresini incelemek için; RY145 boyar maddesinin stok çözeltisinden 50-500 mg/L arasında çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 50 ml alınıp, 250 ml'lik erlenlere aktarılarak üzerine adsorbent olarak 0.5 g halloysit ilave edilmiştir. 1-180 dk. zaman aralığında ortam sıcaklığı ve pH belli değerlerde sabit tutularak her bir konsantrasyon için ayrı ayrı kesikli sistemde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon sonunda süspanse çözelti 5000 rpm hızında 10 dk'lık santrifüjlenerek UV-spektrofotometresinde 418 nm de RY145 tayini yapılmıştır.

3.3.2. Adsorbent miktarının incelenmesi

Altı farklı adsorbent miktarının etkisi incelenmiştir. Bu işlem için stok çözeltiden 200 ppm 50 mL RY145 çözeltileri hazırlanıp 250 ml'lik erlenlere aktarılmıştır. Ardından 225 rpm hızda 0.1-2 g adsorbent miktarı aralığında deneyler yapılmıştır. Bu işlem esnasında pH, temas süresi ve ortam sıcaklığı sabit tutulmuştur. Adsorpsiyon sonunda süspanse çözelti 5000 rpm hızında 10 dk'lık santrifüjlenerek UV-spektrofotometresinde 418 nm de RY145 tayini yapılmıştır.

3.3.3. Çözelti PH'ının etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyona pH etkisinin incelenmesi amacıyla; 0.1M NaOH ve 0.1M HCl çözeltileri ile pH 2–10 aralığında 5 farklı pH değeri hazırlanmıştır. Adsorban miktarı 0.5 g alınarak,

ortam sıcaklığı 25°C ve temas süresi 90 dk olarak sabit tutulmuştur. Çözeltinin 200 ppm deki serbest pH'ı 6.85 olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon sonunda süspansiyon çözelti 5000 rpm hızında 10 dk'lık santrifüjlenerek UV-spektrofotometresinde 418 nm de RY145 tayini yapılmıştır.

3.3.4. Sıcaklığın etkisinin incelenmesi

Sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla; 200 ppm'lik RY145 çözeltileri hazırlanıp 250 ml'lik erlenlere, 50'er ml alınmıştır. Ardından üzerlerine 0,5 g adsorbent ilave edilip 225 rpm hızında ve serbest PH değerinde, 25-55°C sıcaklık aralığında sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi test edilmiştir. Adsorpsiyon sonunda süspansiyon çözelti 5000 rpm hızında 10 dk'lık santrifüjlenerek UV-spektrofotometresinde 418 nm de RY145 tayini yapılmıştır.

Bu metotlar kullanılarak elde edilen sonuçlar "Araştırma Bulguları ve Tartışma" kısmında sunulmuş ve tartışılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Halloysit Adsorbentinin Morfolojisi

Öncelikle halloysit adsorbentinin morfolojisi için Zeta Potansiyeli, Temas Açısı, Tanecik Boyutu, XRD, SEM-EDAX ve BET analizleri yapılmıştır.

4.1.1. Zeta potansiyeli analizi

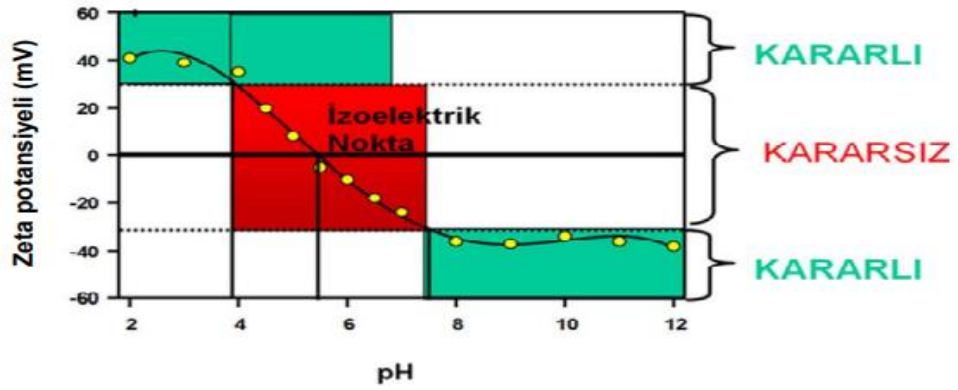
Zeta potansiyeli tanecikler arasındaki itme ve çekme değerlerinin ölçümüdür. Başka bir ifade ile çözelti içerisinde bulunan adsorbat ve adsorbent arasındaki elektrostatik etkileşimlerin belirlenmesi katının zeta potansiyeli ölçümleri ile gerçekleşmektedir. Zeta potansiyeli yüzey yük yoğunluğu (ζ , volt) ve çift tabaka kalınlığı ile ilgilidir ve yüzey yük yoğunluğu potansiyeli iyonların konsantrasyonuna bağlıdır.

Zeta potansiyelinin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki difüz çift tabakının büyüklüğünü belirlemektir. Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerin bir çok önemli özelliklerinin anlaşılması, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Potansiyel dağılımı tanecikler arasındaki etkileşim enerjisini tayin eder, bir çok durumda taneciklerin kararlılığından ve kolloidal sistemlerin akış özelliklerinden sorumludur. Ayrıca kolloidal sistemlerin sedimentasyon ve mineral filizlerinin flotasyon davranışlarını zeta potansiyeli ile ilişkilendirmek mümkündür. Zeta potansiyelinin ölçümü dispersiyon ve agregat proseslerinin anlaşılması için çok önemlidir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü agregat oluşumunu önleyerek kolloidal süspansiyonları kararlı kılar (Demirtaş 2006).

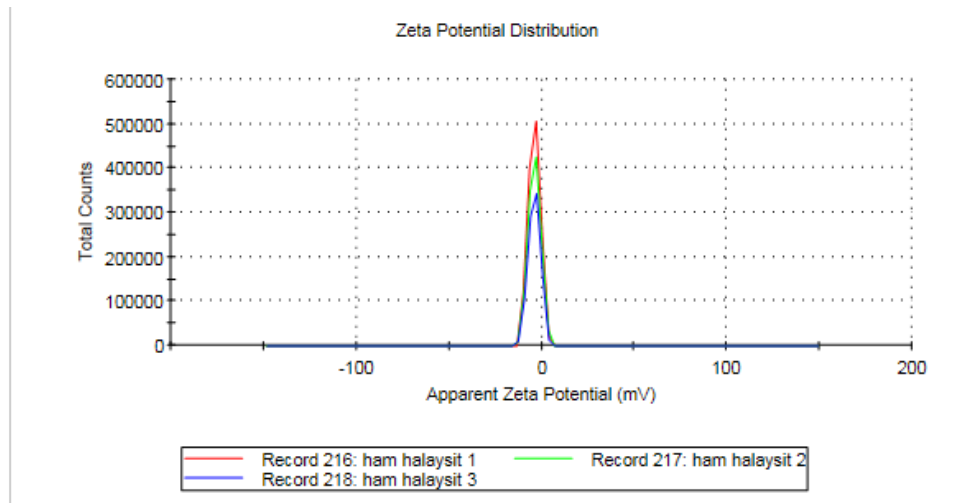
Bir çözelti içerisindeki parçacıklar negatif veya pozitif zeta potansiyeline sahip ise, bu parçacıklar birbirlerini itecek ve bir araya gelemeyeceklerdir. Negatif veya pozitif değerlerin düşürülmesi, bu parçacıkların bir araya gelmelerine ve floküle olmalarına neden olur. Flokülasyonun en yüksek değeri zeta potansiyeli sıfırken görülür. Bir çok

sistemde H^+ iyonu, potansiyel belirleyici olmasından dolayı zeta potansiyeli PH değerine bağlıdır. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu PH değeri, parçacığın izoelektrik noktası olarak adlandırılır. Bu nokta, normal olarak koloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır. Kararlı ve kararsız süspansiyonlar arasındaki genel ayırım genellikle +30 veya -30 mV olarak alınır. Zeta potansiyeli +30 mV değerinden daha yüksek veya -30 mV değerinden daha düşük olan parçacıklar kararlı olarak kabul edilir.

Halloysitin zeta potansiyeli analizleri Malvern Zetasizer Nano ZSP cihazında yapılmış ve Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. İsoelektrik noktasının ve yayılımının kararlı olmasının beklendiği pH değerlerini gösteren tipik bir zeta potansiyeline karşı pH grafiği



Şekil 4.2. Ham halloysit adsorbentinin zeta potansiyeli analizi

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi zeta potansiyelinin +30 ve -30 mV arasında olmasından dolayı taneciklerin KARARSIZ olduğu kabul edilir.

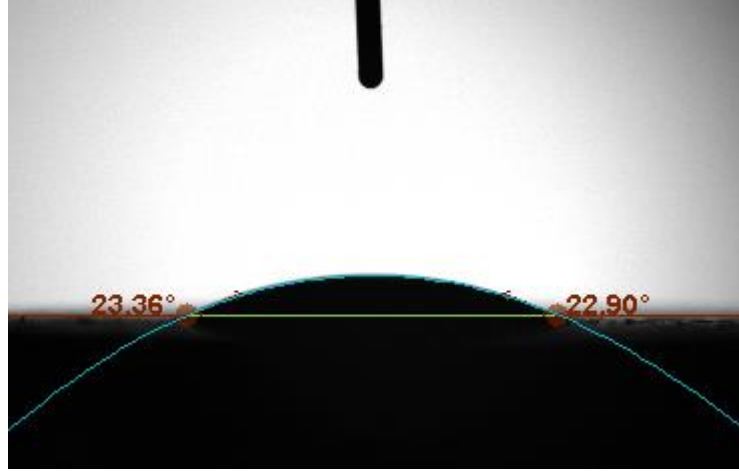
4.1.2 Temas açısı analizi

Temas açısı ölçümü yüzey analiz tekniklerinden birisi olup, yüzey hakkında çabuk fikir veren bir tekniktir. Yüzey yükü, yüzey enerjisi, yüzey hidrofilitesi ve hidrofobitesi parametreleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Temas açısı analizi ile materyalin ıslanabilirlik özelliğinin ölçümü yapılmaktadır. Temas açısı, katı, sıvı ve gaz olarak adlandırılan maddenin üç fazının da bulunduğu noktadan sıvı damlaya teğet çizilen doğrunun eğimi olarak tanımlanmakta ve temas açısının küçük olması, adezyon kuvvetlerinin (farklı cins moleküllerin çekim kuvveti) kohezyon (aynı cins moleküllerin çekim kuvveti) kuvvetlerinden daha etkin olması ve katının ıslanabilirliğinin iyi olması demektir. Böylece katı ile sıvı arasında daha iyi bir etkileşim olduğu söylenebilir. Temas açısı ve ıslanma arasındaki ilişki Çizelge 4.1’de verilmiştir (Akçalı and Bulut 2012).

Çizelge 4.1. Temas açısı ve ıslanma arasındaki ilişki

Temas Açısı	Islanma
$90 < \theta < 150$	Su sevmez
$\theta > 150$	Süper su sevmez
$10 < \theta < 90$	Su sever
$\theta < 10$	Süper su sever

Temas açısı analizi Biolin Scientific Attension Theate cihazında yapılmış ve Şekil 4.3’de verilmiştir.



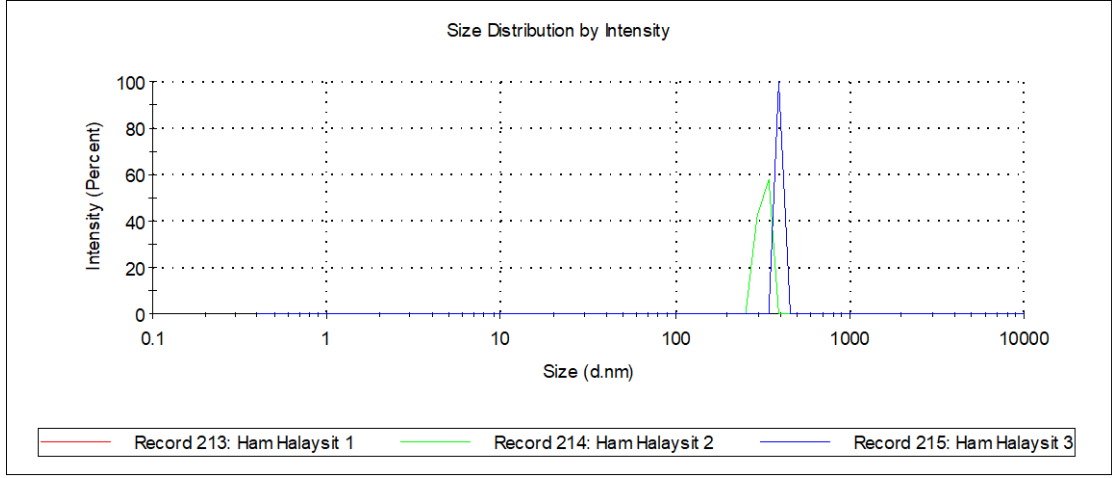
Şekil 4.3. Adsorpsiyon sonrası halloysit mineralinin temas açısı

Adsorpsiyon işlemi sonrasında halloysit mineralinin temas açısı 23.36° olarak bulunmuştur. Bu nedenle temas açısına bakılarak halloysit adsorbentinin farklı cins moleküllerle etkileşiminin büyük olduğunu dolayısıyla adsorbent olarak kullanılabilceğini söyleyebiliriz.

4.1.3. Tanecik boyutu analizi

Tanecik büyüklüğü; tozların kullanıldığı tüm uygulamalı alanlarda öncelikli olarak belirlenmesi gereken en önemli parametrelerden biridir Tanecik boyut analizi ise taneciklerin boyutsal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılmakta olup seramik, kum, kil, çimento, toz metalürjisi, gıda, farmakoloji, kozmetik, boya, sedimantoloji ve zemin mekaniği gibi birçok mühendislik ve endüstri alanında sıklıkla kullanılan ölçümlerden birisidir.

Tanecik boyutu analizi Malvern Zetasizer Nano ZSP cihazında yapılmış ve Şekil 4.4’de gösterilmiştir.

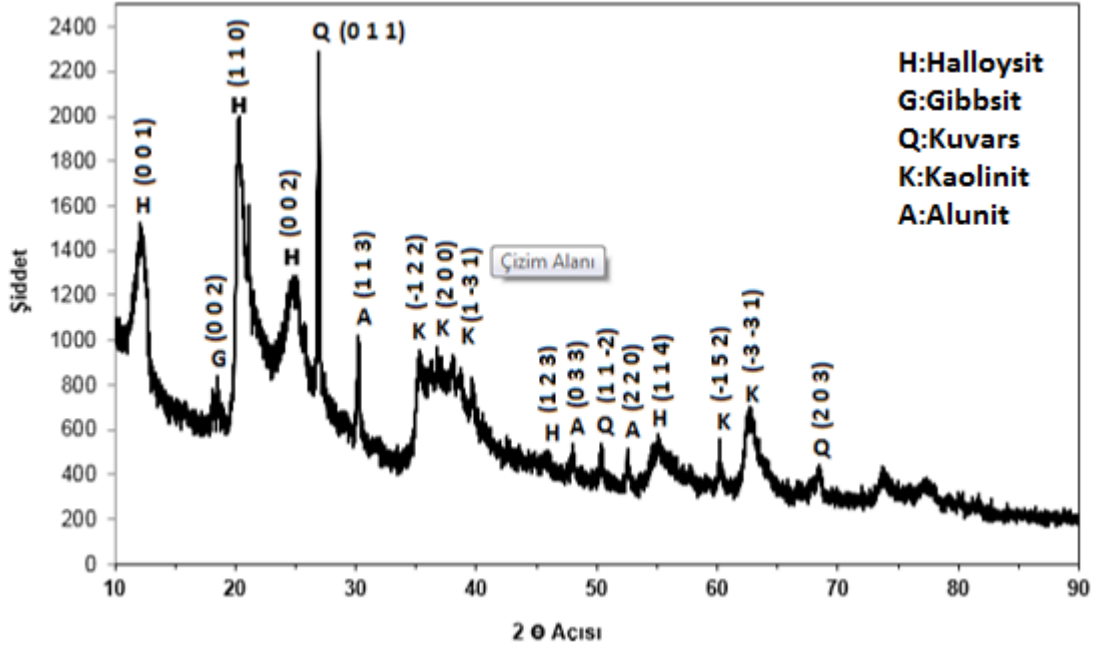


Şekil 4.4. Ham halloysit mineralinin tanecik boyutu analizi

Yapılan deneylerden elde edilen partikül boyut analizlerinden; Şekil 4.4’de görüldüğü gibi 25 (°C) de Hız Oranı 335 (kcps) de 396.1 nm boyutlarında pik vermiştir.

4.1.4. X-Işını kırınım yöntemi (XRD)

XRD yöntemi; halloysit karakterizasyonunda tabakalar arası mesafenin ölçümü ve yapı analizi için önemli ve yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bu teknik sayesinde yapıda yer alan kristaller hakkında yorumlar yapılabilmektedir. Halloysit içinde bulunan kil mineralleri ve kil dışı minerallerin yüzeylerinden parıldayan ışınların şiddetine bağlı olarak oluşan XRD pikleri standartlarla kıyaslanılarak mineralojik analiz yapılmıştır. XRD analizleri PANalytical- Empyrean cihazında Cu K α ($\lambda= 1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak $2\theta=0-90^\circ$ aralığında yapılmıştır ve Şekil 4.5’de grafiği verilmiştir.



Şekil 4.5. Ham Halloysit XRD sonucu

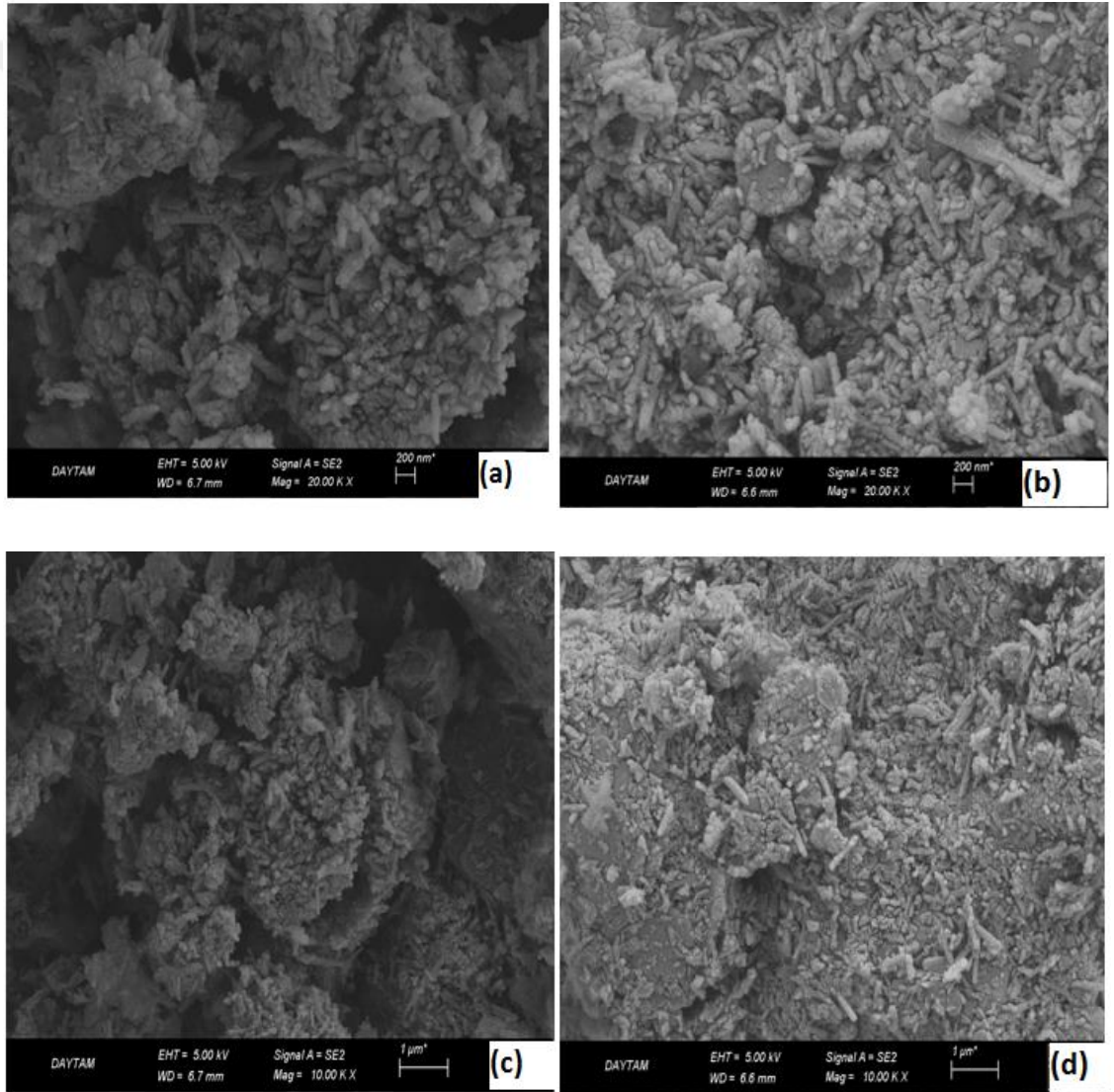
Ham halloysitin X-ışını kırınım modeline bakıldığında dehidrate halloysitin karakteristik piki, $d_{001}=0.738$ nm 7A da ayrıca doğal halloysitin bir diğer karakteristik zirvesi olan $d_{110}=0.421$ nm $2\theta=20.1^\circ(4.36^\circ A)$ 'lik bir tepe noktası oluşturduğu görülmüştür. $2\theta=24^\circ(3.65^\circ A)$ da başka bir halloysit pikine rastlanmıştır. Joussein *et al.* 2006. Bunun yanı sıra, alunit (alüminyum sülfat), kuvars, kaolinit ve gibbsit ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) gibi mineraller içerdiği de gözükmemektedir.

Halloysitte %12.3 Fe_2O_3 kaolinitde ise %7 Fe_2O_3 vardır. Kaolinit düz morfoloji gösterir halloysit genelde tüplü veya küresel veya düz yapıda olabilir.

4.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Ham halloysit ve Adsorbe halloysit'in adsorpsiyondan önce ve sonra Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile çekilen görüntüleri aşağıda Şekil 4.6'da gösterilmiştir. SEM görüntüleri A ZEISS SIGMA 300 cihazından halloysit minerali altın üzerine kaplanarak elde edilmiştir.

Görüntüler incelendiğinde partiküller silindirik ve düz yapılarda olduğu görülür. Halloysit kil minerali genelde silindirik olmak üzere küresel ve düz yapılara da rastlanmaktadır. Kaolin kil minerali ise halloyiste çok benzemekte olup yapısı düzdür. Böylece kil mineralinin halloysit-kaolin karışımı bir kil minerali olduğu söylenebilir. Ayrıca yine görüntülerden partiküllerin ortalama boyutunun 300-400 nm olduğu söylenebilir. Şekil 4.6 c ve d resimleri adsorpsiyondan sonra çekilen halloysit görüntüleri olup adsorplanma işlemi bu görüntülerden de görülebilir.

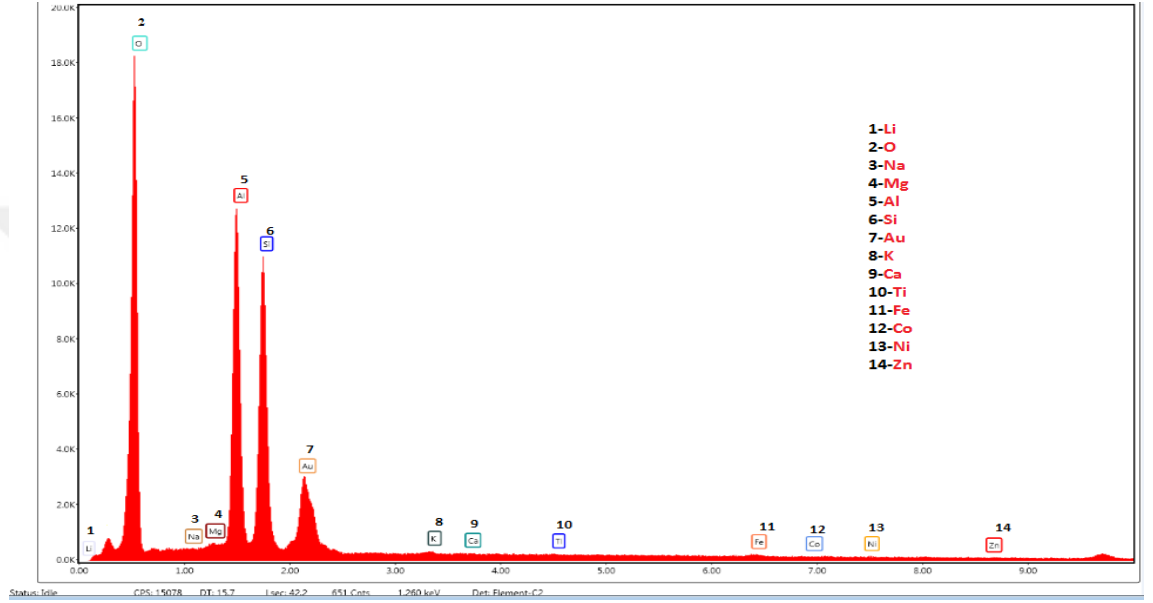


Şekil 4.6. Adsorbentlerin SEM görüntüleri

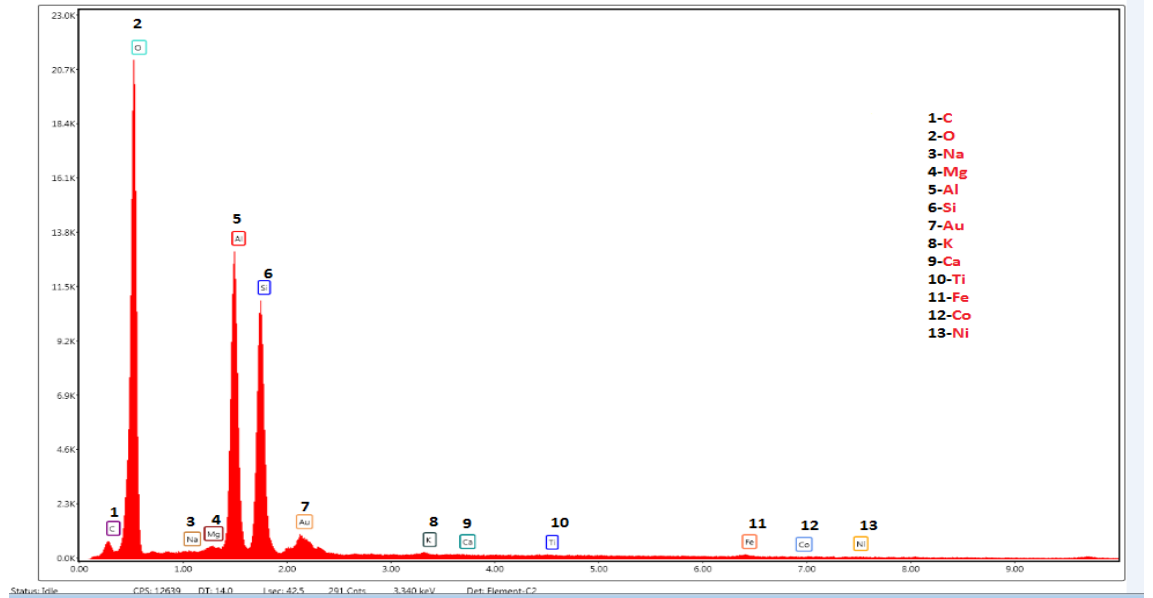
(a) Ham halloysit (20 kx), (b) Adsorbe halloysit (20 kx) , (c) Ham halloysit (10 kx) , (d) Adsorbe halloysit (10 kx)

4.1.6. EDX analizi

Halloysit mineralinin adsorpsiyondan önce ve sonrası için EDX spektrumları da SEM analizinde kullanılan cihazla elde edilmiş ve Şekil 4.7-8'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Ham halloysit mineralinin EDX spektrumu

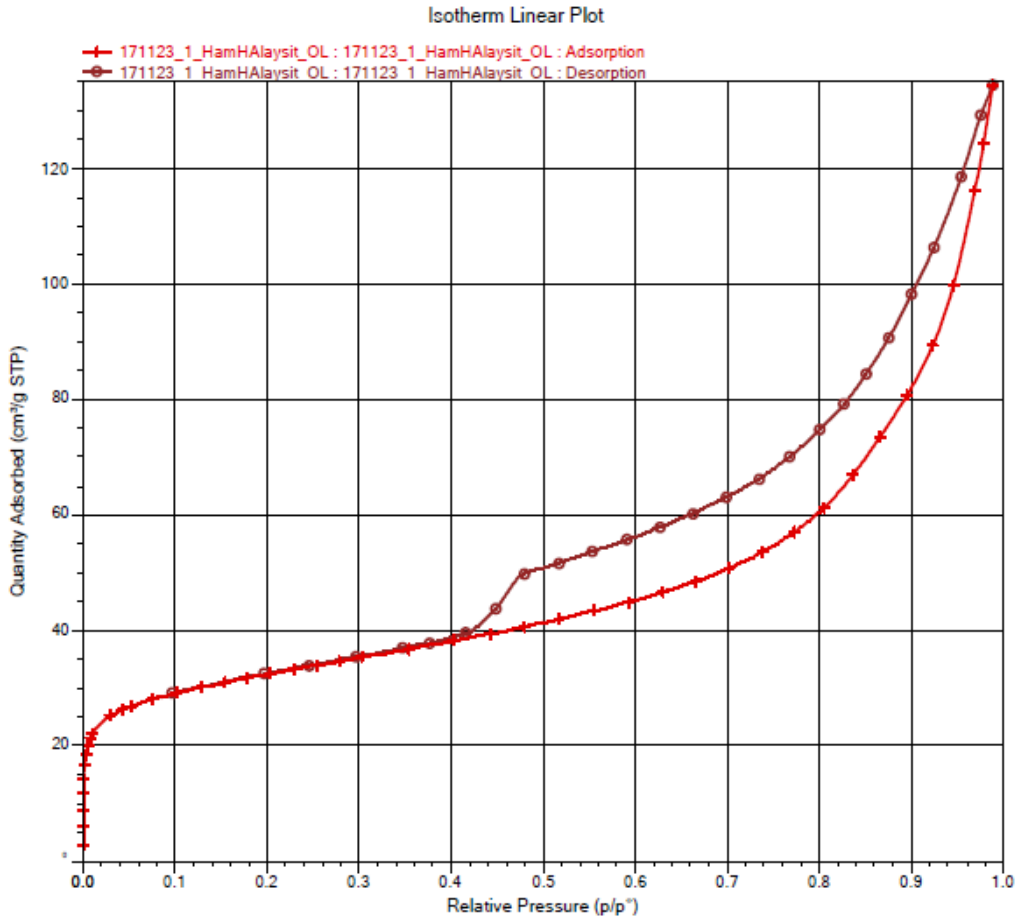


Şekil 4.8. Adsorbe halloysit mineralinin EDX spektrumu

Şekil 4.7-8'deki edx analizi spekturumları malzemenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Yaklaşık $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 'lik bir alanın taranması ile malzemenin farklı noktalarında $2.5\ \mu\text{m}$ 'lik bir derinlikte yapılan analizler sonucunda O, Al, Si elementlerinin beklendiği gibi malzemenin her tarafında homojen olarak dağıldığı gözükmemektedir. Ayrıca adsorbentler iletken olmadığından yüzeyi altınla kaplandığı için altın yüzdesinde gözlemlenmiştir.

4.1.7. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi

Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine yapılan deneylerden elde edilen BET analizleri Micromeritics 3Flex cihazında $77\ \text{K}$ in $p/p_0=0.95$ şartlarında azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonuyla yapıldı. Sonuçlar Şekil 4.9'da ve Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Halloysit kil minerali adsorbentinin azot adsorpsiyon izotermi grafiği

Çizelge 4.2. Halloysit kil mineralinin BET yüzey analiz sonuçları

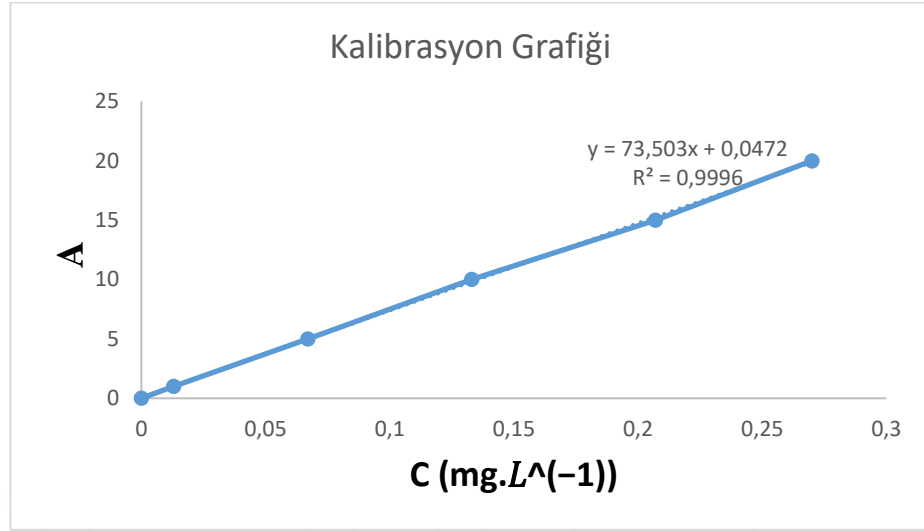
	Yüzey Alanı (S, m²/g)	Por Hacmi (V, cm³/g)	Ortalama Por Çapı (dp , nm)
Adsorpsiyon	109,4	0,16	5,77

4.2. RY145'in Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği

RY145 boyar maddesinden 1.3, 2.6, 5.2, 10.4, 20.8 ppm standart çözeltiler 100 ml'lik balon jöjelere hazırlanarak, UV-spektrofotometre cihazında 418 nm dalga boyunda absorbans (A) değerleri ölçülmüştür. Çizelge 4.3'de bu değerlerden elde edilen korelasyon denklemine göre farklı absorbans-konsantrasyon değerleri verileri ve bu verilere göre kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

Çizelge 4.3. UV-spektrofotometresinde okunan değerler

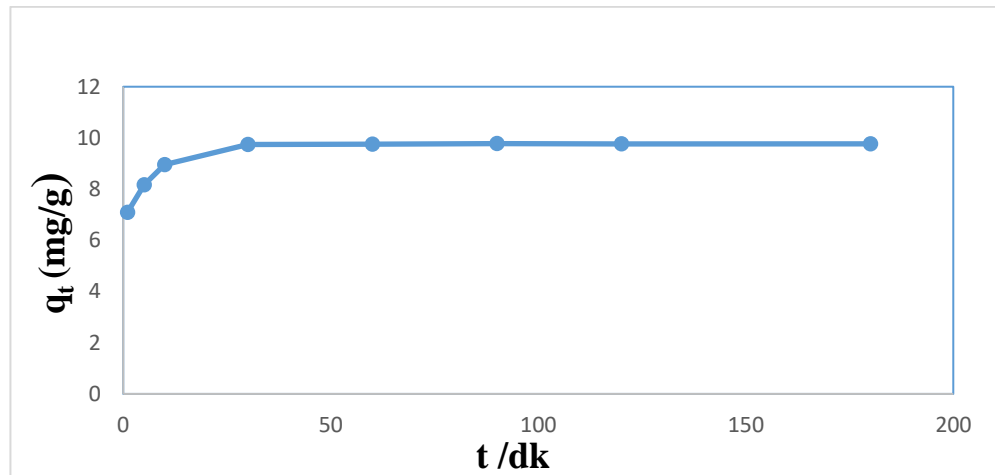
C (ppm)	A
0	0
1	0,013
5	0,067
10	0,133
15	0.207
20	0,270
25	0,339



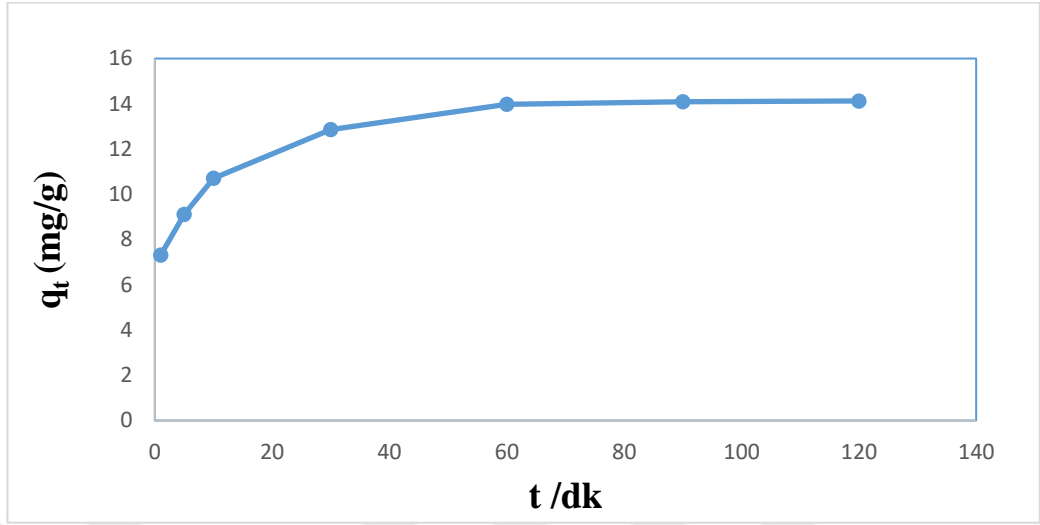
Şekil 4.10. RY145'in konsantrasyon-absorbans kalibrasyon grafiği

4.3. RY145 İçin Adsorpsiyon Denge Süresinin Belirlenmesi

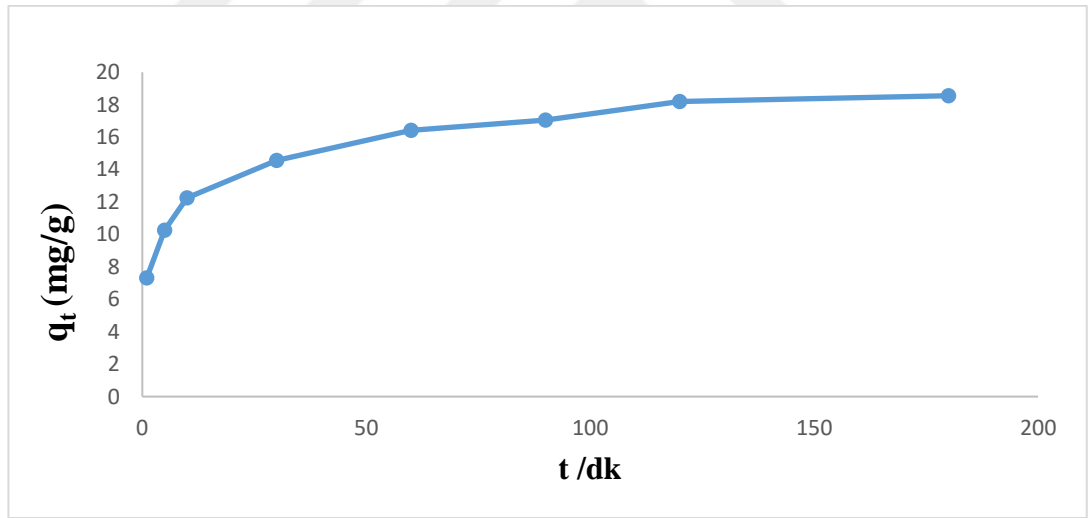
RY145 stok çözeltisinden 100, 150, 200, 250, 300, 400 ve 500 mg.L⁻¹ konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler, 250 mL'lik erlenler içerisinde 50 mL ilave edildi ve 0.5 g haloysit adsorbent olarak eklenerek belli sıcaklık, pH ve hızda hava banyolu çalkalayıcıda, 1-180 dk arasında adsorpsiyon işlemine tabi tutularak denge süresi belirlendi.



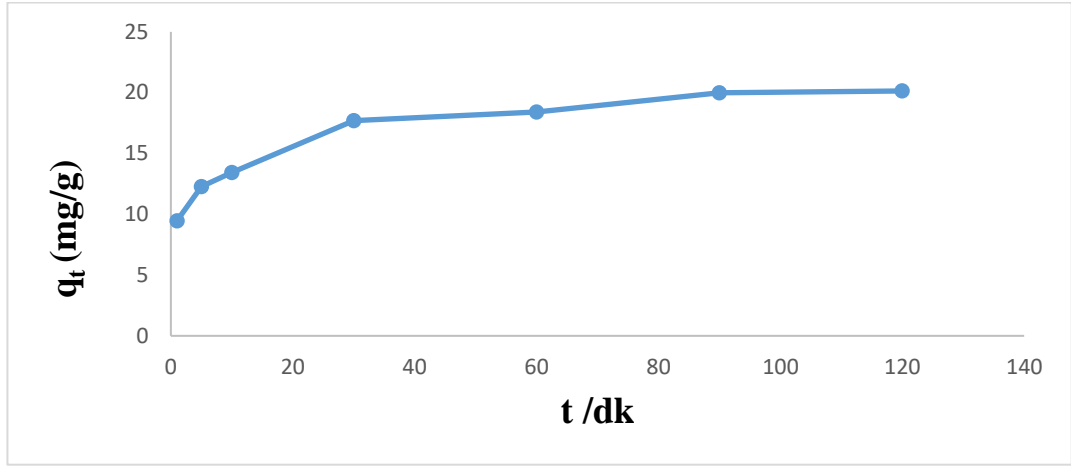
Şekil 4.11. RY145 için adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi (100 mg.L⁻¹, T=25°C Serbest PH, 0.5 g adsorbent, 225 rpm)



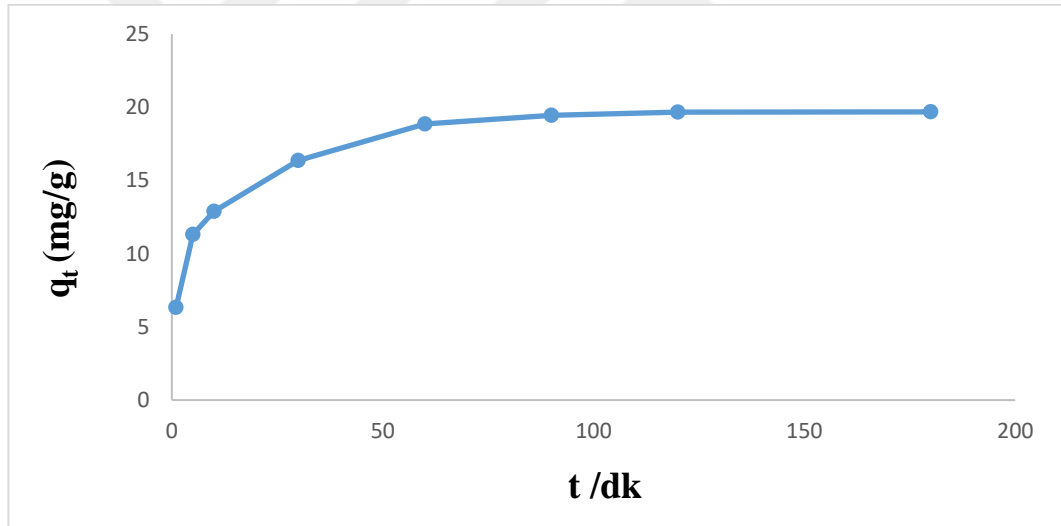
Şekil 4.12. RY145 için adsorpiyon denge süresinin belirlenmesi (150 mg.L⁻¹, T=25°C, Serbest PH, 0.5 g adsorbent, 225 rpm)



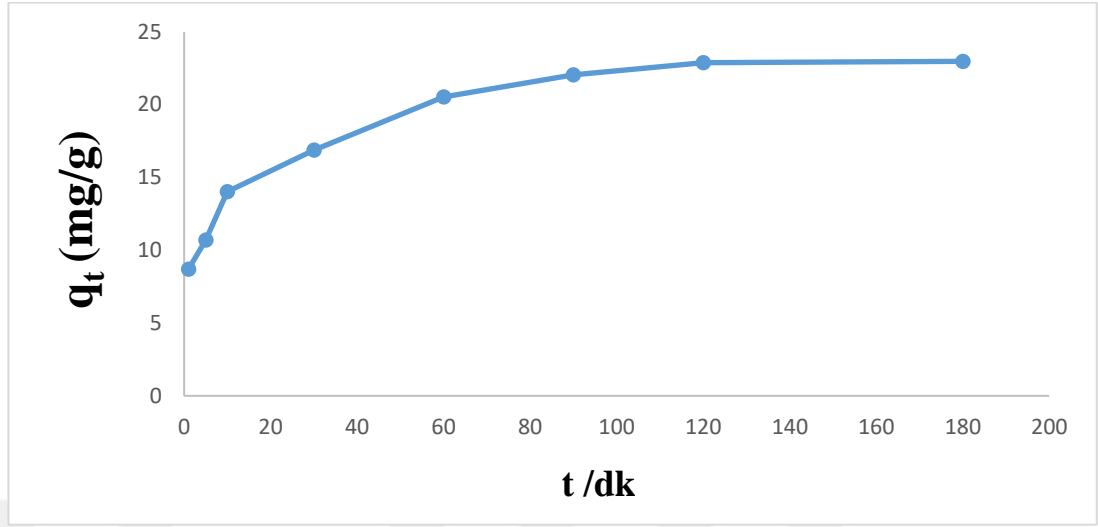
Şekil 4.13. RY145 için adsorpiyon denge süresinin belirlenmesi (200 mg.L⁻¹, T=25°C, Serbest PH, 0.5 g adsorbent, 225 rpm)



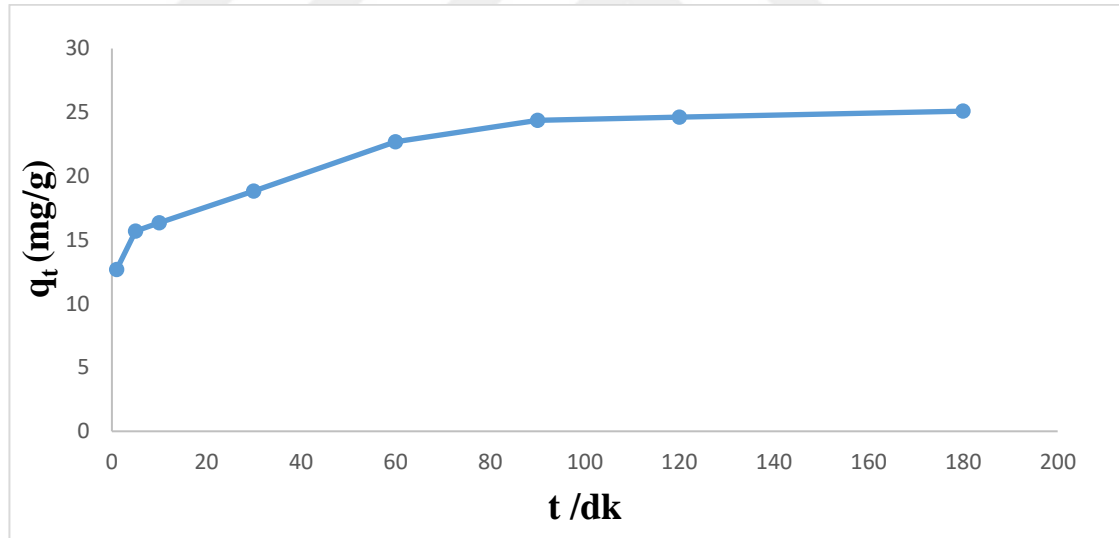
Şekil 4.14. RY145 için adsorpiyon denge süresinin belirlenmesi (250 mg.L^{-1} , $T=25^{\circ}\text{C}$, Serbest PH, 0.5 g adsorbent, 225 rpm)



Şekil 4.15. RY145 için adsorpiyon denge süresinin belirlenmesi (300 mg.L^{-1} , $T=25^{\circ}\text{C}$, Serbest PH, 0.5 g adsorbent, 225 rpm)



Şekil 4.16. RY145 için adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi (400 mg.L^{-1} , $T=25^\circ\text{C}$, Serbest PH, 0.5 g adsorbent, 225 rpm)

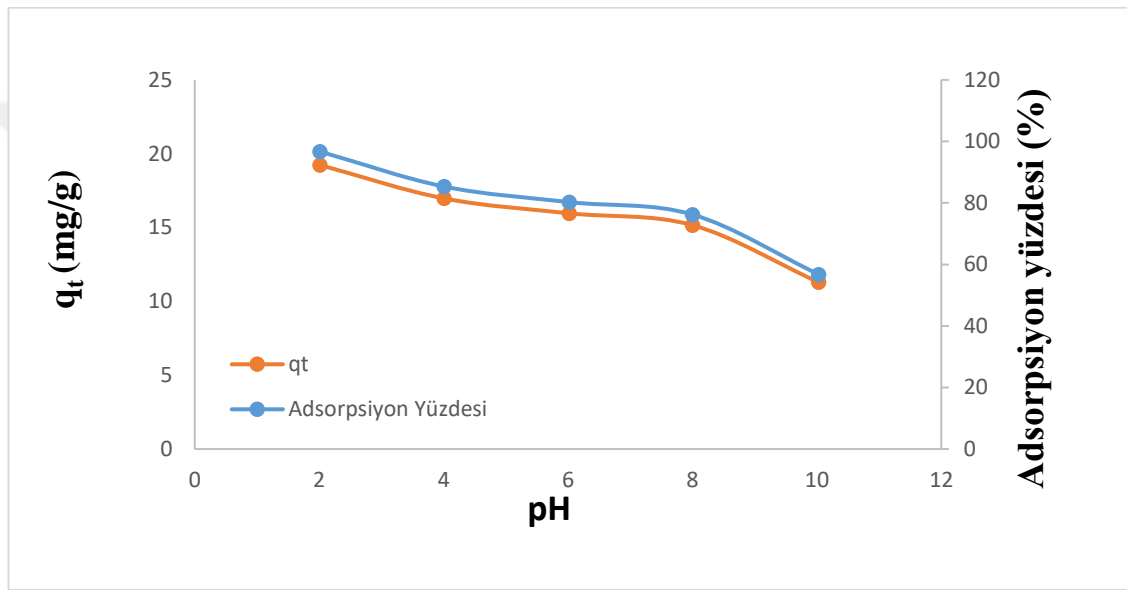


Şekil 4.17. RY145 için adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi (500 mg.L^{-1} , $T=25^\circ\text{C}$, Serbest PH, 0.5 g adsorbent, 225 rpm)

Şekil 4.17 incelendiğinde, farklı başlangıç konsantrasyonlarında haloysit adsorbenti üzerine RY145 adsorpsiyonu için optimum denge süresi 90 dk olarak kabul edildi. Bu nedenle bundan sonraki tüm adsorpsiyon deneylerinde denge süresi 90 dk olarak alınmıştır.

4.4. RY145 Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Halloysit kil minerali üzerine RY145 boyar maddesinin renk gideriminde pH etkisi incelenirken adsorbent miktarı, çalkalama süresi ve boyar madde başlangıç konsantrasyonu sabit tutulmuştur. RY145'in renk gideriminde pH etkisinin incelenmesi Şekil 4.18'de verilmiştir.



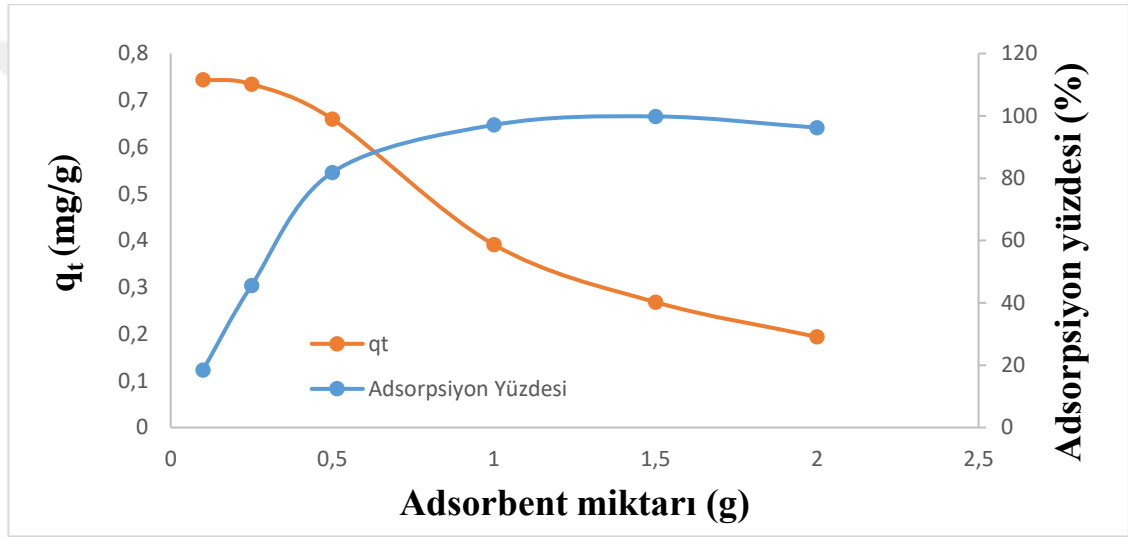
Şekil 4.18. RY145 adsorpsiyonuna PH'ın etkisi (200 mg T=25°C,225 rpm, 0.5 g adsorbent)

pH'ın adsorpsiyon verimi üzerinde etkisi önemli bir parametredir. Daha önceki çalışmalarda belirlediğimiz sabit şartlar altında pH 2-4-6-8-10'deki adsorpsiyon verimleri incelenmiştir.

Şekil 4.18'de pH'ın 2.01'den 6.02'ye yükselmesiyle adsorpsiyon yüzdesi %96.7'den %80,26'ya düşmüştür. pH'ın azalışına bağlı olarak adsorplanan RY145 boyar madde yüzdesi artmaktadır. Düşük pH değerlerinde yüksek boyar madde gideriminin gerçekleşmesi, reaktif boyar maddelerin anyonik özellik göstermeleri ve negatif yüklü boyar madde anyonları ile pozitif yüklü adsorbent yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin artması ile açıklanmaktadır (Aksu and Isoglu 2006).

4.5. RY145 Adsorpsiyonuna Adsorbent Miktarı'nın Etkisi

Halloysit kil minerali üzerine RY145 boyar maddesinin renk gideriminde adsorbent miktarının etkisinin incelenmesi için; 200 mg.L^{-1} , RY145 çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan çözülden 50 ml alınıp; 0.1, 0.25, 0.5, 1, 1.5 ve 2 gram adsorbent için ayrı ayrı deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon prosesinde; pH değeri, temas süresi ve sıcaklık sabit tutulmuştur.



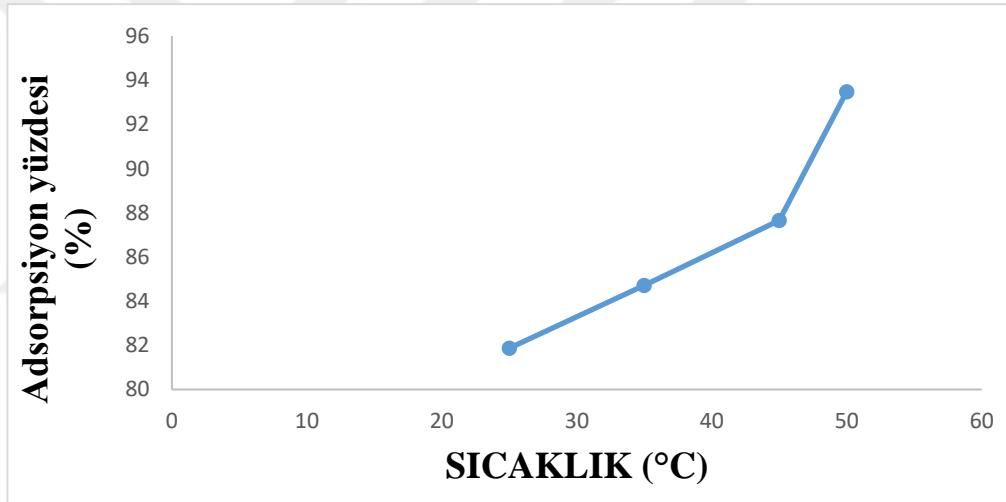
Şekil 4.19. RY145 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (200 mg.L^{-1} , $T=25^\circ\text{C}$, 225 rpm)

RY145'in adsorpsiyon yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi Şekil 4.5.1'de belirtilmiştir. Adsorbent miktarı 0.1 g/L 'den 0.5 g/L 'ye arttığında adsorpsiyon yüzdesi %18'den %81'e hızlıca artmıştır. Adsorpsiyon yüzdesindeki artışın sebebi adsorpsiyon site sayısının artmasıdır. Buna karşılık adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı olarak ifade edilen q 'nin değeri adsorbent dozunun artışı ile 0.75 'den 0.66 'ya azalmaktadır. Düşük adsorbent dozlarında q 'nin değeri temas süresine bağlı olarak çok hızlı değiştiği halde, yüksek adsorbent dozlarında temas süresine bağlı olarak daha az bir değişim meydana gelmektedir. Bu durum, yüksek dozlarda adsorbent taneciklerinin etkilesimi ve yumaklaşmasının bir sonucu olarak adsorbentin toplam yüzey alanında bir

azalma ile difüzyon yolu uzunluğunda bir artışın meydana gelmesi ile açıklanabilir (Akkaya ve Özer 2005).

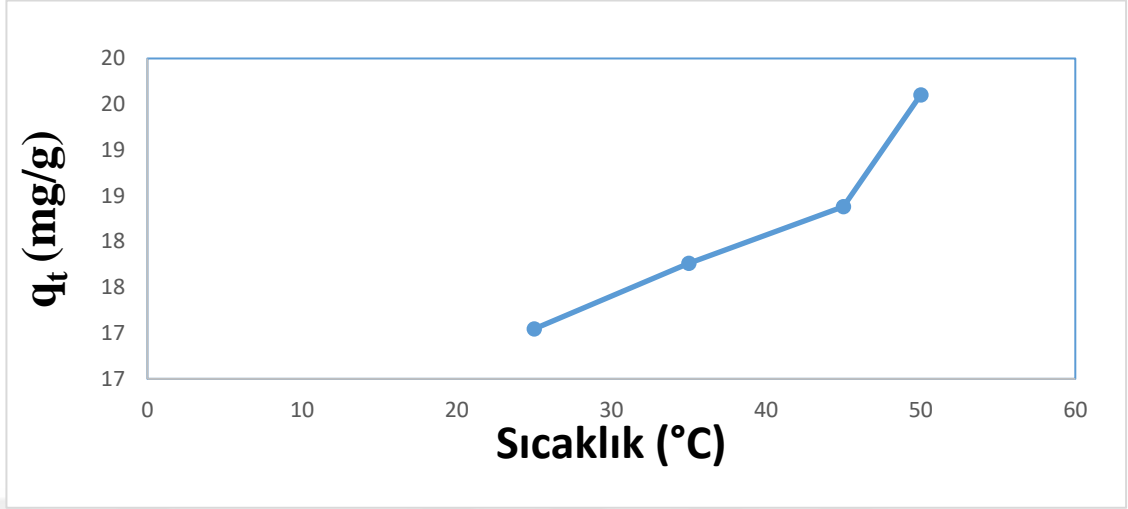
4.6. RY145 Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda (25, 35, 45, 50°C) adsorplanan miktarlar ve yüzdeler Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de incelenmiştir. Bu deneylerde pH, adsorbent miktarı ve temas süresi sabit tutulmuştur. Sonuçlara göre, sıcaklığın adsorplanan miktar üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.20. RY145 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (200 ppm, 225 rpm, serbest pH, 0.5 gram adsorbent)

Şekil 4.20’de halloysit ile RY145 boyar maddesinin adsorpsiyon işleminde 25°C’de adsorpsiyon yüzdesi %81,9 iken 50°C’de %93,5 yükselmiştir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon yüzdesi artmıştır.

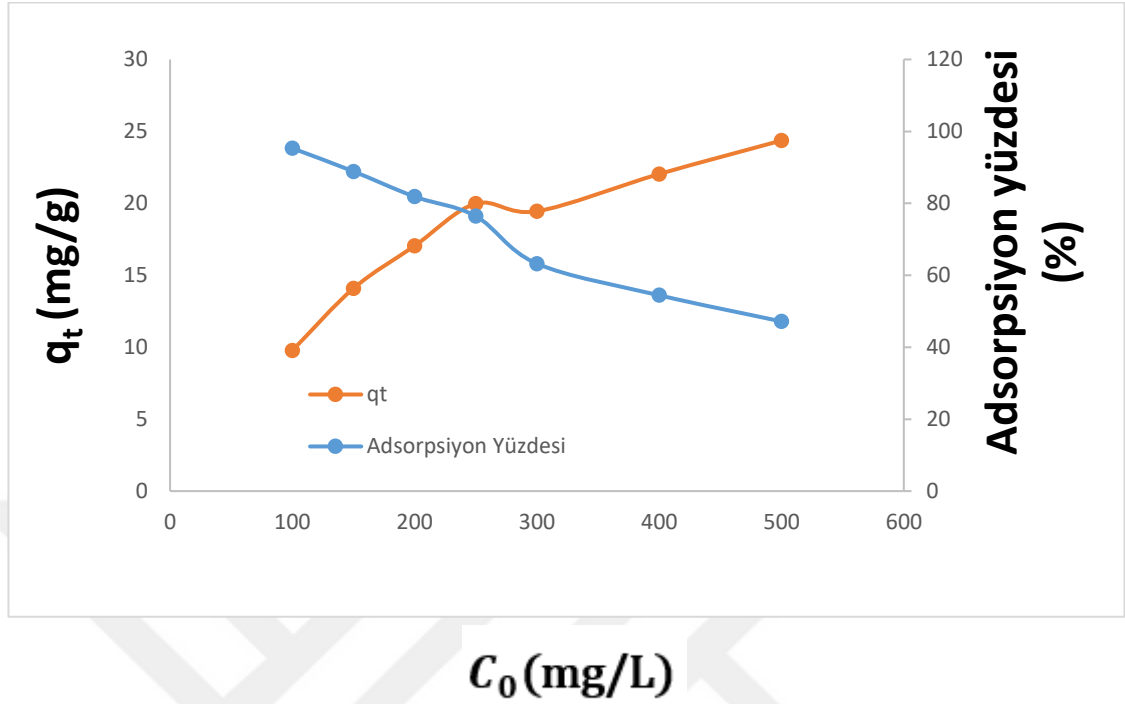


Şekil 4.21. RY145 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (200 ppm, 225 rpm, serbest pH, 0.5 gram adsorbent)

Şekil 4.21’de halloysit adsorbentinin 25°’de adsorpsiyon kapasitesi 17 mg/g’dan, 50°C’de ise 19,6 mg/g’a yükselmiştir. Sıcaklığa karşı adsorpsiyon kapasitesi grafiği incelendiğinde sıcaklık arttırıldıkça adsorpsiyon kapasitesinde artışın çok fazla olmadığı gözlenmiştir. Bu yüzden optimum sıcaklık değerinin belirlenmesinde normal şartlara yakın olduğundan 25°C uygun görülmüştür.

4.7. RY145 Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonun Etkisi

Halloysit kil minerali için, 100-500 mg/L aralığında konsantrasyona karşı değişen adsorpsiyon yüzdesi ve kapasitesi Şekil 4.22’deki gibi grafik edilmiştir.



Şekil 4.22. RY145 adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (90 dk, 225 rpm, serbest pH, 0.5 gram adsorbent)

Başlangıç konsantrasyonun 100 mg/L'den 500 mg/L'ye artmasıyla Şekil 4.22'de RY145 boyar maddesinin adsorpsiyon yüzdesi %95,3'den %47,2 ye azalırken RY145'in adsorpsiyon kapasitesi 9,8'den 24,4'e yükselmiştir.

Başlangıç konsantrasyonunun artması ile adsorbentlerin mevcut aktif alanlarının dolmakta ve bu sebep ile adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesinin artma sebebi ise konsantrasyon farkının artması nedeniyle yüzey üzerine daha fazla difüzyonun gerçekleşmesidir (Tok 2009).

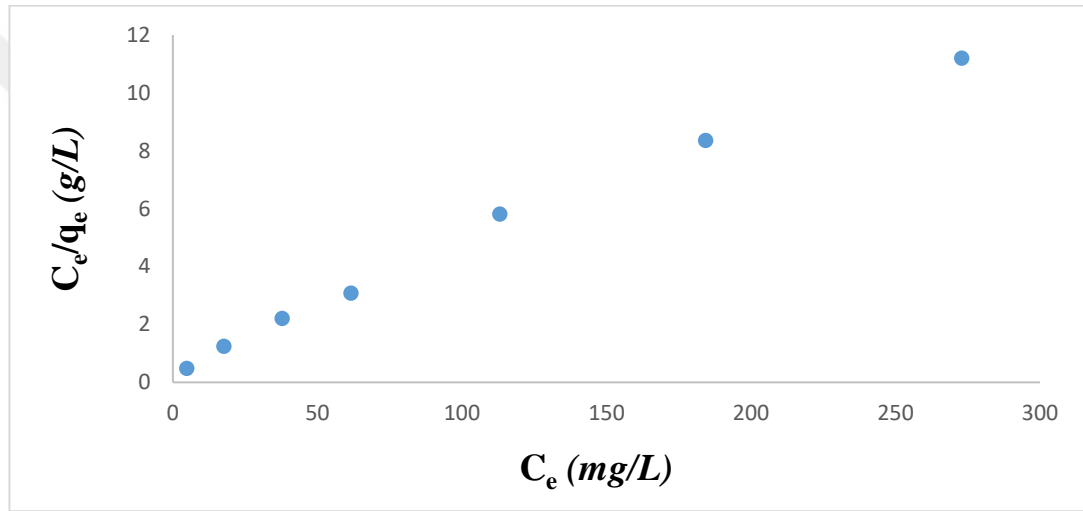
4.8. İzoterm Çalışmaları

Düşük maliyetli, yüksek etkinliğe sahip adsorpsiyon süreçlerinin tasarlanabilmesi için izoterm modelinin bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla deneysel verileri kullanarak en uyumlu adsorpsiyon izotermine belirlenmesi gerekir. 25°C, 0.5 gram adsorbent miktarı ve serbest pH sabit parametreleri ile RY145 çözeltisinin adsorpsiyonundan elde edilen

verileri; sulu çözeltilerde yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.

4.8.1. Langmuir izotermi

Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.23’de ve verileri Çizelge 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.23. Halloysit kil minerali adsorbenti için farklı RY145’in konsantrasyonlarına ait Langmuir izoterm grafiği (T=25°C, serbest pH, 0.5 g adsorbent mik., t=90 dk)

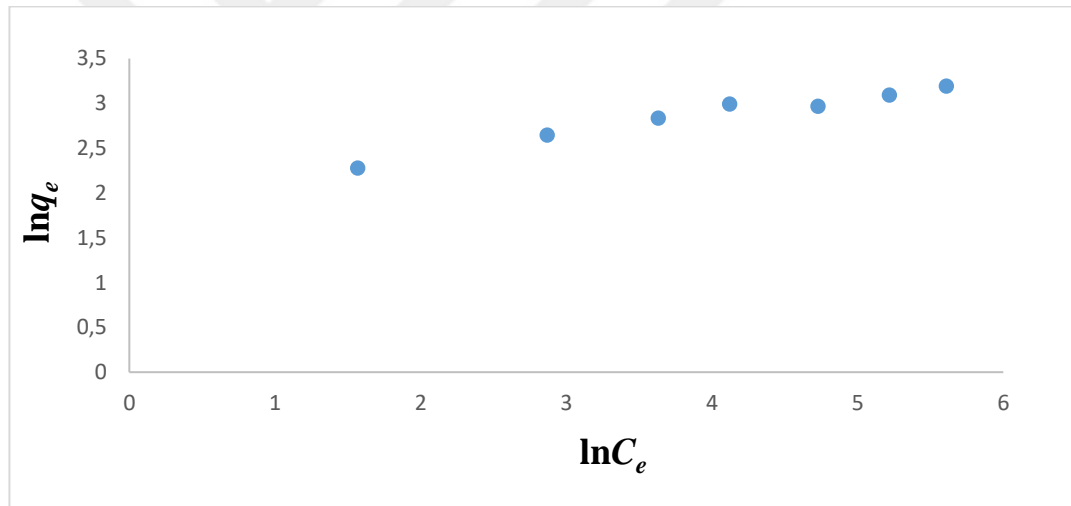
Çizelge 4.4. Langmuir izotermi elde edilen verileri

Langmuir Sabitleri	Q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L
100 ppm (25°C)	24,9	0,0615	0,992	0,77185
150 ppm (25°C)	24,9	0,0615	0,992	0,479533
200 ppm (25°C)	24,9	0,0615	0,992	0,300781
250 ppm (25°C)	24,9	0,0615	0,992	0,208621
300 ppm (25°C)	24,9	0,0615	0,992	0,125553
400 ppm (25°C)	24,9	0,0615	0,992	0,080946
500 ppm (25°C)	24,9	0,0615	0,992	0,056158

Çizelge 4.4 adsorbent tek tabaka kapasitesi Q_0 RY145 için 24,9 mg/g olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.23'deki Langmuir izoterm grafiğinin kolerasyon katsayısı 0,992 olarak bulunmuştur. Langmuir izotermi karakteristik denge faktörü R_L , 0,78-0,056 mg/L olarak bulunmuştur. Bu değer $0 < R_L < 1$ aralığında bulunduğu için bu halloysit adsorbentinin RY145 boyar maddesi için iyi bir adsorbent olduğu söylenebilir.

4.8.2. Freundlich izotermi

Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.24'de ve verileri Çizelge 4.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. Halloysit kil minerali adsorbenti için farklı RY145'in konsantrasyonlarına ait Freundlich izoterm grafiği (T=25°C, serbest pH, 0.5 g adsorbent mik., t = 90 dk)

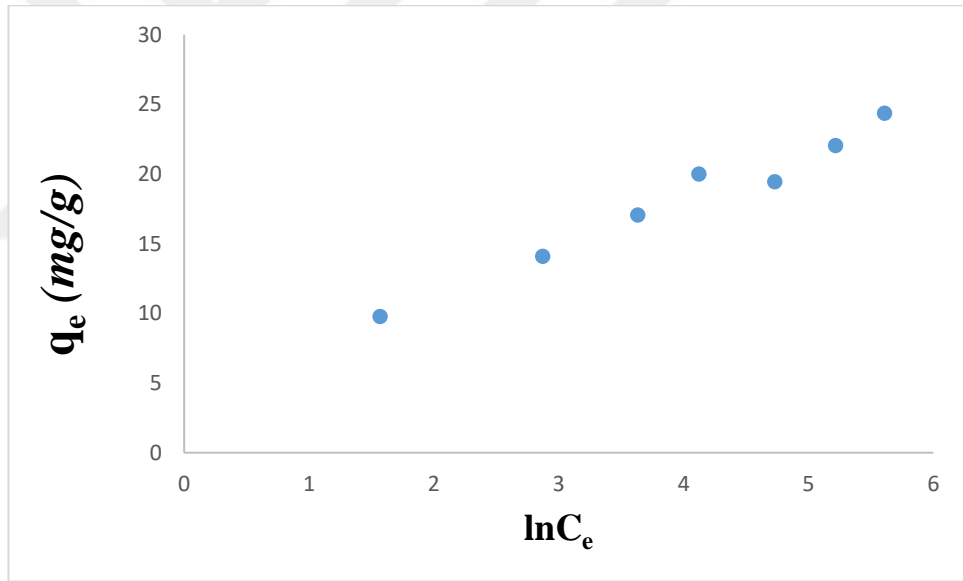
Çizelge 4.5. Freundlich izotermi elde edilen verileri

Freundlich Izoterm Sabitleri	K_f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n (gr/L)	R ²
25°C	7,412	4,634	0,962

Çizelge 4.5’de halloysit kil minerali adsorbenti için Freundlich izotermi kolerasyon katsayısı 0,962 ve Freundlich izoterm heterojenlik faktörü (n) 4,634 gr/L olarak hesaplanmıştır. Heterojenlik faktörü olarak bilinen n parametresi, 1-10 aralığında olduğunda yüzeyin heterojen olduğu ve asorbent için kullanımın elverişli olduğu dikkate alındığında Halloysit için elverişli bir adsorbent olduğu söylenebilir.

4.8.3. Temkin izotermi

Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.25’de ve verileri Çizelge 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.25. Halloysit kil minerali adsorbenti için farklı RY145’in konsantrasyonlarına ait Temkin izoterm grafiği (T=25°C, serbest pH, 0,5 g adsorbent mik., t = 90 dk)

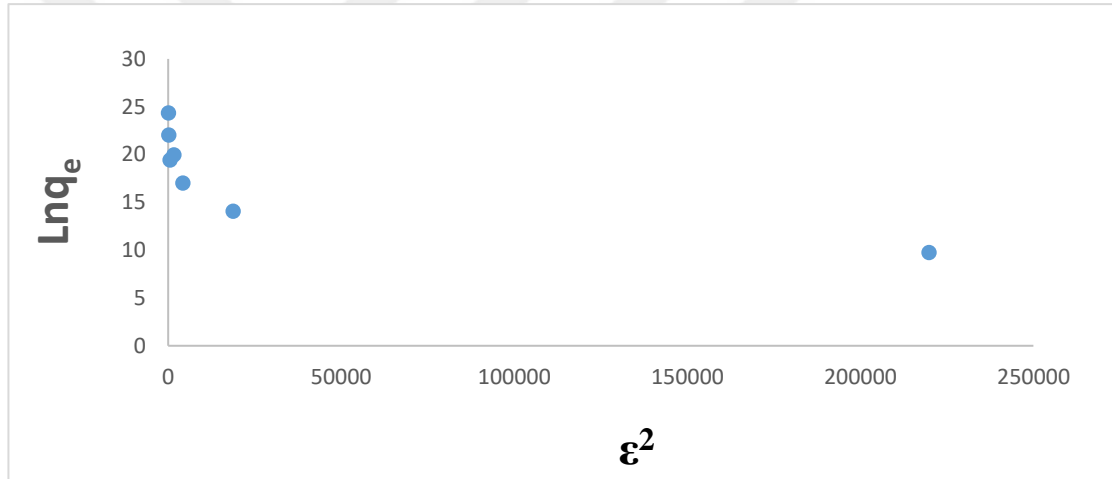
Çizelge 4.6. Temkin izotermi elde edilen verileri

Temkin İzoterm Sabitleri	b_t (kJ/mol)	K_T (L/g)	B	R^2
25°C	716,703	4,4065	3,4569	0.97

Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi RY145 boyar maddesinin halloysit kil minerali üzerine adsorpsiyonunda; adsorpsiyon ısıyla ilgili olan B değeri 3,4569, denge bağlanma sabitini ifade eden K_T değeri ise 4,4065 olarak bulundu. B değerinin pozitif olması adsorpsiyon işleminin endotermik olmasına işaret etmektedir.

4.8.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine yapılan deneylerden elde edilen izoterm grafiği Şekil 4.26'da ve verileri Çizelge 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Halloysit kil minerali adsorbenti için farklı RY145'in konsantrasyonlarına ait Dubinin-Radushkevich izoterm grafiği (T=25°C, serbest PH, 0,5 g adsorbent mik., t=90 dk)

Çizelge 4.7. Dubinin-Radushkevich izotermi elde edilen verileri

Dubinin-Radushkevich İzoterm Sabitleri	q_m (mg/g)	B (mol^2/j^2)	R^2	E (kJ/mol)
25°C	19,547	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,74	129,09

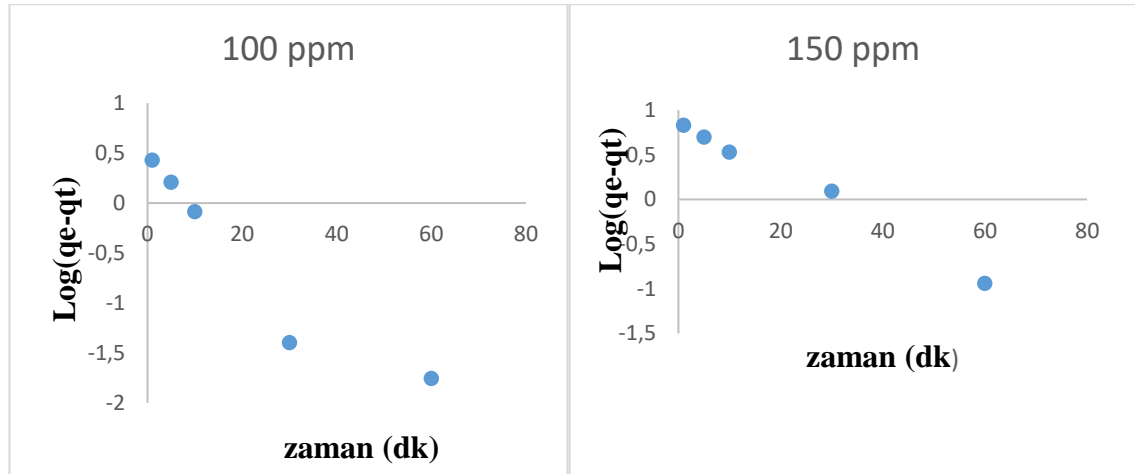
Çizelge 4.7'de görüldüğü üzere RY145 boyar maddesinin halloysit kil minerali üzerine adsorpsiyonunda D-R izotermi için kolerasyon katsayısı 0,74 olarak bulunmuştur.

4.9. Kinetik Çalışmalar

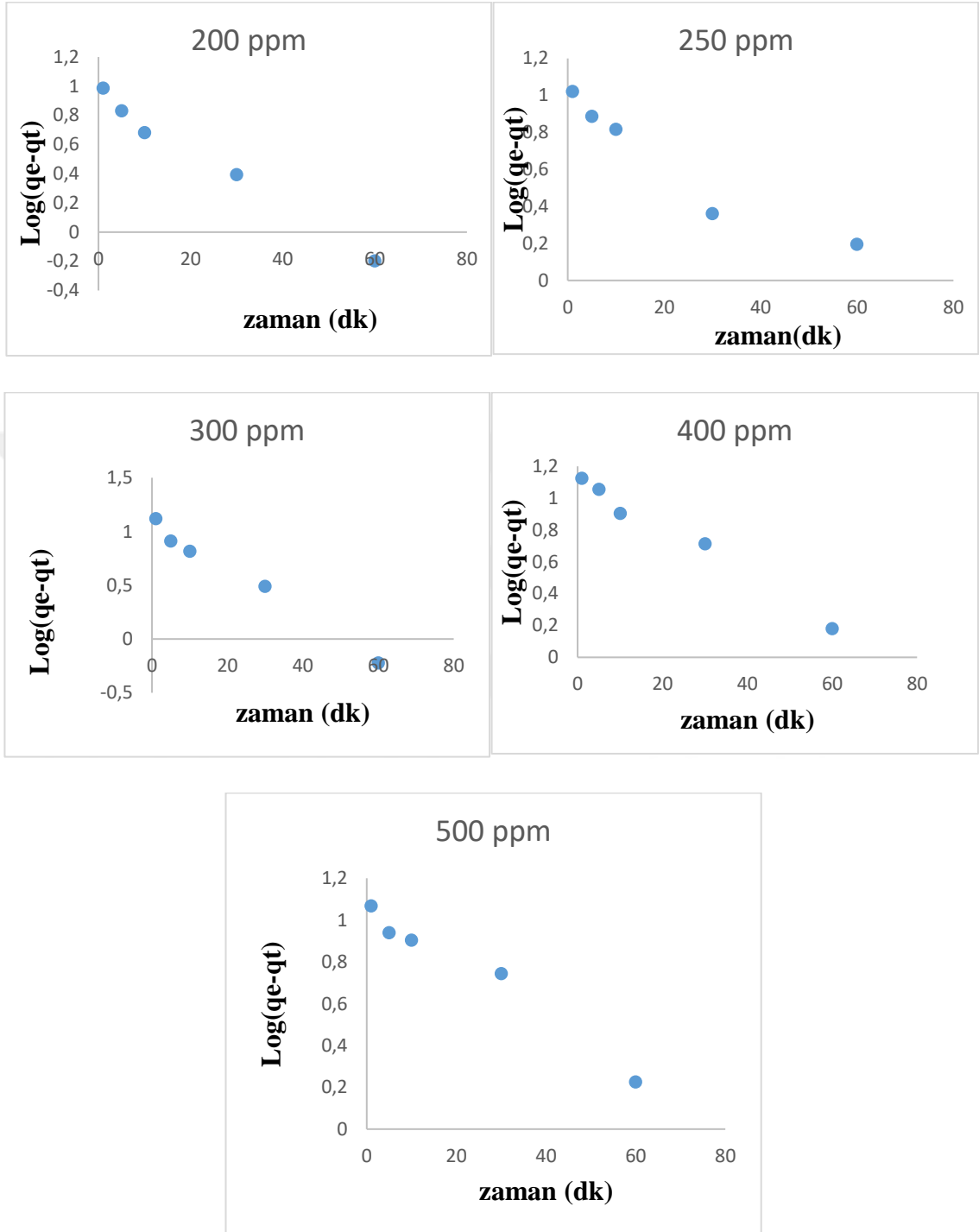
RY145 boyar maddesinin adsorbent üzerine adsorpsiyon sürecini kontrol eden basamağın belirlenmesi için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon reaksiyon modelleri incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği üzerine yapılan her bir çalışmadan elde edilen sonuçlar bu kinetik modellerine göre analiz edilerek kinetik sabitleri ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu çalışmada 100 -500 ppm'lik çözeltilerin 25°C sıcaklıkta, 225 rpm karıştırma hızında, serbest pH da ve 0.5 gram adsorbent miktarındaki deney sonuçları kullanılmıştır.

4.9.1. Yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli

Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine yapılan deneylerden elde edilen verilerle oluşturulan grafikler Şekil 4.27'de ve verilerle elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. (devam)



Şekil 4.27. Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine RY145 boyar maddesi adsorpsiyonuna Yalancı Birinci Derece reaksiyon kinetiği modelinin uygulanması

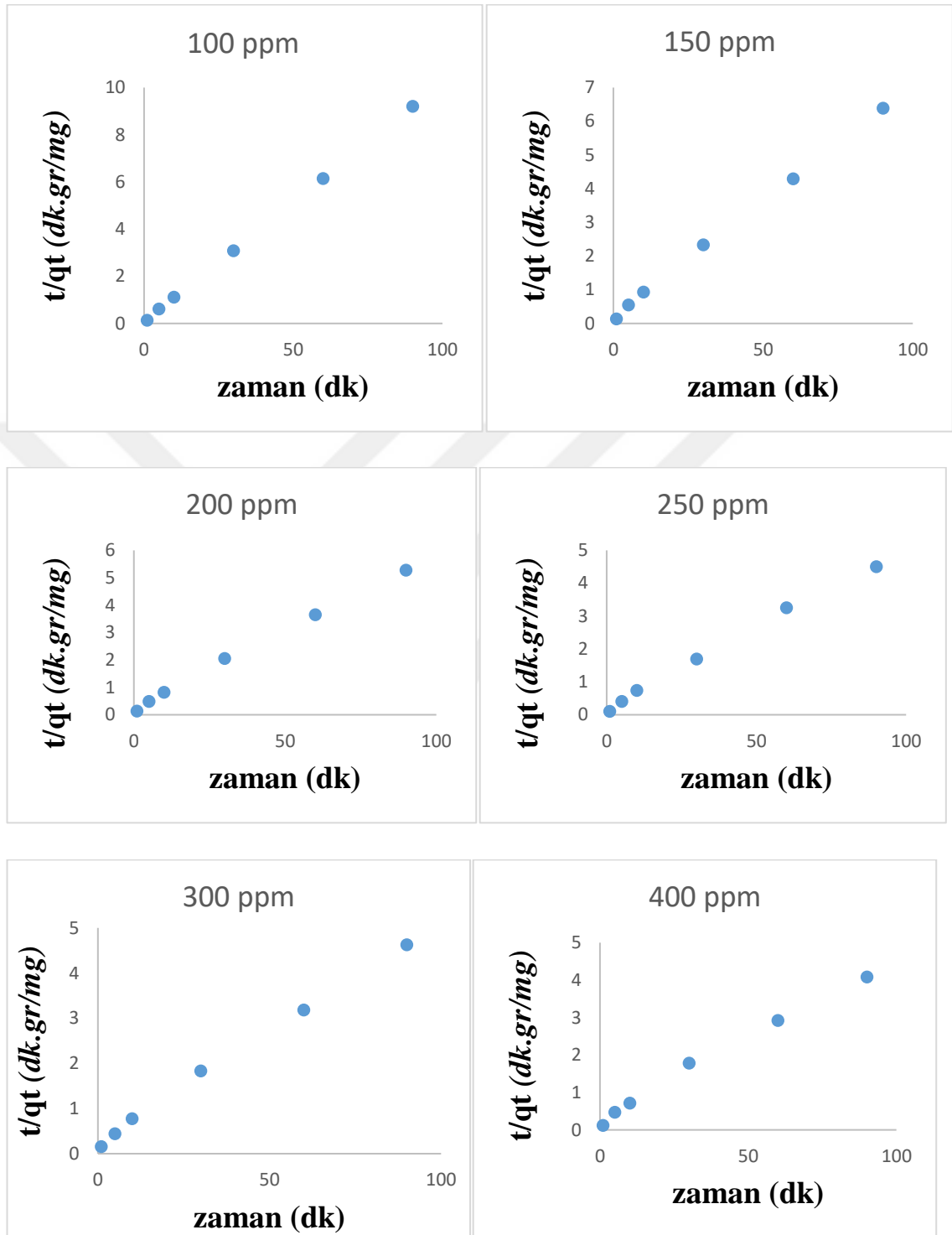
Çizelge 4.8. Halloysit kil minerali adsorbenti için yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Yalancı Birinci Derece model sabitleri	k_1 (dk⁻¹)	q_e(mg/g) Hesaplanan	R^2	q_e(mg/g) Deneysel
100 ppm	0,089	1,97	0,8987	9,77
150 ppm	0,067	7,28	0,9926	14,09
200 ppm	0,044	8,76	0,9886	17,04
250 ppm	0,032	8,99	0,9151	19,99
300 ppm	0,049	11,89	0,9885	19,45
400 ppm	0,035	13,24	0,9865	22,04
500 ppm	0,031	11,42	0,9719	24,37

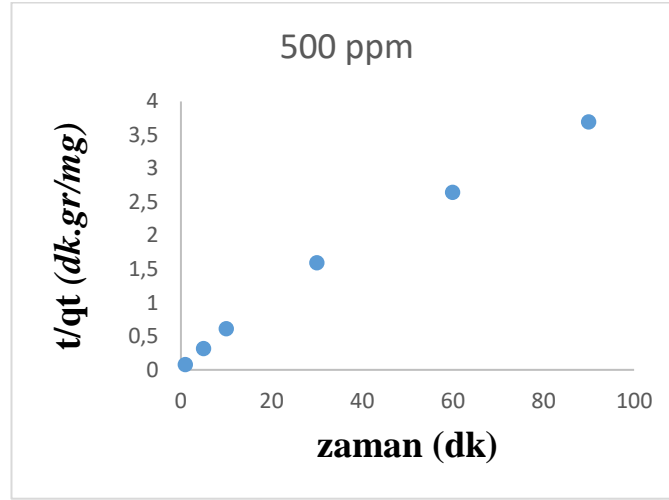
Çizelge 4.8 incelendiğinde halloysit kil minerali adsorbenti için yalancı birinci derece kinetik modelinden elde edilen korelasyon katsayıları 1'e yakın olmasına rağmen modelden hesaplanan q_e ve deneysel olarak bulunan q_e değerleri karşılaştırıldığında birbirinden uzak olduğu gözükmiştir. Bu nedenle yalancı birinci derece kinetik model RY145'in adsorpsiyon çalışması için uygun değildir.

4.9.2. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli

Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine yapılan deneylerden elde edilen verilerle oluşturulan grafikler Şekil 4.28'de ve verilerle elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.28. (devam)



Şekil 4.28. Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine RY145 boyar maddesinin adsorpsiyonuna Yalancı İkinci Derece reaksiyon kinetiği modelinin uygulanması

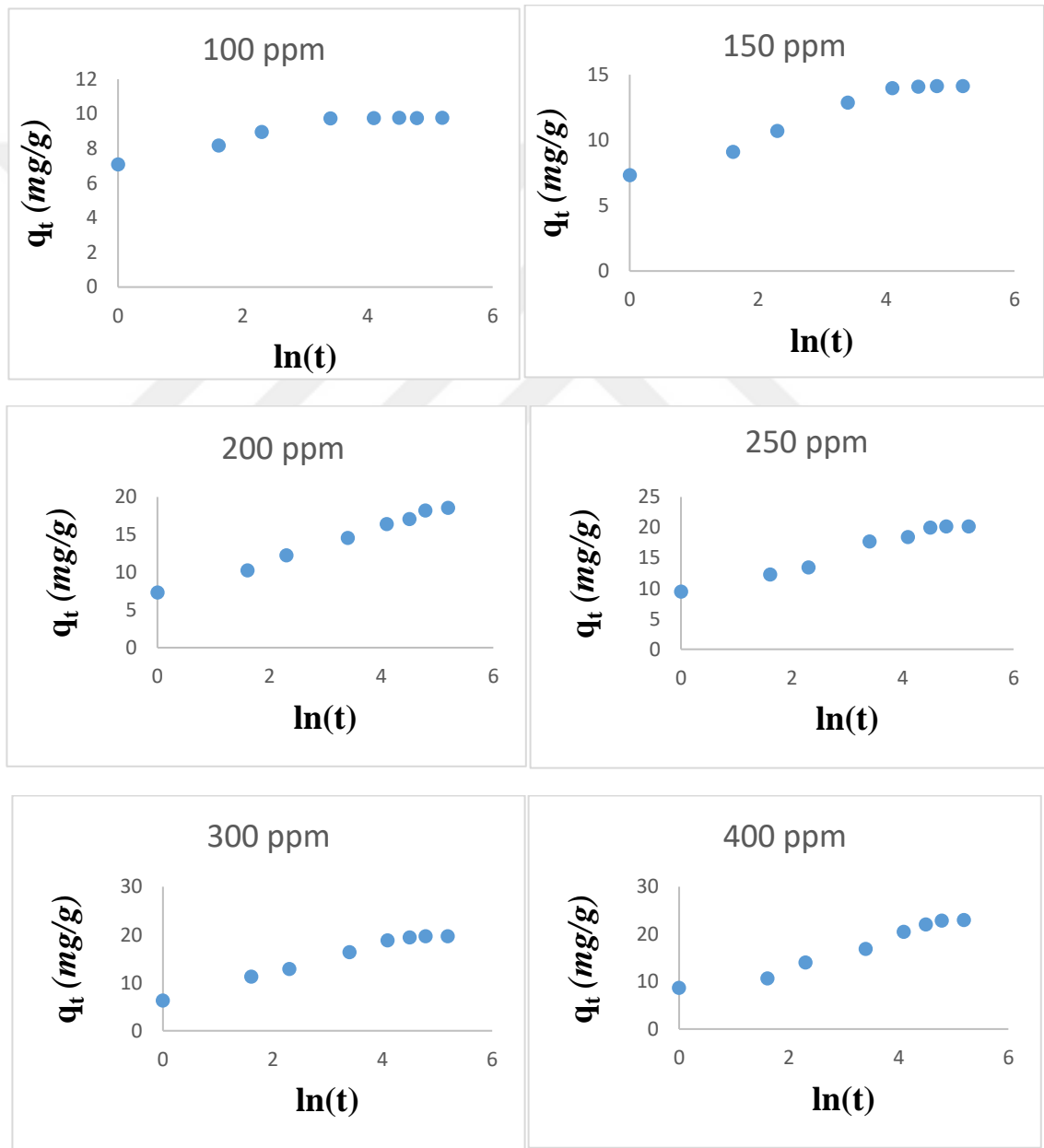
Çizelge 4.9. Halloysit kil minerali adsorbenti için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Yalancı ikinci derece model sabitleri	k_2 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g) Hesaplanan	R^2	q_e (mg/g) Deneysel
100 ppm	0,140	9,87	0,999	9,77
150 ppm	0,026	14,47	0,999	14,09
200 ppm	0,016	17,51	0,998	17,04
250 ppm	0,014	20,33	0,997	19,99
300 ppm	0,011	20,24	0,998	19,45
400 ppm	0,008	22,88	0,993	22,04
500 ppm	0,009	24,81	0,992	24,37

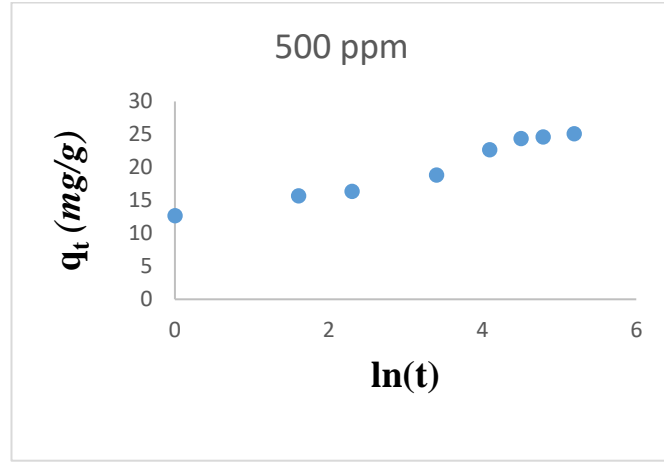
Çizelge 4.9 incelendiğinde ise halloysit kil minerali adsorbenti için yalancı ikinci derece kinetik model kolerasyon katsayıları, yalancı birinci derece kinetik modelin kolerasyon katsayıları ile karşılaştırıldığında 1'e daha çok yakındır. Ayrıca deneysel olarak bulunan q_e ve modelden hesaplanan q_e değerleri ile benzerlik göstermesi nedeniyle RY145'in halloysit kil minerali üzerine adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğu söylenebilir.

4.9.3. Elovich reaksiyon kinetiği modeli

Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine yapılan deneylerden elde edilen verilerle oluşturulan grafikler Şekil 4.29'da ve verilerle elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.29. (devam)



Şekil 4.29. Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine RY145 boyar maddesinin adsorpsiyonuna Elovich reaksiyon kinetiği modelinin uygulanması

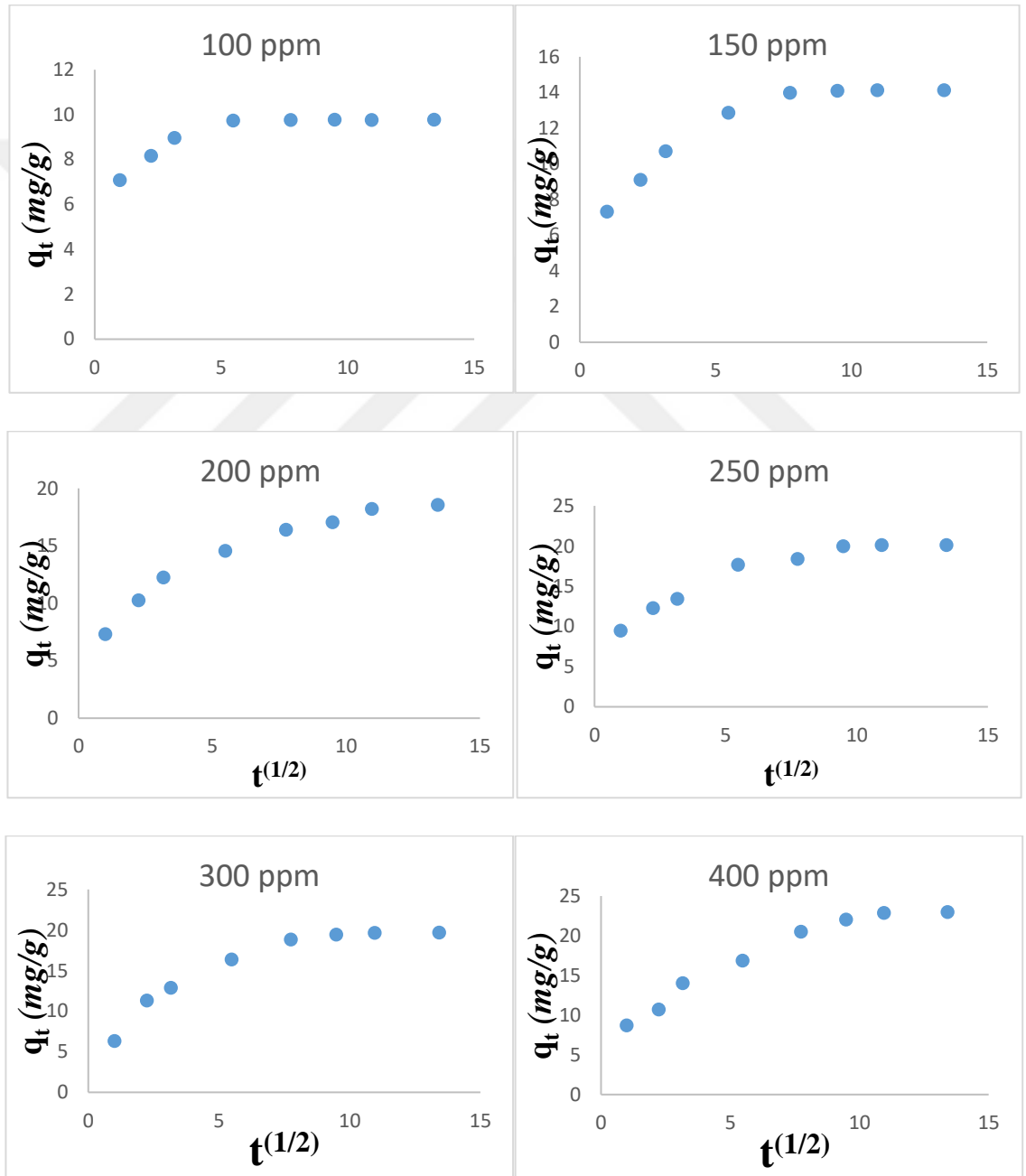
Çizelge 4.10. Halloysit kil minerali adsorbenti için elovich reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

Elovich model sabitleri	α (mg/g.dk)	β (mg/g.dk)	R^2
100 ppm	0,533	7,40	0,900
150 ppm	1,46	7,31	0,965
200 ppm	2,96	2,77	0,989
250 ppm	2,28	9,06	0,976
300 ppm	3,71	1,3	0,962
400 ppm	3,101	7,31	0,968
500 ppm	2,61	11,6	0,957

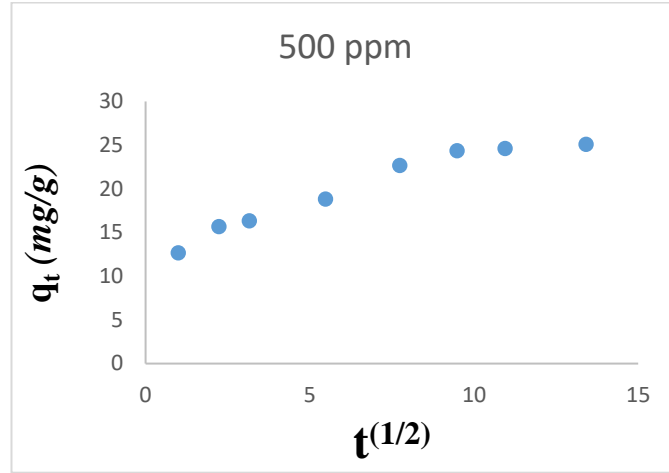
Çizelge 4.10 incelendiğinde Elovich kinetik modeli kolerasyon katsayılarının, diğer modeller ile karşılaştırıldığında 1'den çok uzak ve 1'e yakın olmamasından dolayı RY145 boyar maddesinin halloysit kil minerali üzerine adsorpsiyonu için uygun kinetik model olmadığı tespit edilmiştir.

4.9.4. Partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modeli

Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine yapılan deneylerden elde edilen verilerle oluşturulan grafikler Şekil 4.30'da ve verilerle elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11'da gösterilmiştir.



Şekil 4.30. (devam)



Şekil 4.30. Halloysit kil minerali adsorbenti üzerine RY145 boyar maddesinin adsorpsiyonuna Partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiği modelinin uygulanması

Çizelge 4.11. Halloysit kil minerali adsorbenti için partikül içi difüzyon reaksiyon kinetiğinin elde edilen veriler

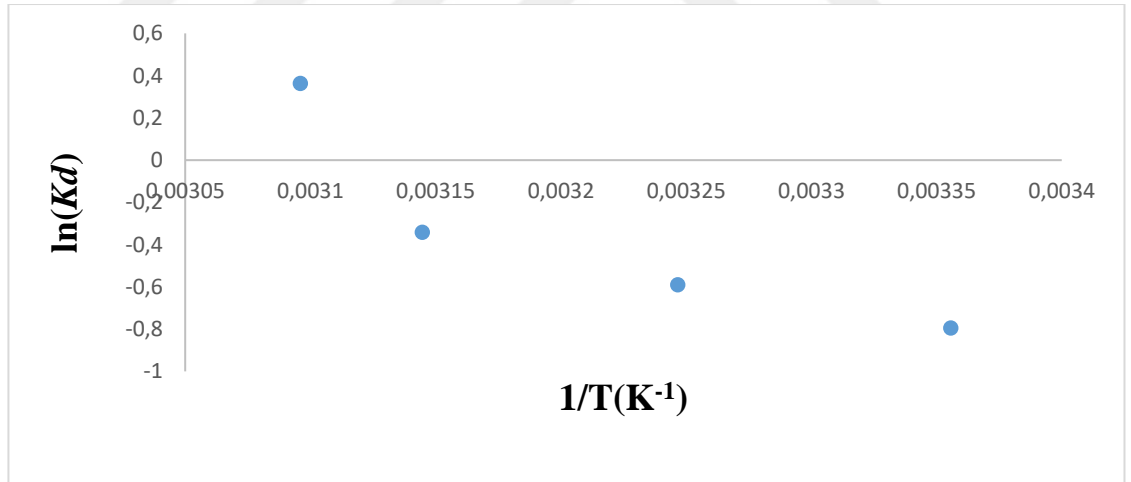
Partikül İçi Difüzyon Model Sabitleri	K_i (mg/g.dk ²)	C	R ²
100 ppm	0,183	7,91	0,647
150 ppm	0,537	8,45	0,799
200 ppm	0,865	8,55	0,904
250 ppm	0,867	10,65	0,863
300 ppm	1,008	8,83	0,822
400 ppm	1,220	9,19	0,919
500 ppm	1,041	13,08	0,935

Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi partikül içi difüzyon reaksiyon kinetik modelin kolerasyon katsayılarının birbirinden tutarsız olması ve diğer uygun reaksiyon kinetik modellerinin kolerasyon katsayılarından daha düşük olması nedeniyle RY145 boyar maddesinin halloysit kil minerali üzerine adsorpsiyonu için uygun kinetik model olmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak elde edilen veriler doğrultusunda yalancı ikinci derece kinetik modelin RY145 boyar maddesinin halloysit kil minerali üzerine adsorpsiyonu için en uygun kinetik model olduğu tespit edilmiştir.

4.10. Termodinamik Çalışmalar

Bu tez çalışmasında RY145 boyar maddesinin halloysit kil minerali üzerine adsorpsiyonun termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25-50°C) deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon termodinamiğini belirlenmesinde; serbest pH, başlangıç konsantrasyonu 200 ppm RY145 çözeltisi, karıştırma hızı 225 rpm, adsorbent miktarı 0,5 gram parametre değerleri sabit tutulmuştur. Buradan elde edilen sonuçlar kullanılarak ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri Şekil 4.31'deki grafiğin kayma noktası ve eğiminden yararlanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.31. Halloysit kil minerali üzerine RY145'in adsorpsiyonunda termodinamik parametre değerleri elde grafiği

Çizelge 4.12. Halloysit kil minerali üzerine RY145'in adsorpsiyon termodinamiğine ait parametreler

T (K) sıcaklık	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
298	32,425	0,285	-52,505
308	32,425	0,285	-55,355
318	32,425	0,285	-58,205
323	32,425	0,285	-59,63

Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) negatif çıkmıştır. Gibbs serbest enerjisinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin normal şartlarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini ve sıcaklıkla orantılı olarak istemliliğinin arttığını göstermektedir.

ΔH değerleri 32,425 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH değerinin pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterir.

Pozitif ΔS değerleri adsorbe edilmiş türlerin iyonlarının serbestlik derecelerinin arttığını ifade eder (Gök vd 2008). Çizelge 4.12'de adsorpsiyon prosesinin entropi değişimi pozitif olmaktadır, yani düzensizlik (entropi) adsorpsiyonla artmaktadır. Bu durumu adsorbent ile adsorbat arasındaki enerji dağılımı ile açıklayabiliriz. Şöyle ki; adsorpsiyon gerçekleşmeden önce, adsorbent yüzeyinin yakınındaki serbest haldeki renk verici boyar madde miktarı bir sonraki adsorplanmış hallerine göre daha çoktur. Adsorpsiyondan sonra renk verici boyar madde tamamen veya büyük oranda çözüldüğüden uzaklaştırılmamakta ve çözüldüğüde kalan daha az sayıdaki renk verici boyar madde düzensiz bir yapı oluşturmaktadır.

5. SONUÇ

Bu çalışmada atık sularda bulunan RY145 boyar maddesinin halloysit kil minerali ile uzaklaştırılması araştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Temas süresi incelemesinde denge süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir.
- Sıcaklığın incelemesinde adsorpsiyon veriminin sıcaklığın artmasıyla çok fazla olmamakla birlikte arttığı gözlenmiştir. Bu yüzden yapılan deneylerde sıcaklık 25°C'de sabit tutulmuştur.
- RY145 boyar maddesinin adsorpsiyon prosesinde başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır.
- Halloysit adsorbenti için optimum şartlar; serbest pH, 90 dakika temas süresi, 25°C sıcaklık, 200 mg/L konsantrasyon ve 0,5 gram adsorbent miktarı olarak belirlenmiştir.
- Adsorbentin morfolojisi için; XRD, SEM ,BET, Zeta Potansiyeli , Tanecik Boyutu, Edx analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda adsorbentin halloysit kil mineralinin karakteristik özelliklerine sahip olduğu, heterojen bir yüzeye ve nano yapıda partiküllere sahip olduğu ve temas açısının 23° olduğundan adsorplama gücünün iyi olabileceği görülmüştür.
- Adsorpsiyon deneysel verileri sulu çözeltilerde yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin izotermi ile analiz edilmiş ve en uygun izotermin Langmuir olduğuna karar verilmiştir. Tek tabaka maksimum adsorpsiyon kapasitesi 24.9 mg.g⁻¹ olduğu hesaplanmıştır.
- Taneciklerin düşük zeta potansiyeli değerinden dolayı agrega haline gelmesi sonucunda, adsorpsiyon kapasitesinin 24.9 mg.g⁻¹ olduğu düşünülmektedir.
- Adsorpsiyon deneysel verileri Yalancı birinci derece, Yalancı ikinci derece, Elovich ve Partikül içi difüzyon kinetik modelleri için uygulanmış ve en uygun kinetik modelin yalancı ikinci derece olduğuna karar verilmiştir.
- Adsorpsiyon termodinamiğine bakıldığında; ΔG° değerinin negatif olması nedeniyle adsorpsiyon işlemi kendiliğinden, ΔH° 'ın pozitif olması prosesin endotermik ve fiziksel olarak gerçekleştiğini bize gösterir.

Endüstriyel atık sulardan RY145 boyar maddesinin renk giderimi için halloysit kil mineralinin düşük maliyetli ve yüksek tutma kapasitesine sahip olmasından dolayı uygun bir adsorbent olarak kullanılabileceğini söyleyebiliriz.



KAYNAKLAR

- Akçalı, K. and Bulut M. O., (2012). Plazma Teknolojilerinin Yün Elyafı Üzerindeki Etkileri Üzerine Bir İnceleme. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* 2(1).
- Akkaya, G., Özer, A., 2005. Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, *Process Biochemistry*. 40, 3559-3568.
- Aksu, Z., 2001. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Eng. J.*, 7, 79-84.
- Aksu, Z., and Isoglu, I. A., 2006. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 137, 418-430
- Başer, D., ve İnancı, Y., 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayın No: 482, Teknik Eğitim Fakültesi Yayın No: 2, İstanbul.
- Berkem, A., Baykut, S., 1980. Fizikokimya (II), Fatih Yayınevi Matbaası., s. 817.
- Bouزيد, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M., Montiel, A., (2008), A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes *Journal of Hazardous Materials*, 152, 838–845.
- Bristow, C.M., 1979. A classification for sedimentary kaolinitic formations of economic importance. *Acta Mineralogica Petrographica*, 24, 19-25.
- Buyukada, M., and Evrendilek, F. (2016). Modeling ultrasound-assisted decolorization efficiency of reactive blue 19 and reactive yellow 145 from aqueous solutions by cottonseed cake. *Fresenius Environmental Bulletin*, 25(3), 692-705.
- Churchman, G.J. and Carr, R.M., 1975. The definition and nomenclature of halloysites. *Clays and Clay Minerals*, 23, 382-388.
- Churchman, G.J., and Carr, R.M., 1972. Stability fields of hydration states of a halloysite. *American Mineralogist*, 57, 914-923.
- Deler, Ö. (2011). Perlit Kullanılarak Pentakloranitrobenzen Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Demirtaş, C., (2013). Kurutulmuş ve Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posalarının Anyonik ve Katyonik Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Demirtaş, Ö., 2006. Kil Mineralleri Yüzeyine Bazı Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir.
- Du, M., Guo, B., Jia, D., 2006. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene). *European Polymer Journal*, 42, 1362–1369.
- Eser, E., 2013. Van Elması Atıklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Van.

- Fatma, Ç., 2007. Buğday Kepeği ile Reaktif Mavi 19 VE Reaktif Sarı 145 Boyalarının Adsorpsiyonu . Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ.
- Gezergen Asma, S., 1998. Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Gharbani, P., 2017. Preparation, characterization and application of synthesized nano Zn (OH) 8Cl2H2O in removing of dye pollutants: Modeling of removal process by response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*, 246, 317-324.
- Gök, Ö., Özcan, A., Erdem, E., Özcan, A. S., 2008. Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite , *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 317, 174–185
- Göze, B., 2013. Sulu Ortamdan Ağır Metal İyonlarının ve Boyar Maddelerin Mikropolimerik Malzemeler, Kitin ve Kitosan Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi.Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Grim, R.E ., 1968. *Clay Mineralogy*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York.
- Gurnham, C. F., 1965. *Industrial Waste Water Control*. Academic Press, New York, 168-357.
- Güneren, E., 2010. Sulu Çözeltilerdeki Kurşun ve Bakır İyonlarının Bentonit ile Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Hamutoğlu, R., *et al.* 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türkiye Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi* 69: 69.
- Ho Y.S., Mckay G., 1999. A Kinetic Study Of Dye Sorption By Biosorbent Waste Product Pith, *Resources Conservation and Recycling*, 25, 171-193.
- Ismail, H., Pasbakhsh, P., Fauzi, A. and Bakar, A.A., 2008. Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites. *Polymer Testing*, 27; 841–850.
- İskeçeli, M., 2010. Kestane kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlaması ve metilen mavisi gideriminde kullanılması.Yüksek Lisans Tezi,Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Jing, Q., Chai, L., Huang, X., Tang, C., Guo, H., & Wang, W., 2017. Behavior of ammonium adsorption by clay mineral halloysite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(7), 1627-1635. doi:10.1016/S1003-6326(17)60185-7.
- Kalkan, N. A., *et al.* 2012. Adsorption of reactive yellow 145 onto chitosan coated magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science* 124(1): 576-584.
- Kang, S.F., and Chang, H.M., 1997. Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent, *Water Science and Technology*, 36(12), 215-222.
- Kaplan, C., 2014. Modifiye Cam Tozu Kullanılarak Metallerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Karmaker, S., Sen, T., Saha, T. K., 2015. Adsorption of reactive yellow 145 onto chitosan in aqueous solution: Kinetic modeling and thermodynamic analysis. *Polymer Bulletin*, 72(8), 1879-1897. doi:10.1007/s00289-015-1378-4.

- Kayacan, S., 2007. Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden boyar maddelerin Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Kazi, S. A., *et al.* 2016. Removal of reactive dye yellow 145 by adsorption using white quartz. *Bull. Environ. Stud* 1(2): 43.
- Kirkman, J.H., 1981; Morphology and structure of halloysite in New Zealand tephra: *Clays and Clay Minerals*, 29, 1-9.
- Kocaer, F. O., and Alkan U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* 7: 47-55.
- Koçer, O., 2013. Zeytin Posası (pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kilis.
- Lagergren, S., 1898. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Vetensk. Handl.* 24(4), 1-39.
- Lee, S.Y., and Kim, S.J., 2002. Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite. *Applied Clay Science*, 22, 55–63.
- Levis, S.R., and Deasy, P.B., 2002. Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. *International Journal of Pharmaceutics*, 243;125–134.
- Lewinsky, A.A., 2007. *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*, Nova Science Publishers, New York.
- Liu, J., Liu, R., Zhang, B., Zhang, H., Mei, D., 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination*, 268(1), 111-116. doi:10.1016/j.desal.2010.10.006.
- Luo, P., Zhang, B., Zhao, Y., Wang, J., Zhang, H., Liu, J., 2011. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption onto chemically activated halloysite nanotubes. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(3), 800-807. doi:10.1007/s11814-010-0426-x.
- Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Liu, J., Yang, Y., 2010. Study on the adsorption of neutral red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research*, 44(5), 1489-1497. doi:10.1016/j.watres.2009.10.042.
- Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P. and Rother, E., 2006. Biosorption of Dyes Using Dead Macro Fungi: Effect of Dye Structure, Ionic Strength and pH, *Bioresource Technol.*, 97, 512–521.
- Mustafaoğlu, D., 2011. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Mutlu, S. (2009). Fındık Kabuğu ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar İle Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992. *Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control*. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.
- Özacar, M., Şengil, İ.A., and Türkmenler, H., 2008. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tanin resin, *Chemical Engineering Journal*, 143, 32-42.

- Öztürk, M., 2004. Pamuklu Örme Kumaşların Reaktif Boyalarla Boyanması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P. (2001) Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255
- Selen, V., 2012. Reactive Yellow 145'in Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ
- Shreve, R.N. and Brink, J.A., 1977. *Chemical Process Industries*, McGraw-Hill Book Company, 867s
- Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of hazardous materials* 167(1-3): 1-9.
- Slokar, Y. M. and Marechal, A.M.L. (1998) Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356
- Şeker, A.F., 2007. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon İle Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Gebze.
- Şencan, S., 2001. Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.
- Takımcı, F., 1996. Azo Boyası İçeren Tekstil Atık Suyunun Anaerobik Olarak Arıtılması ve Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İstanbul.
- Taşkın, M. B., 2013. Ticari Aktif Karbonun Modifikasyonu ve BSA Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Tatlı, İ. A., 2003. Çeşitli Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tok, S., 2009. Doğal Zeolit (klinoptilolit) İle Bakır Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Tsezos, M., and Volesky, B., 1981. Biosorption of Uranium and Thorium; *Biotech and Bioeng* 23,583-604
- Ucar, D., 2014. "Adsorption of remazol black RI and reactive yellow 145 from aqueous solutions by pine needles." *Iranian Journal of Science and Technology. Transactions of Civil Engineering* 38(C1): 147.
- Uygun, A., 1999. Anadolu'da Karbonat Kayaları İçine Yerleşmiş Bazı Halloysit Yataklarının Jeolojisi ve Olusumu. *MTA Dergisi*, 121; 141-151.
- Ünlü, N., 2004. Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Gurup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonlarının Optimizasyonu ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya.
- Yıldırım, E., 2003. Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

- Zeytuncu, B. 2014. Elektrosinning Tekniği Ve Uv Işımasının Eşzamanlı olarak Uygulanması İle nanofiber Membranların Hazırlanması Ve Kıymetli Metallerin Adsorpsiyonunda Uygulanması. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Zhang, C.-L., *et al.* 2015. "Adsorption removal of pefloxacin from water by halloysite nanotubes." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 23: 12-15.



ÖZGEÇMİŞ

Erzurum'da doğdum. İlkokul ve ortaöğretim öğrenimimi Erzurum'da tamamladım. 2010 yılında Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandım. 2014 yılında Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldum. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimime başladım. Halen yüksek lisans eğitimime devam etmekteyim.

