

**NANO-HİDROKSİAPATİT ÜZERİNE MALAHİT YEŞİLİ
ADSORPSİYONUN İNCELENMESİ**

Suat SOYAK

Y.Lisans tezi

Kimya Mühendisliği AnaBilim Dalı

Doc. Dr. Oral LAÇIN

2012

Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y.LİSANS TEZİ

NANO-HİDROKSİAPATİT ÜZERİNE MALAHİT YEŞİLİ
ADSORPSİYONUN İNCELENMESİ

Suat SOYAK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2012

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

NANO-HİDROKSİAPATİT İLE MALAHİT YEŞİLİ ADSORPSİYONUN
İNCELENMESİ

Doc. Dr. Oral LAÇİN danışmanlığında, Suat SOYAK tarafından hazırlanan bu çalışma ...14.../...06.../2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oyçokluğu (4/3) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doc. Dr. Enes ŞAYAN

İmza :

Üye : Doc. Dr. Oral LAÇİN

İmza :

Üye : Doc. Dr. Hanefi BAYRAKTAR

İmza :

Üye :

İmza :

Üye :

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
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

NANO-HİDROKSİAPATİT ÜZERİNE MALAHİT YEŞİLİ ADSORPSİYONUN İNCELENMESİ

Suat SOYAK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Oral LAÇİN

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi atık sularının kirliliği açısından referans olarak kabul edilen Malahit yeşili'nin sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla sol-jel yöntemle üretilmiş olan nano-HAp ile adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Malahit yeşili tekstil boyalarına referans olması yanında tüm dünyada balık çiftliği endüstrilerinde mantar ilacı ve dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ipek, yün, deri ve pamuk boyamak için geniş çapta kullanılmaktadır. Malahit yeşili, trifenil metan ailesindedir. Ayrıca memeli hücreleri için sitotoksik bir maddedir. Adsorpsiyon üzerine; temas süresi, pH, adsorban miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyon deney verileri yardımıyla çizilen adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R modellerine uyumları incelenmiştir. Bu çalışmanın sonunda adsorpsiyon denge sabitleri ve adsorpsiyon yetenekleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği modelleri 1. mertebe, yalancı 1. Mertebe, yalancı, 2. Mertebe ve partiküliçi difüzyon modelleri incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon verileri yardımıyla ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır. Sonuç olarak adsorpsiyon işleminin Freundlich ve Temkin izotermine uyduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra adsorpsiyon reaksiyonunun yalancı 2. Mertebe kinetik modeline uygun ve endotermik olduğu bulunmuştur.

2012, 87 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi, malahit yeşili, kinetik, termodinamik nano-Hap

ABSTRACT

MSc Thesis

THE INVESTIGATION OF ADSORPTION MALACHITE GREEN ON NANO-HYDROXYAPATITE

Suat SOYAK

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Oral LAÇIN

In this study, with the aim of removing of aqueous solution of Malachite Green which is accepted as the reference in terms of textile industry wastewater pollution, adsorption properties of produced in sol-gel method have been examined. Malachite Green has been used not only as a reference on textile dyes, but also fungicide and disinfectant in fish farm industries worldwide. In addition, it was widely been used for silk, wool, leather, cotton, dyeing. Malachite Green belongs to the family of triphenyl methane. Moreover, it is a cytotoxic agent for mammalian cells. Adsorption was investigated by depending on change of pH, temperature and amount of adsorbent.

Adsorption isotherms drawn with the help of the experiment data were investigated in accordance with Langmuir, Freundlich, Temkin and D-R models. At the end of this study, adsorption equilibrium constants and adsorption capabilities were determined. First order, pseudo-first-order, pseudo-second-order and intra-particle discussion models and adsorption kinetics models were investigated. In addition, with the help of adsorption data, thermodynamic quantities such as ΔG° , ΔH° and ΔS° were calculated. In conclusion, it was determined that adsorption process was in accordance with Freundlich and Temkin isotherm. In addition to this it was found out that adsorption reaction was endothermic and suitable with pseudo-second-order kinetics model.

2012, 87 pages

Keywords: Adsorption, Adsorption isotherm, Malachite Green, Kinetic, Thermodynamic, Nano-HAp

TEŞEKKÜR

Yaptığım Çalışmalarında, ilgi ve desteğini esirgemeyen, beni çalışmaya yöneltten ve rehber olan, maddi manevi desteğini her zaman arkamda hissettiğim, çalışmanın her aşamasında değerli görüşlerinden faydalandığım, danışman hocam Sayın Doc. Dr. Oral LAÇİN'e şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimine başladığım günden beri çalışmalarım sırasında yapmış oldukları katkılarından dolayı Sayın Dr. Feray BAKAN'a,

Çalışmalarım süresince her zaman ilgi ve desteklerini gördüğüm arkadaşım, Sayın Hüseyin ELÇİÇEK'e,

Çalışmalarım boyunca gerek kimyasal malzemelerinin temininde gerekse laboratuvarların kullanılmasında her türlü desteği sağlayan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı ve personeline,

Hayata başladığım andan bu yana maddi manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman sonsuz hoşgörü ve özveriyle beni destekleyen değerli AİLEM'e,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Suat SOYAK

Haziran, 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1. Boyar Maddeler	2
2.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması	3
2.1.2. Boyar maddelerin çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri	6
2.1.3. Tekstil atık su arıtım yöntemleri.....	7
2.1.3.a. Kimyasal yöntemler.....	9
2.1.3.b. Biyokimyasal yöntemler.....	12
2.1.3.c. Fiziksel yöntemler	13
2.2. Hidroksiapatit	14
2.2.1. Hidroksiapatit üretim metotları	17
2.2.1.a. Sol-Jel Yöntemi	19
2.2.1.b. Sol-jel prosesinin kullandığı ana maddeler	21
2.2.1.c. Sol-jel yönteminin basamakları	21
2.2.1.d. Sol-jel yönteminin avantaj ve dezavantajları	25
2.2.1.e. Sol-jel yöntemi etkileyen parametreler.....	26
2.3. Adsorpsiyon.....	27
2.3.1. Adsorpsiyonun tarihsel gelişimi	27
2.3.2. Adsorpsiyon teorisi.....	27
2.3.3. Çeşitli adsorbanlar, adsorpsiyonun kullanım alanları ve türleri.....	30
2.3.4. Fiziksel adsorpsiyon	32
2.3.5. Kimyasal adsorpsiyon	33
2.3.6. İyonik adsorpsiyon	34

2.3.7. Adsorpsiyon türleri	34
2.3.8. Adsorpsiyon izotermi	36
2.3.8.a. Freundlich izotermi	37
2.3.8.b. Langmuir izotermi	37
2.3.8.c. Temkin izotermi	38
2.3.8.d. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	38
2.3.8.e. B.E.T izotermi	38
2.3.9. Adsorpsiyon kinetiği	39
2.3.10. Adsorpsiyon termodinamiği	40
2.3.11. Adsorpsiyon ile ilgili literatür özetleri	41
3. MATERYAL ve YÖNTEM	45
3.1. Kullanılan Maddeler	45
3.1.1. Adsorban	45
3.1.2. Adsorbat	46
3.1.3. Kullanılan cihazlar	47
3.2. Deney yöntemi	47
3.2.1. Temas süresinin etkisi	48
3.2.2. pH değerinin etkisi	49
3.2.3. Adsorban miktarının etkisi	49
3.2.4. Sıcaklığın etkisi	50
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	52
4.1. MY'nin Konsantrasyon-Adsorban Kalibrasyon Grafiği	53
4.2. Temas Süresinin Etkisi	54
4.3. pH Etkisi	57
4.4. Adsorban Miktarının Etkisi	58
4.5. Sıcaklığın Etkisi	59
4.6. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	60
4.7. Kinetik Çalışmaları	61
4.7.1. 1. Mertebe kinetik modeli	61
4.7.2. Yalancı 1. mertebe kinetik modeli	62
4.7.3. Yalancı 2. mertebe kinetik modeli	61

4.7.4. Partiküliçi difüzyon kinetik modeli	61
4.8. Adsorpsiyon İzotermi	67
4.8.1. Langmuir izotermi	67
4.8.2. Freundlich izotermi	69
4.8.3. Temkin izotermi	72
4.8.4. D-R izotermi	74
4.9. Termodinamik İncelemesi	79
5. SONUÇ	82
KAYNAKLAR	83
EKLER	87
EK 1	87
ÖZGEÇMİŞ	88

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Adsorpsiyon
A^0	Hücre boyutları
b	Adsorpsiyon ısıyla ilgili değer
B_T	Temkin izoterm sabiti
C	Partiküliçi difizyon sabiti
C_e	Malahit Yeşili denge konsantrasyonu
0C	Santigrat derece
E	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
K	Kelvin
K_D	Sıcaklığa göre termodinamik dağılma kat sayısı
K_F	Freundlich izoetern sabiti
kj	kilo joule
K_L	Langmuir izoetern sabiti
K_p	Partiküliçi difizyon kinetik model sabiti
K_T	Temkin izoterm sabiti
k_1	Birinci mertebeye kinetik model sabiti
K_1	Yalancı birinci mertebeye kinetik model sabiti
K_2	Yalancı ikinci mertebeye kinetik model sabiti
Mg	miligram
mL	mililitre
N	Normalite
Ppm	milyonda bir birim
R	Gaz sabiti
q_e	adsorbent birim ağırlığına tutulan Malahit yeşilini 'nin miktarı
q_m	adsorban maksimum kapasitesi
q_t	denge de adsorplanan adsorban miktarı
ΔG^0	Gibbs enerjisi
ΔH^0	Entalpi

ΔS^0	Entropi
ε	Polanyi potansiyeli
β	Dubinin Radushevich izoterm sabiti

Kısaltmalar

D-R	Dubinin Radushevich
HA	Hidroksiapatit
MY	Malahit Yeşili
M.Ö	Milattan Önce
Nm	Nanometre
Nano-Hap	Nano-hidroksiapatit
UV	Ultraviole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Hidroksiapatit'in kristal yapısı.....	15
Şekil 2.2.	Sol-jel yönteminin şematik gösterimi	20
Şekil 2.3.	İnorganik polimerizasyonun şematik gösterimi	24
Şekil 2.4.	Adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının basit gösterimi	29
Şekil 2.5.	Fiziksel adsorpsiyon.....	33
Şekil 2.6.	Kimyasal adsorpsiyon	33
Şekil 2.7.	Adsorpsiyon türleri	36
Şekil 3.1.	Sol-jel yöntemiyle hidroksiapatit üretimine ait akış diyagramı	46
Şekil 3.2.	Malahit Yeşili açık formülü	47
Şekil 3.3.	Adsorpsiyonda incelenen temas süresinin akış şeması	48
Şekil 3.4.	Adsorpsiyona pH degerinin etkisinin akış şeması	49
Şekil 3.5.	Adsorpsiyona adsorban miktarı etkisinin akış şeması	50
Şekil 3.6.	Adsorpsiyona sıcaklık değişiminin etkisinin akış şeması	51
Şekil 4.1.	Nano-Hap adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi grafiği	53
Şekil 4.2.	MY'nin konsantrasyon-adsorban kalibrasyon grafiği.....	54
Şekil 4.3.	50ppm MY çözeltisi için temas süresi	55
Şekil 4.4.	100ppm MY çözeltisi için temas süresi	56
Şekil 4.5.	150ppm MY çözeltisi için temas süresi	56
Şekil 4.6.	MY'nin adsorpsiyon değişiminin pH etkisi	57
Şekil 4.7.	Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi.....	58
Şekil 4.8.	Sıcaklığın adsorpsiyonuna etkisi.....	59
Şekil 4.9.	Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi.....	60
Şekil 4.10.	MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 1. Mertebe kinetik modeli.....	62
Şekil 4.11.	MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun Yalancı 1. mertebe kinetik modeli	63
Şekil 4.12.	MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun yalancı 2. derece kinetik modeli.....	64
Şekil 4.13.	MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun partikülüçi difüzyokinetik	

modeli.....	65
Şekil 4.14. q_e -t adsorpsiyon kinetik modellerin uygunluğunu veren grafik.....	67
Şekil 4.15. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 298K Langmuir izotermi grafiği	68
Şekil 4.16. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 303K Langmuir izoterm grafiği	69
Şekil 4.17. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 313K Langmuir izotermi grafiği	69
Şekil 4.18. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 298 K Freundlich izotermi grafiği.....	71
Şekil 4.19. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 303 K Freundlich izotermi grafiği.....	71
Şekil 4.20. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 313 K Freundlich izotermi grafiği.....	72
Şekil 4.21. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 298 K Temkin izotermi grafiği	73
Şekil 4.22. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 303 K Temkin izotermi grafiği	74
Şekil 4.23. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 313 K Temkin izotermi grafiği	74
Şekil 4.24. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 298 K (D–R) izotermi grafiği	76
Şekil 4.25. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 303 K (D–R) izotermi grafiği	77
Şekil 4.26. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 313 K (D–R) izotermi grafiği	77
Şekil 4.27. q_e - C_e grafiğinin izotermlere uygunluğunu gösteren grafik	79
Şekil 4.28. Termodinamik inceleme için $\ln K_D$ -1/T grafiği.....	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kromojen gruplar.....	2
Çizelge 2.2. Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar	8
Çizelge 2.3. Hidroksiapatit'in fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri	16
Çizelge 2.4. Hidroksiapatit üretim yöntemleri	18
Çizelge 2.5. Nano -HAp sentezinde geliştirilen yöntemler	18
Çizelge 2.6. Bazı adsorban çeşitleri	31
Çizelge 2.7. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	34
Çizelge 4.1. Nano-HAp'nin yüzey analiz sonuçları	52
Çizelge 4.2. UV spektrometresinde okunan absorban değerleri.....	54
Çizelge 4.3. Üç farklı adsorpsiyon kinetik modellerinin değerleri	66
Çizelge 4.4. Adsorpsiyon izotermi grafiksel verilerden elde edilen sonuçlar	78
Çizelge 4.5. Termodinamik inceleme sonucu elde edilen değerler	81

1. GİRİŞ

Bu çalışmanın amacı, laboratuvar ortamında üretilmiş olan nano-HAp ile bir tekstil endüstrisinde boyar madde atığı olan Malahit Yeşili (MY)'nin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin saptanması ve çalışma şartlarına bağlılığının araştırılmasıdır.

Günümüzde 100.000'nin üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya tüketilmektedir. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı göz önüne alındığında tekstil atık sularının çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atık suların özellikleri de farklı olmaktadır (Soran 1992; Gül vd 2007; El-khaiary 2007; Sun *et.al* 2008). Tekstil endüstrisi boyarmadde atık sularında kirlilik konsantrasyonu genellikle 1 mg/L nin altındayken MY 'nin atık sularında bu oran 10-200 mg/L aralığında bulunmaktadır. Bu boyaların alıcı su kaynaklarına deşarjı ekotoksik bir problemdir. Ayrıca uzun vadede besin zincirine girerek canlı sağlığını etkileyecek bir tehlike oluşturabilir. Bu nedenle boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan oldukça önem kazanmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002; Kertmen 2006; Çiftçi vd 2007; El-khaiary 2007).

Literatürde tekstil atık sularının giderilmesi ve arıtılması konusunda bir çok yöntem vardır. Bunlar adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, klorklama, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal, biyolojik oksidasyon, kimyasal çöktürme, membran prosesler gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Son yıllarda boyarmaddelerin etkili ve ekonomik bir şekilde giderilebilmesi için alternatif yöntemler araştırılmaktadır. Diğer metodların giderme yüzdeleri ve maliyetleri, doğal ve maliyeti düşük adsorbanlarla maliyet ve giderme yüzdeleri bakımından karşılaştırıldığında adsorpsiyon çok daha ideal bir giderme yöntemidir (Akan *et al.* 2004).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boyar Maddeler

Boyar maddeler 400-700 nm arasında görünür ışığı adsorbe etme özellikleriyle renkli görünürler. Günümüzde, boyar maddeler çok değişik amaçlarla kullanılırlar (Savcı 2005).

Renklendirici olarak bilinen maddeler, boya veya pigment olarak adlandırılırlar. Suda tamamıyla çözünme özelliğine sahip pigmentler; tekstil materyalleri, deri, saç gibi değişik türdeki malzemelere uygulanırlar.

Boyar madde, kromofor grup ve fonksiyonel grup olarak iki bileşenden oluşur. Kromofor, boyaya rengini veren grup olarak bilinirken, fonksiyonel grup ise boyanın kumaşta sabitlenmesini sağlar. Hidrokarbonların renksiz olması, kromofor gruplara bağlanmasıyla renkli görünmesini sağlar. Bu yapılara ise kromojen gruplar denir. Kromojen gruplar Çizelge 2.1’de verilmiştir (Savcı 2005).

Çizelge 2.1. Kromojen gruplar

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro Grubu	-NO ₂
Azo Grubu	-N=N
Etilen Grubu	=C=C=
Karboksil Grubu	=C=O
Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve -CH=N
Kükürt Grubu	=C=S ve ≡C-S-S-

Kromojenlerin boyar madde özelliği kazanabilmesi için oksokrom adındaki ikinci seri grup moleküllerine bağlanması gerekir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanarak renk şiddetini ve renk denkliliğini artırır. Bunların belli başlıları -OH, -NH₂ ve -NH

şeklinde dir. Boyar maddenin çözünebilmesini sağlamak için asidik özellikte veya bazik özellikte çözüdürücü gruplarada ihtiyaç duyulur. Bu gruplar da oksokrom gibi tekstil endüstrisinde boyanın kumaşa tutunmasını sağlarlar (Savcı 2005).

2.1.1 Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler iki temel gruba ayrılırlar. Bunlar doğal boyar maddeler ve sentetik boyar maddelerdir.

Doğal boyar maddeler: Genellikle bitkisel kaynaklı olup doğal kaynaklardan elde edilirler. Bunun yanında hayvansal kaynaklı boyar maddelerde bulunmaktadır. Bitkisel kaynaklı boyar maddelere fustik, sumak, safran ve alizarin gibi bitkiler örnek verilebilir. Hayvansal boyar maddelere ise, kırmızı böceği, mürekkep balığı, laka, iskerlet moru v.s örnekler verilebilir. Prusya mavisi ve krom sarısı ve demir kahverengisi gibi boyar maddelerin kaynağı madenlerdir. Bu tip boyar maddeler günümüzde artık kullanılmamaktadır (İçoğlu 2006).

Sentetik boyar maddeler: Organik kimyasal hammaddelerden üretilmiş boyar maddelerdir. İlk kez 1856 yılında kömür katranından sentetik boya üretimi yapılmıştır. Son zamanlarda sentetik boyama işlemleri yaygın bir şekilde kullanılırlar. Bunun sebebi sentetik boyanın kalıcı güzelliği, renk üstünlüğü ve kendine has yapısının olmasıdır (İçoğlu 2011).

Uygulama bakımından boyar maddeler boyama özelliklerine göre şğıdaki gibi sınıflandırılırlar (Savcı 2005).

- Bazik boyar maddeler
- Substantif boyar maddeler
- Diazolama boyar maddeleri
- Asit boyar maddeleri

- Mordan boyar maddeler
- K p boyar maddeleri
- Suda  z nen k p boyar maddeleri (indigosoller)
- Reaktif boyar maddeler
- Kükürt boyar maddeleri
-  nkişaf (Naftol) boyar maddeleri
- Yükseltgenme boyar maddeleri
- Ftalogen boyar maddeleri
- Dispersiyon boyar maddeleri
- Pigment boyar maddeler

Bazik boyar maddeler; renkli bir katyon ve renksiz bir anyondan ibaret olup katyonik boyar maddeler olarak adlandırılırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak azot ve kükürt atomu  cerirler. Yapılarındaki baziklikten dolayı anyonik grup lifleriyle bağlanırlar. Y n, pamuk elyafı ve poliakrilonitrilin boyanmasında kullanılırlar (Savcı 2005). Bu çalışmada adsorplanan madde olarak kullanılan malahit yeşili, bazik boyar maddeler içinde yer alır.

Malahit yeşili; büyük bir çoğunluğu tekstil olmak üzere k ğit üretimi, gıda teknolojisi, sa  boyama v.s gibi farklı endüstriyel atıklarla kirlilik oluşturur. Ayrıca zirai endüstride balık hastalıklarını kontrol etmek için bir antiseptik olarak kullanılmaktadır. MY'nin sulu  z ltilerden uzaklaştırabilmek zordur (Khattari and Singh 1999; Papinutti *et al.* 2006). Adsorpsiyon yöntemiyle MY renk giderimi ucuzluğundan dolayı oldukça etkili bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Mckay *et al.* 1999; Khan *et al.* 2002).

Üzücü grubu olarak $-SO_3Na$ grubu içeren anyonik substantif boyar maddeler, selüloz liflerini kısmen de protein liflerini boyamada kullanılırlar.

Diazolama boyar maddeleri; molekülünde diazolanabilecek serbest $-NH_2$ grubu içeren bazı substantif boyar maddeler, lif üzerinde diazolama ve uygun bir kenetleme bileşeni ile molekülü büyüterek yaş haslıkları yükseltebilirler.

Asit boyar maddeler; yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril, elyaf ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Asit boyar maddeler molekülünde sülfonik asit grubu veya karboksil asit grubunu bulundurlar.

Mordan boyar maddeler; bu boyar maddeler asit boyar maddelerinde olduğu gibi elektrostatik çekim kuvvetlerinin yanı sıra metal iyonlarının vasıtasıyla koordine bir şekilde protein liflerine bağlanır. Bu boyamaların yaş ve ışık haslıkları yüksektir.

Küp boyar maddeler; suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bundan dolayı bazik ortamda indirgenmek şartıyla suda çözüldükten sonra boyama yapılır. Daha sonra lif üzerinde yükseltgenmesi yapılarak tekrar çözünmez hale getirilirler. Yüksek ışık ve yaş haslığı yüksektir.

İndigosoller; indirgenmiş olan küp boyar maddelerin H_2SO_4 ile yaptıkları esterlerin sodyum tuzları olup suda çözerler. Boyama yapıldıktan sonra sabunlaştırma ve yükseltgenme işlemleri yapılarak küp boyar madde haline dönüştürülürler.

Reaktif boyar maddeler; bu boyalar kimyasal yapısı, molekül boyutu ve yapısı bakımından biyolojik indirgemeye dayanıklılık gösterirler. Biyolojik indirgemeye kolayca uğramayan reaktif boyalar, tekstil atık sularında problem yaratan bileşikler olarak tanımlanırlar. Selülozik elyafın boyama ve baskı işlemlerinde çok önemli yeri vardır. Hemen hemen Bütün renk serileri mevcut olup renkleri ise oldukça parlaktır.

Kükürt boyar maddeler; boyama işleminde suda çözünmediğinden dolayı bazik ortamda Na_2S ile indirgenerek suda çözünür hale getirilirler. Fiyatlarının ucuz olması pamuk boyamasında çok kullanılan bir boyar madde olmasını sağlar.

İnkişaf boyar maddeler; Naftolat ve diazonyum tuzunun lif üzerinde birleşmesiyle oluşan azo boyar maddeleridir. Her İki madde de suda çözünürken lif üzerinde birleştiğinde suda çözünmez hale gelirler.

Yükseltgenme boyar maddeler; asidik ortamda aromatik aminlerin yükseltgenmesi sonucu liflerin üzerinde oluşan boyar madde türüdür.

Ftalogen boyar maddeler; metal ve metal tuzlarıyla oluşan maddelerdir. Suda çözünmeyen ftalosiyaninler, basmacılık ve sentetik liflerin lif çekimleri esnasında boyama işlemlerinde kullanılırlar. Suda çözünen sülfü grubu içeren ftalosiyaninler ise substantif boyar maddesi olarak kullanılırlar.

Dispersiyon boyar maddeleri; suda çok az miktarda çözünebilir boyar maddelerdir. Boyama işlemi esnasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yoluyla çekilmektedir. Lifleri boyaması yardımcı madde aracılığıyla yapıştırılması şeklinde gerçekleşmektedir (Savcı 2005).

2.1.2. Boyar maddelerin çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri

Tekstil endüstrisi atık suları, genellikle BOI, KOI, askıda katı madde, pH düzeyleri yüksek ve oldukça renklidirler. Çok renkli bu atık suların alıcı ortama verilmesi sadece estetik açıdan hoş olmayan bir durum oluşturmaz aynı zamanda alıcı ortamdaki canlıların durumunu etkileyecek şekilde ışık geçirgenliğini de engeller. Bu nedenle ekosistem ciddi boyutlarda etkilenebilir. Bunun yanında renkli atık suların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesi, kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik aromatik aminlerin oluşması gibi çevresel etkisi vardır. Atık sulardan renk giderimi, çözünebilir renksiz organik maddelerin gideriminden daha önemlidir. Bunun için bir çok metot geliştirilmekle birlikte boyaların kompleks aromatik moleküler yapıları ve sentetik orijinlerinden dolayı arıtılmaları zordur.

Bazı boyar madde atık suları özellikle de oldukça toksik metal kompleks boyar maddeler (örneğin Cr veya Co kompleksleri) sulu ortamlar için zararlıdır. Halı ve yünlü mamul üretim endüstrisinde boyama işlemlerinde çoğunlukla krom boyalar kullanılır. Bu işlemler boyunca halıların boyanması ve yıkanması yapılır ve bu işlemlerde çıkan sular alıcı ortam olarak toprak ve suya bırakılırlar. Bu durumda suda yaşayan canlılar

için ve toprağın verimliliğini etkilemesi bakımından olumsuz etkiler gösterir (Savcı 2005).

Boyar maddeler tabiatta biyolojik olarak parçalanamadığından, canlılar üzerinde potansiyel zehir etkisi oluştururlar. Örneğin azo boyalarının indirgenmesi bağırsaktaki bazı bakteriler ve karaciğerdeki hepatit enzimler tarafından gerçekleşir. İndirgenme sonucu ortaya çıkan aromatik yapıdaki moleküllerden bazıları kanserojen özelliğe sahiptir (Güven 2009).

Boyar maddelerin çevresel ve insan sağlığına etkilerine yönelik Batı Avrupa Boyar Madde Üretim Endüstrisi, boyaların toksikolojik ve ekolojik özellikleri üzerine araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar boyar maddeleri birçok yönden ele almaktadır. Bunlara örnek olarak; akut zehirlilik, deri ve göz tahrişi, tekrarlanan uygulamalar sonucu zehirlilik, hassaslaştırma, mutojen özellikleri ve kanserojen özellikleri gösterilebilir (Güven 2009).

2.1.3. Tekstil atık su arıtım yöntemleri

Türkiye son yirmi yıl içinde tekstil boyama ve apreleme endüstrisinde önemli bir büyüme gerçekleştirmiştir. Bu büyüme sonucunda, farklı boyalarla yardımcı kimyasalları içeren, kompleks yapılarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılmayan atık sular ortaya çıkmıştır (Correia *et al.* 1994).

Boyar maddeler genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir: Rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup. Literatürde kimyasal yapılarına göre veya uygulandığı ipliğin türüne göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine veya boyanın tipine bağlı olarak değişiklik gösterir. Adsorpsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin de etkisi altındadır. Boyama prosesinde sıkça kullanılan yardımcı kimyasallar Çizelge 2.2'de listelenmiştir. Çizelge 2.2'de

boyama prosesi çıkış sularında boyar maddeler haricinde çok sayıda farklı bileşiklerin de bulunacağını gösterir (Kocaer ve Alkan 2002).

Çizelge 2.2. Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar (Kocaer ve Alkan 2002)

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum Klorür Sodyum Sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici yavaşlatıcı
Asitler	Asetik Asit Sülfürik Asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum Hidroksit Sodyum Karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks Yapıcılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers Edici/Düzenleştirici ve Yüzey Aktif Maddeler	Anyonik, Katyonik ve Nonyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside Edici Maddeler	Hidrojen Peroksit Sodyum Nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici Maddeler	Sodyum Hidro Sülfid Sodyum Sülfid	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil Fenoller Klorlu Benzenler	Adsorpsiyonun artırılması

Tekstil atık sularının arıtılmaları genellikle üç ana faktöre bağlı olarak geliştirilmiştir. Bunlardan kimyasal olaylara bağlı arıtım fiziksel olaylara dayanan mekanik arıtımda, atık sularındaki bazı maddeler çökeltme yoluyla giderilmektedir. İkincisi, mikroorganizmaların temizleme özelliğine dayalı biyolojik arıtım ve üçüncüsü ise fiziksel arıttır (Doğan 1989).

2.1.3.a Kimyasal yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun önemli nedeni atık su gideriminin de kullanılan kimyasal maddeler ve kimyasal madde dozajı değiştirilerek arıtımın yapılmasıdır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler yükseltgenme yöntemler, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntem ile arıtmıdır.

a. Yükseltgenme

Renk giderim yöntemi olarak bilinen yükseltgenme, uygulama işleminin basit olması en çok kullanılan kimyasal yöntem olmasını sağlar. Yükseltgenme işlemi sonucu, atık sudaki aromatik halka kırılarak atık su giderimi sağlar (Kocaer ve Alkan 2002).

- H₂O₂-Fe(II) Tuzları (Fenton ayırıcı) ile yükseltgenme

Fenton ayırıcı toksik atık suların yükseltgenmesi için uygun bir yöntemdir. Arıtım işlemi ön yükseltgenme ve koagülasyon olmak üzere iki adımda yapılır. Atık suların gideriminde kullanılan fenton ayırıcı, renk gideriminin yanı sıra adsorbe olabilir organohalidleride giderebilir.

Kimyasal yükseltgenme, renk giderimi ve toksik madde giderimi sağlamanın yanı sıra olumsuz sonuçları da vardır. Bu proste floklaşma işleminin de yer almasından dolayı atık sudaki kirleticiler çamur halini alırlar ve çamur problemi ortaya çıkarırlar (Kocaer ve Alkan 2002).

- Ozonlama ile yükseltgenme

1970'li yılların başında ozon uygulamaları kullanılmaya başlanılmıştır. Ozonlama yapılarak atık sulardaki renk giderimi sağlanır. Ozonlama sonucu atık sulardaki renk

giderimi boyanın cinsine göre de değişiklik gösterir. Boya banyosundan çıkan atık suların tekrar ozonlama işleminden sonra kullanılır hale getirilmesi, su tasarrufu ve kimyasal madde tüketimini düşürür. Oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon tekstilde kullanılan yaş proseslerinde de kullanılır. Literatürde ozonlamayla alakalı birçok çalışma yapılmıştır (Kocaer ve Alkan 2002).

- Fotokimyasal Yöntem ile yükseltgenme

Atık sudaki boya moleküllerini, hidrojen peroksit kullanılarak UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'ya dönüştürür. Yüksek hidroksil radikallerinin oluşması sonucu parçalanma sağlanır. Hidroksil radikalının parçalanması UV ışığının hidrojen peroksidi aktive etmesi sonucu meydana gelmektedir. ($H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^\cdot$) Böylelikle organik maddeye kimyasal yükseltgenme uygulanmıştır. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanır. Atık çamurunun oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede giderilmesi fotokimyasal yöntemin kullanılmasını cazip kılar (Kocaer ve Alkan 2002).

- Sodyum Hipoklorit (NaOCl) ile yükseltgenme

Atık sulardaki kimyasal yükseltgenme işlemi, klor içerikli bileşiklerle de sağlamak mümkündür. Metot, klorürün boya molekülündeki amino grubuna etkisi sonucu azo bağının kırılmasıyla gerçekleşir. Klor konsantrasyonunun artışıyla renk giderimi de artar. Asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar verir. Daha uzun zaman sürecinde ise reaktif boyalarda giderim sağlanır. Son yıllarda alıcı ortamdaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımını azalmıştır (Kocaer ve Alkan 2002).

- Elektrokimyasal yöntem ile yükseltgenme

Elektrokimyasal yöntem 1990'lı yılların ortasında geliştirilmiş bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir

iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşur. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek yükseltgenme durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek yükseltgenme durumunu artırır. Yükseltgenmede ki değişmeler türlerin kimyasal ve formlarının değişmesine yol açar. Kimyasal madde tüketimi çok az olduğundan oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar. Renk giderimi, dirençli kirleticilerdeki yüksek verim ve çamur oluşumunun söz konusu olamaması önemli avantajlara sahip olduğunu gösterir (Kocaer ve Alkan 2002).

b. Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde floklaşma ve çöktürme işlemi kimyasal maddeler yardımıyla yapılır. Atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilir. $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç en çok kullanılan kimyasallar olduğu söylenebilir. Son zamanlarda bunların yerini organik polimerler almıştır. Bu organik polimerlerle daha iyi renk giderimi ve daha az çamur oluşumu sağlanır. Kullanılan kimyasal dozajının derecesi renk giderimini etkiler (Kocaer ve Alkan 2002).

Katyonik boyarmaddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olur. Asit, direkt, mordan ve reaktif boyarmaddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan floklama kalitesi zayıf olup, ortama flokulant ilave edilmesi bile çökeltme verimini pek artırmaz. Bu bakımdan bu boyarmaddelerin gideriminde koagülasyon ve flokülasyon yöntemi uygun değildir. Ancak dispers ve sülfür boyarmaddeleri çok iyi koagüle olmakta ve bundan dola da son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi tam olarak gerçekleşir (Tatlı 2003).

Bu işlemlerde inşaat masraflarının yanı sıra işletme masrafları daha ön plandadır. Floklaşma sonucu oluşan çamur yığınının ortamdaki uzaklaştırılması için yüksek miktarda masraf edilir (Kocaer ve Alkan 2002).

2.1.3.b. Biyokimyasal yöntemler

Genellikle biyolojik temel süreçler doğadaki yükseltgenmenin bir benzeridir. Ancak yapay yükseltgenme süreçlerinde oluşan reaksiyonlar kontrollü olup doğadaki süreçlerden daha hızlı oluşturulabilir. Bu süreçler; Aerobik, anaerobik ve aerobik-anaerobik olarak adlandırılırlar.

a. Aerobik süreçler

En yaygın kullanımı olan aerobik arıtma yöntemleri damlatmalı filtreler, aerobik stabilizasyon havuzları, aktif çamur sistemleri, lagünler, oksidasyon hendekleri olarak sınıflandırılırlar. Sistem seçimi atık su miktarı, kirlilik yükü ve arıtma amacına göre değişiklikler gösterebilir.

b. Anaerobik süreçler

Bu süreçte organik maddeler serbest oksijen olmaksızın ayrıştırılır. Anaerobik süreçlerin atık su arıtmasında en önemli uygulama alanları aerobik arıtma ünitelerinden çıkan çamurların stabilizasyonu ve atık suların anaerobik olarak doğrudan arıtılmasıdır.

Anaerobik ayrışma iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada organik maddeler organik asitlere dönüştürülür. İkinci aşamada ise organik asitler metan ve karbondioksit gazlarına dönüşürler. Ancak ikinci aşamanın hızı çok yavaş olduğundan uzun süre beklenmesi gerekir. Anaerobik süreçler sonunda oluşan çamur, santrifüj, filtrasyon kullanılarak veya arazide kurutularak içerdiği sudan kurtarılır.

Son yıllarda atık suların doğrudan anaerobik arıtılması gitgide önem kazanmaktadır. Bunun nedeni anaerobik süreçlerin aerobik süreçlere kıyasla çok daha düşük olan enerji gereksinimidir.

Kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet oluşturmaları ve her boyar maddeye uygulanma aşamasında sınırlı kalmaları, biyolojik yöntemleri ön plana çıkarmaktadır. Biyoteknolojik metotlar daha az çamur üretmesi ve daha az maliyetinin olmasından dolayı atık sulardaki renk giderimi için uygun bir proses olarak karşımıza çıkar. Biyolojik yöntemlerde birçok boyar madde türünü atık sudan giderebilen mikroorganizma bulunur (Kocaer ve Alkan 2002).

2.1.3.c Fiziksel yöntemler

a. Membran yöntemler

Bu yöntemle atık sudan boyanın sürekli olarak arıtılması mümkün olmaktadır. Bu yöntemin en önemli özelliği, diğer yöntemlere göre sıcaklığa, kimyasal çevreye ve bakteriyel aktiviteye karşı direnç gösterir. Ters osmoz membranları yüksek geçirgenlik ve %90'a varan verim sağlayabilir. Yardımcı kimyasallar ve sudaki boyar maddeleri tek bir basamakta giderebilir. Fakat yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırır. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan atığın ortamdaki uzaklaştırma problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara vardır (Kocaer ve Alkan 2002).

b. İyon değişimi yöntemi

Bu yöntemde, iyon değiştiriciler üzerinden atık su sürekli geçirilerek anyonik ve kationik boyar maddeleri uzaklaştırmak mümkündür. Atık su mevcut değişim bölgeleri doyumluğa ulaşana kadar iyon değiştirici reçineleri üzerinden geçer. Yöntemin avantajları olarak, rejenere edilen adsorban sonucu adsorban kaybının olmaması, çözücünün kullanım sonunda iyileştirilmesi ve çözünebilen boyaların giderilmesidir. Fakat bu yöntemde sonuç alınabilecek boyar maddelerin kısıtlı olması ve yöntemin pahalı giderlerinin olması dezavantaj olarak bilinir. Ayrıca dispers boyalarda etkili bir yöntem değildir (Kocaer ve Alkan 2002).

c. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, klasik arıtma ile arıtılması güç olan zehirlilik, renk, koku vb. kirlilik oluşturan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunarak ayrılması işlemidir. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyalar için uygun olduğu ancak direkt boyalar için ise renk gideriminin zor olduğu belirtilmiştir. Aktif karbon granül veya toz olarak kullanılabilir. Genel olarak aktif karbon kolonlara doldurulur ve atık su bu kolonlardan geçirilir. Doğal olarak bir süre sonra aktif karbonun yüzeyi dolacağı için verimi düşer. Bu durumda aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir.

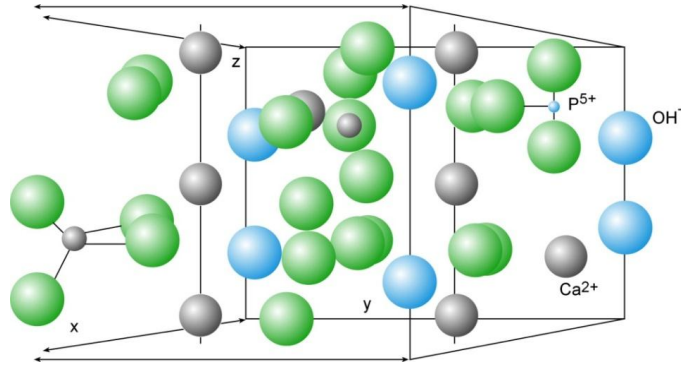
Tekstil atık sularının renginin giderilmesi amacıyla alternatif adsorban maddeler denenmektedir. Silika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi birtakım diğer ucuz adsorbanlar bunlara örnek verilebilir (Basıbuyuk and Forster 1998).

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar elde etmeye çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır.

2.2. Hidroksiapatit

Apatit ismi volkanik, tortul ve meta formik kayalarda bulunan mineraldir ($A_{10}(BO_4)_6X_2$). Bu ifadede bulunan A'nın yerine Ca, Sr, Ba, Pb, Cd herhangi bir element olabilir. (BO_4) yerine ise PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , X ise OH^- , Cl^- , F, CO_3^{2-} iyonları yer alabilir. Bunun yanı sıra yapısında su bulunan apatit formları da bilinir.

Hidroksiapatit, apatit grubu kalsiyum ortofosfat seramikler sınıfından olup, kimyasal bileşimi $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ olarak gösterilir. Hidroksiapatitin kristal yapısı Şekil 2.1’de verilmiştir. Kemığın temel inorganik bileşeni olup, iskelet yeniden yapılması için implant maddesidir. Ayrıca HA biyoimplant maddesi olarak kendisi tek başına ya da kompozit parçası olarak ilgi çeker (Hoepfner 2000). Hidroksiapatit biyouyumluluğu ve biyoaktifliğinin çok iyi olması nedeniyle vücudun kemik dokusuyla güçlü bir kimyasal bağ kurarak kaplama olarak biyotıbbi uygulamada kullanılarak polimerin yapışmasını ve kemik oluşumunu artırır. Hidroksiapatit aynı zamanda ostekondüktif, toksik olmayan bir maddedir. Fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir (Murugan and Ramakrishna 2005). Hidroksiapatitin bu özelliklerinden dolayı kemik doku nakli materyali olmasıdır.



Şekil 2.1. Hidroksiapatit’in kristal yapısı

Çizelge 2.3. Hidroksiapatit'in fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri (Murugan and Ramakrishna 2005)

Özellikler	Deneyisel Veri
Molekül formülü	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Ca/P oranı	1.67
Kristal yapı	Hegzagonal
Space grup	$\text{P6}_3/\text{m}$
Hücre boyutları (Å)	$a=b=9.42, c=6.88$
Young modülü (GPa)	80 – 110
Elastiklik modülü (GPa)	114
Baskı dayanımı (MPa)	400 – 900
Gerilme dayanımı (MPa)	115 – 200
Yoğunluk (g.cm^{-3})	3.16
Bağıl yoğunluk (%)	95 – 99.5
Kırılma dayanımı ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	0.7 – 1.2
Sertlik (HV)	600
Bozunma sıcaklığı (°C)	> 1000
Erime noktası (°C)	1614
Dielektrik sabiti	7.40-10.47
Isıl iletkenlik ($\text{W.cm}^{-1}\text{.K}^{-1}$)	0.013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyouygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücrel uygunluk	Yüksek
Osteokondüktif	Yüksek

HA tümör cerrahisinde kemikte oluşan dolgu materyal olarak, kemik kırıklarının onarımında köprü olarak, dişçilikte diş kökü besleme ve implant kaplamaları olarak çok çeşitli kullanım alanları vardır. Vücutta implant olarak kullanılan hidroksiapatite yabancı madde olarak ta algılanır. Ayrıca hidroksiapatit kemikteki boşluğu doldurarak, yumuşak dokunun boşluğa girmesini de engeller. Aynı zamanda kalsiyum ve fosfat kaynağı olması da önemli görevlerinden biridir.

2.2.1. Hidroksiapatit üretim metotları

İlk kez (Hayek and Newesly 1963) tarafından kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş olan hidroksiapatit, daha sonra, su-bazlı kalsiyum ve fosfat tuzları içeren çözeltilerden kimyasal çöktürme yada asit-baz titrasyonu gibi değişik yöntemler kullanılarak elde edilmiştir (Tas 2000). Hidroksiapatit üretimi üçe ayrılır. Bunlar; yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyon metodu, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen sıvı kimyasal metot (çökeltme) ve sıvı ortamda yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilen hidrotermal yöntemdir. Bunların yanı sıra kristal üretimi için jel ve eriyik ile kristal büyütme yöntemleri de hidroksiapatit üretiminde kullanılır. Çizelge 2.4'te hidroksiapatit yöntemleri ve özellikleri gösterilmiştir (Brown and Consantz 1994).

Günümüzde Son 5-10 yıl içinde önemli araştırmalarla nano boyutta HA ve onun bileşikleri elde etmek için farklı prosesler geliştirilmekte ve HA'nin nano kristal (~10-100 nm) ultra ince yapısından dolayı partikül yüzey reaktivitesi gibi mükemmel fonksiyonel özellikleri ilgi çekmektedir. Nano HA konvansiyonel mikro HA ile karşılaştırıldığında yüzeyde oluşacak kalsiyum depolaması, yapılanması, çoğalması ve adhezyonun pozitif yönde geliştiğini ispatlar (Murugan and Rao 1998). Nano-HAp sentezinde geliştirilen pek çok yöntem Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Hidroksiapatit üretim yöntemleri (Brown and Consantz 1994)

Teknik	Öncü Bileşenler	Ortam	Yorumlar
Katı Hal Reaksiyonu	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$	Su buharında 900-1300°C	Ca/P= 1,67 Homojen olmayan büyük taneler
Sıvı Kimyasal	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	RT-100°C pH: 11-12	Ca/P<1,67 Homojen olmayan düşük kristalin taneler
Hidrotermal	Kimyasal yöntemle üretilen HA	100-200°C (1-2 MPa) 300-600°C (1-2 Kbar)	Ca/P= 1,67 Homojen kristaller
Jel Büyütme	Jel + $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	RT- 60° C pH: 7-10	Büyük monetit, küçük HA
Eriyik Büyütme	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaF}_2, \text{CaCl}_2$	1650°C	Geniş gerilmiş kafes
Akışkan Büyütme	$\text{CaF}_2, \text{CaCl}_2, \text{Ca}(\text{OH})_2$	1325°C	Geniş gerilmiş kafes

Çizelge 2.5. Nano -HAp sentezinde geliştirilen yöntemler (Murugan and Ramakrishna 2005)

Metod	Tane Boyutu	Genel izlenimler
Katı hal	500	Homojen olmayan, büyük tane boyutu (nano'dan mikroya), düzensiz şekiller, 900-1300°C
Sulu kimyasal	20-200	Nano tane boyutu, düşük kristalize, homojen, RT-100 °C
Çöktürme/Hidrotermal	10-25	Homojen, ultra ince partiküller, düşük kristalize, RT-200 °C
Hidrotermal	10-80	Homojen, ince partiküller, yüksek sıcaklık ve yüksek atmosfer basıncı
Mekanik-Kimyasal	< 20	Kolay üretim, iyi kristalize, ultra ince kristal, RT
pH şok dalga	20-100	Yüksek enerji dağılımı, gözeneksiz, mono-kristal partiküller, Ca/P oranı: 1.43-1.66
Mikrodalga	100-300	Homojen, nano boyut, zaman ve enerji tasarrufu

2.2.1.a. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi; seramik, cam, kompozit malzemelerin üretim tekniğine dayanan farklı uygulama alanlarına yönelik üretim yöntemidir. 1846 yılında ilk olarak Ebelman tarafından tesadüfen hazırlanmış olduğu bu karışım o dönemlerde diğer bilim adamları tarafından pek önemsenmemiştir. Geffcken tarafından 1939 yılında sol-jel yöntemiyle ince film oluşturulabileceği fikrini ortaya atmıştır. 1950 'li yıllardan sonra çok kullanılan bir yöntem olarak bilinir. Sol-jel yapının kolloid durumu sadece fiziksel ve kimyasal özellikleri dışında malzeme üretme ve geliştirmede geniş olasılık sunar (Klein 1988).

Sol-jel yöntem polimerizasyon reaksiyon üzerine kurulmuştur. Bir çözücüde bulunan metal okso polimer yapıların büyüüp gelişmesi sonucu makro moleküller elde edilen yöntemdir. Öncü bir molekülden başlanılarak, kimyasal dizayn ile kontrol edilen hidroksilasyon-kondenzasyon reaksiyonlarından makro moleküller bir oksit ağı oluşturur. Böylelikle, metaloksit ile sol ve jelleri sentezlenmektedir. Sol-jel yöntemin ilerlemesi günümüzde nano yapı ilerlemesine doğrudur. Metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesidir. **Sol**; sıvı içerisinde koloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı tanecikleri, yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerinden sorumlu olduğundan yeterince küçük olmalıdır. **Kolloid**; olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Bu tanecikler normal optik mikroskopla görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir.

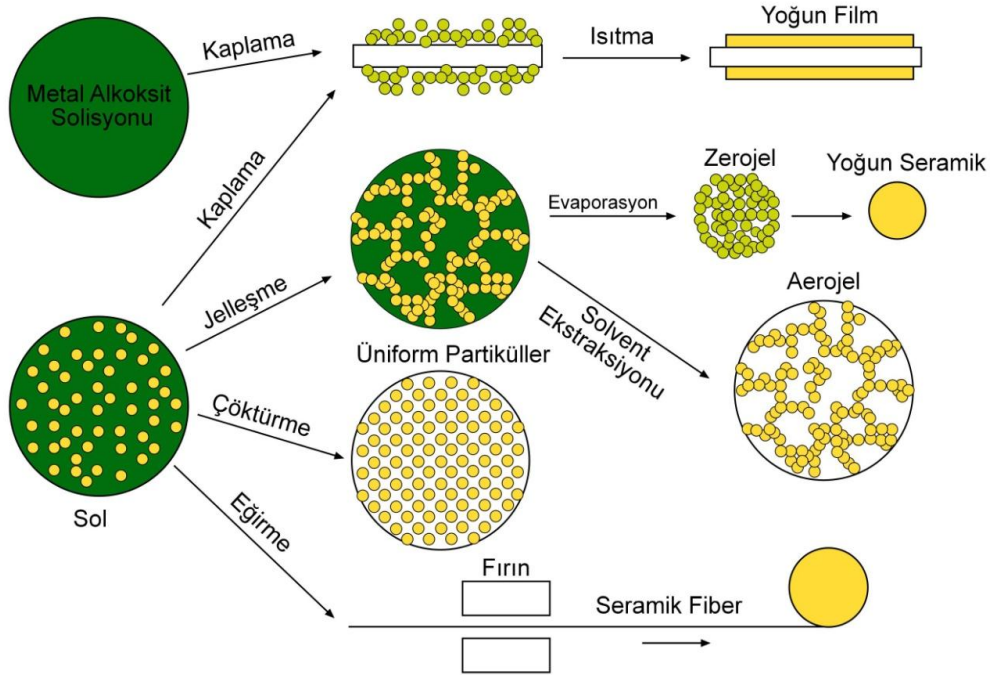
Solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması sonucu içerisinde birbirini takip eden kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Solüsyon içerisindeki taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile gitgide büyüyen ve sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple jel yapıdaki bir ağ meydana gelmesine **jelleşme** denir (Klein 1996). **Jel**; koloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklerdir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır Bütün

sol jel proseslerinde diferansiyel viskozite proses esnasında anlık olarak artar ve viskozitedeki bu artış jelleşmenin başlangıcı olarak tanımlanır (Regi and Arcos 2008).

Bu prosesin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar;

- Çok saf olan çıkış maddelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak,
- Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek,
- Sol üzerinde kondenzasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesini sağlamak,

Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) tasarlanan malzemeye (cam/seramik) ulaşılır.



Şekil 2.2. Sol-jel yönteminin şematik gösterimi

2.2.1.b Sol-jel prosesinin kullandığı ana maddeler

Sol-jel prosesinde en önemlisi tepkimelerin başlamasını sağlayacak olan reaktiflerin çözeltilerinin hazırlanabilmesidir. Eğer çözeltisi hazırlanabilirse, bu proseste çıkış maddesi olarak şunlar kullanılabilir;

- Asetatlar, nitratlar/ formiyatlar gibi kolay iyonlaşabilen tuzlar ile $ZrO(NO)$, gibi ağ oluşturan tuzlar, ağı modifiye edebilen oksitler (Na_2O , K_2O).
- Şelat yapıcı ligantlar (hücrede biyolojik etkinin oluşmasına neden olan molekül) aminler, açilatlar ve metal alkolatlarıdır. Bunlardan en önemlileri metal alkolatlarıdır. Genellikle cam, seramik ve kaplama maddeleri alanında çokça kullanılan metal alkolatlar son zamanlarda malzeme teknolojisinin göze çarpan maddelerinden olmuşlardır (Klein 1996). Metal alkolatların kondensasyon ve hidroliz reaksiyonlarından faydalanarak daha yeni sentez bileşikleri üzerindeki çalışmalar yoğun olarak devam eder.

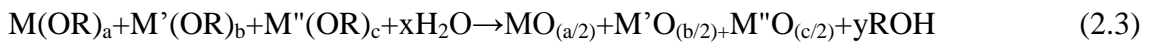
2.2.1.c. Sol-jel yönteminin basamakları

Alkoksit hidrolizi: Sol-jel hazırlamada en iyi başlangıç malzemesi olarak bilinmektedir. Metal alkoksitler kolaylıkla su ile tepkime oluşturduğundan, her metal alkoksit oluşur. Metal alkoksitler $M(OR)_x$ olarak gösterilir (M:metal, R:alkil, x:metalın değerlik sayısı). Metal alkoksitlerin içeriğinde bulunan OR grubu sebebiyle, reaksiyon katılımı yüksektir, OR'deki alkil alkil gruplarını değiştirmekle fiziksel özelliklerinde farklılık sağlanır. Alkoksitler alkolde çözünür ve asidik/bazik veya nötr şartlarda su ile hidrolize edilebilir. Optimum şartlar için molar su/alkoksit oranı 100'dür. Bundan dolayı bol su içinde alkoksitler tanecikleri birbirleri arasında mesafeyi açabilir. Asit katalizörler, polimerleri hafif bağlarla bağlanır. Saf su ile sıcak ortamda çalışıldığında ($>80^\circ C$) daha kararlı yapıda koloidal yapı oluşturur (Klein 1996).

Alkoksit hidrolizinde, su ile nükleofilik reaksiyon sonucu negatif yüklü OH⁻ grubu, merkezdeki pozitif yüklü metal iyonuna eklenir. Pozitif yüklü proton, alkoksil gruba transfer olmaktadır. Daha sonra ROH açığa çıkar. Reaksiyon çift yönlü gerçekleşen bir reaksiyon olup, hidroksit bağlanması (jelleşme) gerçekleşirken bir tarafta su molekülleri açığa çıkarken, diğer tarafta kondenzasyon gerçekleşir. Hidroliz yöntemi istenen ürüne göre değişebilmekte ve aşağıdaki şekilde yazılır:



ROH alifatik alkol yan ürün olarak oluşmakta ve ortamdan uzaklaştırılması için buharlaştırılmalıdır. Metal alkoksitlerin silisyum ve fosfor dışında hepsi anında hidroksite veya okside hidroliz olur. Silisyum alkoksitlerin hidrolizi için asit veya baz katalizörü gerekmekte, yine de tepkime yavaş gerçekleşir. Aynı bileşikte iki farklı metal atomu bulunduran bazı metal alkoksitler, çift alkooksitler olarak adlandırılır. $Mx'My''(OR)_z$ olarak gösterilmektedir (M' ve M'' iki farklı metaldir). Metal alkoksitlerin fiziksel özellikleri alkil grubuna göre değişmekte, ayrıca çoğu metal çözünebilir ve hatta bazı durumlarda sıvı ürünler bile elde edilebilir. Bunun yanı sıra çoğu alkoksit uçucudur ve distilasyonla saflaştırılır. Bunun sonucunda oldukça saf oksit ürünler elde edilir. Çok bileşenli sistemlerde en basit yöntem uygun bir organik çözücüde, alkoksit başlatıcılarla çözelti oluşturmak daha sonrasında çözeltiyi suyla tepkime ederek oksit bir karışım elde edilir. Üç bileşenli sistemlerin hidroliz tepkimesi aşağıdaki gibidir;



İlk olarak Schroeder ve Dislich tarafından kullanılan yöntem basit hidroliz tepkimelerinden daha karmaşık olup, önce metal alkoksitler hidroksitlere dönüşmekte ve daha sonra bu grupların birbirleriyle veya hidroliz olmamış alkoksit gruplarıyla kondenzasyonu sonucu M-O-M bağları oluşur.



Sonuçta olarak polimerik ürünler çapraz bağlanma veya çökme sebebiyle çözünmemekte ve tepkime hızındaki değişim, özellikle hidroliz aşamasında, sağlanan ürünün homojenliğinin bozulmasına neden olur.

Peptizasyon veya polimerizasyon: Çökeltilerin bir çözücü yardımı ile dağıtılmasına peptidleşme denir. Peptizasyon ise bir dekoagülasyon olayıdır. Koagülasyon; koloidal taneciklerin elektrik yükünün sıfır olması sonucunda büyüyerek çökmesidir. Elektrolitler peptizasyon işleminde kullanılan en uygun maddelerdir. Elektrolitler belli bir yük taneciklere vererek koloitlerin kararlı olmalarını sağlar. Çözelti, bazlarla negatif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa OH^- , asitlerle pozitif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa H^+ iyonlarıyla peptidleşebilir. Asit miktarı karışımın pH değeriyle ayarlanır. Çözeltiye verilen elektrolit gereğinden az veya çok olursa peptidleşme meydana gelmemekte ve gereğinden fazla verilen elektrolit, tanecikleri yüksüz bırakarak peptidleşmeyi önler. Çözeltiye elektrolitin az miktarda verilmesi, yükün yeterli olmamasından dolayı çözelti durumuna devam etmektedir.

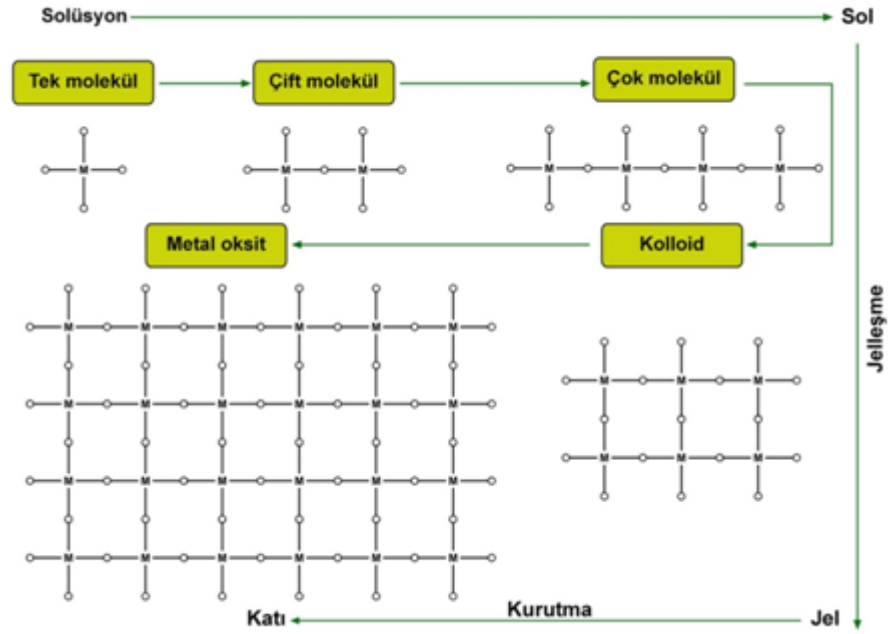
Polimerizasyon sol-jel yönteminde üç adımda gerçekleşmektedir;

- Monomerlerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması
- Tanecikleri büyümesi
- Taneciklerin bir zincir içinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesi.

Polimerizasyon adımının oluşmasında etkili olan faktörler; pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, konsantrasyon, katalizör ve miktarı, yaşlandırma sıcaklığı ve yaşlandırma süresiyle açıklanmaktadır.

Jel eldesi: Polimer yapıların kümeleşerek yoğunlaşması sonucu jel zincirlerinin büyümesine jelleşme denmektedir. Zayıf ve kuvvetli oluşmalarının yanı sıra mikron boyutunda birbirlerine bağlanan gözeneklere sahip viskoelastik maddelerdir. Kaplama, fiber hazımlı malzemelerin şekillenmesi düşük sıcaklıkta ki solün jele dönüşmesiyle elde edilmektedir. Katı ve sıvı olmak üzere iki sınıftan oluşur.

Jel sistemi, sıvısı çok olup katı ve sıvı fazlar arası bir sistemdir. Jelleşme koloidal tanecikli yapıların şekilleriyle yakından ilgili olup, molekül yapıların birbirleriyle zayıf ve ya kuvvetli bağ oluşturarak aralarında bulunan boşluklarında sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluşturmaktadırlar. Jelleşmede en önemli adım olarak, çatlak oluşumu olmadan kurutulma işleminin yapılmasıdır. Ortaya çıkması muhtemel gerilimleri gidermek için çok yavaş kurutma yapılmasıyla sağlanabilir (Klein 1996).



Şekil 2.3. İnorganik polimerizasyonun şematik gösterimi

Kalsinasyon/Sinterleme ve Yoğunlaşma: Jellerin istenilen düzeyde elde edilmesinden sonraki aşama kurutma işlemidir. İnce yapılarından dolayı, filmler ve fiber yapılar havada hızlı bir şekilde kurutulabilirler. Filmler1 mikron altındaki kalınlıklarda

büzülme çok ince boyutlarda meydana gelir. Ancak altlık düzleminde böyle boyutlar olur. Bunun için alternatif olarak hiperkritik teknik ile aerosolları kurutmakla, kritik noktada solvent uzaklaştırılır ve elde edilen jel eldesi %10 yoğunluktadır. Bunun en iyi yoluda buharlaştırılmayla kurutulma işlemidir. Zeojeller ise %60 yoğunluğa sahip olmakla birlikte %40-70 hacimde azalma gözlemlenir. Birbirleriyle bağlı olan porlar jeller 600°C üzerinde işlem görerek su ve çözücü giderimi sağlar. Sol-jel sürecinde son aşama sinterlemedir. Sinterleme işlemi daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Sinterleme sonucu porozite giderilir ve üretilen ürün geleneksel üretimi gerçekleşmiş malzeme gibi görülür.

2.2.1.d. Sol-jel yönteminin avantaj ve dezavantajları

Sol-jel prosesi, uygulama açısından çok kolay bir teknik olup, malzeme bilimi için yeni ufuklar açması ve birçok olasılığı bir arada sunan avantajlı bir yöntemdir. Bu yöntemi üstün kılan özellikler başlıca aşağıdaki gibidir.

- Saf olarak kullanılan maddelerin sıvı çözeltilerin çözeltileri kullanılır. Bundan dolayı moleküller düzeyde homojenlik sağlanır, ve başlangıç maddelerinin saflaştırılması sonucu ürün büyük saflıkta elde edilir.
- Yüksek sıcaklık yerine düşük sıcaklıklarda çalışılması meydana gelecek faz değişimlerini ortadan kaldırır.
- Proses için normal kaplar ve atmosferik basınç yeterli olur.
- Organik çözücüler kullanılır. Bunun sebebi düşük sıcaklıklarda çalışılması olup organik moleküllerin ya da boyar maddelerin oksit jel ağına çok kolaylıkla sokulmasını sağlar.
- Organik grup jelleşme sonucu değişmeden kaldığı için eşsiz yeni polimerler verebilir.
- Viskozitelerinin düşük olmasından dolayı ince kaplama filmlerden hazırlanmasını kolaylaştırır.

Sol-jel yöntemin avantajları yanında dezavantajları da olmaktadır. Aşağıdaki maddelerde gösterilir.

- Oksit ağının yapısında çok sayıda gözenek olması ve bunların kontrol edilmemesi durumunda problemler ortaya çıkarmasıdır.
- Ortamda oluşabilecek hidroksil ve organik kalıntıların uzaklaştırılması zorluluğunun olmasıdır.
- Jelleşme veya jellerin kurutulması esnasında büzülmenin meydana geliyor olmasıdır.

2.2.1.e. Sol-jel yöntemi etkileyen parametreler

Sol-jel yöntemde yoğunlaşma ve hidroliz hızı işlemler sonucu elde edilen ürünün parçacık boyutunu etkiler. Etkileyen parametreler şunlardır;

Elektronegatiflik: Metal atomlarının koordinasyon sayısı arttıkça elektronegatiflik artar. $Ti(OEt)_4$ bileşiğinin hidroliz hızı, $Si(OEt)_4$ ile karşılaştırıldığında beş katı daha fazla olması örnek olarak verilebilir. Bundan dolayı jelleşme silikon oksitin titanyum alkoksitine göre çok daha fazla sürede gerçekleştiği söylenebilir.

Alkoksit gruplarının sterik etkisi: Metal alkoksitlerine bağlı OR grubunun boyutu arttıkça hidroliz hızı azalmakta ve bundan dolayı metal alkoksitlerin daha küçük boyuttaki OR gruplarına doğru su moleküllerinin yönelmesi daha kısa sürede gerçekleşir.

Metal alkoksitlerin molekül yapısı: merkezde bulunan metal iyonunun koordinasyon sayısı artması sonucu hidroliz hızı düşer. Genellikle oligomer oluşturmaya yönelir. Bundan dolayı hidroliz hızı düşer. TiO_2 , Al_2O_3 gibi geniş alkoksil grupları içerdiklerinden dolayı oligomer oluşumunu engellemez.

pH: pH arttıkça gözenek hacmi, oksit yüzey alanı, yoğunlaşma oranı ve jelin gözenekliliği artar. Asidik ortamda ise yoğunlaşma, hidrolize göre daha yavaş olur.

Kurutma: Çözücü buharlaştıkça bir sıvı-buhar ara yüzeyi bir gözenek içinde gelişir bununla birlikte oluşan yüzey gerilimi gözeneğin katı duvarlarında çeker. Farklı büyüklükteki gözeneklere etkiyen farklı kılcal basınçla birlikte kurutma sırasında gözenek yapısı çöker.

2.3. Adsorpsiyon

2.3.1. Adsorpsiyonun tarihsel gelişimi

Adsorpsiyon olayının ilk bilinen uygulaması M.Ö. 3750 yıllarında Mısırlılar ve Sümerlilerde tarafından gerçekleştirilmiş olup bronz imal edebilmek için odun kömürü kullanılarak bakır, çinko ve kalay cevherlerinin uzaklaştırılması sonucu elde edilmiştir. M.Ö. 460 yıllarındaysa içme suyunun iyileştirilmesi için odun kömüründen elde edilen filtreler kullanmışlardır ve bu durum adsorpsiyon olayının çevresel amaçlara kullanımının bilinen ilk örneği olarak göze çarpar. Adsorpsiyon işleminin bu ilk uygulamaları sistematik bir çalışmanın ürünü olmayıp içgüdüsel olarak gerçekleştirilen eylemlere dayanır. Lautiz 1785 yılında aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemlemiştir. Adsorpsiyon üzerinde ilk sistematik araştırmayı 1814 yılında Saussure yapmıştır. Bu konuda yapılan araştırmaların 1930'a kadar olan kısmını Mc Bain, 1942'ye kadar olan kısmını S. Brunauer, 1951 yılına kadar kimya mühendisliğinde kullanılma yerlerini ise Montell özetler (Yörükoğulları 1997).

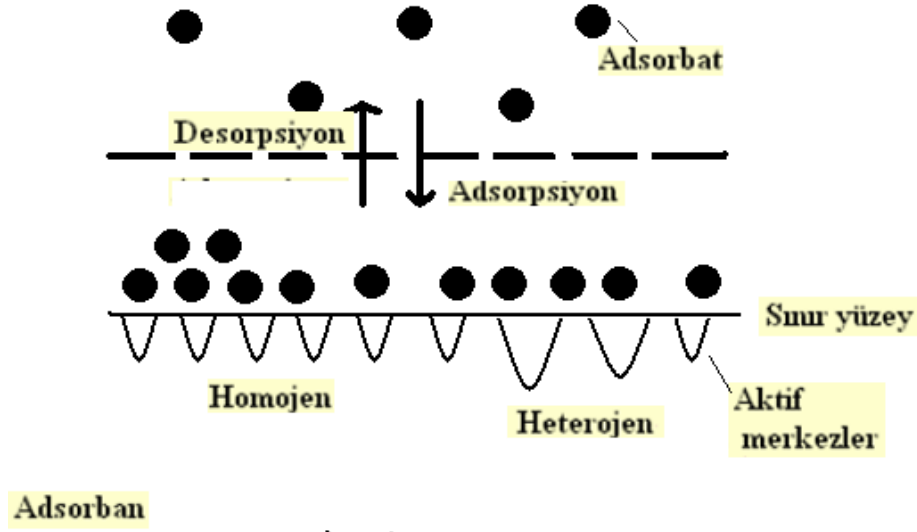
2.3.2. Adsorpsiyon teorisi

Uygulama alanına bağlı olarak farklı şekillerde tarif edilebilen adsorpsiyon en genel tanımıyla, bir maddenin temas halinde olduğu diğer bir maddenin yüzeyinde birikmesi olayı olarak tanımlanabilir. Bir başka deyişle adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde ya da iki faz arasındaki ara yüzeyde, moleküllerin temas ettikleri

yüzeydeki çekim kuvvetlerine bağlı olarak, o yüzeyde konsantrasyonunun artması olarak tanımlanabilmektedir.

Sabit basınçta bir gaz bulunan bir piston-silindir düzeneğinin içine bir katı madde eklendiğinde, pistonun aşağıya doğru hareket ettiği ve gazın hacminde azalma olduğu gözlemlenmektedir. Benzer şekilde, gazla dolu sabit hacimli bir kabın içine hacmi ihmal edilebilir bir katı madde konulduğunda, gazın ilk ve son basınçları arasında farklılık olduğu ve gaz basıncının düştüğü gözlemlenmektedir. Bu gözlemler bize, gazın bir kısmının katı tarafından tutulduğunu gösterir. Bu olay farklı şekillerde gerçekleşebilir; gaz ya da buhar molekülleri katının içinde dağılarak tutunabilirler (absorpsiyon) ya da katının yüzeyinde tutunabilirler (adsorpsiyon) ya da her iki olay birlikte gerçekleşir (sorpsiyon). Absorpsiyonda, madde bir fazdan diğerine dağılarak transfer olur ve bu şekliyle de adsorpsiyondan ayrılır.

Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan bileşiğe adsorplanmış madde (adsorbat), adsorplayan maddeye de adsorbent (adsorban) ya da adsorplayıcı madde adı verilir. Adsorpsiyon, tersinir bir işlemdir ve denge hali söz konusudur. Desorpsiyon olayı adsorpsiyon işleminin tam tersi olup, adsorbatın adsorban yüzeyinden ayrılması olarak tanımlanmaktadır ve adsorbanların geri kazanımı ile tekrar kullanımını sağlamaktadır. Adsorbanların başlangıçtaki performanslarının kaybolması deaktivasyon olup, desorpsiyon sonrası kalan adsorbanların tekrar aktif hale getirilmesi reaktivasyon (rejenerasyon) olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının basit gösterimi Şekil 2.4'te görülebilmektedir (Atun 2005).



Şekil 2.4. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının basit gösterimi (Atun 2005).

Adsorpsiyon olayı, adsorbat-adsorbat molekülleri arasında çekim kuvveti adsorban-adsorbat arasındaki çekim kuvvetlerinden düşük olduğunda gerçekleşmekte olup, itici faktör temas halindeki adsorban ve adsorbat ara yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerinin denkleşmemiş halde bulunmasıdır. Bunun sonucunda, adsorban ve adsorbat yüzeyindeki moleküller etkileşerek gerek hidrojen bağı, van der Waals bağları gibi ikincil etkileşimler, gerek kovalent bağlar gibi kuvvetli etkileşimler kurarak, gerek elektriksel çekim kuvvetleriyle birbirlerine bağlanır ve sınırdaki bir birikme gerçekleşmektedir. Bu ifade biraz daha açılacak olursa, katı ya da akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildiklerinden bu çekim kuvvetleri denge halindedir. Fakat fazlar arası yüzeylerde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılıklar göstermektedir. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar ya da bunların içerisinde çözülmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Neticede, adsorpsiyon, madde derişiminin ara yüzeyde yığın derişimine göre değişimi şeklinde tanımlanabilirken bu tanıma biraz daha eklenmesi yapılarak derişimin artması halinde oluşan adsorpsiyon "pozitif" azalması halinde ise "negatif" adsorpsiyondur (Gordon 1996; Atun 2005).

2.3.3. Çeşitli adsorbanlar, adsorpsiyonun kullanım alanları ve türleri

Gelecek vadeden bir yöntem olarak adsorpsiyon, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde önemli bir yere sahiptir. Bir çözültide bulunan bir maddenin adsorban tarafından seçici olarak alınmasında, koku, organik maddeler, ağır metal ve boyar madde gibi kirletici maddelerin gideriminde, yüksek hacimlerdeki atık sularında bulunan düşük konsantrasyonlu kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan adsorpsiyon etkin ve düşük maliyetli bir yöntem olarak kabul edilir. Adsorpsiyonun önemli avantajlarından biri de, geleneksel atık su arıtma tesislerinden çıkan fazla çamur oluşumunun bu işlemde görülmemesidir. Ayrıca adsorpsiyon işleminde sadece kirletici maddelerin faz değiştirerek adsorban yüzeyinde tutunması sağlanmakta olup parçalanma ya da şekil değiştirme gibi durumlar söz konusu değildir. Neredeyse bütün katıların, belirli bir derecede adsorplama kapasitelerinin bulunduğu bilinse de, endüstriyel olarak kullanılan adsorbanların sayısı kısıtlı olup endüstriyel amaçla kullanılabilme verimini sınırlayan bazı faktörler aşağıda sıralanır.

- Büyük miktarlarda bulunabilmesi,
- Ucuz olması,
- Fiziksel olarak sağlam olması ve adsorpsiyon ortamında çözünmemesi,
- Askıda bulan adsorbanın işlemden sonra kolay ayrılması ve çeşitli kimyasal reaksiyonlara girerek toksik ürün oluşumunun görülmemesi,
- Adsorplanması düşünülen bileşiklere karşı yüksek adsorplama kapasitesinin olması,
- Bir karışımdan ayrılması istenen madde veya maddelere karşı seçicilik göstermesi,
- Kullanılan adsorbanın tekrar kullanılabilmesi olarak sıralanabilmektedir (Dobrowski 2001; Metcalf and Eddy 2003; Atun 2005).

Adsorpsiyon işlemlerinde gözenekli yapıya ve yüksek yüzey alanına sahip, toz ya da granül haldeki aktif karbon yaygın bir şekilde kullanılır. Odun kömürünün ya da kömürün 300-900⁰C arasında ısıtılırken yapısında çok küçük kapiler boşlukların ya da

gözeneklerin oluşması sağlanarak elde edilir. Adsorban madde olarak granül halinde bulunan aktif karbonlar oldukça başarılı bir etki gösterir, ancak aktif karbonun üretim ve rejenerasyon işlemlerinin maliyetinden ötürü kullanımı arıtma maliyetini olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle uygulama giderlerini en aza indirmek için daha düşük maliyetli adsorbanlar araştırılmaya başlanmış ve bu amaçla tarım yan ürünler, atık materyaller, biyosorbentler, kil materyalleri, silika jeller gibi çok değişik adsorbanlar kullanılmaya başlanmıştır (Othmer 1971).

Endüstride kullanılan başlıca adsorbanlar; aktif karbon, aktif alümina, silikajel, bentonit ve zeolitler (moleküler elek) olup ticari adsorban çeşitlerinin birçoğu Çizelge 2.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.6. Bazı adsorban çeşitleri (Başar 2006)

<u>Karbon Adsorbanlar</u>	<u>Mineral Adsorbanlar</u>	<u>Diğer Adsorbanlar</u>
Aktif karbon	Silikajel	Sentetik polimerler
Aktif karbon fiber	Aktif alüminyum oksit	Kompozit adsorbanlar
Mezo-karbonmikro taneler	Metal oksitler	Karışık sorbentler
Karbonlu nanomateryaller	Metal hidroksitler	Doğal kaynaklı adsorbanlar
Kömür	Zeolit	Makroporöz reçineler
	Kil mineralleri	
	İnorganik nanomateryaller	

Adsorpsiyon işlemi; kimya, biyokimya ve petrol endüstrisinde saflaştırma ve filtrasyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Adsorpsiyonun gaz ve sıvı fazlarda belli başlı kullanım alanları aşağıda gösterilmiştir:

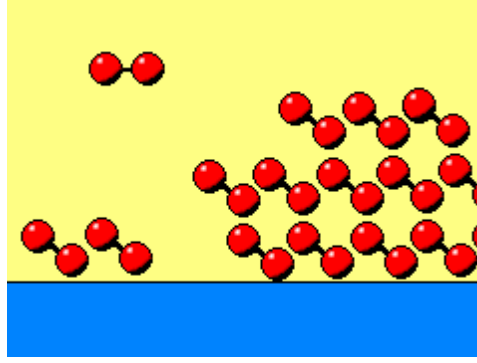
- Hava veya diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması,
- Su ve atık su arıtımında,
- Baca ya da egzoz gazlarının temizlenmesi,
- Bir buharlaştırıcıyı terk eden gazlardan çözücünün geri kazanımı,
- Ham şeker şuruplarının renginin giderimi,

- Kirlilik kontrolü için süreç atıklarının saflaştırılması,
- Havada bulunan organik bileşiklerin uzaklaştırılması,
- Doğalgazdan karbondioksit ve kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılması,
- Gaz maskeleri,
- Petrol fraksiyonlarından renk ve istenmeyen maddelerin giderilmesi,
- Bitkisel yağlardan renk gidermedir (Başar 2006).

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ya da konsantre olma işlemi olarak tanımlanmakta olup adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen farklı adsorpsiyon çeşitleri tanımlanır. Bunlar; temel olarak fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyondur.

2.3.4. Fiziksel adsorpsiyon

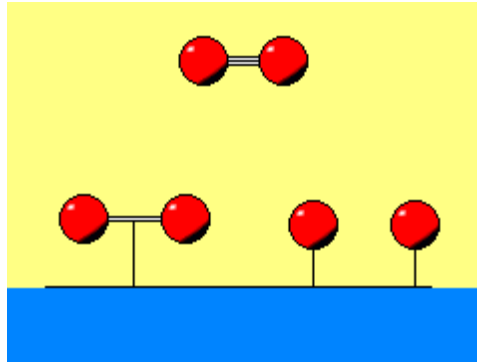
Fiziksel adsorpsiyon katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipi olarak bilinir. Seçimliliği azdır ve katının bütün yüzeyini ilgilendirir. Bundan dolayı adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Adsorpsiyonun çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay olur. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla açıklamak mümkündür. (Tatlı 2003). Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı 10 kcal veya daha az olduğu ve gazlarda ise sıvılaştırma ısısı mertebesinde olduğu söylenebilir (Glasson and Lewis 1960; Shaw 1996; Teker *et al.* 1997).



Şekil 2.5. Fiziksel adsorpsiyon

2.3.5. Kimyasal adsorpsiyon

Yüzeğe tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyon, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü madde adsorban üzerine aktif olan kuvvetli bağlar oluşturur. Sıcaklığın artması kimyasal adsorpsiyonu aynı kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi etkiler. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olup, tersinmez ve de rejenerasyon güçtür (Yıldırım 2003).



Şekil 2.6. Kimyasal adsorpsiyon

2.3.6. İyonik adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir.

Çizelge 2.7. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Özelik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayanadsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda Genellikle	Yüksek sıcaklıklarda genellikle

2.3.7. Adsorpsiyon türleri

Çözeltilerden adsorpsiyonda sıvı-buhar, sıvı-sıvı ve sıvı-katı olmak üzere üç tip ara yüzey bulunur. İlk ikisi temelde çok basit olmakla birlikte eğer saf maddeler uygun şartlar altında kullanılırsa adsorplanmış fazın homojen olması beklenilebilir. Ancak

adsorban olarak kullanılan çoğu katıların heterojen oldukları görülmüştür. Çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarının çoğu aşağıdaki gibi olmasına rağmen, farklı şekilde izoterm de bulunur. Giles, çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelemiş ve dört grupta toplamıştır. Bunlar; L-, S-, H-, ve C- tipleridir (Uğur 2005).

L-tipi: Langmuir izotermi olarak adlandırılır. Bu tipte, başlangıç eğimi çözeltideki madde derişimi ile artmaz. Bu özellik, adsorbatın yüzey fazlası arttıkça adsorpsiyon yüzeyinin artan miktarı ve düşük derişimdeki maddenin, adsorbana yüksek relatif ilgisinin bir sonucudur.

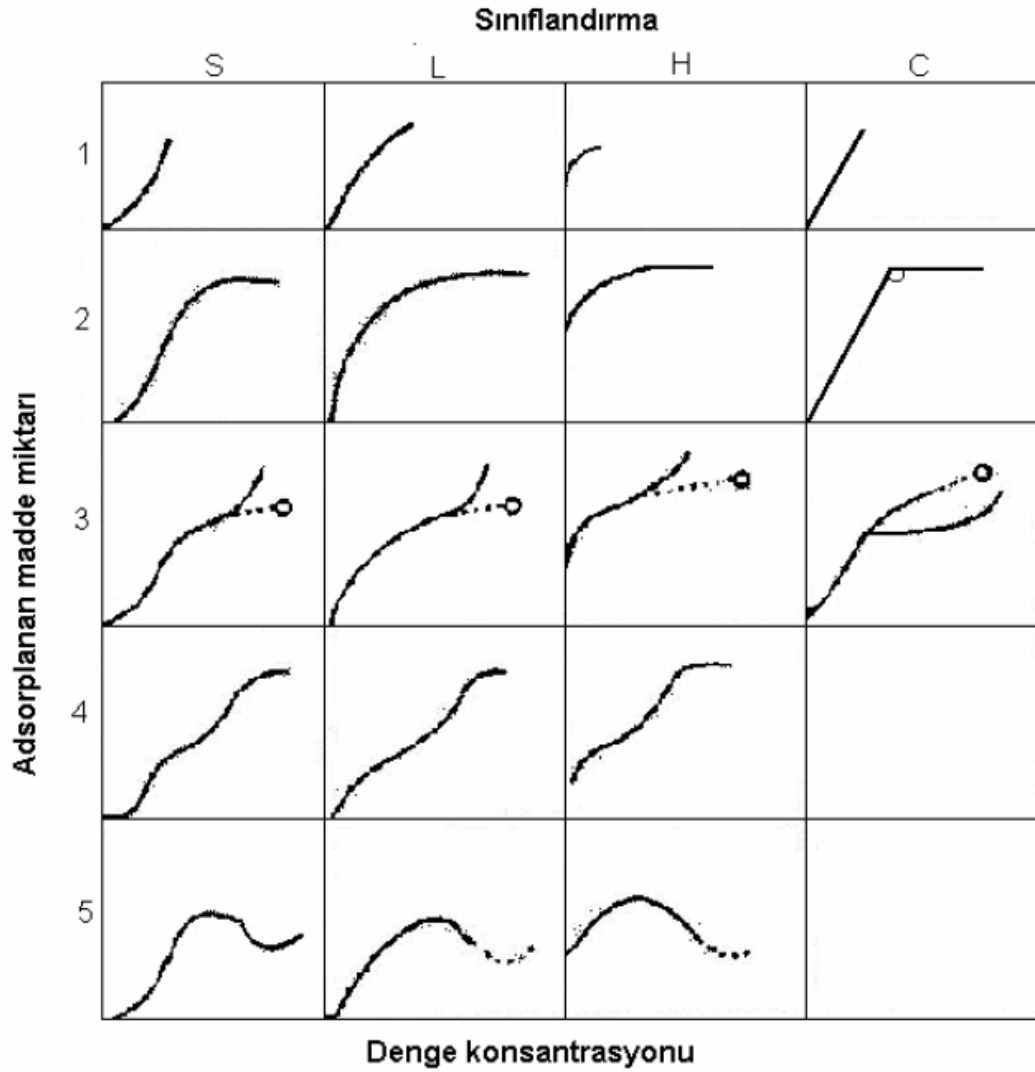
S-tipi: Katı çözeltisi içindeki maddenin derişimi ile artan bir başlangıç eğimiyle karakterize edilir. S-tipi izotermi şu şekilde meydana gelir:

- a) Çözücü kuvvetle adsorbe edilirse,
- b) Adsorplanmış tabakalar içindeki moleküller arası çekim kuvvetli ise,
- c) Adsorbat mono fonksiyonel ise

Mono fonksiyonel ile kastedilen, bir aromatik veya beşten fazla karbon atomu olan alifatik sistemde molekülün tek bir bağlanma noktasına sahip olmasıdır. S- tipi izoterm tercih edilmeyen bir adsorpsiyon tipidir.

H-tipi: L- tipi izotermin aşırı uç şeklidir. Çok seyreltik çözeltide bile adsorban ile adsorbat arasında çok yüksek ilgi vardır. Bu izotermde, başlangıç eğimi çok büyüktür. Adsorbe edilen madde ile katı faz arasındaki yüksek ilgi, aralarındaki spesifik etkileşim veya adsorpsiyon sistemine katkıda bulunan van der Waals etkileşimleri ile oluşur.

C-tipi: Mümkün olan maksimum adsorpsiyona kadar, katı çözeltisinde madde derişiminden bağımsız ve sabit kalan eğim ile karakterize edilir. Bu tip izoterm, maddenin ara yüzey ile dışındaki çözelti arasında sabit dağılımı ile veya adsorbatın yüzey fazlarının artışı ile adsorpsiyon yüzeyinin orantılı olarak artmasından elde edilir.



Şekil 2.7. Adsorpsiyon türleri

2.3.8. Adsorpsiyon izotermi

Adsorban ve adsorplanan ile birlikte sıcaklık sabit tutulduğunda adsorpsiyon sadece derişime bağılı kalır. Bu bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Bu şekildeki maddenin sabit sıcaklıktaki yüzeye tutunan miktarının çözeltideki derişim ile bağıntısını gösteren denkleme adsorpsiyon izotermi denir (Sarıkaya 1993).

Adsorpsiyon izotermlerinin en çok kullanılan matematiksel ifadeleri; Freundlich izotermi, Langmuir izotermi ile Brunauer, Emmet ve Teller (B.E.T.) izotermidir. Bu

izotermeler gaz adsorpsiyonu için çıkartılmıştır. Çözeltilere uygulandığında ifadelerdeki basınç, konsantrasyon (yada aktivite) ile değiştirilir (Berkem vd 1994; Teker *et al.* 1997).

2.3.8.a. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, homojen olmayan katı yüzeyler için türetilmiş izoterm modelidir. Seyreltik çözelti ve dar konsantrasyon aralıklar için kullanılır. Langmuir izotermi eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlar da dengeye geldikten sonra sabit bir adsorban değeri elde edilmez. Bu yüzden Freundlich izoterminin en büyük dezavantajı olarak görülür. Freundlich izotermi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Berkem vd 1994; Teker *et al.* 1997).

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (2.7)$$

2.3.8.b. Langmuir izotermi

Adsorplanan yüzeyinin enerji bakımından benzer olduğu varsayılarak, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu kabul eder. Langmuir izotermi gereğince adsorpsiyon, adsorban başlangıç konsantrasyonu ile lineer artmakta, maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olan adsorban miktarı sabit kalır. Adsorpsiyon hızı adsorban konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanlarıyla doğru orantılı, aynı zamanda desorpsiyon hızı da yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibi verilmiştir (Langmuir 1918).

$$C_e/q_e = C_e/q_m + (1/K_L \cdot q_m) \quad (2.8)$$

2.3.8.c Temkin izotermi

Temkin izotermi ampirik olarak türetilmiş bir denklem olup sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için iyi uyumluluk gösterir (Kabak 2008). Temkin izotermi aşağıdaki şekilde verilir.

$$q_e = B_T \cdot \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (2.9)$$

2.3.8.d Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

D-R adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. Bu izotermilerin eğiminden, adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca bulunan bu enerji değerleri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi vermektedir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözeltiden adsorban tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir (Uğur 2005). Dubinin- Radushkevich (DR) eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (2.10)$$

2.3.8.e. B.E.T izotermi

Şu varsayımlar kabul edilmektedir;

- I. Katının yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur.
- II. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
- III. Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri gazın sıvılaştırmadaki sorumlu kuvvetlerin aynısıdır.

Brunauer, Emmett ve Teller bu varsayımlardan hareket ederek aşağıdaki bağıntıyı bulmuşlardır.

$$V = V_m \frac{c.P}{(P - P_0)[1 + (c - 1)\frac{P}{P_0}]} \quad (2.11)$$

Bağıntıda V, P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmidir. P₀, T sıcaklığında adsorplanmış cismin doymuş buhar basıncını, V_m, yüzey unimoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri(mono tabaka kapasitesi) c'de verilen herhangi bir sıcaklıktaki sabit olup yaklaşık olarak şöyledir (Berkem vd 1994; Teker *et al.* 1997).

$$c = e^{[E_1 - E_2]/RT} \quad (2.12)$$

2.3.9. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi bulunur. Bu adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının bulunması için gerekir. Çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işlemini anlatan 4 basamak bulunur (Çakmak 2004).

1. Yığın çözelti aktarımı (Bulk solution transport); bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film kütle aktarımı/sınır tabakası difüzyonu (film mass transfer/boundary layer diffusion); adsorbat çözelti içinden adsorbanın gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.
3. Partikülüçi difüzyon (intraparticle diffusion); adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarına hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Sorpsiyon; adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunmasıdır.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilir. Bundan dolayı, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. Basamaklar hız belirleyici olur. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. Basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan kısmında etkili olduğu söylenebilir (Başbüyük and Forster 2003).

Bu dört basamak literatürde, 1. mertebe, yalancı 1. mertebe, yalancı 2. mertebe ve partikülüçi difüzyon kinetik modelleri olarak incelenmektedir.

2.3.10. Adsorpsiyon termodinamiği

Bir adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden oluşup oluşmayacağı, Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0) ile belirlenir. Bunun için bu değer eşitlik (2.13) den negatif olarak bulunması gerekir. Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c değeri, (2.14) eşitliği yardımı ile hesaplanır (Kabak 2008).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (2.13)$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

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

K_c : Denge sabiti

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = q_e / C_e \quad (2.14)$$

K_c : Görünür denge sabiti

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

C_e : Dengedeki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

(2.14) ve (2.15) eşitlikleri yardımıyla Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.15)$$

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyon prosesinin endotermik, negatif değeri ise ekzotermik gerçekleştiğini gösterir. ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu gösterir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışı gösterir (Önal 1988).

2.3.11. Adsorpsiyon ile ilgili literatür özetleri

Lin *et al.* (2007) çalışmalarında, nano-Hap üzerine fenol adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, pH ve adsorban miktarını parametre olarak alıp adsorpsiyon kinetiğini ve denge izotermelerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda nano-HAp' nin iyi bir adsorban olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin hızlı olduğu ve 2 saatte dengeye ulaştığı görülmüştür. Maksimum fenol adsorpsiyon kapasitesi 400 mg/L de 10.33 mg/g dır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. mertebe modeline uyduğu ve adsorpsiyon izotermine de Freundlich modeline uyduğu tespit edilmiştir. Termodinamik incelemelerde ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğu entalpi değerlerinden bulunmuştur.

Papita *et al.* (2010) çalışmalarında Hint kökenli killi toprak ile Malahit Yeşili adsorpsiyonu çalışmışlardır. Bu çalışmada pH, adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi çalışılmıştır. Adsorpsiyon izotermi olarak Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermi incelenmiştir. İzoterm çalışmalarında Langmuir izoterm

modelinin uygunluğu gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 303K de 78.57 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği incelemeleri, yalancı 1. mertebe, yalancı 2. mertebe, partiküliçi difüzyon modelleri kullanılmıştır. Yalancı 2. mertebe adsorpsiyon kinetik modeline uygunluğu tespit edilmiştir. Termodinamik çalışmalarında ise entalpi değerinin negatif çıktığı ve adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu bulunmuştur.

Chowdhury and Saha (2010) çalışmalarında, Deniz kabuğu üzerine Malahit yeşili adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon sürecini etkileyen parametreler olarak; pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık alınmıştır. Adsorpsiyon izotermi olarak Langmuir modeline uyduğu tespit edilmiştir. Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi olarak 303K de 42.33 mg/g olarak bulunmuşlardır. Adsorpsiyon kinetik verileri ise yalancı 2. mertebe modeline uyduğunu belirtmişlerdir. Termodinamik incelemelerle de adsorpsiyonun fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu belirlemişlerdir. Deniz kabuğunun iyi bir adsorban olduğunu gözlemlemişlerdir.

Beak *et al.* (2009) çalışmalarında, yağı alınmış kahve çekirdeği üzerine malahit yeşili adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorban miktarı, pH, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler alınmıştır. Adsorban miktarının artışıyla adsorpsiyonun arttığını gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. mertebe modeline ve izoterminin de Freundlich ve Langmuir modeline uyduğunu belirlemişlerdir. Termodinamik çalışmalar adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğu tespit etmişlerdir. Kahve çekirdeğinin adsorpsiyon potansiyeli olduğu bulunmuştur.

Önal *et al.* (2006) çalışmalarında, T3K618 aktif karbonunun malahit yeşili çözeltisi üzerine adsorpsiyon etkisi incelemişlerdir. Başlangıç konsantrasyonu (100, 150, 200 mg/L), sıcaklık (25, 40, 50⁰C) olarak alınmış ve tüm adsorpsiyon sıcaklığında 100, 150 mg/L konsantrasyonlar için 20 dakikada dengeye geldiği gözlemlemişlerdir. 200 mg/L için ise tüm sıcaklıklarda 20 ile 40 dakika arasında denge süresi değişim göstermiştir. Kinetik model olarak yalancı 2. mertebe olarak belirlenmiştir. Langmuir izotermi incelendiği aralıkta Freundlich izoterminin daha iyi veriler verdiği gözlemlenmişlerdir.

Termodinamik veriler (entalpi, entropi, Gibbs) sonucunda adsorpsiyonun endotermik olduğu tespit etmişlerdir.

Önal *et al.* (2005) çalışmalarında, Tunç bilek linyitten aktif karbonu üzerine Malahit yeşili çözeltisi adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Başlangıç konsantrasyonu, çalkalanma süresi, pH ve sıcaklık etkilerini incelemişlerdir. Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermi incelenmiş ve Freundlich izoterm verilerinin daha iyi sonuç verdiği tespit etmişlerdir. Kinetik incelemelerinin yalancı 2. mertebe modeline uygunluğu gözlemlenmiştir. Termodinamik incelemeleri sonucu bulunan değerler ise Malahit yeşili adsorpsiyonun endotermik gerçekteştiğini belirlemişlerdir.

Bulut *et al.* (2007) çalışmalarında, bentonit üzerine Malahit yeşilinin adsorpsiyonu çalışmışlardır. Temas süresi, pH, başlangıç konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Başlangıç pH değeri 3-11 arası temas süresinin artışıyla adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon kinetik modeli olarak yalancı 1. mertebe, yalancı 2. mertebe, partiküli difüzyon ve Elovich denklemi modelleri kullanılmıştır. Kinetik model olarak yalancı 2. mertebe modeline uyumluluğu tespit etmişlerdir. İzoterm olarak Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermi modelleri kullanılmıştır. Buradan Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Termodinamik incelemeler sonucu entalpi, entropi ve Gibbs değerleri hesaplanmıştır.

Mittal (2005) çalışmasında, Tavuk tüyünün üzerine Malahit yeşili çözeltisindeki adsorpsiyonu ve kinetiğini incelemişlerdir. Adsorpsiyon çalışmalarında pH, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu incelenmiş ve kinetik modelin yalancı 1. mertebe modeline uygunluğunu gözlemlenmiştir.

Zhang *et al.* (2007) çalışmalarında, Arundo donax kökünden elde edilen karbonun malahit yeşili çözeltisi üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Parametre olarak; pH (3-10), adsorban miktarı (0.15- 1 g/100ml), başlangıç konsantrasyonu (10- 100 mg/L) olarak alınmıştır. Etkili pH 5-7 arası, adsorban miktarıda 0.6 g/100ml olarak

bulunmuşlardır. Doğrusal olan ve olmayan yöntemlerle Freundlich izoterminin Langmuir izoterminden daha etkili olduğu tespit etmişlerdir. Gibbs, entropi, entalpi gibi termodinamik değerler hesaplanıp adsorpsiyonun endotermik gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge süresi 180 dakika olarak belirlenmiştir. Kinetik model olarak yalancı 1. mertebe, yalancı 2. mertebe, partiküliçi difüzyon incelenmiş ve yalancı 2. mertebe modeline uygunluğu tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada, adsorban olarak nano-HAp ve adsorbat olarak da sentetik MY(merck) boyasının sulu çözeltileri kullanılmıştır. MY çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır.

Derişik Sülfürik Asit Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi deneylerinde pH ayarlamasında %95'lik H_2SO_4 çözeltisi seyreltilerek 1N çözeltisi hazırlanıp kullanılmıştır.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: Adsorpsiyon üzerine pH'ın etkisi deneylerin pH ayarlamasında 1N NaOH (Merck) kullanılmıştır.

3.1.1. Adsorban

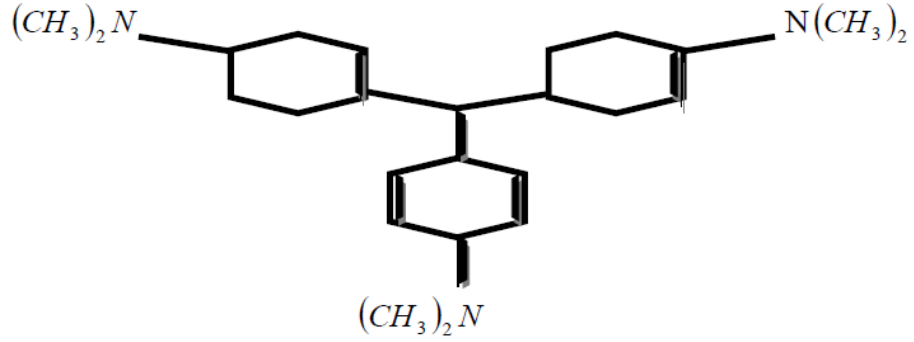
Deneysel çalışmada sol-gel yöntemiyle üretilen n-HAp, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yapılan bir tezde (Bakan 2011) anlatılan yöntem baz alınarak laboratuvar ortamında üretilmiştir. Üretim yöntemi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Sol-jel yöntemiyle hidroksiapatit üretimine ait akış diyagramı

3.1.2. Adsorbat

MY'i suda çok çözünen trifenilmetan ailesine ait bir boyar maddedir. Kapalı formülü $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$ şeklindedir. Anilin yeşili veya benzaldehit yeşili olarak da bilinir. Sanayide ipek, yün, deri ve pamuğu da mordanlamak için boyama işlemlerinde kullanılır (Sun *et al.* 2008).



Şekil 3.2. Malahit Yeşili açık formülü

3.1.3. Kullanılan cihazlar

Çalkalayıcı: Edmund Bühler GmbH TH15

Elektronik terazi: DENVER INSTRUMENT APX-200

Santrifüj cihazı: Nüve NF 615

pH metre: WTW series inolap pHmeter

UV spektrofotometresi: Thermo Electron Evolution 500 Spectrophotometer

3.2. Deney Yöntemi

Boyar madde stok çözeltisini hazırlamak için 1 g Malahit Yeşili 1000 ml suda çözülmüştür. Daha sonra değişik konsantrasyonlarda standart çözeltileri hazırlanarak 617 nm dalga boyunda UV-spektrofotometresinden absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen absorbans değerleri ile standart çözelti konsantrasyonlarının kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve kalibrasyon denklemi bulunmuştur (Bkz Kısım 4’de Şekil4.1.).

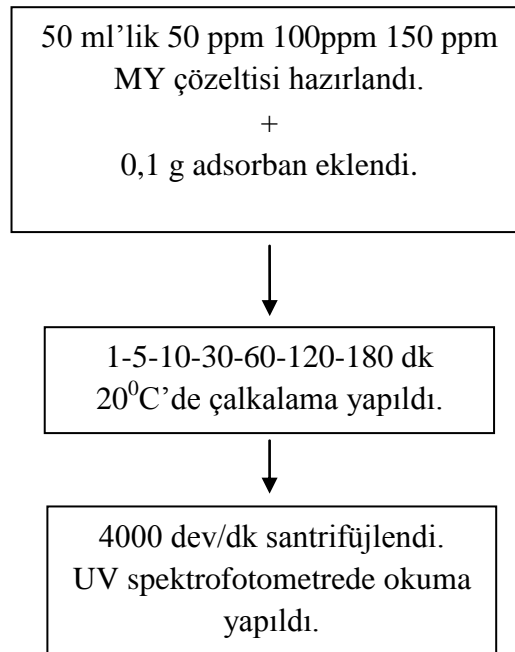
Bu işlemden sonra 100 ml’lik rodajlı kapaklı erlenlerde belirli konsantrasyonlarda hazırlanan Malahit Yeşili’ ne belirli miktarlarda adsorban ilave edilerek çalkalayıcıda adsorpsiyon denge süresi olan 120 dk boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Belli zaman aralıklarında alınan örnekler 5000 devir/dk'da santrifüjlenip süzildükten sonra numuneler kapaklı cam şişelere alınmıştır. Daha sonra UV-spektrofotometresinde absorbansları okunmuştur. Oluşturulan kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklemlerle konsantrasyonları bulunmuştur.

Adsorpsiyon işlemlerinde parametre olarak; temas süresi, pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık alınmıştır. Deneysel yöntem her bir deney için kısım 3.2'de detaylı bir şekilde düzenlenmiştir.

3.2.1. Temas süresinin etkisi

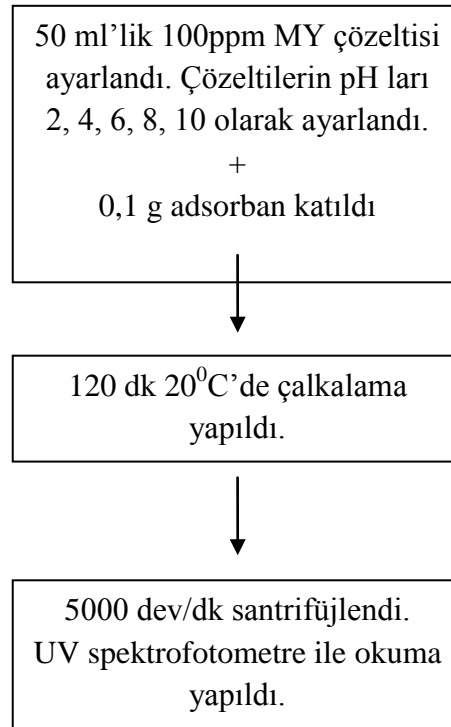
MY'nin farklı başlangıç konsantrasyonları üzerine 0,1 g adsorban kullanılarak 1-180 dk zaman aralığında adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Sıcaklık ve pH sabit tutulmuştur. Gerçekleştirilen işlemin akış şeması Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Adsorpsiyonda incelenen temas süresinin akış şeması

3.2.2. PH değerinin etkisi

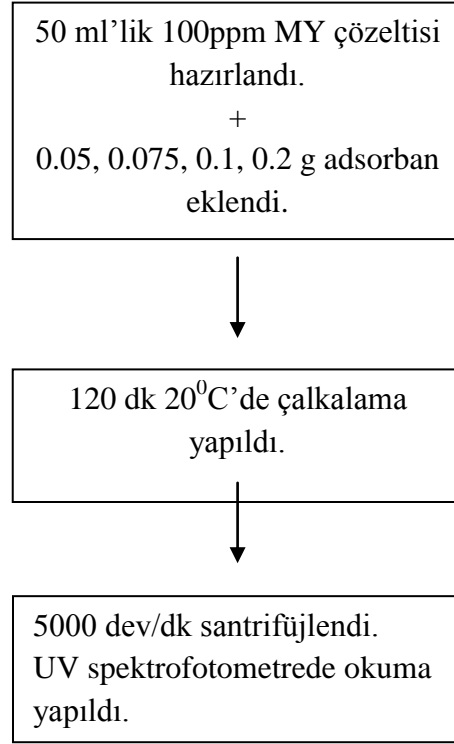
pH değeri olarak 2-10 olmak üzere 5 farklı pH değeri alınmıştır. Adsorban miktarı 0,1g alınıp, sıcaklık ve temas süreleri de sabit tutulmuştur. Çözeltinin doğal pH'ı 3,80 olarak tespit edilmiştir. İşlemi yapılan deneyin akış şeması şekil 3.4'de verilmiştir.



şekil 3.4. Adsorpsiyona pH değerinin etkisinin akış şeması

3.2.3. Adsorban miktarının etkisi

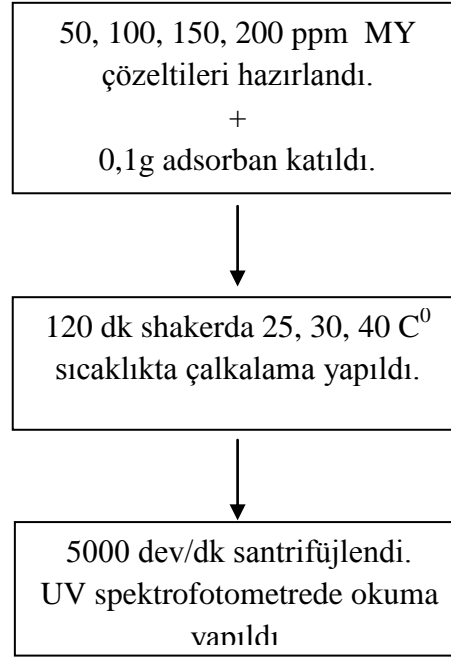
Dört farklı adsorban miktarı kullanılmıştır. pH, temas süresi ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Yapılan işlemin akış şeması şekil 3.5'de verilmiştir



Şekil 3.5. Adsorpsiyona adsorban miktarı etkisinin akış şeması

3.2.4. Sıcaklığın etkisi

Farklı konsantrasyonda alınan malahit yeşili çözeltisi 0,1g adsorban alınarak temas süresi ve pH sabit tutularak çalkalama yapılmıştır. Bu işlemlerin akış şeması Şekil 3.6'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Adsorpsiyona sıcaklık değişiminin etkisinin akış şeması

Bu metotlar kullanılarak elde edilen sonuçlar araştırma ve bulgular kısmında detaylı olarak verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bakan (2011)'de, Nano-Hap adsorbanının; XRD spektrumları, FTIR spektrumları DTA ve TGA eğrileri, SEM fotoğrafları ve TEM fotoğrafları bulunmaktadır. Buna ilaveten BET yüzey alanı sonuçları ise Çizelge 4.1'de verilmiştir. Yüzey analizleri Quantachrome NovaWin2 cihazında yapılmış olup detaylı analiz sonuçları EK 1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Nano-HAp'nin yüzey analiz sonuçları

	Yüzey Alanı (m ² /g)			Por Hacmi* (cm ³ /g)			Ortalama Por Çapı (nm)		
	S ^a	S ^b	S ^c	V ^a	V ^b	V ^c	dp ^a	dp ^b	dp ^c
n-HAp	12,96	55,81	31,66	0,023	0,032	0,010	7,02	9,67	3,10

*Por hacmi ($P/P_0 = 0,95$ ve $38,59$ nm'den küçük por çapları için)

a: BET izotermine göre

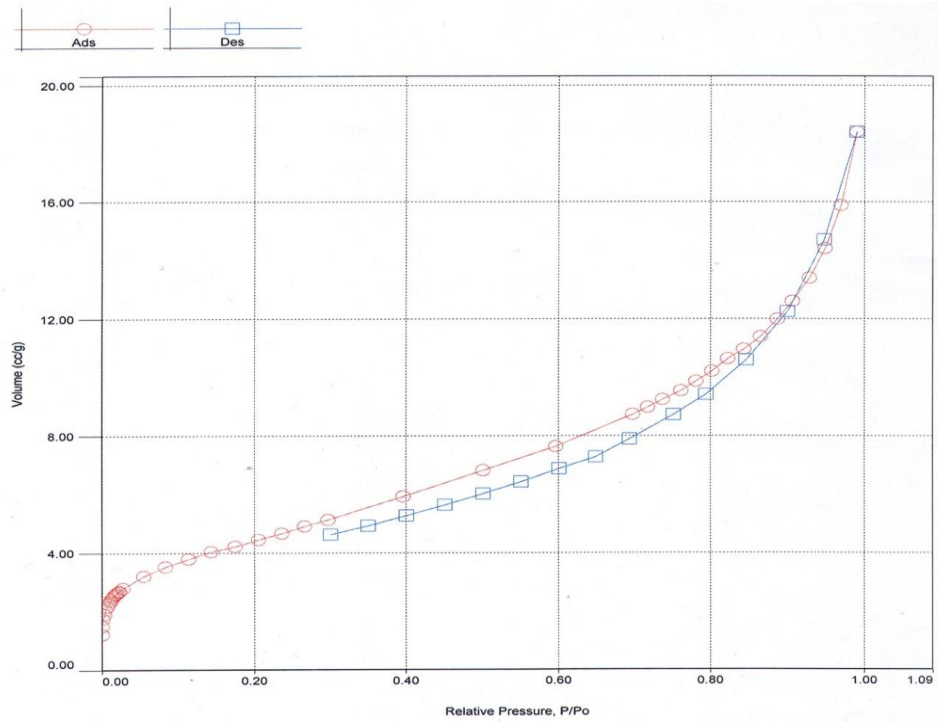
b: Langmuir izotermine göre

c: D-R izotermine göre

Tablo değerlerine bakıldığında BET yüzey alanı ve katyon yarıçapı arasındaki ilişki belirgin olmamasına rağmen genel olarak iyon değişim prosesleri için daha büyük katyonlu adsorbanlarda yüzey, azot moleküllerinin girişini önleyecek kadar pürüssüzdür. Bu nedenle bu tür örneklerde BET yüzey alanı düşük çıkmaktadır. BET yüzey alanını düşüren başka bir neden de büyük atom yarıçaplı katyonların, mineral yapı içerisindeki küçük porların bazılarını tıkamasıdır(Huang 2004).

Nano-Hap adsorbanının azot adsorpsiyon izotermide Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'den izoterme bakıldığında tip II izotermine benzemekte olduğunu dolayısıyla

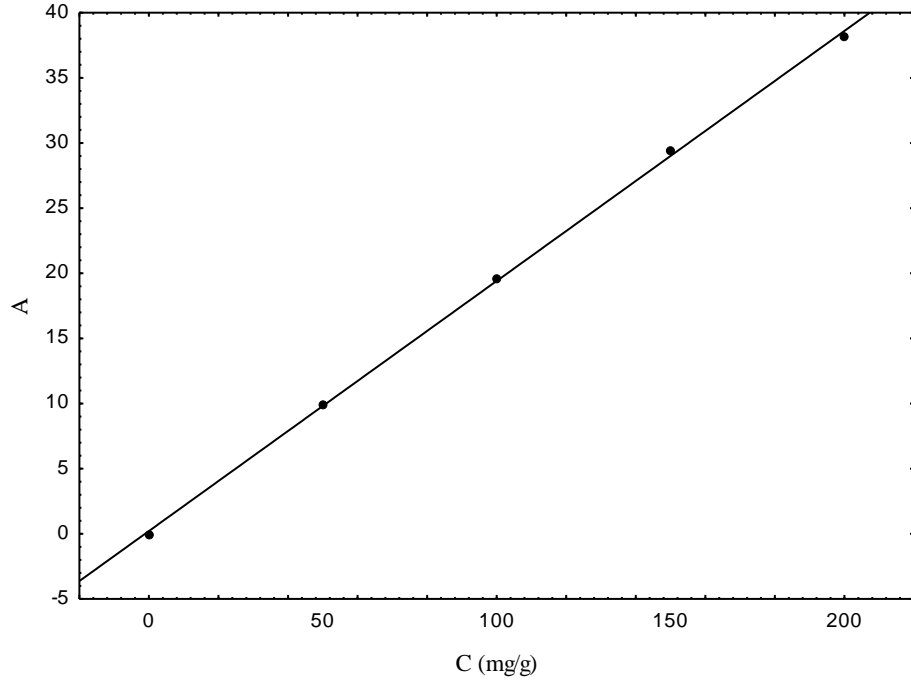
fiziksel adsorpsiyonun olduğunu tanımlamaktadır. Ayrıca ortalama gözenek çapının değerlerine bakıldığında her üçüde 20nm altında olduğu için mikro gözenekli yapıya sahip olduğunu gösterir. Bununla birlikte adsorpsiyon histerezisinin olmayışı yüksek P/P_0 değerlerinde çoklu tabaka adsorpsiyonunu mümkün kılmaktadır. Ayrıca izoterm eğrisinde yüksek P/P_0 değerlerinde adsorplanan hacmin artması da bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.1. Nano-Hap adsorbanının azot adsorpsiyon izotermi grafiği

4.1. MY'nin Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği

MY'nin konsantrasyon-absorbans kalibrasyon grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. MY'nin konsantrasyon-absorbans kalibrasyon grafiği

MY ile hazırlanan 50, 100, 150, 200ppm çözeltiler UV spektrofotometre cihazıyla adsorpsiyon değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

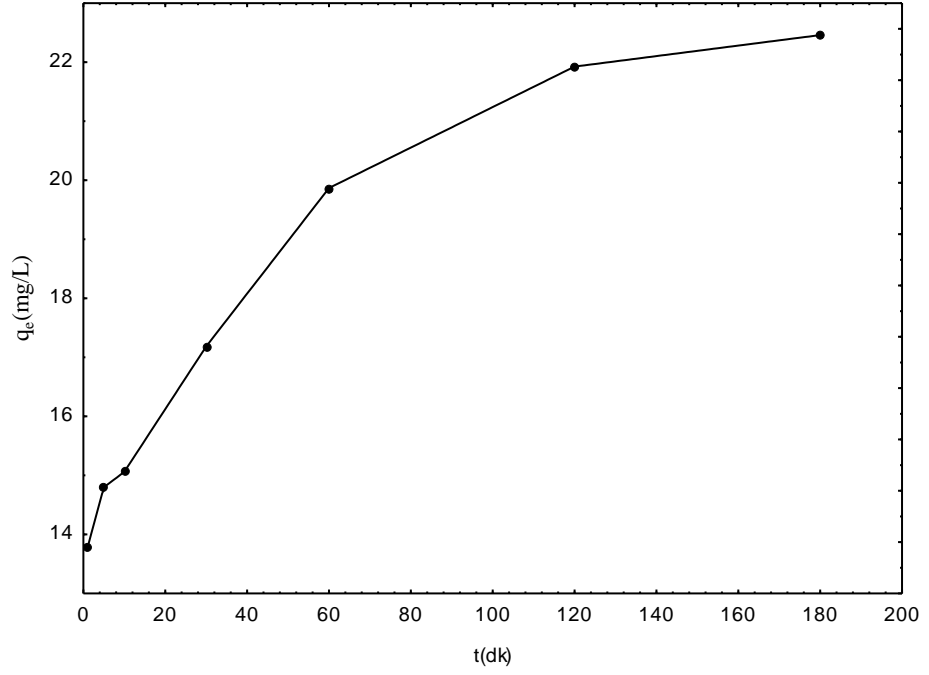
Çizelge 4.2. UV spektrofotometresinde okunan absorbans değerleri

C(mg.L⁻¹)	A
0	0
50	9,84
100	19,61
150	29,38
200	38,21

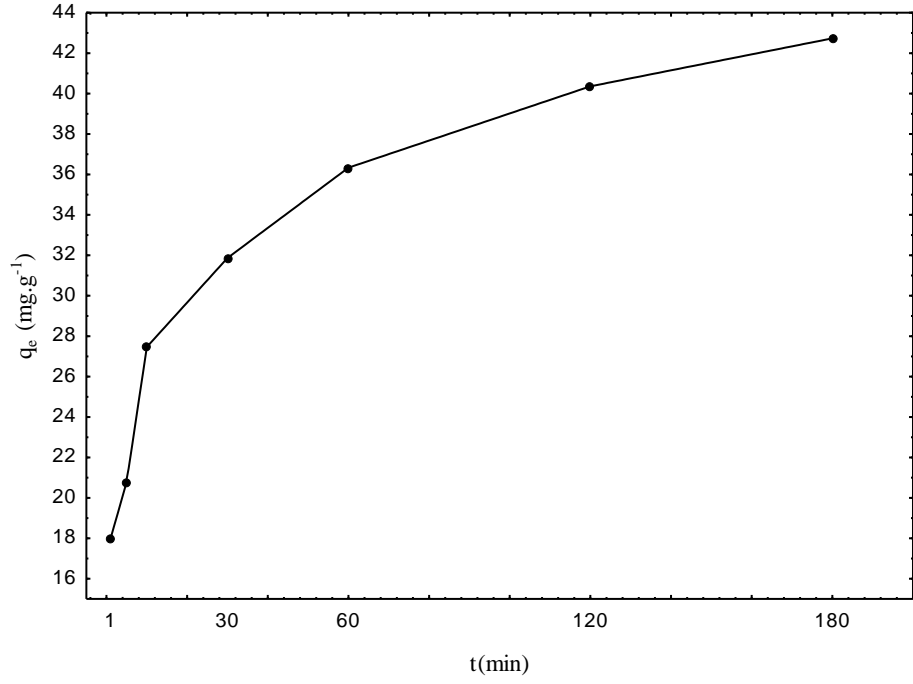
4.2. Temas Süresinin Etkisi

MY stok çözeltisinden hazırlanan 50, 100, 150 ppm'lik numunelere 0,1g adsorban ilave edilerek 100ml'lik erlenler içerisine 50 ml olacak şekilde ayarlayıp 1-180 dk arasında adsorpsiyon işlemine maruz bırakılarak temas süresi incelenmiştir. pH ve sıcaklık değerleri sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Her bir zaman aralığı için ayrı numuneler

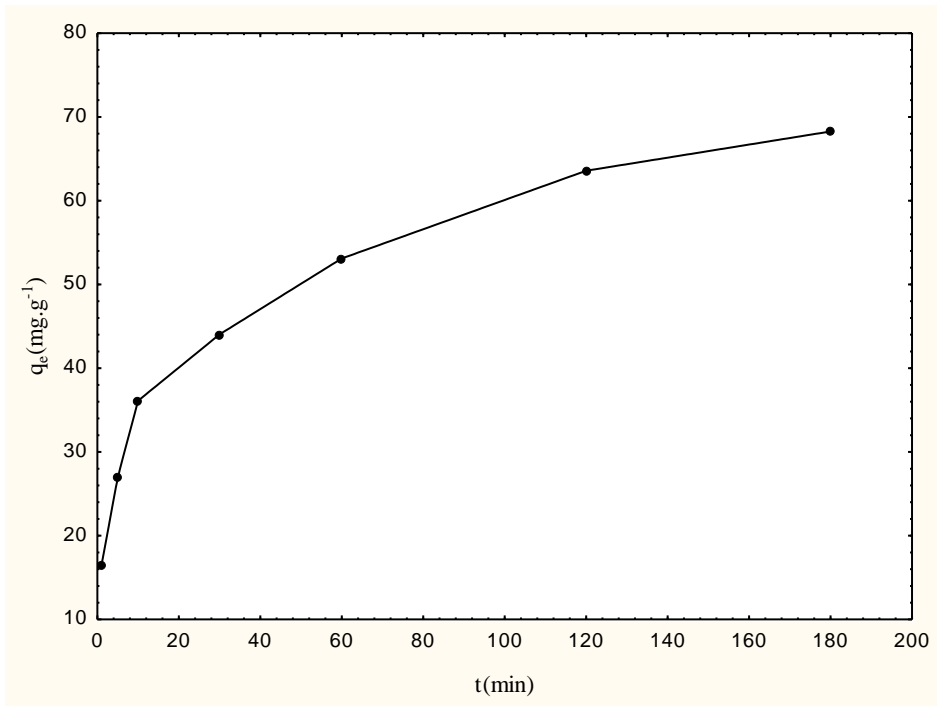
çalkalayıcıya konulmuştur. Süresi dolan numune çalkalayıcıdan çıkartılıp santrifüjledikten sonra süzülen çözeltilerin absorbands değerleri okunmuştur.



Şekil 4.3. 50 ppm MY çözeltisi için temas süresi



Şekil 4.4. 100 ppm MY çözeltisi için temas süresi

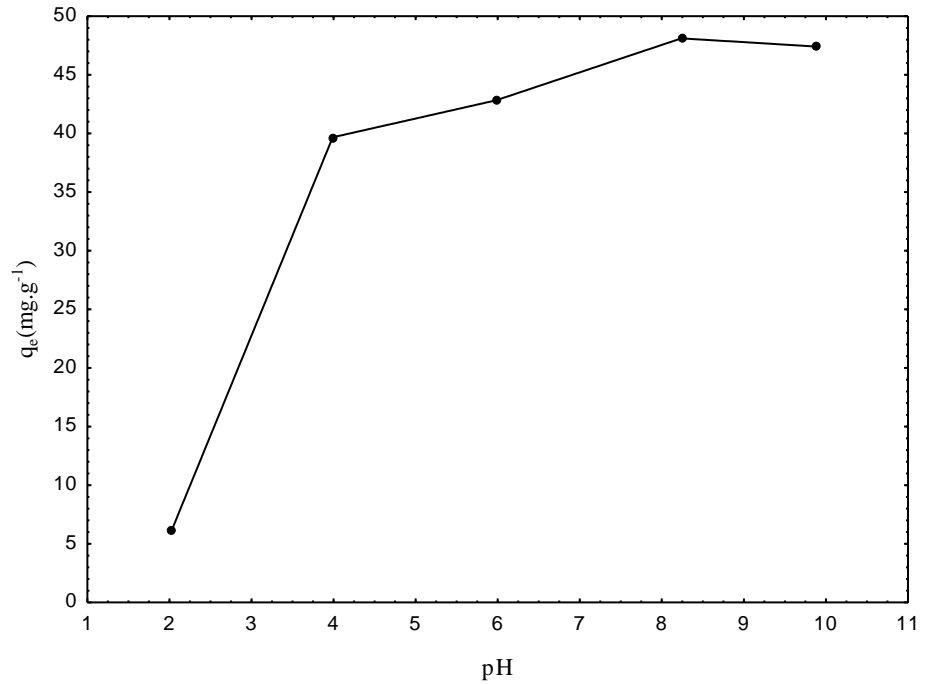


Şekil 4.5. 150 ppm MY çözeltisi için temas süresi

Şekil 4.3-4.5'den nano-HAp üzerine MY'nin adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık 120 dk olduğu gözlemlenmiştir. Bundan dolayı bütün adsorpsiyon çalışmalarında denge süresi 120 dk olarak alınmıştır.

4.3. pH Etkisi

Nano-HAp adsorbanı üzerine MY boyasının adsorpsiyonuna pH etkisi incelenirken adsorban miktarı, çalkalama süresi ve boya derişimi sabit tutulmuştur. MY'nin adsorpsiyon değişimine pH etkisi Şekil 4.6'da verilmiştir.



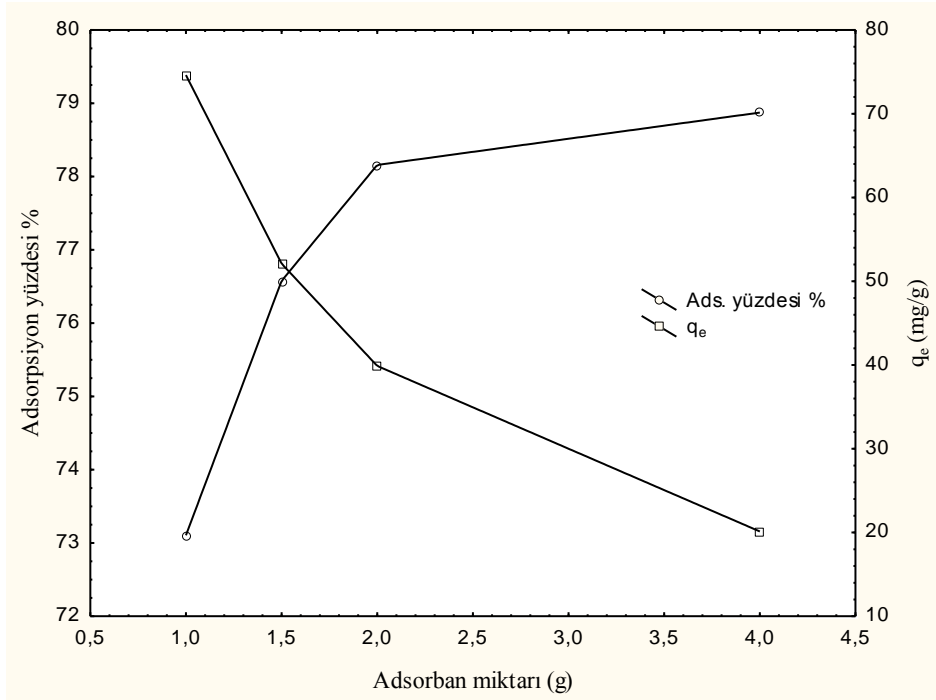
Şekil 4.6. MY'nin adsorpsiyon değişimine pH etkisi

Nano-HAp üzerine MY'nin adsorpsiyonuna etkisi incelenirken öncelikle, adsorpsiyondan önce ve sonra ölçülen pH değerlerine bakıldığında değişiminin ihmal edilecek kadar az olduğu gözlemlenmiştir. pH'ın etkisi başlangıç çözelti pH değerlerini değiştirilerek araştırılmıştır. Bu etki Şekil 4.6'da verilmiştir. pH 2-4 aralığında adsorpsiyon kapasitesi artış hızının çok fazla olduğu pH 4-10 aralığında ise adsorpsiyon artış hızının çok fazla değişmediği söylenebilir. MY'i sulu çözeltisindeki serbest pH'ın

yaklaşık 3,80 olduğundan adsorpsiyon çalışmalarında, kendi çözelti pH değerlerinde çalışılmıştır. MY yapısındaki pozitif azot iyonu yüzünden katyonik bazik bir boyadır. Nano-HAp yapısında ise hidroksil iyonları bulunduğu ve pH'ın artmasıyla hidroksil yoğunluğunun iyice artacağından bu iyonlar katyonik boyanın pozitif yükünü çekerek adsorpsiyon kapasitesinde artmaya neden olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin pH 8 değerinde maksimum düzeye geldiği belirlenmiştir.

4.4. Adsorban Miktarının Etkisi

Nano-HAp adsorbanından farklı miktarlarda (0,05-0,2 g) 100ppm MY çözeltisinin 50 ml'si kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde; pH değeri, temas süresi ve sıcaklık sabit tutulmuştur. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi Şekil 4.7'de verilmiştir.



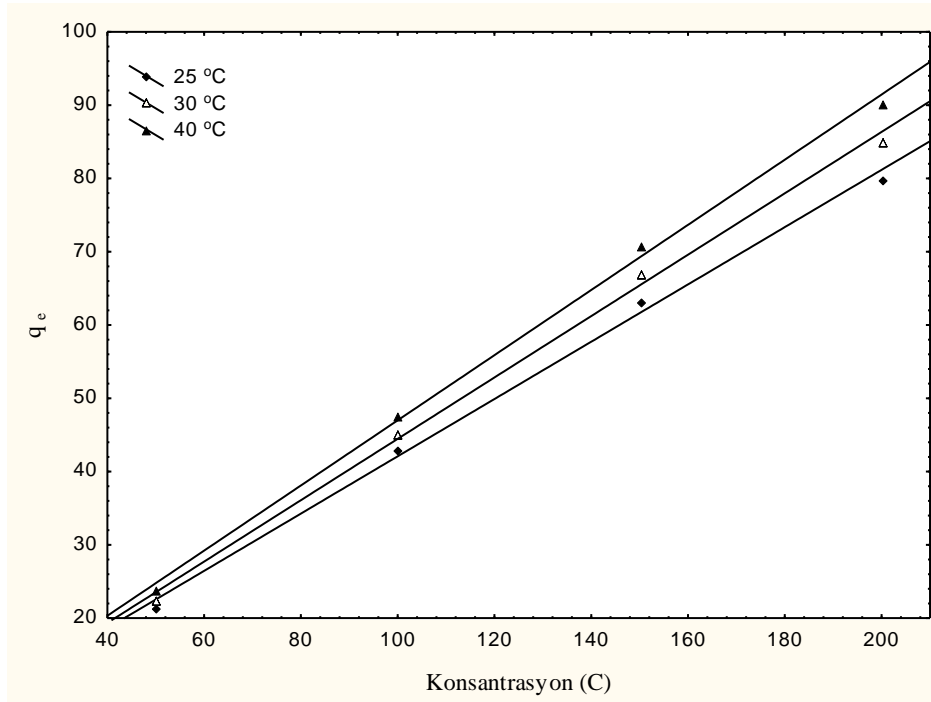
Şekil 4.7. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

Verilen şartlarda nano-HAp fonksiyonu olarak MY'nin adsorpsiyon % ve adsorpsiyon kapasitesi Şekil 4.7'de verilmiştir. Adsorban miktarı 1 g/L 'den 2 g/L 'ye arttığında adsorpsiyon % 'si 73 'den 78,5 'e artmıştır. Bu olay adsorpsiyon site sayısının

artmasından dolayıdır. Adsorban miktarı 2-4 g/L arasındaki artma hızı çok düşüktür. Bu durum, adsorbanda adsorpsiyon site sayısı artsa bile MY 'ni uzaklaştırmak için gerekli site sayısının belli olmasıyla açıklanabilir. Diğer taraftan adsorpsiyon kapasitesi, adsorban miktarının artmasıyla azalmıştır. Bu azalma hızı düşük dozajlarda daha fazla olmakta, yüksek dozajlarda azalma hızında düşmüştür.

4.5. Sıcaklığın Etkisi

Farklı sıcaklıklarda adsorplanan miktarların başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi Şekil 4.8'de görülmektedir. pH, adsorban miktarı ve temas süresi sabit tutulmuştur. Şekil 4.8 incelendiğinde, sıcaklığın adsorplanan miktar üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu görülmektedir. Literatürde genellikle sulu çözeltilerin adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon olduğundan sıcaklığın artmasıyla adsorplanan miktarın azaldığı gözlemlenmiştir (Nasuha *et al.* 2009). Fakat fiziksel adsorpsiyonun yanında iyonik adsorpsiyonun da gerçekleştiği durumlarda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan miktarın arttığı çalışmalarda mevcuttur (Nasuha *et al.* 2009).

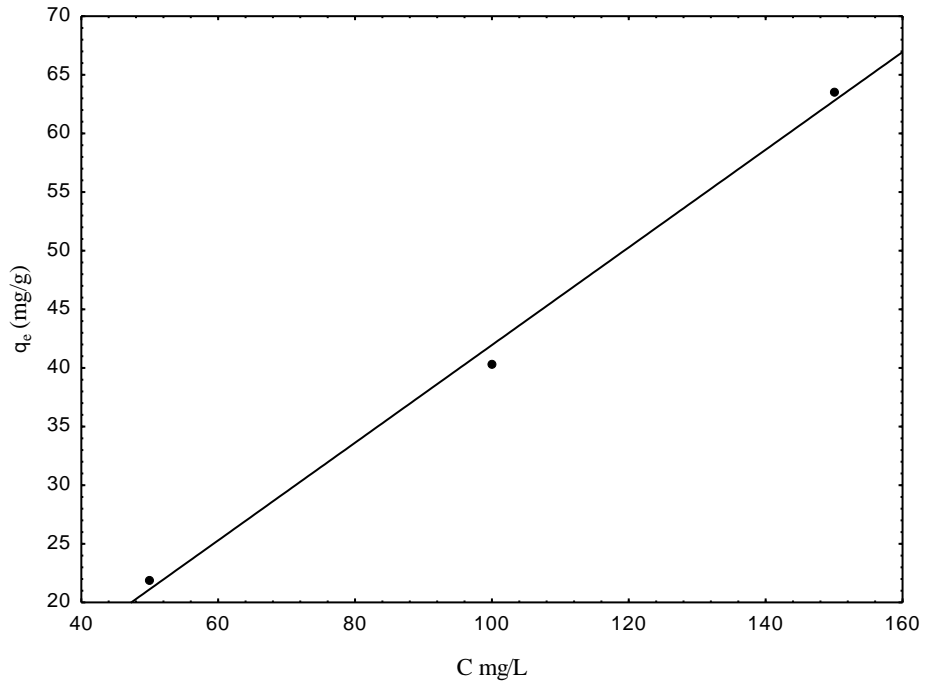


Şekil 4.8. Sıcaklığın adsorpsiyonuna etkisi

Buna ilaveten Şekil 4.8'den 200 ppm çözelti konsantrasyonu ve 40°C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 90,15 mg/g olarak görülmektedir.

4.6. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç adsorbat konsantrasyonlarının adsorplanma üzerine etkisinin saptanması amacı ile 50-150 ppm olmak üzere farklı MY konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama miktarı üzerindeki etkisi Şekil 4.9'da görülmektedir.



Şekil 4.9. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini

Şekil 4.9 incelendiğinde, başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça birim adsorban başına giderilen MY miktarının da arttığı görülmektedir. Adsorbat konsantrasyonlarındaki artışa bağlı olarak düşük adsorpsiyon miktarı elde edilmesi adsorban yüzeyindeki uygun alanların doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Ancak, başlangıç adsorbat konsantrasyonu katı ve sıvı fazlar arasındaki tüm moleküllerin kütle aktarımına karşı gösterdiği direnci kırması bakımından önemli bir yürütücü kuvvet

görevi görmektedir (Çiçek *et al.* 2007). Bu nedenle, adsorbat konsantrasyonunun artması ile birim adsorban başına daha çok MY giderilmiştir.

4.7. Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetiği adsorbat ile adsorban arasındaki temas süresinin bulunmasını sağlamaktadır. Adsorpsiyon hızını belirlemek için literatürde sıkça uygulanan kinetik modelleri, 1. mertebe, yalancı 1. Mertebe, yalancı 2. Mertebe ve partiküliçi difüzyon şeklindedir.

4.6.1. 1.Mertebe kinetik modeli

1.mertebeden hız etkisinin saptanması için Eşitlik 4.1'den faydalanılarak $1/q_t$ değerlerinin $1/t$ 'ye karşı grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 4.9'da verilmiştir. Cizelge 4.3'de 1. mertebeden hız etkisi grafiklerine ait korelasyon katsayıları ve hız sabitleri verilmiştir.

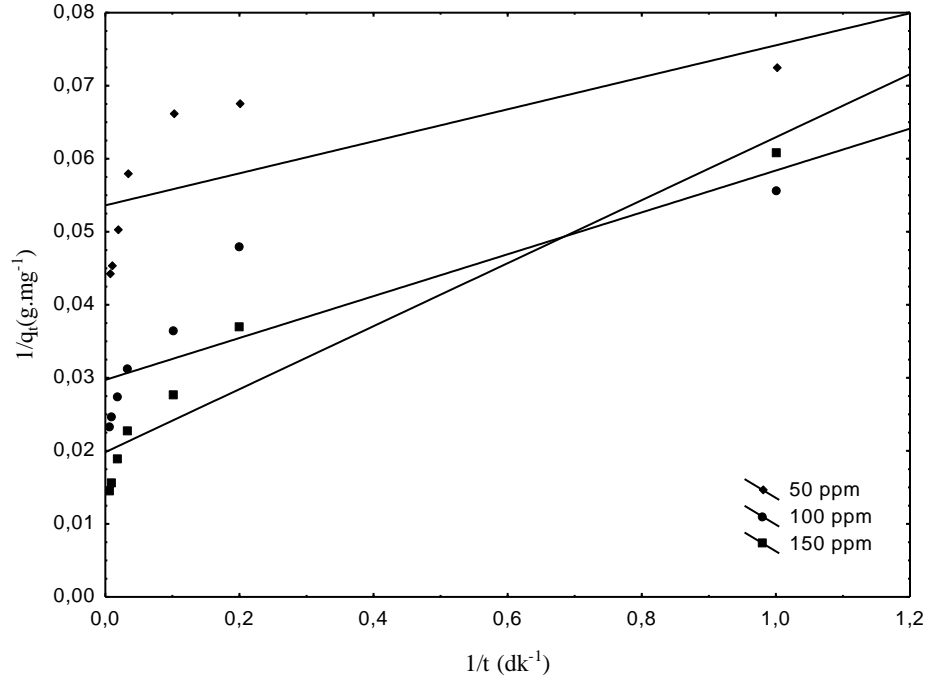
Kinetik model eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$1/q_t = (k_1/q_1 \cdot t) + (1/q_1) \quad (4.1)$$

k_1 (dk⁻¹) : birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti

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

k_1 değeri $1/q_t$ 'ye karşı $1/t$ grafiğinin Şekil 4.10'daki eğiminden hesaplanmıştır.



Şekil 4.10. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 1. Mertebe kinetik modeli

4.7.2. Yalancı 1. mertebe kinetik modeli

Yalancı 1.mertebeden hız etkisinin saptanması için Eşitlik 4.3'de faydalanılarak $\ln(q_e - q_t)$ değerlerinin zamana karşı grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 4.11'da verilmiştir. Çizelge 4.3'de yalancı 1. mertebeden hız etkisi grafiklerine ait korelasyon katsayıları ve hız sabitleri verilmiştir.

$$q_t = q_e - (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4.2)$$

q_e (mg/g) : denge anında adsorplanan miktar

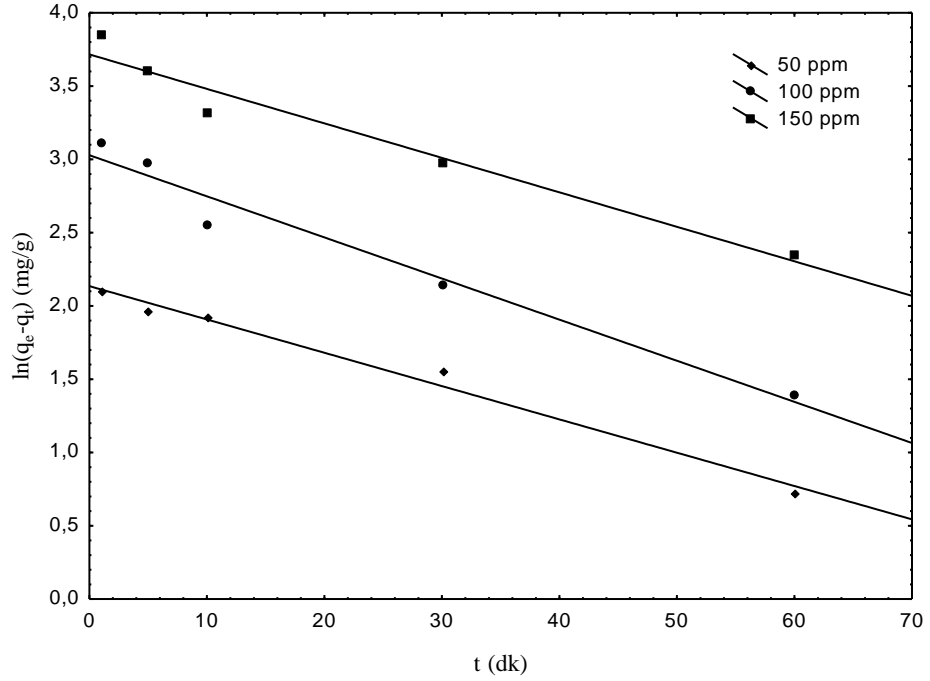
q_t (mg/g) : herhangi bir t anında adsorplanan miktar

k_1 (dk⁻¹) : yalancı 1. Mertebe hız sabiti

Bu eşitlik aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.3)$$

$\ln(q_e - q_t)$ ye karşı t grafiği Şekil 4.11'da verilmiştir.



Şekil 4.11. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun Yalancı 1. mertebe kinetik modeli

4.7.3. Yalancı 2. mertebe kinetik modeli

Yalancı 2. Mertebeden hız etkisinin saptanması için Eşitlik 4.4'ten faydalanılarak hesaplanan t/q_t değerlerinin zamana karşı grafikleri çizilmiş ve Şekil 4.12 elde edilmiştir. Çizelge 4.3'te elde edilen eğrilerin korelasyon katsayıları ve hız sabitleri verilmiştir.

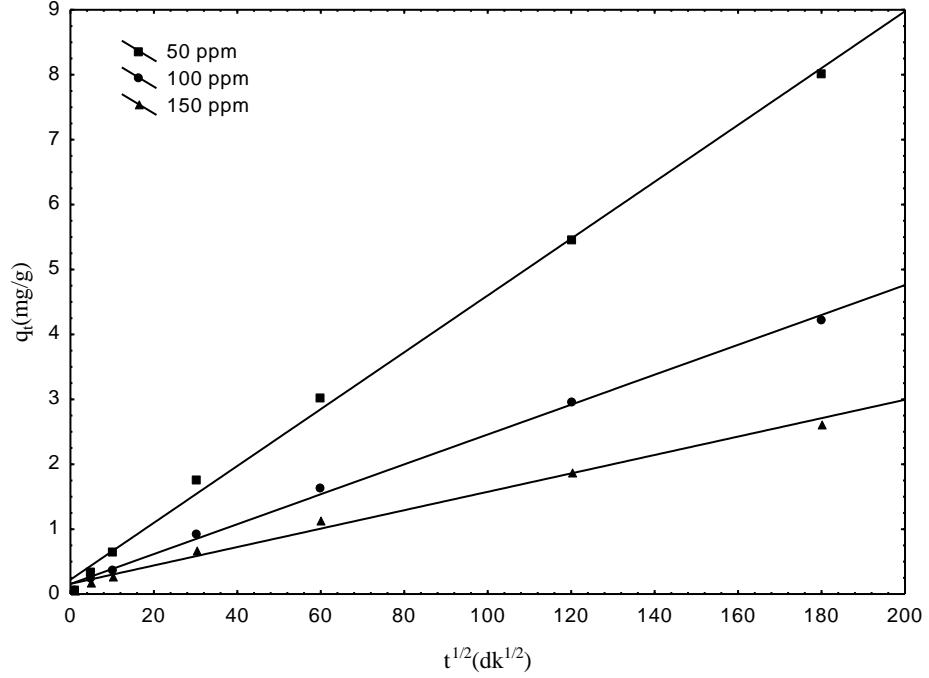
$$t/q_t = (1/k_2 q_2^2) + (t/q_2) \quad (4.4)$$

k_2 (dk⁻¹) : yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti

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

q_2 (mg/g) : yalancı 2. Mertebe adsorpsiyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesidir.

k_2 ve q_2 değerleri t/q_t 'ye karşı t grafik edilerek Şekil 4.12'deki gibi hesaplanmıştır.



Şekil 4.12. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun yalancı 2. derece kinetik modeli

4.7.4. Partiküliçi difüzyon kinetik modeli

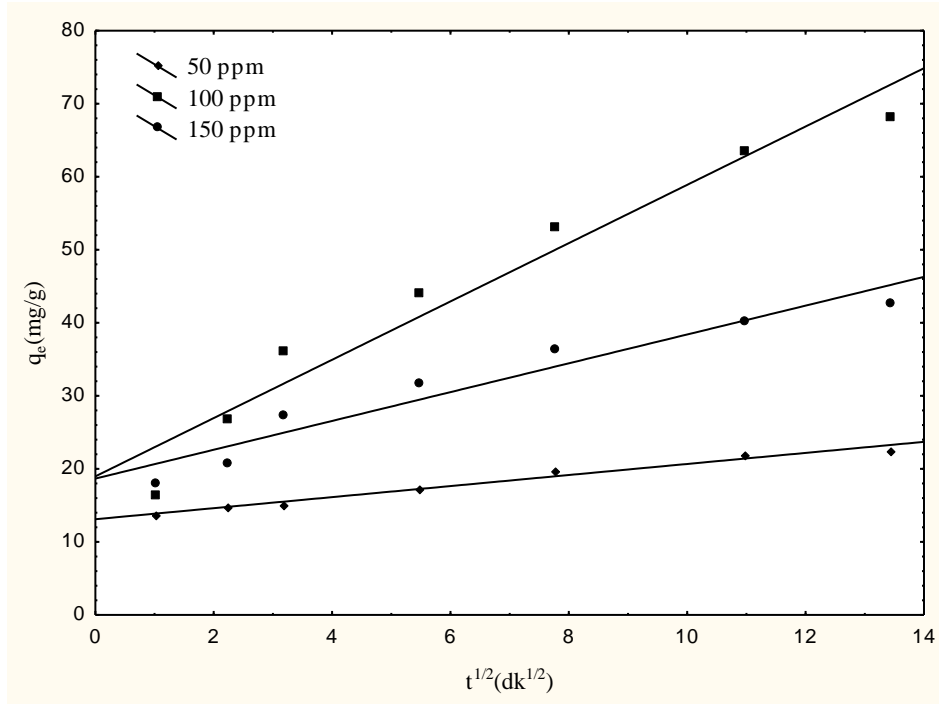
Partiküliçi difüzyonun etkisinin bulunması amacıyla, Eşitlik 4.5'te görüleceği üzere herhangi bir andaki birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı değerlerinin (q_t) zamanın kareköküne karşı değişimi grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.13). Elde edilen grafiğin eğiminden partiküliçi difüzyon hız katsayıları hesaplanmıştır. Bu yolla hesaplanan hız katsayıları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4.5)$$

k_p (dk⁻¹): Partikül içi difüzyon sabiti

q_t (mg/g) : dengede adsorplanan adsorban miktarı

k_p ve C değerleri q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiğinden Şekil 4.13 'deki gibi hesaplanmıştır.

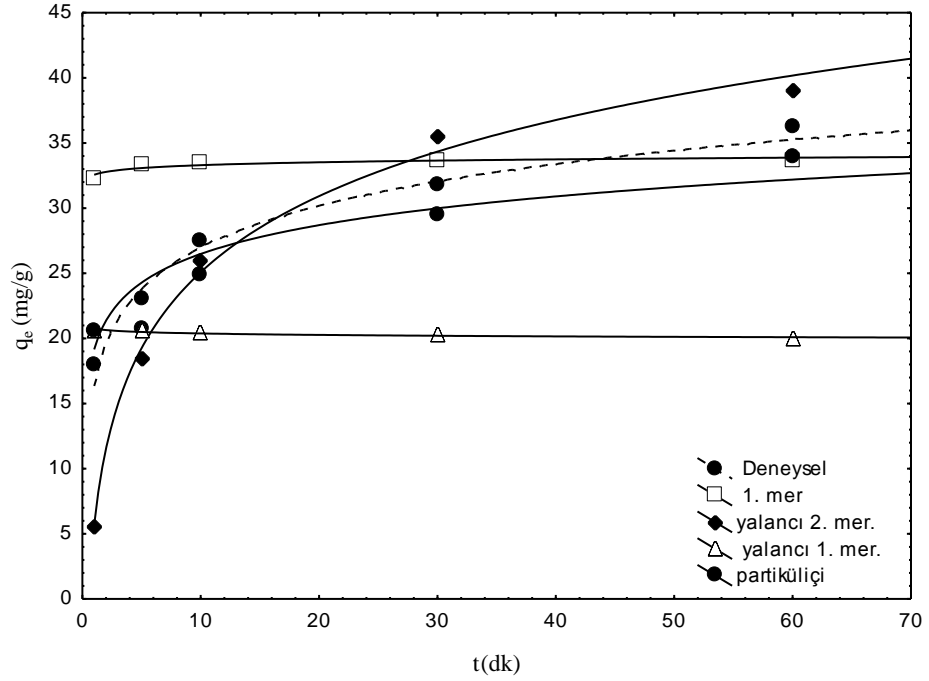


Şekil 4.13. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun partikülüçi difüzyon kinetik modeli

Deney şartları altında nano-Hap'nin adsorpsiyon kinetik parametreleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelgede görüleceği gibi korelasyon katsayısı yalancı 2. Mertebe kinetik modelinde diğer kinetik modellere göre en yüksek değer elde edilmiştir. Bu yüzden nano-HAp üzerine MY'nin adsorpsiyon davranışını tanımlamak için yalancı 2. Mertebe kinetik modeli kullanılacağını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.3. Üç farklı adsorpsiyon kinetik modellerinin değerleri

Kinetik Model	Parametreler	Konsantrasyon (mg/L)		
		50 ppm	100 ppm	150 ppm
1. mertebe	K_1 (dk ⁻¹)	0,0219	0,0431	0,0219
	q_1 (mg/g)	18,65	33,67	50,50
	r^2	0,4903	0,7139	0,9095
Yalancı 1. Mertebe	K_e (dk ⁻¹)	0,0227	0,0281	0,0235
	q_e (mg/g)	8,46	20,67	41,11
	r^2	0,9864	0,9690	0,9581
Yalancı 2. Mertebe	K_2 (g/mg.dk)	0,0086	0,0034	0,0013
	q_2 (mg/g)	22,83	43,47	70,42
	r^2	0,9976	0,9967	0,9920
Partikülüçi difüzyon	K_p (mg/g.dk ^{1/2})	0,7567	1,9733	3,9923
	C	13,1107	18,6753	18,9768
	r^2	0,9746	0,9334	0,9522



Şekil 4.14. q_e - t adsorpsiyon kinetik modellerin uygunluğunu veren grafik

Şekil 4.14 ve Çizelge 4.3 deki korelasyon katsayıları incelendiğinde adsorpsiyon kinetik modellerinden yalancı 2. Mertebe kinetik modelinin bu çalışmaya uyduğu söylenebilir.

4.8. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynlarının hesabında kullanılırlar. Ayrıca adsorpsiyon izotermi termodinamik parametreleri hesaplayabilmek için gereklidir. Literatürde adsorpsiyon çalışmalarını belirli bir modelle tanımlayabilmek için onlarca model geliştirilmiştir MY'nin farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen adsorpsiyon sonuçları sırasıyla Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır. . Bu çalışmada 298, 303, 313K sıcaklıkları arasında incelemeler yapılmıştır.

4.8.1. Langmuir izotermi

Langmuir teorisi adsorpsiyon sitelerini içeren bir yüzey üzerine tek tabaka olarak adsorplandığını kabul eder. Buna rağmen basit bir model olmasından dolayı ve deneysel verileri iyi bir uyum göstermesinden dolayı en popüler izoterm modellerinden biridir. Langmuir izoterm eşitliği aşağıda verilmiştir.

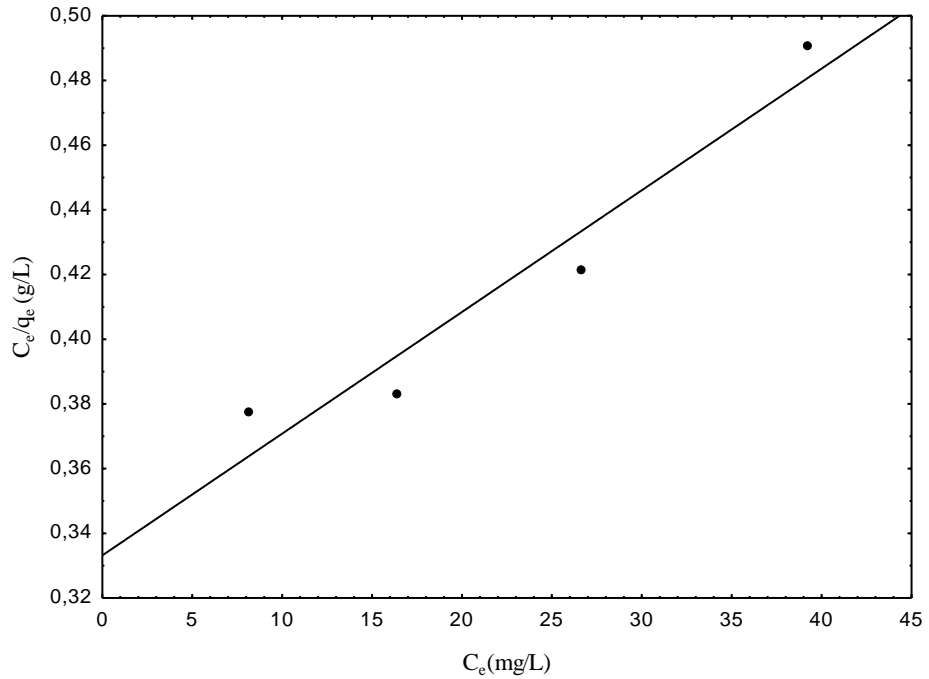
$$C_e/q_e = C_e/q_m + (1/K_L \cdot q_m) \quad (4.6)$$

q_e (mg/g) : adsorban üzerine adsorplanan MY 'nin denge miktarı.

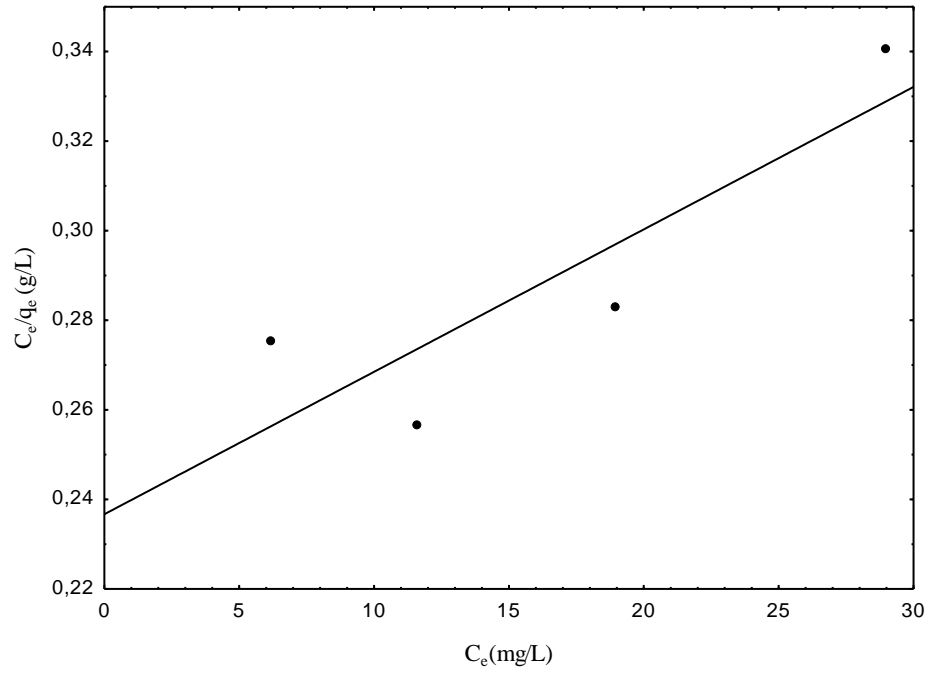
q_m (mg/g) : adsorbanın tek tabaka adsorpladığı miktardır.

C_e (mg/L) : MY 'i çözeltisi denge konsantrasyonudur.

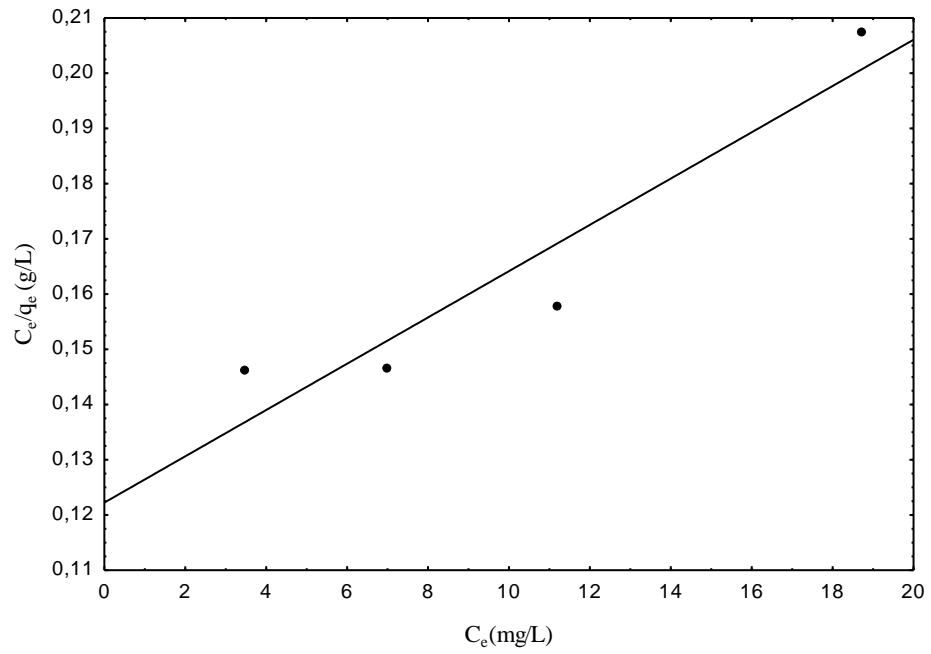
K_L (L/mg) : Langmuir sabitidir.



Şekil 4.15. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 298K Langmuir izotermi grafiği



Şekil 4.16. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 303K Langmuir izotermi grafiği



Şekil 4.17. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 313K Langmuir izotermi grafiği

Langmuir izoterminde, C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle (şekil 4.15-4.17) ortaya çıkan doğruların eğimleri ve kesim noktaları sırasıyla $1/q_m$ ve $1/K_L \cdot q_m$ sabitlerinin değerini verecektir. Buradan da Langmuir izoterm sabitleri (q_m ve K_L) hesaplanmıştır (izelge 4.4). şekil 4.15-4.17 ve izelge 4.4'ten görüldüğü üzere deneysel veriler Langmuir izotermine çok iyi uyum göstermemektedir. Bunun sonucu olarak adsorpsiyonun tek tabakada gerçekleşmediği söylenebilir.

4.8.2. Freundlich izotermi

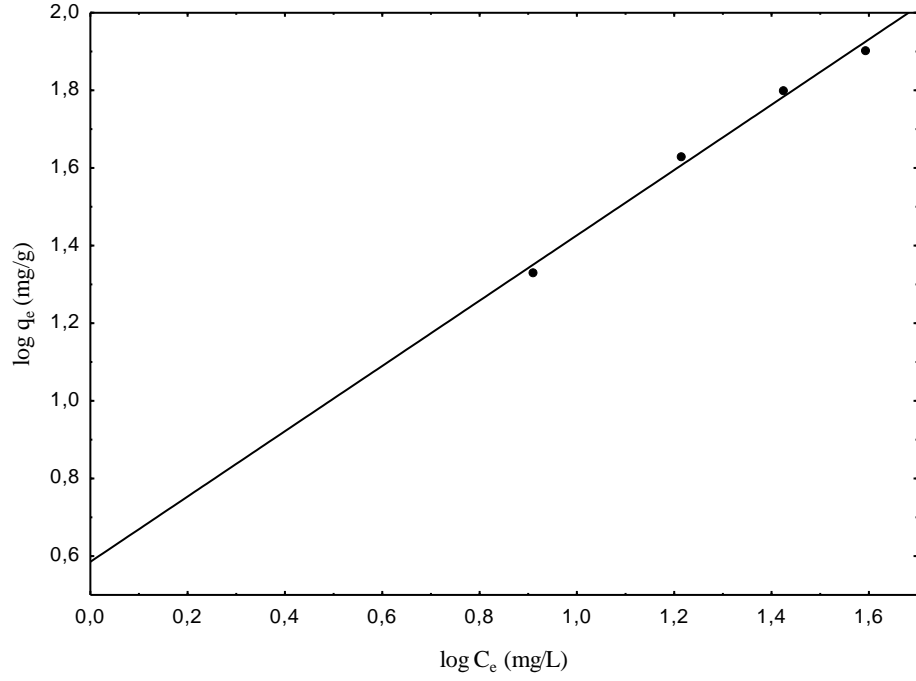
Freundlich izoterm modeli aşağıdaki Eşitlikle ifade edilir.

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (4.7)$$

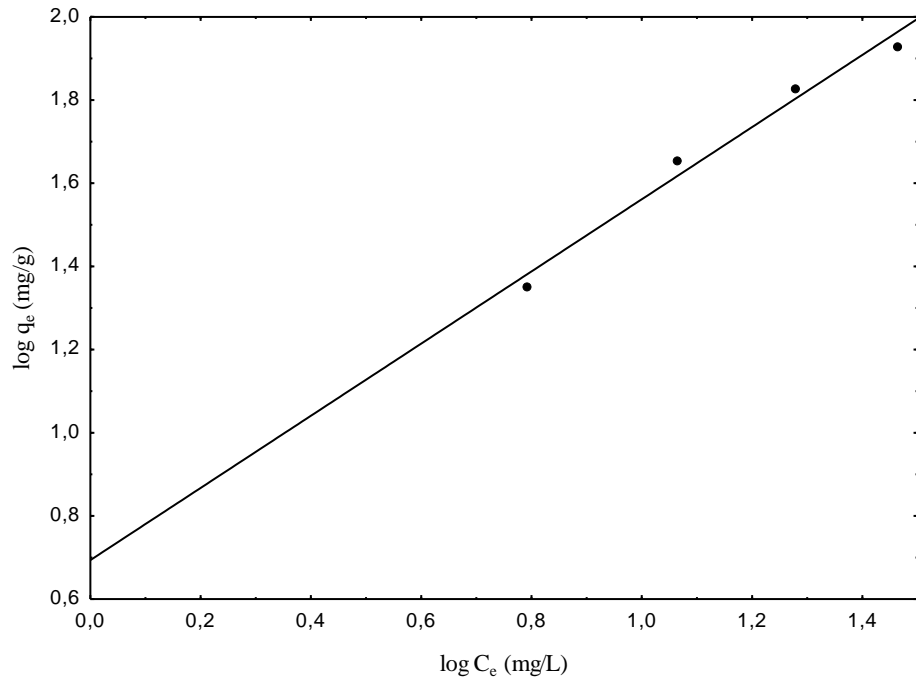
q_e (mg/g) : adsorban üzerine adsorplanan dengedeki MY 'i miktarıdır.

K_f (L/mg) : adsorpsiyon kapasitesini gösteren ampirik bir sabittir.

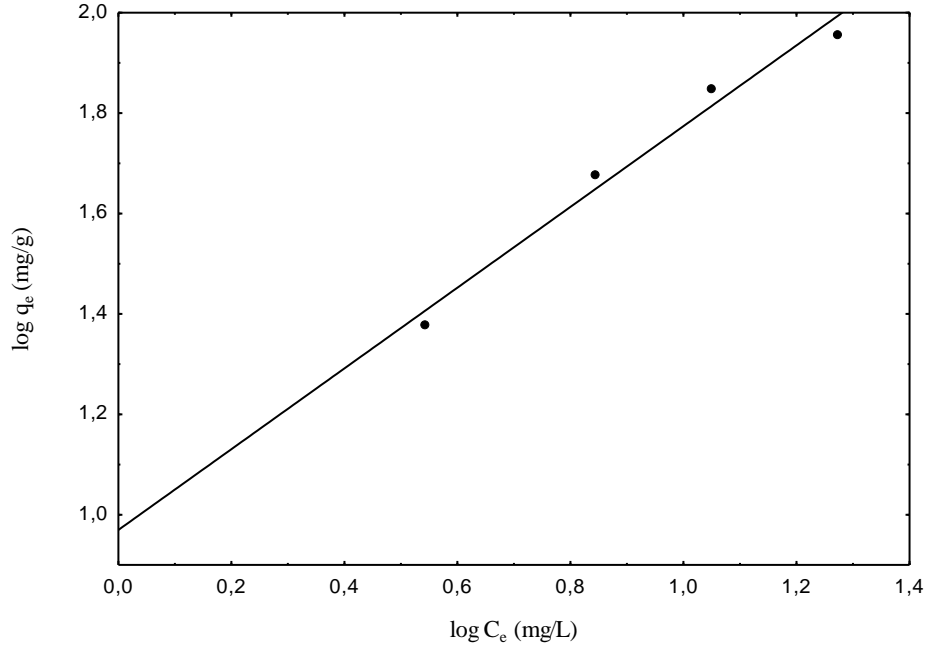
C_e (mg/L) : MY 'i çözeltisi denge konsantrasyonudur.



Şekil 4.18. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 298 K Freundlich izoterminin grafiği



Şekil 4.19. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 303 K Freundlich izoterminin grafiği



Şekil 4.20. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 313 K Freundlich izoterminin grafiği

Freundlich izoterminin $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiğe dökülmesiyle oluşturulmuştur (Şekil 4.18-4.20) ve grafikten yararlanılarak K_F ve n sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.4). Yapılan hesaplamalar sonucu n (adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden sabit) 1'den büyük olarak bulunmuştur. Bu durum ($n > 1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir. Bulguların doğrusal bir grafik oluşturmasından ve korelasyon katsayısının 1'e çok yakın olmasından dolayı Freundlich izoterminin MY adsorpsiyonuna en uygun izotermilerden biri olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermesi MY adsorpsiyonunda yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin rol oynadığını göstermektedir.

4.8.3. Temkin izoterminin

Temkin izoterminin: Adsorpsiyon izotermilerinden bir diğeri adsorbe olan maddeler (adsorbatlar) arasındaki etkileşimleri göz önüne alan temkin izotermidir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup,

adsorbanların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalır. Temkin izotermin ifade eden eşitlik şöyledir.

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (4.8)$$

$$B_T = RT/b \quad (4.9)$$

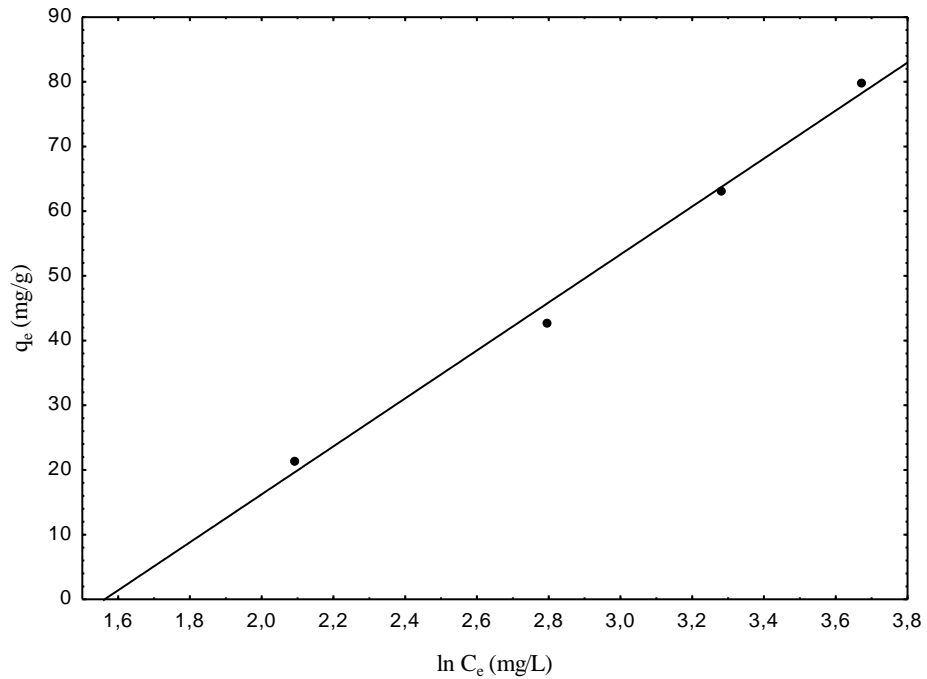
B_T : temkin sabiti

K_T (L/g) : denge bağ sabiti

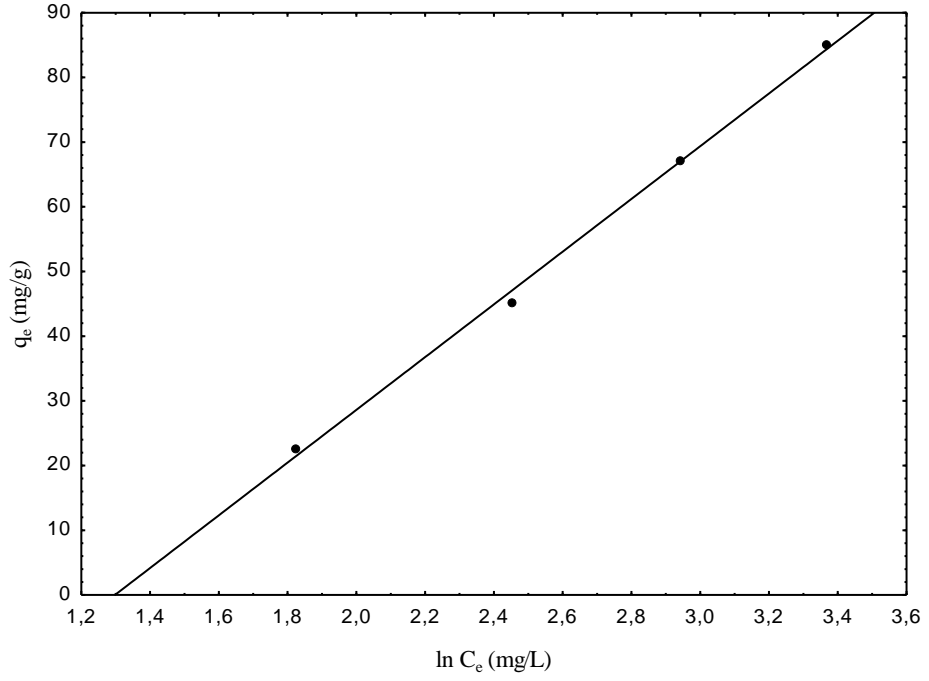
b (j/mol) : adsorpsiyon ısıyla ilgili değer

R (kj/mok. K) : gaz sabiti

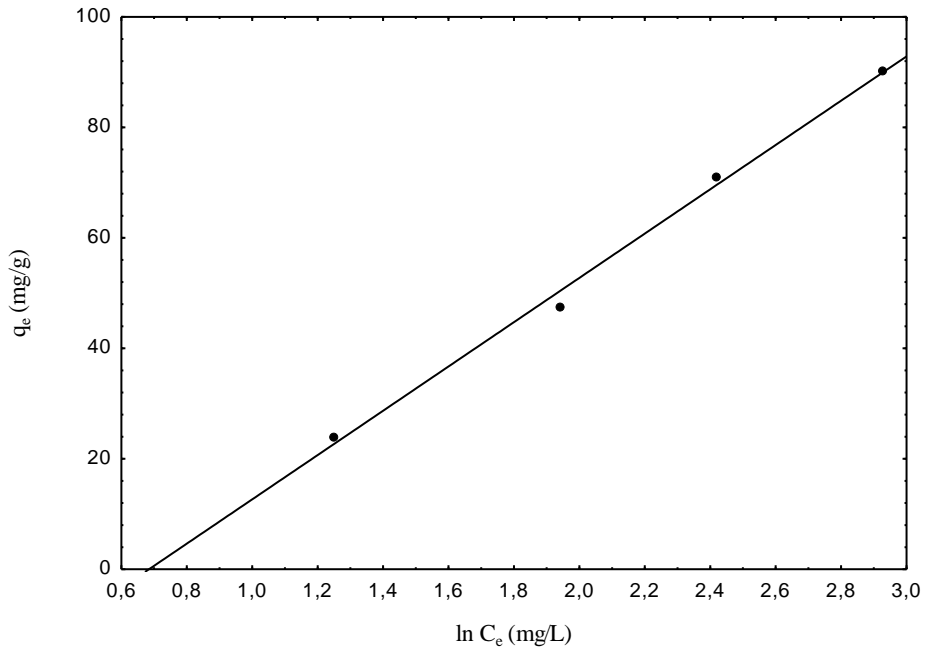
Temkin sabiti değeri (B_T) ne kadar küçülürse adsorban üzerine MY 'nin adsorpsiyonun o kadar iyi olduğu söylenebilir.



Şekil 4.21. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 298 K Temkin izotermi grafiği



Şekil 4.22. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 303 K Temkin izotermi grafiği



Şekil 4.23. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 313 K Temkin izotermi grafiği

Temkin izotermi q_e 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiğe dökülmesiyle oluşturulmuştur (Şekil 4.21-4.23) ve grafikten yararlanılarak K_T ve B_T sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.4). Bulguların doğrusal bir grafik oluşturmasından ve korelasyon katsayısının 1'e çok yakın olmasından dolayı Temkin izotermine MY adsorpsiyonuna Freundlich izotermi kadar uygun bir izoterm olduğu tespit edilmiştir. B_T değerleri adsorpsiyon ısı ile alakalı bir izoterm sabiti olduğundan bu değerlere bakıldığında, değerlerin çok yüksek olmaması adsorbe olan maddeler arasındaki van der Waals etkileşimlerinin baskın olduğunu göstermektedir.

4.8.4. D-R izotermi

D-R izotermi: Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bir bilgi vermez. D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (ϵ), sorpsiyon fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. D-R izotermi, homojen bir yüzey ve sabit bir sorpsiyon potansiyeli temelinden hareket ettiğinden Langmuir izoterminden daha kapsamlı bir yaklaşım sergiler (Ceyhan 2001). D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapılarla gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklar bu yönüyle Langmuir izotermine benzer. D-R izotermi aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m + \beta \epsilon^2 \quad (4.10)$$

$$\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (4.11)$$

ϵ : polanyi potansiyeli

q_e (mg/g) : adsorbanın birim ağırlığına tutulan MY 'nin miktarı

q_m (mg/g) : adsorbanın maksimum kapasitesi

C_e (mg/L) : MY 'i çözeltisinin denge konsantrasyonu

β : D-R izoterm sabiti

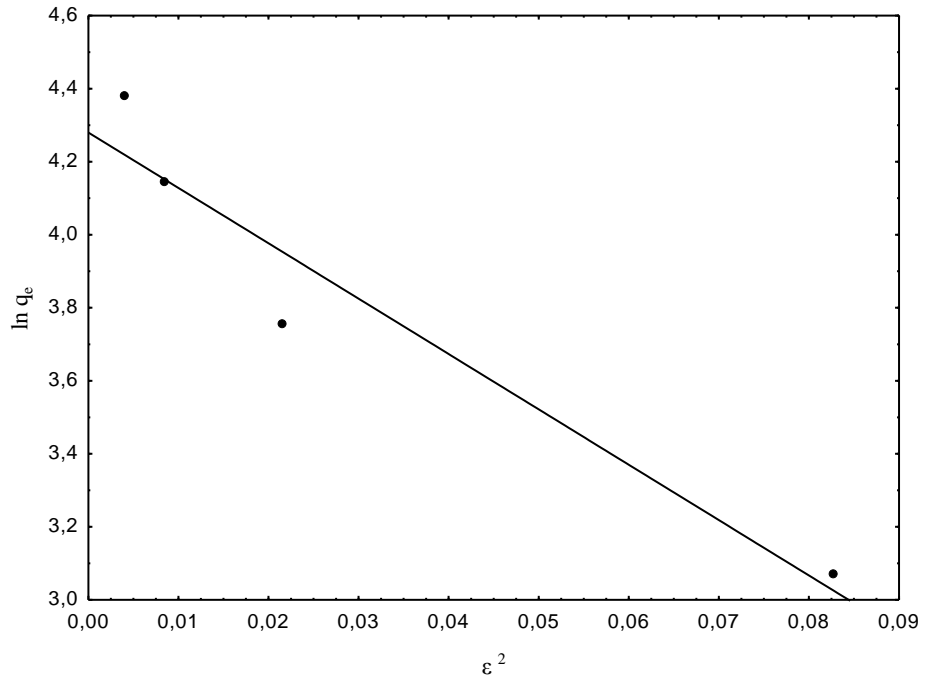
R (kJ/mol. K) : gaz sabiti

T (K) : sıcaklık

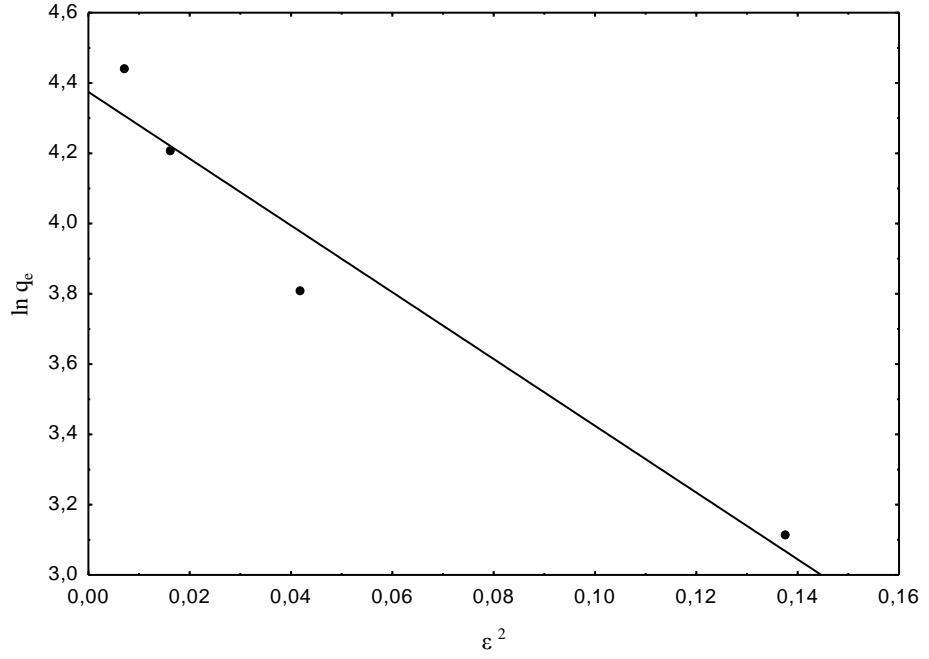
$\ln q_e - \varepsilon^2$ grafiğinin eğiminden β ve q_m değerleri hesaplanabilir. D-R izoterminden elde edilen “ β ” değerleri kullanılarak ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) değeri hesaplanır.

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad (4.12)$$

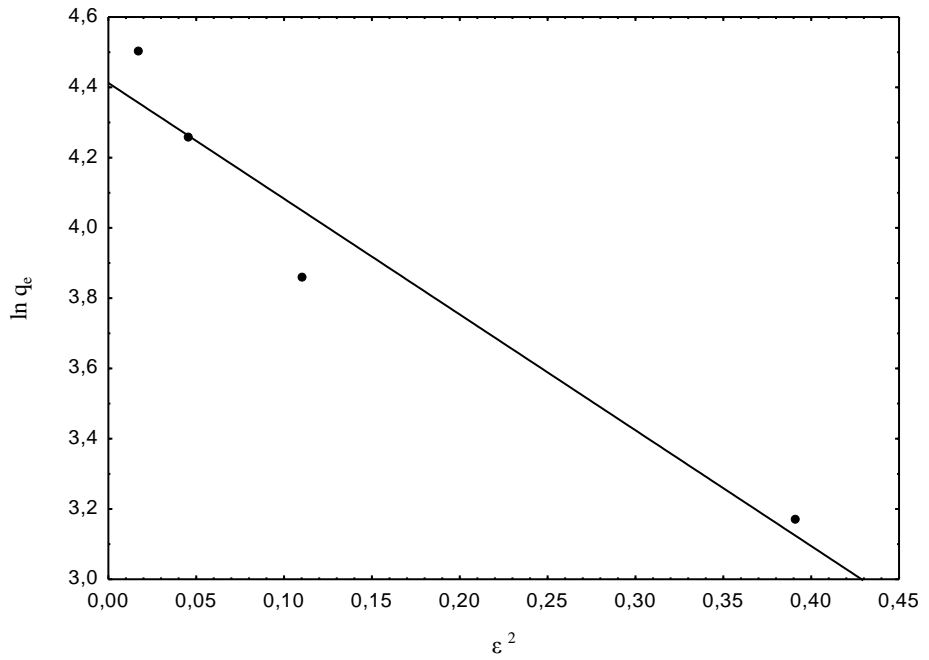
E değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması, sorpsiyonun ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiği anlamına gelir. E değerinin 8 kJ/mol ‘den daha düşük olması durumunda, tutulmanın mekanizması fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. E değerinin 16 kJ/mol ‘den daha büyük olması durumunda, tutulmanın mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir (Ünlü 2004).



Şekil 4.24. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonununun 298 K (D–R) izotermi grafiği



Şekil 4.25. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 303 K (D-R) izotermi grafiği



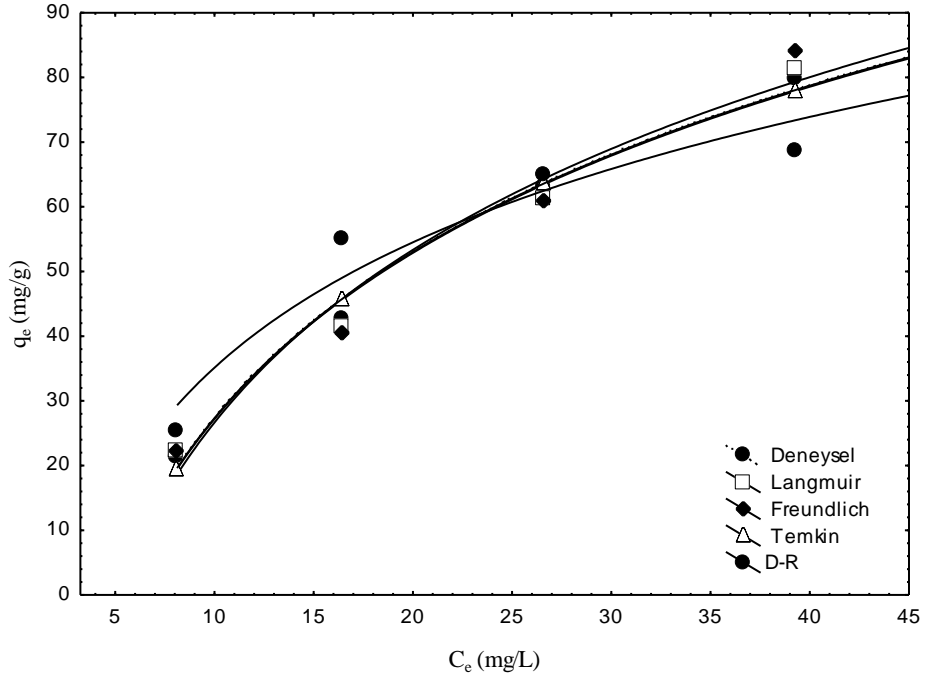
Şekil 4.26. MY çözeltisi üzerine nano-HAp adsorpsiyonunun 313 K (D-R) izotermi grafiği

D-R izotermi $\ln q_e$ 'nin ε^2 'ye karşı grafiğe dökülmesiyle oluşturulmuştur (Şekil 4.24-4.26) ve grafikten yararlanılarak β ve q_m sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.4). Bulguların doğrusal bir grafik oluşturmasından ve korelasyon katsayısının Temkin ve Freundlich izoterminin korelasyon katsayıları kadar olmasa bile 1'e yakın olmasından dolayı bu izotermin de uygun olduğu söylenebilir. Ayrıca Eşitlik 4.12'den hesaplanan E değerleri, 298,303 ve 313 K'de, sırasıyla 0,181; 0,229 ve 0,389 kJ/mol olarak bulunmuştur. E değerlerinin 8 kJ/mol'den küçük olması dolayısıyla bu izotermde de adsorpsiyon prosesinde van der Waals etkileşimlerinin baskın olduğu sonucu desteklenmektedir.

Bu çalışma ve izoterm modellerinden q_e ye karşı c_e grafiği Şekil 4.27'da verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere deneysel izotermimize en uygun izoterm modelleri sırasıyla; Temkin, Freundlich ve D-R modelleridir.

Çizelge 4.4. Adsorpsiyon izotermi grafiksel verilerden elde edilen sonuçlar.

İzoterm	Parametreler	T(K)		
		298 K	303 K	313 K
Langmuir	q_m (mg/g)	263,157	312,5	238,095
	K_L (L/mg)	0,0114	0,0135	0,0343
	r^2	0,9299	0,7493	0,8892
Freundlich	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	3,849	4,939	9,326
	1/n	0,8411	0,8677	0,8044
	r^2	0,9907	0,9797	0,9768
Temkin	K_T (L/mg)	0,209	0,273	0,504
	B_T	37,0747	40,7507	40,0987
	r^2	0,9919	0,9978	0,9951
D-R	β (mmol ² /j ²)	15,1621	9,501	3,2948
	E (kJ/mol)	0,181	0,229	0,389
	r^2	0,9329	0,9529	0,9427
	q_m (mg/g)	72,233	79,408	82,475



Şekil 4.27. q_e - C_e grafiğinin izotermelere uygunluğunu gösteren grafik

4.9. Termodinamik İncelemesi

MY 'i çözeltisi üzerine nano-HAp' nin adsorpsiyonun termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (25,30,40°C) deneyler yapılmış ve buradan elde edilen sonuçlar kullanılarak ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler, katı sıvı ara yüzeyi üzerine çözeltiden 1mol çözünenin transferinden dolayı, adsorpsiyon proseslerinde standart entalpi ΔH^0 , standart entropi ΔS^0 ve standart enerjideki ΔG^0 değişimleri belirlemek için bulunmalıdırlar. Bu parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenebilirler.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (4.13)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.14)$$

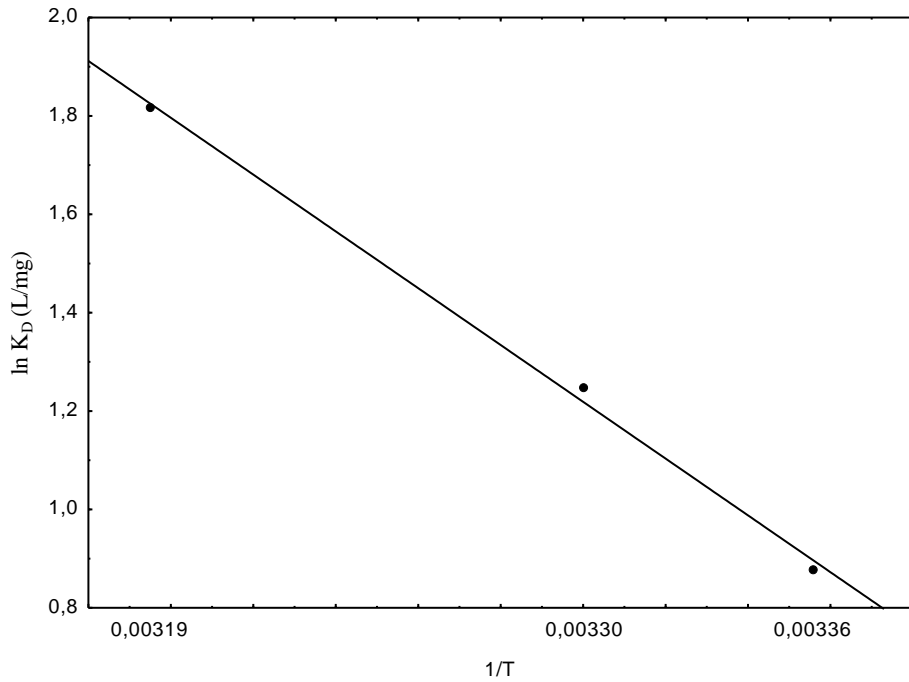
Eşitlik 4.13-4.14'ün modifiye edilmesiyle Eşitlik 4.15 elde edilir.

$$\ln K_D = (\Delta S^0/R) - (\Delta H^0/RT) \quad (4.15)$$

$$K_D = q_e/C_e \quad (4.16)$$

Bu amaca yönelik olarak deneysel veriler kullanılarak farklı sıcaklıklar için hesaplanan dağılma katsayısı $\ln K_D$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilip Şekil 4.28'de verilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından ΔS^0 değerleri elde edilmiştir. Daha sonra $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak ta her bir sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır.

Elde edilen grafikten de anlaşılacağı gibi adsorbanlarda nano-HAp, için dağılma katsayısı değerleri sıcaklıkla artmıştır.



Şekil 4.28. Termodinamik inceleme için $\ln K_D$ - $1/T$ grafiği

Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif ; ΔG^0 değerleri negatiftir. Bu adsorpsiyon proseslerinin kendiliğinden gerçekleşen prosesler olduğunu açıklar. Literatürlerde adsorpsiyon entalpi değerinin, 5-40 kJ/mol arasında fiziksel adsorpsiyon ve 80-200 kJ/mol arasında olduğunda ise kimyasal adsorpsiyon olduğu söylenilebilir (Liu, 2009). Bu çalışmada ΔH^0 değerinin 48kJ/mol çıkması, fiziksel adsorpsiyonun

yanında iyonik adsorpsiyonun olduğunu göstermektedir. Ayrıca ΔH^0 değerinin pozitif olması MY 'i adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 değerinin pozitif çıkması ise adsorpsiyonla entropinin arttığını gösterir. Benzer sonuçlar literatürde MY'nin farklı adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonunda da görülmüştür (Liu, 2009). D-R izotermi sonuçları ve ΔH^0 adsorpsiyon entalpi değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ve iyonik adsorpsiyon üzerinden yürüdüğünü desteklemektedir.

Çizelge 4.5. Termodinamik inceleme sonucu elde edilen değerler

T(C ⁰)	ΔH (kj/mol)	ΔS (j/mol)	ΔG (kj/molK)
25	48,006	168,55	-2,174
30			-3,141
40			-4,724

5. SONUÇ

Nano-HAp üzerine MY'nin adsorpsiyon çalışmasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Nano-HAp üzerine MY adsorpsiyonunda denge süresi yaklaşık 120 dakika olarak tespit edilmiştir.
2. Adsorpsiyon üzerine pH, sıcaklık, adsorban miktarı etkileri araştırılmıştır. Düşük pH'larda adsorpsiyon kapasitesinin artış hızı çok fazla, pH 4'ten sonra ise bu artış hızının çok fazla değişmediği görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. 313 K'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 90,15 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür.
3. Adsorpsiyon kinetik modelinin yalancı 2. Mertebeden olduğu belirlenmiştir.
4. Adsorpsiyon izotermelerinin uygunluğu araştırıldığında Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin bu çalışmaya yüksek düzeyde uygunluk sağladığı, D-R izoterm modelinde ise bu kadar yüksek olmasa bile uyum sağladığı gözlemlenmiştir.
5. ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Bu parametre değerlerine göre adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşen ve fiziksel mekanizmayla kontrol edilen endotermik bir adsorpsiyon prosesi olduğu tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar dikkate alındığında nano-HAp adsorbanın MY adsorpsiyonunda uygun bir adsorban olarak kullanılabilirliği söylenilebilir.

KAYNAKLAR

- Akan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S., Doğan, M., 2004. Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. Department of Chemistry, Faculty of Science Literature, University of Balıkesir, Balıkesir. 10100, Turkey.
- Atun, G., 2005. Fizikokimya ders notları, İstanbul Üniversitesi, İstanbul Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 2005. Kimya mühendisliği laboratuvarı 1 deney kitabı: Adsorpsiyon Deney No: 4b.
- Baek, M.H., Ijagbemi, C.O., Se-Jin, O., Dong-Su K., 2009. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean Journal of Hazardous Materials 176 820–828.
- Bakan, F., 2011 Biyomedikal Uygulamalar İçin Nano Boyutlu Hidroksiapatit Üretimi ve Karakterizasyonu, Erzurum.
- Başar H.M., 2006. Organik Kökenli Doğal Adsorbanlarla Kontrollü İlaç Salınımı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Başıbuyuk, M. and Forster, C. F., 2003. “An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System”, Process Biochemistry, 38: 1311-1316.
- Berkem, A. L., Baykut, S., Berkem, M. L., 1994. Fizikokimya, İstanbul.
- Brown, W. Paul., Constantz, B., 1994. Hydroxyapatite and Related Materials, CRC Press, New York.
- Bulut, E., Özacar, M., Sengil, I.A., 2008. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design Microporous and Mesoporous Materials 115 234–246.
- Çakmak, E., 2004. Adsorpsiyon Teorisi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Ceyhan, Ö., Baybas, D., 2001. Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite, 193- 200, © TÜBİTAK.
- Chowdhury, S. and Saha P., 2010. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal 164 168–177.
- Cicek, F., Ozer, D., Ozer, A. ve Ozer, A., 2007, “Low Cost Removal of Reactive Dyes Using Wheat Bran”, Journal of Hazardous Materials, 146: 408–416.
- Çiftçi, H., Kaplan, Ş. Ş., Köseoğlu, H., Karakaya, E., Kitiş, M., 2007. Yapay Sulak Alanlarda Atık su Arıtımı Ve Ekolojik Yaşam, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 23(1-2), 149-160.
- Correia, M. F., Stephenson, T., Judd, S. J., 1994. Characterization Of Textile Wastewater – A Review, Environmental Technology, 15, 917 – 329.
- Dabrowski, A., 2001. Adsorption-From Theory to Practise, Advances in Colloid and Interface Science, 93, 135-224.
- El-khaiary, M.I., 2007. Kinetics And Mechanism Of Adsorption Methylene Blue From Aqueous Solution By Nitric-Acid Treated Water Hyacinth, Journal Of Hazardous Materials, 147, 28-36.
- Glasston, S., Lewis, D., 1960. Elements Of Physical Chemistry, 2. Nd. Ed. Macmillan & Co Lrd, London.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W., 1982. Adsorption Surface Area And Porosity, 2. Ed. Pp. 1-2.

- Gül, Ş., Özcan, Ö., Erbatır, O., 2007. Ozonation Of C.I. Reaktive Red 194 And C.I. Reaktive Yellow 145 İn Aqueous Solution İn The Presence Of Granular Activated Carbon, *Çukurova Dyes And Pigments*, 75, 426-431.
- Güven, D., 2009. "Boyarmadde Giderimi", Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya- Metalürji Fakültesi.
- Hayek, E., Newsly, H., 1963. Pentacalciummonohydroxyorthoph., *Inorg. Synth.*, 7, 63.
- Huang, F.C., Lee, J.F., Lee, C.K., Chao, H.P., 2004 Effects of cation exchange on pore and surface and adsorption characteristic of montmorillonite, *Colloids and Surfaces*.
- İçoğlu, H.İ., 2006. "Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kabak, H., 2008. "Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kertmen, M., 2006. Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyarmadde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.
- Khan, M.N., Sarwar A., Zareen U., 2002. Adsorption Characteristics of Crystal Violet on Beach Sand from Aqueous Solution, *Pak. J. Anal. Chem.* 3, 8–12.
- Khattri, S.D., Singh M.K., 1999. Colour Removal From Dye Wastewater Using Sugar Cane Dust As An Adsorbent, *Adsorp. Sci. Technol.* 17, 269– 282.
- Klein, L.C., 1988. Sol-gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes, Noyes Publications, 55.
- Klein, C.L., 1996. HandBook Of Nanophase Materials, Published By Marcel Dekker, pp.1-8.
- Kocaer, F. O., ve Alkan, U., 2002. Boyarmadde İçeren Tekstil Atık sularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1.
- Langmuir, I., 1918. "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9):1361-1403.
- Liu, Y., 2009. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *J. Chem. Eng. Data* 54, 1466-1470.
- Mckay, G., 1996. Use of Adsorbents For the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press,133-155.
- Mckay, G., Porter, J. F., Prasad, G.R., 1999. The Removal of dye Colours from Aqueous Solutions by Adsorption on Low-Cost Materials, *Water Air Soil Pollut.* 114, 423–438.
- Metcalf and Eddy, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill Pub., New York, 1819.
- Mittal, A., 2006. Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers *Journal of Hazardous Materials B*133 196–202.
- Murugan, R., Rao, K.P., In: Srinivasan KSV, editor, 1998. *Proceedings of IUPAC macromolecules*, New Delhi: Allied Publishers, pp. 638–641.
- Murugan, R., Ramakrishna, S., 2005. Development of nanocomposites for bone

- grafting. *Composites Science and Technology* 65, 2385-2406.
- Nasuha, N., Hameed, B. H. and Mohd Din, A. T., (2009). "Rejected Tea as a Potential Lowcost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue", *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3):126-132.
- Othmer, K., 1971. *Encyclopedia of Chemical Technology*, M. Dekker Inc., 2, 880-920.
- Önal, Y., 1988. "Malatya İli Killerinin Fizikokimyasal Özelliklerinin Araştırılması ve Analitik Amaçlı Uygulamaları" İnönü Üniversitesi.
- Onal, Y., Akmil, C., Basar, A., Eren, D.C., Sarıcı, O., Depci, T., 2006. Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tuncbilek lignite *Journal of Hazardous Materials B128* 150–157.
- Onal, Y., Akmil, C., Başar, C., Sarıcı, O., 2007. Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon *Journal of Hazardous Materials* 146 194–203.
- Papinutti, L., Mouso, N., Forchiassin, F., 2006. Removal and degradation of the fungicide dye malachite green from aqueous solution using the system wheat bran—*Fomes sclerodermeus*, *Enzyme Microb. Technol.* 39 () 848–853.
- Regi, M.V. and Arcos, D., 2008. *Biomimetic Nanoceramics in Clinical Use, From Materials to Applications*, RSC Publishing, Madrid, Spain.
- Saha, P., Chowdhury, S., Gupta, S., Kumar, I., 2010. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chemical Engineering Journal* 165 874–882.
- Sarıkaya, Y., 1993. *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, Türkiye.
- Savcı, S., 2005. "Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Shaw, D.J., 1996. *Introductions Colloid And Surface Chemistry*, Butterworths, Co. Publisher, London.
- Soran, H., 1992 *Bitkilerin Atık Su Arıtımında Kullanılması*, H.Ü. Eğitim Fakültesi Dergisi, Sayı: 9, Sayfa: 261-267.
- Sun, X., Wong, S., Liu, X., Gong, W., Bao, N., Gao, B., Zhang, H., 2008. Biosorption Of Malachite Green From Aqueous Solutions Onto Aerobic Granules: Kinetic On Equilibrium Studies, *Bioresourse Technology*, 99, 3475-3483.
- Tatlı, İ.A., 2003. "Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Tas A.C., 2000. Synthesis of Biomimetic Ca-Hydroxyapatite Powders at 37°C in Synthetic Body Fluids. *Biomaterials*, 21, 1429–1438.
- Teker, M., Saltabas, Ö., İmamoglu, M., 1997 Adsorption Of Cobalt By Activated Carbon From The Rice Hull, *Journal Of Environmental Science And Health, Part A, Vol. 32(8)*, 2077-2086.
- Uğur, F.A., 2005. "Kil Minerallerinin Radyoaktif Minerallerini Tutma Özelliklerinin, Kilin Yapısına ve İşlem Koşullarına Bağlılığının İncelenmesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ünlü, N., 2004 Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Gurup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonlarının Optimizasyonu ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi.

- Weber, W.J., 1972. Photochemical Process For Water Quality Control, John Miby And Song. Ins.
- Yıldırım, E., 2003 “Tekstil Atık Sularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 58s.
- Zhang, J., Li, Y., Zhang, C., Jing, Y., 2008. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundo donax root Journal of Hazardous Materials 150 774–782

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Kars'ın Sarıkamış ilçesinde doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Sarıkamış'ta tamamladı. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2009 yılında Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimine hala devam etmektedir.