

**T.C.**  
**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KATYONİK BOYAR MADDELERİN SEPIYOLİT**  
**YÜZEYİNDE ADSORPSİYONU VE ADSORPSİYON**  
**KİNETİĞİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Yasemin ÖZDEMİR**

169045

**Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi**  
**tarafından kısmen desteklenmiştir.**

**Balıkesir, Ağustos 2005**

**T.C.**  
**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KATYONİK BOYAR MADDELERİN SEPIYOLİT**  
**YÜZEYİNDE ADSORPSİYONU VE ADSORPSİYON**  
**KİNETİĞİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Yasemin ÖZDEMİR**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. Mehmet DOĞAN**

**Sınav Tarihi : 02.09.2005**

**Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Mahir ALKAN (BAÜ-FEF)**

**Doç.Dr. Cengiz ÖZMETİN (BAÜ-MMF)**

**Doç.Dr. Mehmet DOĞAN(BAÜ-FEF) (Danışman)**

**Balıkesir, Ağustos 2005**

## ÖZ

### KATYONİK BOYAR MADDELERİN SEPIYOLİT YÜZEYİNDE ADSORPSİYONU VE ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Yasemin ÖZDEMİR

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı  
(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Doç.Dr. Mehmet DOĞAN)

Balıkesir, 2005

Sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine metil viyolel ve metilen mavisinin adsorpsiyonu pH, iyon şiddeti ve sıcaklık; ve adsorpsiyon kinetiği, karıştırma hızı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, iyon şiddeti ve sıcaklık gibi parametreler kullanılarak incelendi. Adsorpsiyon prosesinin 3 saat içinde dengeye ulaştığı ve sepiyolit yüzeyinde metil viyolel ve metilen mavisinin adsorplanmış miktarının artan pH, iyon şiddeti ve sıcaklıkla arttığı bulundu. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak analiz edildi ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermi ile oldukça iyi bir şekilde uyum gösterdiği bulundu. Ayrıca metil viyolel ve metilen mavisi için kesikli reaktör tasarımı yapıldı. Adsorpsiyon ölçümleri adsorpsiyon prosesinin çok hızlı ve fiziksel bir proses olduğunu gösterdi. Boyar maddelerin giderim hızının başlangıç boyar madde konsantrasyonundaki, pH'daki, iyon şiddetindeki ve sıcaklıktaki artma ile arttığı, ve karıştırma hızı ile değişmediği bulundu. Adsorpsiyon verileri birinci ve ikinci derece kinetik modeller kullanılarak analiz edildi. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece olduğu ve adsorpsiyon prosesinde hız-kontrol basamağının tanecik içi difüzyon olduğu bulundu. Metil viyolel ve metilen mavisinin adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi, Arrhenius eşitliğinden kullanılarak sırasıyla, 2,41 ve 16,23 kJ/mol olarak hesaplandı. Bu düşük aktivasyon enerjisi değerleri adsorpsiyon mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Difüzyon katsayısı değerleri başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, iyon şiddeti ve sıcaklıktaki artma ile artmaktadır.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Sepiyolit; adsorpsiyon izotermi; metil viyolel; metilen mavisi; adsorpsiyon kinetiği; boyar madde; tanecik içi difüzyon

## **ABSTRACT**

### **THE ADSORPTION AND ADSORPTION KINETICS OF CATIONIC DYES ONTO SEPIOLITE**

Yasemin ÖZDEMİR

Balikesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(Master Thesis / Supervisor: Associate. Prof. Dr. Mehmet DOĞAN)

Balıkesir, 2005

The adsorption of methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite from aqueous solutions has been investigated using pH, ionic strength and temperature as parameters; the adsorption kinetics stirring speed, initial dye concentration, pH, ionic strength and temperature. Adsorption process was attained to the equilibrium within 3 h. The amount adsorbed of methyl violet and methylene blue dyes on sepiolite increased with increasing pH, ionic strength and temperature. The experimental data were analysed by Langmuir and Freundlich isotherms, and found that the isotherm data were reasonably correlated by Langmuir isotherm. Furthermore, for the removal of methyl violet and methylene blue dyes, a batch reactor was designed. Adsorption measurements show that the process is very fast and physical in nature. Adsorption rate increased with increase in the initial concentration of the dye and the initial pH and temperature of solution. Adsorption data were modelled using the first and second order kinetic equations. The kinetics of adsorption were found to be pseudo second order and the rate controlling step was intra-particle transport into the pores of sepiolite particles. The activation energy for adsorption process was calculated from Arrhenius equation and found that for methyl violet and methylene blue were 2,41 and 16,23 kJ/mol, respectively. The low activation energy values indicate that the rate of adsorption is diffusion-controlled. The coefficient,  $D$ , was found to increase when the initial dye concentration, pH and temperature were raised.

**KEY WORDS:** Sepiolite; adsorption isotherm; methylene blue; methyl violet; kinetics of adsorption; dye; intra-particle diffusion.

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>	ii
<b>ABSTRACT, KEYWORDS</b>	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b>	iv
<b>SEMBOL LİSTESİ</b>	vii
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	ix
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>	xi
<b>ÖNSÖZ</b>	xiii
<b>1.GİRİŞ</b>	1
1.1 Sepiyolit	1
1.1.1 Sepiyolitın Özellikleri	2
1.1.2 Sorpsiyon Özellikleri	2
1.1.3 Aktif Sorpsiyon Merkezleri	3
1.1.4 Sepiyolitın Kullanım Alanları	3
1.1.5 Sepiyolitın Teknik Özellikleri	4
1.1.5.1 Yapısı	4
1.2 Adsorpsiyon	5
1.2.1 Adsorpsiyon İzotermi	7
1.2.1.1 Henry Yasası	7
1.2.1.2 Freundlich İzotermi	8
1.2.1.3 Langmuir İzotermi	9
1.2.1.4 BET İzotermi	11
1.3 Adsorpsiyon Kinetiği	12
1.4 Literatür Özeti	13
1.5 Çalışmanın Amacı	15

<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>16</b>	
2.1	Sepiyolit Örneklerinin Temini ve Özellikleri	16
2.2	Sepiyolit'in Safsızlıklardan Arındırılması	16
2.3	Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler	17
2.3.1	Metil Viyolet	17
2.3.2	Metilen Mavisi	18
2.4	Adsorpsiyon Deneyleri	18
2.5	Adsorpsiyon Kinetiği Deneyleri	19
		20
<b>3. BULGULAR</b>		
3.1	Metil Viyolet ve Metilen Mavisi'nin Sepiyolit Yüzeyine Adsorpsiyonu	20
3.1.1	pH'nın Etkisi	20
3.1.2	İyon Şiddetinin Etkisi	24
3.1.3	Sıcaklığın Etkisi	26
3.2	Metil Viyolet ve Metilen Mavisinin Sepiyolit Yüzeyine Adsorpsiyon Kinetiği	32
3.2.1	Karıştırma Hızının Etkisi	32
3.2.2	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	35
3.2.3	Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH'nın Etkisi	39
3.2.4	İyon Şiddetinin Etkisi	45
3.2.5	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi	49
		56
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA</b>		
4.1	Adsorpsiyon Dengesi	56
4.1.1	pH'nın Etkisi	56
4.1.2	İyon Şiddetinin Etkisi	57
4.1.3	Sıcaklığın Etkisi	58
4.2	Adsorpsiyon İzotermi	58
4.2.1	Freundlich İzotermi	59

4.2.2	Langmuir İzotermi	59
4.3	Adsorpsiyon Isısı	65
4.4	İzoterm Verilerinden Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı	65
4.5	Adsorpsiyon Hızı	68
4.5.1	Karıştırma Hızının Etkisi	68
4.5.2	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	68
4.5.3	pH'nın Etkisi	70
4.5.4	İyon Şiddetinin Etkisi	70
4.5.5	Sıcaklığın Etkisi	70
4.6	Adsorpsiyon Kinetiği	71
4.7	Adsorpsiyon Mekanizması	73
4.7.1	Kütle Transfer Katsayısı	73
4.7.2	İntra-Partikül Difüzyon Modeli	81
4.8	Difüzyon Katsayısı	88
4.9	Aktivasyon Enerjisi	89
4.10	Sonuçlar	90
	<b>KAYNAKÇA</b>	93

## SEMBOL LİSTESİ

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Adı</u></b>	<b><u>Birimi</u></b>
K	Adsorpsiyon denge sabiti	g/mol
$q_e$	Adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı	mol/g
$R^2$	Lineer regresyon katsayısı	
t	Zaman	s
T	Mutlak sıcaklık	K
m	Adsorbentin kütlesi	g
$q_t$	t anında adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı	mol/g
$C_0$	Sulu çözeltinin başlangıç derişimi	mol/L
$k_1$	Birinci derece kinetik hız sabiti	1/s
$k_2$	İkinci derece kinetik hız sabiti	gmol/dak
$t_{1/2}$	Boyar maddenin yarılanma süresi	s
$k_{dif}$	Tanecik içi difüzyon hız sabiti	mol/s <sup>1/2</sup>
$\beta_L$	Kütle transfer katsayısı	g
$S_s$	Adsorbentin yüzey alanı	m/s
$C_t$	Sulu çözelti içindeki boyar maddenin t anındaki derişimi	m <sup>2</sup> /g
$r_0$	Adsorbent taneciklerinin yarıçapı	mol/L
D	Difüzyon katsayısı	cm
$E_a$	Aktivasyon enerjisi	cm <sup>2</sup> /s
$R_g$	Gaz sabiti	kJ /mol
$\Delta H^*$	Aktivasyon entalpisi	J/Kmol
$\Delta S^*$	Aktivasyon entropisi	kJ/mol
$\Delta G^*$	Aktivasyon serbest enerjisi	J/molK
$k_b$	Boltzmann sabiti	kJ/mol
		J/K



$h$	Planck sabiti	J s
$pH_{pzc}$	Sıfır yük noktası	----
$pH_{iep}$	İzoelektrik nokta	----
$K_H$	Henry sabiti	----
$K_F$	Freundlich sabiti	mol/g
$n$	Heterojenite faktörü	----
$k_a$	Adsorpsiyon hız sabiti	----
$k_d$	Desorpsiyon hız sabiti	----
$q_m$	Adsorbent tek tabaka kapasitesi	mol/g
$c$	Adsorplama gücünün bir ölçüsü	----
$\theta$	Adsorbat tarafından adsorbent yüzeyinin kaplanan kesri	----
$V$	Sulu çözeltinin hacmi	L
$W$	Adsorbent kütlesi	g
$C_e$	Dengede sulu faz adsorbat konsantrasyonu	mol/L

## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u> <u>No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Sepiyolit kistal yapısı	2
2.1	Metil viyoletin yapısı	17
2.2	Metilen mavisinin yapısı	18
3.1	Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b) metilen mavisinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	23
3.2	Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b)metilen mavisinin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi	27
3.3	Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b) metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	31
3.4	Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b) metilen mavisinin adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi	36
3.5	Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b) metilen mavisinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi	40
3.6	Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b) metilen mavisinin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi	44
3.7	Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b) metilen mavisinin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi	50
3.8	Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b)metilen mavisinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi	55
4.1	Şekil 3.1 a ve b'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	62
4.2	Şekil 3.2 a ve b'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	63
4.3	Şekil 3.3a ve b'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	64
4.4	Sepiyolit yüzeyinde metil viyolet ve metilen mavisinin adsorpsiyon için $-\ln C_e$ 'ye karşı $1/T$ eğrisi	66

4.5	Kesikli çalışan reaktörün dizaynı	67
4.6	Metil viyoleto ve metilen mavisinin farklı giderim yüzdeleri için çözeltili hacminin (V), adsorbentin kütleline (W) karşı eğrisi	69
4.7	Şekil 3.4 a ve b'deki verilere ait $t/q_t$ 'nin $t$ 'ye karşı eğrileri	76
4.8	Şekil 3.5 a ve b'deki verilere ait $t/q_t$ 'nin $t$ 'ye karşı eğrileri	77
4.9	Şekil 3.6a ve b'deki verilere ait $t/q_t$ 'nin $t$ 'ye karşı eğrileri	78
4.10	Şekil 3.7a ve b'deki verilere ait $t/q_t$ 'nin $t$ 'ye karşı eğrileri	79
4.11	Şekil 3.8 a ve b'deki verilere ait $t/q_t$ 'nin $t$ 'ye karşı eğrileri	80
4.13	Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları için intra-partikül difüzyon eğrileri	83
4.14	Farklı karıştırma hızları için intra-partikül difüzyon eğrileri	84
4.15	Farklı pH'lar için intra-partikül difüzyon eğrileri	85
4.16	Farklı iyon şiddetleri için intra-partikül difüzyon eğrileri	86
4.17	Farklı sıcaklık için intra-partikül difüzyon eğrileri	87
4.18	Sepiyolit yüzeyinde metil viyoleto ve metilen mavisinin adsorpsiyonu için Arrhenius eğrileri	91
4.19	Metil viyoleto ve metilen mavisinin adsorpsiyon için $\ln(k_2/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrileri	92

## ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Cizelge No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Eskişehir sepiyolit rezervi	2
1.2	Sepiyolit kullanım alanları	5
2.1	Sepiyolit bazı fiziksel özellikleri	16
2.2	Sepiyolit kimyasal bileşimi	17
3.1	Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler.	20
3.2	Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler	22
3.3	Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler	24
3.4	Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler	25
3.5	Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyonunun sıcaklık değişimine ait deneysel veriler	28
3.6	Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunun sıcaklık değişimine ait deneysel veriler	29
3.7	Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini gösteren deneysel veriler	32
3.8	Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini gösteren deneysel veriler	34
3.9	Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisine ait deneysel veriler	37
3.10	Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisini gösteren deneysel veriler	38
3.11	Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler	41

3.12	Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler	42
3.13	Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler	45
3.14	Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler	47
3.15	Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler	51
3.16	Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini gösteren deneysel	53
4.1a	Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri	60
4.1b	Sepiyolit yüzeyinde adsorplanan metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri	60
4.2	Metil viyole ve metilen mavisi içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları	68
4.3a	Sepiyolit yüzeyinde metil viyole adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik değerler	74
4.3b	Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik değerler	75
4.4	Çeşitli adsorbent yüzeylerinde bazı boyar maddelerin adsorpsiyon dereceleri ve adsorpsiyon modelleri	82

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Mehmet DOĞAN yönetiminde Fen Edebiyat Fakültesi Fiziksel Kimya Laboratuvarı'nda ve Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezinde (BÜTAM) gerçekleştirilmiştir.

Hayatımın üniversite evresinde ve çalışmalarımın başlangıcından bitimine kadar bilgi ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, Yüksek Lisans Tezimin hazırlanmasında büyük yardımlarını esirgemeyen Tez Danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet DOĞAN' a ve desteğini, ilgisini hiçbir zaman eksik etmeyen Sayın Yrd.Doç Dr Serap DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince yardımlarını gördüğüm, bana değerli zamanını ayıran, bilgi, kişilik ve tecrübelerini kendime rehber edindiğim Sayın Prof. Dr. Mahir ALKAN' a, sabrı ve yardımları için Arş. Gör. Özkan DEMİRBAŞ'a ve laboratuardaki çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler...

Bu araştırmada maddi olanak sağlayan Balıkesir Üniversitesi Araştırma Fonu'na ve BÜTAM'a teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda olan, her konuda desteklerini ve sevgilerini hissettiren babam Ali ÖZDEMİR'e ve aileme sonsuz minnettarım...

Balıkesir-2005

Yasemin ÖZDEMİR

## 1.GİRİŞ

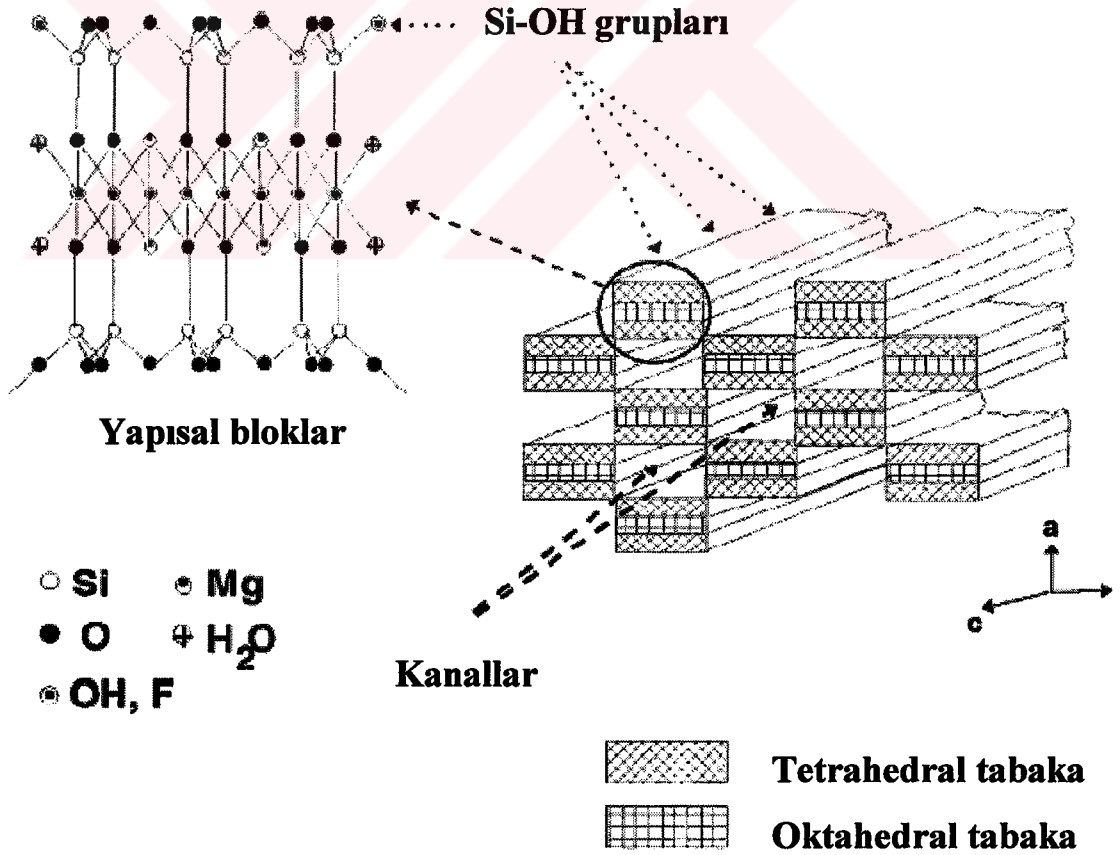
### 1.1 Sepiyolit

Sepiyolit, sepiyolit-paligorskit grubuna ait,  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  formülü ile ifade edilen, magnezyum hidrosilikattan meydana gelen doğal bir kil mineralidir. Bu kil minerali, magnezyum ve silisyum esaslı ana kaya parçacıklarının yerin değişik derinliklerindeki başkalaşım katmanları içinde hidrotermal etkilerle su kazanması sonucu oluşur[1]. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir[2]. Sepiyolit kristal yapısı Şekil 1.1'de verilmektedir[3]. Sepiyolit tabiatta iki değişik yapıda çökelmektedir. Bunlardan birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andıran lületaşı adı ile bilinen  $\alpha$ -sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan  $\beta$ -sepiyolittir[4].

Sepiyolit genellikle çeşitli killerle ve karbonatlar, kuvarz, feldispar, fosfat gibi kil olmayan minerallerle birlikte bulunur. Dünya'da sepiyolit en çok bulunduğu yerler İspanya'da Vellacas, Türkiye'de Eskişehir, Madagasgar'da Ampandrandava, Amerika'da Nevada, Tanzanya'da Amboseli, Kore ve Fransa'dır[5]. Maden Teknik Arama Enstitüsü'nün (MTA) değişik projeler kapsamında yaptığı çalışmalarda, İspanya'dan sonra Dünya'nın en büyük sepiyolit rezervlerinin Türkiye'de olduğu ve 3 ayrı kalitede sedimanter kökenli sepiyolit varlığı tespit edilmiştir[1]. Özellikle de Eskişehir sepiyolit kaynakları açısından çok zengin bir ilimizdir. Bu yörenin yatakları ekonomik açıdan daha değerli olduğundan Çizelge 1.1'de bu yörenin rezerv miktarları gösterilmiştir[6]. Eskişehir'in doğusunda Sepetçi, Margı, Sarısu, Kayı, Gökçeoğlu ve Türkmentokat bölgesiyle, batısında Nemli-Dutluca bölgeleri lületaşı açısından önemli bölgelerdir ve bu yöreler 2000 yılından beri üretim yapmaktadır. Türkiye'deki  $\beta$ -sepiyolit yatakları ise Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta'da bulunmaktadır[1].

Çizelge 1.1 Eskişehir sepiyolit rezervi

Tür	Bölge	Rezerv (ton)
$\alpha$ -sepiyolit	Sarısu	10.263
	Kayıköyü	10.236
	Gökçeoğlu	5.520
$\beta$ -sepiyolit	Yörükçayır	4.680.000
	Kepeztepe	3.200.000
	Çerkezkireç	32.000.000
	Söğütlük	16.800.000
Toplam	$\alpha$ -sepiyolit	26.019
Toplam	$\beta$ -sepiyolit	56.680.000
Genel toplam		56.706.019



Şekil 1.1 Sepiyolitin kristal yapısı



### 1.1.1 Sepiyolitin Özellikleri

Sepiyolitin karakteristik yapısı, geniş uygulama alanlarında çok önemli olan 3 temel yapı özelliği sağlar. Sepiyolit, yapısı ve çok miktarda suyu ve polar maddeleri adsorplayabilen gözenekleri içerisindeki zeolitik kanallardan dolayı geniş bir yüzey alanına sahiptir. Sepiyolitin geniş sorptif özelliğinden, çoğu zaman adsorbentlerin üretiminde, pestisit yada katalizör taşıyıcılarının imalatında, deodorant ajanlarının yapımında yararlanılmaktadır. Sepiyolitin geniş su tutma kapasitesi onun plastik özelliklerini de açıklar. Sepiyolit partikülleri anizometrik iğne yapısına sahiptir ve yığınlar halinde aglomeratlar oluşturur. Bu yığınlar su yada diğer polar çözücülerde disperse olduğunda, iğne yapılı lifler (fiberler) çözümü tutan büyük hacimli gelişigüzel birbirine geçmiş bir ağ lifi oluşturarak disaglomera olurlar. Sepiyolitin yüzeyinde bulunan aktif merkezler sorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynamasının yanında, belli katalitik reaksiyonlarda da aktif rol oynar. Örneğin sepiyolit etanolün etilene dönüşümünde bir katalizör olarak veya karbonsuz kağıtda renk geliştiren reaksiyonlarda lakton halkalarının kırılması için kullanılabilir. Ayrıca sepiyolit çok yüksek bir kimyasal inertliğe de sahiptir. Süspansiyonları elektrolitlerle çok az etkileşir ve yapısı asitle kolaylıkla bozunmaz[7,8].

### 1.1.2 Sorpsiyon Özellikleri

Doğal formunda sepiyolit, iyi bir adsorbenttir ve suda kendi ağırlığının % 200-250'sini tutabilir. Sepiyolitin sorpsiyon kapasitesi sıcaklığın 300 °C üzerine çıkarılmasıyla yapıda meydana gelen değişimlerden ve gözeneklerin yok olmasından dolayı azalır[9]. Zeolitik suyun hidrojen bağları ile kristal yapının uçlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş suya bağlı olduğu bulunmuştur[10]. Bu koordinasyon ve zeolitik su molekülleri yüksek polariteli küçük moleküllerle yerdeğiştirebilir. Örneğin kısa zincirli primer alkoller, zeolitik ve hatta koordine su molekülleri ile yer değiştirerek kanallar içerisine önemli oranda nüfuz edebilirler[11]. Uzun zincirli alkoller ise sadece dış yüzeyin açık kanallarında zeolitik ve koordinasyon suyu molekülleriyle yer değiştirebilir. Sepiyolit polar olmayan organik bileşikleri de adsorplayabilir. Ancak bu adsorpsiyon, dış yüzeyle sınırlıdır ve adsorbat moleküllerinin yapısına ve boyutuna da bağlıdır[5].

### 1.1.3 Aktif Sorpsiyon Merkezleri

Sepiyolit yüzeyinde üç tür aktif sorpsiyon merkezinden bahsedilebilir. Bunlar:

1. Silikatın tetrahedral tabakasındaki oksijen atomları. Sepiyolitin tetrahedral tabakasında mevcut olan düşük izomorfik yerdeğiştirmeden dolayı oksijen atomları zayıf elektron vericileridirler ve böylece sorplanmış türlerle etkileşimleri zayıftır.
2. Sorplanmış türlerle hidrojen bağları oluşturabilen kristal uçlarındaki magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri.
3. Tetrahedral tabakanın dış yüzeylerindeki Si-O-Si bağlarının kırılmasından ortaya çıkan grupların proton yada hidroksil grubu kabul etmesiyle oluşan Si-OH gruplarıdır. Bu Si-OH grupları, sepiyolitin dış yüzeyinde adsorblanan moleküllerle etkileşebilir ve belirli organik bileşiklerle kovalent bağ oluşturabilir.

### 1.1.4 Sepiyolitin Kullanım Alanları

Sepiyolit, katalitik ve reolojik özelliklerinden ve aynı zamanda geniş adsorpsiyon kapasitesinden dolayı yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Sepiyoliti *sorptif özellikleri* beyazlatıcı bir madde, süzme yardımcı dolgu maddesi, endüstriyel absorbent ve pestisitleri tutması nedeniyle değerli kılarken *reolojik özellikleri*, asfalt kaplamalarında, çeşitli kozmetik ürünlerin, boyaların ve gübrelerin imalatında değerli kılmaktadır. *Katalitik özellikleri* ise sepiyoliti, katalizör taşıyıcı olması nedeni ile önemli kılmaktadır. Çizelge 1.2'de sepiyolitin çeşitli kullanım alanları verilmektedir[5].

Çizelge 1.2 Sepiyolitın kullanım alanları

Sorptif özellikler	Deterjan ve temizlik maddelerinde, Renk giderici madde, Deodorant etkili kağıt ve karbonsuz kopya kağıdı yapımında, Hayvan altlığı (per-litter), Sigara filtrelerinde, İlaç sanayinde, Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı.
Reolojik özellikler	Sondaj çamuru olarak, Gres kalınlaştırıcı olarak, Boyalarda, Poliesterlerde, Kozmetiklerde, Tarımda, Besicilikte, Kauçuk sanayinde, Plastisollerde, Asfalt kaplamalarında.
Katalitik uygulamalar	Katalizör taşıyıcısı olarak.
Diğer uygulamalar	Seramik üretiminde, Fren balatalarında asbset yerine, Biyoreaktörlerde, Kaplanmış ark-kaynak elektrotlarında.

### 1.1.5 Sepiyolitın Teknik Özellikleri

#### 1.1.5.1 Yapısı

Sepiyolitın yapısında değişik kimyasal konumlarda olmak üzere üç tip su molekülü vardır.

- a) *Zeolitik su*: Kendi aralarında veya bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülü.
- b) *Hidroksil suyu*: Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülü.
- c) *Bağlı su (kristal suyu)*: Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü[5].

## 1.2 Adsorpsiyon

Bir fazda bulunan iyon yada moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması veya konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya da adsorban denilmektedir. Adsorpsiyon prosesinin hızı ve adsorplanan madde miktarı adsorbanın yüzey özelliklerine bağlıdır. Genelde sulu çözeltilerden çeşitli maddelerin veya gaz fazından herhangi bir maddenin gideriminde aktif karbon gibi yüzey alanı büyük olan adsorbanlar kullanılmaktadır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltildiğinde, adsorban daha fazla miktarda gaz adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltiden adsorpsiyonda, adsorbe olacak maddenin doğası ve çözelti içerisindeki konsantrasyonu çok önemlidir[12,13]. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tip adsorpsiyon vardır.

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası zayıf çekim kuvvetlerinden veya van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir ve bu tür adsorpsiyon için  $\Delta H$ 'ın değeri 60 kJ/mol'den küçüktür. Fiziksel adsorpsiyona, asal gazların ve metanın adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir. Fiziksel olarak adsorplanmış sistemlerdeki bağlanma zayıf olduğu için gazın basıncını yada çözünenin konsantrasyonunu düşürmekle olay kolaylıkla tersine çevrilebilir.

Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorbat-adsorban arasında daha kuvvetli çekim kuvvetleri söz konusudur. Genellikle adsorbat, adsorbent yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturduğundan dolayı adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüne bakılarak ayırt edilir. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon için adsorpsiyon entalpi 60 kJ/mol'den daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbatla adsorbent arasındaki bağlanma çok kuvvetli olduğundan olay tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasındaki elektron değişimi ile karakterize edildiği için spektroskopik metodlar, yüzey bağlarının yapısını aydınlatmak için kullanılabilir[14,15].

### 1.2.1 Adsorpsiyon İzotermi

Genel olarak deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçlarını denge adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade etmek mümkündür. Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorbat molekülleri tarafından işgal edilen yüzey noktalarının sayısı çözeltinin konsantrasyonuna veya gazın basıncına bağlı olacaktır. Belli bir sıcaklıkta basınçla yada konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır ve adsorpsiyon izotermi, bir adsorbent yüzeyinde adsorplanan bir adsorbat için denge şartını tanımlar. Düşük konsantrasyonlarda yada düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır. Adsorpsiyon prosesi, adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve adsorplanmadan çözeltide kalan madde miktarı arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder[15]. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Adsorpsiyon proseslerini açıklamak için en yaygın olarak kullanılan izotermi Henry, Freundlich, Langmuir ve BET izotermidir.

### 1.2.1.1 Henry Yasası

Sabit sıcaklıkta gazların sıvılardaki çözünürlüklerinin basınçla değişimi deneysel olarak ilk kez İngiliz kimyacı William Henry (1775-1836) tarafından incelenmiştir. Seyreltik çözeltilerde mol kesri yerine molalite yada molarite alınarakta Henry yasası tanımlanmaktadır. Bu durumda adsorplanmış miktarın doğrudan denge çözelti konsantrasyonu ile değiştiğini gösteren en basit adsorpsiyon izotermi olan Henry yasası şu şekilde ifade edilebilir.

$$q_e = K_H C_e \quad (1.1)$$

Burada  $q_e$ , dengede katı yüzeyinde adsorplanmış madde miktarı (mol/g);  $C_e$ , dengede adsorbatın çözelti fazındaki miktarı (mol/L) ve  $K_H$ , Henry sabitidir ve birimsizdir[16,17].

### 1.2.1.2 Freundlich İzotermi

Freundlich, çözelti fazından çeşitli adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel denklemi türetmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.2)$$

$K_F$  ve  $n$ , Freundlich sabitleri olup adsorbent ve adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Yukarıdaki denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınır,

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.3)$$

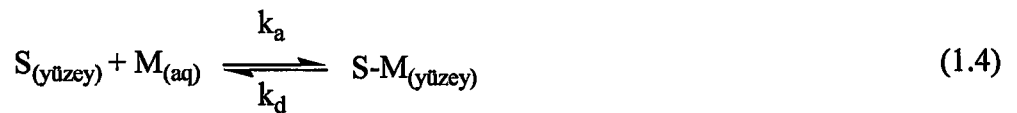
elde edilir.  $\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru verecektir. Doğrunun eğiminden  $n$  ve ekstrapolasyonundan  $K_F$  hesaplanır.  $1/n$ , heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değişen değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur[14,18].

### 1.2.1.3 Langmuir İzotermi

Kimyasal adsorpsiyon için matematiksel eşitlikleri tanımlayan en önemli bağıntılardan biri Langmuir izotermdir. Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak için ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu izoterme göre:

1. Katı yüzeyinde bir adsorbatın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır,
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorbat molekülü için her bağ noktasının affinitesi aynıdır,
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir,
4. Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir.



Burada  $k_a$  ve  $k_d$ , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorbentin yüzey alanı  $S_s$  ve adsorbat tarafından kaplanan kesir  $\theta$  ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorbat tarafından kaplanmış kesir  $(1-\theta)$  ve çözeltinin konsantrasyonu ( $C_e$ ) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1-\theta)C_e \quad (1.5)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir ( $\theta$ ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d\theta \quad (1.6)$$

yazılabilir. Yukarıdaki eşitliğe göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat  $\theta$ 'ya bağlı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından:

$$k_a C_e (1-\theta) = k_d \theta \quad (1.7)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte:

$$K = k_a/k_d \quad (1.8)$$

yazılır ve düzenlenirse:

$$\theta = \frac{KC_e}{1+KC_e} \quad (1.9)$$

elde edilir. Burada K, adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar:

$$q_e = q_m \theta \quad (1.10)$$

ile verilir.  $\theta$ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.11)$$



elde edilir. Burada  $q_m$ , adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir.  $C_e/q_e$ 'nin  $C_e$ 'ye karşı eğrisi, eğimi  $1/q_m$  ve ekstrapolasyonu  $1/q_m K$  olan düz bir doğru verecektir[14,15,19,20].

#### 1.2.1.4 BET İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyon prosesinin açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorban yüzeyinde birden fazla adsorplanmış tabaka oluştuğunu varsaydığından Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanış şeklindedir. BET izotermi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{C_e}{q_e(1-C_e)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{(c-1)}{q_m c} C_e \quad (1.12)$$

(1.12) denkleminde göre  $\frac{C_e}{q_e(1-C_e)}$ 'in  $C_e$ 'ye karşı eğrisi, eğimi  $(c-1)/(q_m c)$  ve ekstrapolasyonu  $\frac{1}{q_m c}$  olan düz bir doğru verecektir. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan  $c$  sabiti,

$$c \approx \exp[(q_1 - q_L)/RT] \Rightarrow c = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (1.13)$$

olarak verilmektedir. Buradaki  $q_1$ , birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını (kJ/mol),  $q_L$  adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını (kJ/mol); ve  $q_1 - q_L = q$  net adsorpsiyon ısısını (kJ/mol) göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı belli olduğundan  $c$  sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın  $q_1$  adsorpsiyon ısısı bulunur. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğunda  $q_1$  çok büyük olacak ve  $q_L$  sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca  $c$  sabitide çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denkleminde göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi  $1/q_m$  olur. [16,20,21].

Bir adsorpsiyon prosesinin hangi izotermle daha iyi açıklanabileceğini belirlemek için deneysel verilerin tüm izoterm denklemlerine göre analiz edilmesi gerekir. Deneysel verilerin doğru oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunması yardımcı olur) izoterm çeşidinin, adsorpsiyon prosesini en iyi şekilde açıklayabileceği söylenebilir. Ancak bazı durumlarda bir veya daha fazla izoterm denklemi deneysel verilerle uygunluk gösterebilmektedir.

### 1.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bu olay, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözültide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 ana basamağı içerebilir[22]:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.
3. Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (tanecik içi difüzyon).
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğunda adsorpsiyon hızını tayin eden basamaklar 2. ve 3. basamaklar olacaktır. 2. basamak adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise adsorpsiyon

prosesinin geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiğinden adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olabileceği söylenebilir.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Birinci derece Lagergren eşitliği[23]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.14)$$

Burada  $k_1$ , Lagergren adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{dak}^{-1}$ );  $q_t$  herhangi bir  $t$  anında adsorplanan madde miktarı ( $\text{mol/g}$ ); ve  $t$  zamandır ( $\text{dakika}$ ).

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği[24]:

$$\frac{t}{q_t} = \left[ \frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (1.15)$$

Burada  $k_2$ , yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir ( $\text{g/mol dak}$ ). Yukarıdaki denklemlerde  $\ln(q_e - q_t)$  ve  $t/q_t$  değerleri  $t$  değerlerine karşı grafik edildiğinde doğruların eğimlerinden  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri hesaplanabilir. Deneysel veriler yukarıdaki denklemler de kullanılarak en uygun adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon hız derecesi bulunabilir.

#### 1.4 Literatür Özeti

Renk, maddelerin önemli bir özelliğidir. Bazı boyar maddeler biyolojik rutubete karşı kararlıdır ve metal içeren boyar maddeler toksikdirler. Bu nedenle renkli atık maddeleri içeren sulardan atıkların giderilmesi incelenmektedir. Granül yada toz halinde bulunan aktif karbon yaygın olarak kullanılan bir adsorbenttir ve organik moleküllerin adsorpsiyonu için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak oldukça pahalı olup, yenilenmesi ayrıca harcama gerektirmektedir. Bu

nedence aktif karbona alternatif olabilecek daha ucuz adsorbentler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır[25]. McKay ve arkadaşları asidik (Telon Blue) ve bazik (Astrozen blue) boyar maddelerin adsorpsiyonu için Fuller's toprağını inceledi ve ticari amaçla, boyar maddeler için bir adsorbent olarak kullanılabileceğini gösterdiler[18]. Aktif karbon ve uçucu kül ile sulu çözeltilerden fenol ve kresol ve bunların karışımının adsorpsiyonu, Kumar ve arkadaşları tarafından incelendi ve incelenen tüm sistem için Freundlich izoterminin daha uygun olduğunu buldular[25]. Gomez-Jimenez ve arkadaşları sulu çözeltiden aktif karbon üzerine 2,4,5-triklorasetikasitin adsorpsiyonunu[26], Asfour ve arkadaşları meşe üzerine bazik boyar maddelerin adsorpsiyonunu incelediler[27]. Kimyasal olarak modifiye edilmiş bentonit[28] ve modifiye edilmiş killer[29], sulu çözeltilerden organik atıkların giderilmesi için adsorbent olarak kullanılan diğer materyellerdir. Potgieter, aktif karbon üzerine metilen mavisinin adsorpsiyon kinetiğini[30]; İnel ve Kayıkçı, bentonit örnekleri üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonunu[31]; İnel, metilen mavisinin geri kazanımı için bir adsorbent olarak zeoliti[32]; Soto ve arkadaşları aktif karbon üzerine altın-tiyoüre kompleksinin adsorpsiyonunu[33]; Khare ve arkadaşları uçucu kül ile sulu çözeltiden viktoria mavisinin geri kazanımını[34] incelemişlerdir. Ayrıca Bektaş ve arkadaşları sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının doğal sepiyolit ile giderimini incelemişler ve elde edilen deneysel verilerin yalnızca ikinci mertebeden olduğunu bulmuşlardır[35]. Alkan ve arkadaşları sepiyolit ile sulu çözeltilerden acid yellow 49'un giderimini incelediler ve atık sulardan boyar maddelerin gideriminde sepiyolit'in bir adsorbent olarak kullanılabileceğini belirlediler[3]. González asit ve ısıtılmış sepiyolit ile kloridazonun giderimini[36]; ve Alkan ve arkadaşları sepiyolit ile sulu çözeltilerden acid red 57'nin adsorpsiyonunu incelediler[37]. Doğan ve arkadaşları perlit yüzeyinde metilen mavisinin giderim mekanizmasını ve kinetiğini incelediler ve prosesin çok hızlı ve fiziksel olarak gerçekleştiğini ve deneysel verilerin ikinci derece kinetik modele uyduğunu buldular[38]. Alkan ve arkadaşları reactive blue 221 ve acid blue 62 anyonik boyar maddelerinin sepiyolit ile giderimini incelemişlerdir[39].

## 1.5 Çalışmanın Amacı

Sanayileşmeden dolayı çevrenin kirletilmesi son zamanlarda giderek artmakta ve bunun sonucunda kirlenen çevrenin temizlenmesi oldukça masraflı ve kompleks tesisler gerektiren bir durum almaktadır. Günümüzde çevrenin sanayi atıklarından ve kirleticilerden temizlenmesi büyük önem kazanmaktadır. Tüm Dünya’da olduğu gibi, ülkemizde de kirlilik ile ilgili sorunlar ayrı bir önem taşımaktadır. Sanayi, deniz taşımacılığı, şehirleşme, turizm ve atıkların boşaltılması her geçen gün çevremizi daha hızlı bir şekilde kirletmeye devam etmektedir. Tekstil atıklarının büyük bir kısmını oluşturan bazı organik maddelerinde çevre kirliliğine önemli bir katkıda bulunduğu söylenebilir. Bir çok endüstri alışıla gelmiş olarak ürünlerini renklendirmek için boyar maddeleri kullanır. Çevre için tehlike oluşturan çok sayıdaki boyar madde, sanayi kuruluşlarının atıkları halinde çevreye verilmektedir. Endüstrinin gelişmesiyle fabrika atıkları ve suda çözünen boyar maddelerin kirlilik yaratması sonucu bu maddelerin sudan uzaklaştırılmasına yönelik adsorbent olarak kullanılacak materyallerin arayışı da hız kazanmıştır. Sanayi atıklarının gideriminde yaygın olarak kullanılan adsorbentler alumina, magnetit, pyrolusit, rutil, zirconia, mangan oksit, silica, geothit, heamatit, amorf demir oksit, bentonit, aktif karbon, sphalerit, titanyum oksit, kırmızı çamur, mika, illit, kaolinit, kil, uçucu kül, lignit, oksitler, çeşitli polimerler, reçineler, jeller olmasına rağmen araştırmalar daha ucuz ve bol bulunan adsorbentler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu çalışmada silika türü bir adsorbent olan sepiyolitin organik boyar maddelerin gideriminde kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla sepiyolit yüzeyinde metil viyole ve metilen mavisinin adsorpsiyonu pH, iyon şiddeti, ve sıcaklığın; adsorpsiyon kinetiği ise karıştırma hızı, konsantrasyon, pH, iyon şiddeti ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendi. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda bu tür adsorbentin çok sınırlı olarak kullanıldığı görülmüştür.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Sepiyolit Örneklerinin Temini ve Özellikleri

Çalışmada kullanılan  $\alpha$ -sepiyolit, Eskişehir'in Alpu ilçesine bağlı Yakakıyı köyündeki Aktaş Lületaş Şirket'inden temin edilmiştir. Kullanılan sepiyolitın bazı fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimi Çizelge 2.1 ve 2.2' de verilmektedir[37].

### 2.2 Sepiyolit'in Safsızlıklardan Arındırılması

Sepiyolit örneklerini safsızlıklardan ayırmak için % 1'lik sepiyolit süspansiyonu hazırlanarak 24 saat süre ile oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 1-2 dakika dinlendirilmeye bırakılmış ve bunun ardından dekantasyon işlemi ile orta kısımdaki faz, bir başka kaba aktarılmıştır. Böylece sepiyolit örnekleri dibe çöken safsızlıklardan ayrılmış ve daha sonra su trompu yardımıyla beyaz bandlı süzgeç kağıdından süzülerek 110 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler daha sonra 100  $\mu$ m'lik elekten elenmiştir[15].

Çizelge 2.1 Sepiyolit'in bazı fiziksel özellikleri

Parametreler	Veri
Renk	Beyaz, krem
Erime sıcaklığı	1400-1450 °C
Kuruma sıcaklığı	40 °C
Kırılma indeksi	1,5
Sertlik	2-2,5

Çizelge 2.2 Sepiyolitın kimyasal bileşimi

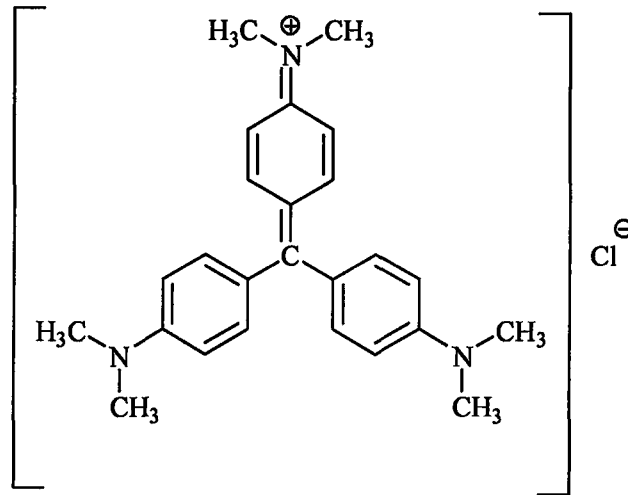
Bileşen	Ağırlık (%)
SiO <sub>2</sub>	53,47
MgO	23,55
CaO	0,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16
NiO	0,43
Ağırlık kaybı	21,49

### 2.3 Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler

Çalışmada kullanılan metil viyoleet ve metilen mavisi boyar maddeleri Merck firmasından temin edilmiştir.

#### 2.3.1 Metil Viyoleet

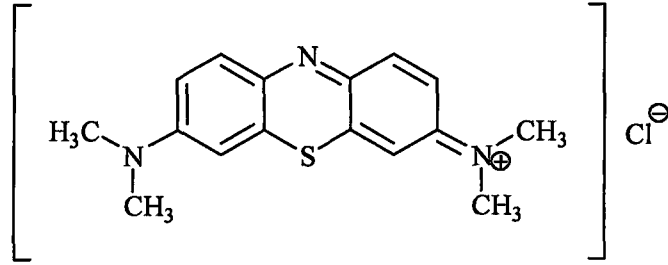
Metil viyoleet bir sekonder amin grubu içerir. Metil viyoleetin rengi pH 0,13-0,5 aralığında sarıdan yeşile ve 2-3 aralığında ise yeşilden maviye döner. pH, 3'ten büyük olduğu zaman metil viyoleetin çözünürlüğü değişmez[15]. Metil viyoleet 393,96 g/mol molekül ağırlığına sahip olup bu boyar maddenin yapısı Şekil 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.1 Metil viyoleetin yapısı

### 2.3.2 Metilen Mavisi

Metilen mavisi oksit yüzeyleri ile genelde güçlü bir etkileşime girer. Metilen mavisi 373,9 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Bu katyonik boyar madde 663 nm dalga boyunda maksimum absorbans gösterir[38]. Metilen mavisinin açık yapısı Şekil 2.2’de verilmektedir.



Şekil 2.2 Metilen mavisinin yapısı

### 2.4 Adsorpsiyon Deneyleri

Metil viyole ve metilen mavisi deneylerde kullanılmadan önce  $110^\circ\text{C}$ ' de iki saat kurutulmuştur. Adsorpsiyon deneyleri metil viyole ve metilen mavisinin 50 mL sulu çözeltisinin 0,25 gram sepiyolit örneği ile farklı pH, iyon şiddetinde ve sıcaklıklarda çeşitli konsantrasyonlarda 3 saat çalkalanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çalkalayıcı olarak çalkalamalı inkübatör kullanıldı. Deneyler metil viyole ve metilen mavisinin  $1 \times 10^{-2}$  mol/L'lık stok çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. İyon şiddetinin incelendiği deneylerde çözeltilerin iyon şiddeti NaCl ile ayarlandı. Sepiyolit örnekleri için metil viyole ve metilen mavisi çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları  $1 \times 10^{-5}$ - $12 \times 10^{-5}$  mol/L aralığında değiştirildi. Çözeltinin pH'sı kombine elektrot ile donatılmış bir Orion 920A pH-metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı. pH-metre her ölçümden önce NBS tamponu ile kalibre edildi. Adsorpsiyon periyodu sonucunda çözelti 5000 rpm'de 15 dakika santrifüj edildi. Daha sonra geri kalan metil viyole ve metilen mavisi çözeltileri belirli oranlarda seyreltilerek derişimleri bir Cary 1E UV-Visible spektroskopisi ile tayin edildi. Ölçümler metil viyole ve metilen mavisi için maksimum absorbansa karşılık gelen 584 ve 663 nm dalga boylarında ölçüldü. Metil viyole ve metilen mavisi çözeltilerinin bulunmadığı kör örnek her deney serisi için kullanıldı. Adsorplanmış



metil viyoleet ve metilen mavisi derişimi, adsorpsiyondan önceki ve sonraki çözeltilerin derişimlerinden hesaplandı. Her bir deneysel nokta 2 bağımsız adsorpsiyon deneyinin ortalamasıdır[40].

## 2.5 Adsorpsiyon Kinetiği Deneyleri

Tüm metil viyoleet ve metilen mavisi çözeltileri saf su ile hazırlanmıştır. Sistemde konsantrasyonun etkisinin incelendiği deneyler dışında boyar madde konsantrasyonu  $1,2 \times 10^{-3}$  mol/L'de sabit tutuldu. Adsorpsiyon kinetiği deneyleri farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarındaki, pH'lardaki, iyon şiddetlerindeki ve sıcaklıklardaki metil viyoleet ve metilen mavisi çözeltilerinin 2 litresine 5 gram sepiyolit örneği ilave edilerek gerçekleştirildi. Çözeltinin pH'sı kombine elektrot ile donatılmış bir Orion 920A pH metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı. pH-metre her ölçümden önce NBS tamponu ile kalibre edildi. Ön denemeler yaklaşık 180 dakikalık bir zamanın adsorpsiyon prosesinin denge konsantrasyonuna erişmesi için yeterli olduğunu göstermiştir. Sistemde sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler dışında karışım  $30^{\circ}\text{C}$  ve 400 rpm'de 3 saat boyunca sürekli olarak bir mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Sıcaklığı sabit tutmak için bir sabit sıcaklık banyosu kullanılmıştır. 3 saatlik zaman dilimi içinde çeşitli zaman dilimlerinde 5 mL'lik örnekler otomatik pipetle alınmıştır. Alınan çözeltiler 15 dakika boyunca 5000 rpm'de santrifüj edildi. Herhangi bir t anında sepiyolit yüzeyinde adsorplanmış metil viyoleet ve metilen mavisinin miktarları maksimum absorpsiyonun meydana geldiği dalga boyu olan sırasıyla, 584 ve 663 nm de bir Cary 1E UV-Visible spektroskopisi ile ölçülerek tayin edilmiştir. Adsorplanmış metil viyoleet ve metilen mavisinin miktarları adsorpsiyondan önceki ve sonraki çözelti konsantrasyonları arasındaki farktan hesaplanmıştır. Her bir deneysel nokta 2 bağımsız adsorpsiyon deneyinin ortalamasıdır[38]

### 3. BULGULAR

#### 3.1 Metil Viyolet ve Metilen Mavisinin Sepiyolit Yüzeyine Adsorpsiyonu

Sepiyolit örnekleri yüzeyinde metil viyolet ve metilen mavisinin adsorpsiyonuna pH, iyon şiddeti ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir.

##### 3.1.1 pH'nın Etkisi

Metil viyolet ve metilen mavisinin sepiyolit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyonu 3, 5, 7 ve 9 başlangıç çözelti pH'larında, 30 °C'de ve boyar maddelerin çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiş olup Şekil 3.1a ve b'de grafik edilmiştir. Çözelti pH'sının artmasıyla boyar madde adsorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 3.1 Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait deneysel veriler. (Sıcaklık: 30 °C; iyon şiddeti: 0 mol/L)

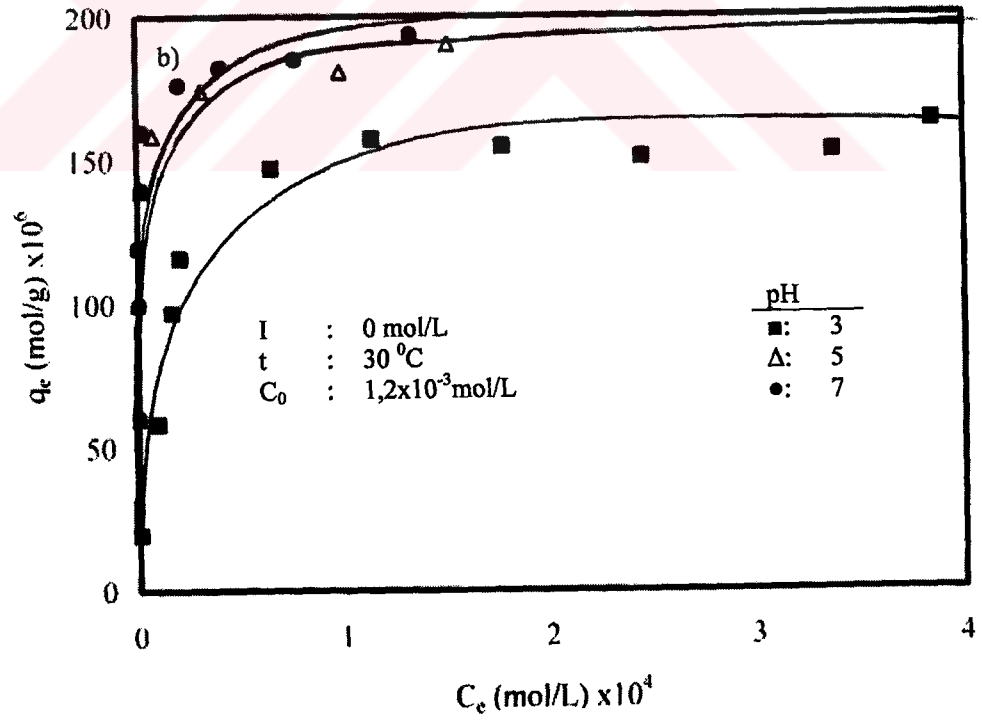
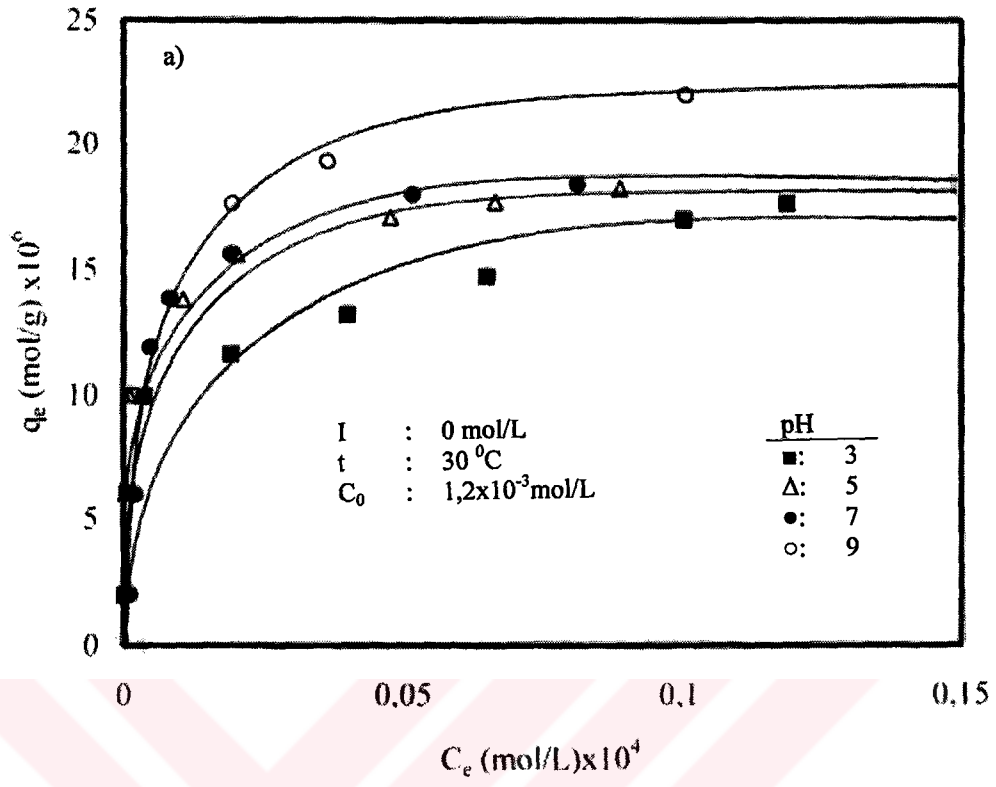
$C_o$ (mol/L) $\times 10^5$	pH	$C_e$ (mol/L) $\times 10^7$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^5$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^2$
1,0	3	0,265	0,199	1,330
3,0		0,663	0,599	11,100
5,0		3,710	0,993	37,400
6,0		19,400	1,160	16,700
7,0		40,010	1,320	30,300
8,0		65,100	1,470	44,300
9,0		100,700	1,599	63,000
9,5		101,010	1,700	59,400
10,0		119,020	1,760	67,600
11,0		221,015	1,760	126,000
12,0		261,011	1,880	139,000

Çizelge 3.1'in devamı

$C_o$ (mol/L) $\times 10^5$	pH	$C_e$ (mol/L) $\times 10^7$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^5$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^2$
1,0	5	0,265	0,199	1,330
3,0		0,398	0,599	0,664
5,0		0,928	0,998	0,930
6,0		9,942	1,180	8,420
7,0		10,700	1,380	7,790
8,0		20,400	1,560	13,100
9,0		47,700	1,700	28,000
9,5		66,500	1,770	37,700
10,0		89,200	1,820	49,000
11,0		235,800	1,728	136,000
12,0		167,010	2,070	80,600
1,0		7	1,190	0,198
3,0	1,860		0,596	3,110
5,0	3,580		0,993	3,600
6,0	4,770		1,190	4,010
7,0	8,480		1,380	6,130
8,0	19,200		1,560	12,300
9,0	23,990		1,752	13,700
9,5	51,700		1,800	28,800
10,0	81,500		1,840	44,400
11,0	64,290		2,071	31,000
12,0	59,970		1,201	49,930
1,0	9		0,398	0,199
3,0		2,120	0,596	3,560
5,0		1,990	0,996	2,000
6,0		4,770	1,190	4,010
7,0		8,220	1,380	5,940
8,0		20,810	1,558	13,400
9,0		19,500	1,760	11,100
9,5		40,030	1,820	22,000
10,0		36,500	1,930	18,900
11,0		27,880	1,642	17,000
12,0		101,012	2,200	46,000

Çizelge 3.2 Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonununun pH ile değişimine ait deneysel veriler (Sıcaklık: 30 °C; iyon şiddeti: 0 mol/L)

$C_o$ (mol/L) $\times 10^5$	pH	$C_e$ (mol/L) $\times 10^7$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^4$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^2$
1,0	3	7,650	0,198	0,386
3,0		96,400	0,581	1,660
5,0		165,000	0,967	1,710
6,0		206,000	1,160	1,780
7,0		617,000	1,280	4,820
8,0		649,000	1,470	4,410
9,0		1140,000	1,570	7,260
9,5		1770,000	1,550	1,140
10,0		2460,000	1,510	1,630
11,0		3370,000	1,530	22,000
12,0		3850,000	1,630	23,600
1,0		5	0,510	0,200
3,0	0,893		0,600	0,015
5,0	1,530		1,000	0,015
6,0	1,660		1,200	0,014
7,0	18,500		1,400	0,132
8,0	79,000		1,580	0,500
9,0	315,000		1,740	1,810
9,5	964,000		1,710	5,650
10,0	986,000		1,800	5,480
11,0	1510,000		1,900	7,950
12,0	3170,000		1,770	17,900
1,0	7		4,210	1,990
3,0		3,060	0,599	0,051
5,0		6,120	0,999	0,061
6,0		3,060	1,200	0,025
7,0		18,900	1,400	0,135
8,0		27,200	1,590	0,171
9,0		206,000	1,760	1,170
9,5		404,000	1,820	2,220
10,0		768,000	1,850	4,150
11,0		1330,000	1,930	6,890
12,0		2690,000	1,860	14,500



Şekil 3.1 Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b) metilen mavisinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

### 3.1.2 İyon Şiddetinin Etkisi

Metil viyoleet ve metilen mavisinin sepiyolit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi 30 °C'de, doğal pH'da ve boyar maddelerin çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında  $1 \times 10^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  ve  $1 \times 10^{-3}$  mol/L NaCl çözeltileri içerisinde incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.3 ve 3.4'de verilmiş olup Şekil 3.2a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile sepiyolit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.3 Sepiyolit yüzeyinde metil viyoleetin adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (t: 30 °C; pH: 4,98-5,05)

$C_o$ (mol/L) $\times 10^5$	[ I ] (mol/L)	$C_e$ (mol/L) $\times 10^7$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^7$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^2$
1,0	0	0,000	20,000	0,000
3,0		0,133	60,000	0,222
5,0		2,780	99,400	2,800
6,0		5,700	119,000	4,790
7,0		9,680	138,000	7,010
8,0		20,900	156,000	13,400
9,0		11,400	177,700	6,410
9,5		39,500	182,000	21,700
10,0		60,700	188,000	32,300
11,0		107,000	199,000	53,800
12,0		155,000	209,000	74,200
1,0		0,001	1,990	19,600
3,0	2,390		59,500	4,010
5,0	5,300		98,900	5,360
6,0	8,090		118,000	6,830
7,0	7,556		138,500	5,460
8,0	7,901		144,200	54,800
9,0	46,660		210,700	22,100
9,5	42,420		181,500	23,400
10,0	42,200		192,000	22,000
11,0	72,770		165,400	44,000
12,0	123,000		215,000	57,000

Çizelge 3.3'ün devamı

$C_o$ (mol/L) $\times 10^5$	[ I ] (mol/L)	$C_e$ (mol/L) $\times 10^7$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^7$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^2$
1,0	0,010	2,120	19,600	10,800
3,0		3,580	59,300	6,040
5,0		4,900	99,000	4,950
6,0		17,230	116,600	14,800
7,0		14,100	137,000	10,200
8,0		26,200	155,000	17,000
9,0		34,330	213,100	16,100
9,5		35,260	182,900	19,300
10,0		121,000	176,000	68,800
11,0		71,100	166,000	42,900
12,0		260,000	188,000	139,000
1,0		0,100	2,250	19,500
3,0	3,310		59,300	5,580
5,0	5,300		98,900	5,360
6,0	10,700		118,000	9,110
7,0	116,100		116,800	99,400
8,0	17,600		156,000	11,300
9,0	132,800		153,400	86,600
9,5	17,760		186,400	9,530
10,0	43,100		191,000	22,500
11,0	61,000		208,000	29,300
12,0	42,020		231,600	18,100

Çizelge 3.4 Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunun iyon şiddeti ile değişimine ait deneysel veriler (t: 30 °C; pH: 4,99-5,03)

$C_o$ (mol/L) $\times 10^5$	[ I ] (mol/L)	$C_e$ (mol/L) $\times 10^7$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^5$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^2$
1,0	0	0,255	2,000	0,128
3,0		2,300	6,000	0,383
5,0		3,320	9,990	0,332
6,0		31,600	11,900	2,650
7,0		37,800	13,910	2,712
8,0		91,300	15,800	5,774
9,0		203,000	17,600	11,542
9,5		390,00	18,200	21,380
10,0		887,000	18,200	48,685
11,0		1480,000	19,000	77,597
12,0		2020,000	20,000	101,313

Çizelge 3.4'ün devamı

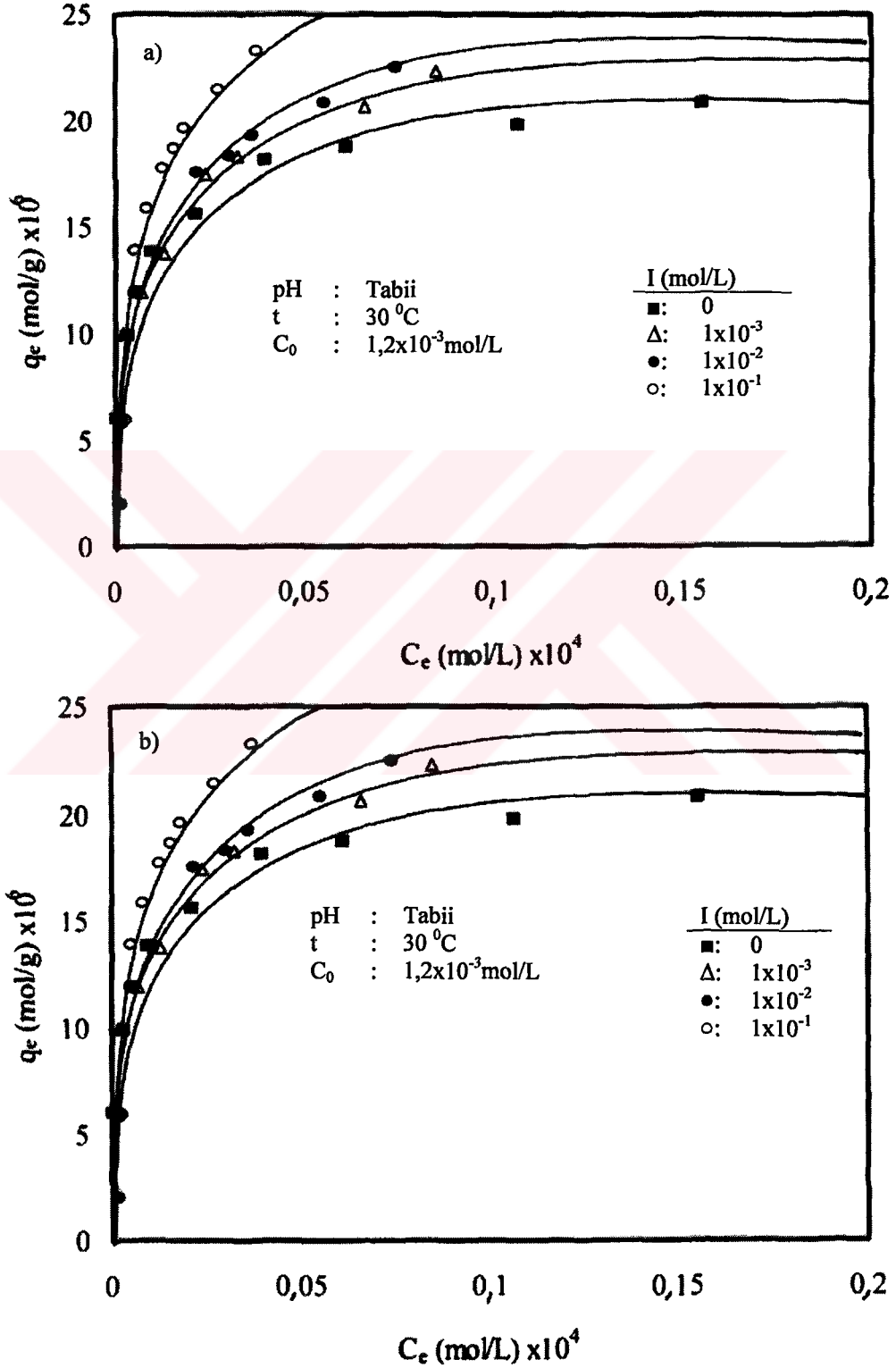
$C_o$ (mol/L) $\times 10^5$	[I] (mol/L)	$C_e$ (mol/L) $\times 10^7$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^5$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^2$
1,0	0,001	1,400	2,000	0,703
3,0		0,893	6,000	0,149
5,0		1,400	10,000	0,140
6,0		3,190	12,000	0,266
7,0		3,950	14,000	0,283
8,0		1,660	16,000	0,104
9,0		7,140	18,000	0,397
9,5		5,490	19,000	0,289
10,0		13,100	20,000	0,658
11,0		23,200	22,000	1,058
12,0		45,000	23,900	1,883
1,0		0,010	0,893	2,000
3,0	4,470		5,990	0,745
5,0	2,930		9,990	0,294
6,0	3,320		12,000	0,277
7,0	5,610		14,000	0,401
8,0	5,610		16,000	0,351
9,0	7,020		18,000	0,390
9,5	4,720		19,000	0,249
10,0	11,100		20,000	0,555
11,0	17,100		22,000	0,778
12,0	29,700		23,900	1,241
1,0	0,100		3,440	1,990
3,0		3,190	5,990	0,532
5,0		1,150	10,000	0,115
6,0		3,060	12,000	0,255
7,0		4,210	14,000	0,301
8,0		2,420	16,000	0,152
9,0		7,140	18,000	0,397
9,5		3,570	19,000	0,188
10,0		5,230	20,000	0,262
11,0		8,160	22,000	0,371
12,0		12,400	24,000	0,516

### 3.1.3 Sıcaklığın Etkisi

Metil viyolet ve metilen mavisinin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 30, 40, 50 ve 60 °C'de ve çözeltinin tabii pH'sında incelenmiştir.



Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.5 ve 3.6'da verilmiş olup Şekil 3.3a ve b'de grafik edilmiştir. Artan sıcaklıkla metil viyoleet ve metilen mavisinin adsorpsiyonunun arttığı bulunmuştur.



Şekil 3.2 Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyoleet ve b)metilen mavisinin adsorpsiyonuna iyon şiddetinin etkisi

Çizelge 3.5 Sepiyolit yüzeyinde metil viyolelin adsorpsiyonunun sıcaklık değişimine ait deneysel veriler (I:0 mol/L; pH: 5,58-6,82)

$C_o$ (mol/L) $\times 10^5$	t (°C)	$C_e$ (mol/L) $\times 10^7$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^6$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^2$
1,0	30	0	2,000	0
3,0		0,133	6,000	0,221
5,0		2,780	9,946	2,800
6,0		5,700	11,900	4,800
7,0		9,680	13,800	7,010
8,0		20,900	15,600	13,400
9,0		11,400	17,770	6,410
9,5		39,500	18,200	21,700
10,0		60,700	18,800	32,300
11,0		107,100	19,900	53,600
12,0		155,010	20,900	74,400
1,0		40	0,265	1,990
3,0	2,780		5,940	4,680
5,0	2,780		9,940	2,800
6,0	12,330		11,750	10,500
7,0	14,800		13,700	10,800
8,0	16,800		15,700	10,700
9,0	28,800		17,400	16,500
9,5	43,500		18,100	24,010
10,0	62,600		18,700	33,400
11,0	122,000		19,600	62,700
12,0	167,020		20,700	80,600
1,0	50		1,190	1,980
3,0		2,120	5,960	3,560
5,0		1,860	9,960	1,860
6,0		4,905	11,900	4,120
7,0		5,170	13,900	3,720
8,0		6,360	15,900	4,010
9,0		11,800	17,800	6,640
9,5		20,900	18,600	11,300
10,0		37,500	19,200	19,500
11,0		66,000	20,700	31,900
12,0		93,500	22,100	42,200

Çizelge 3.5'in devamı

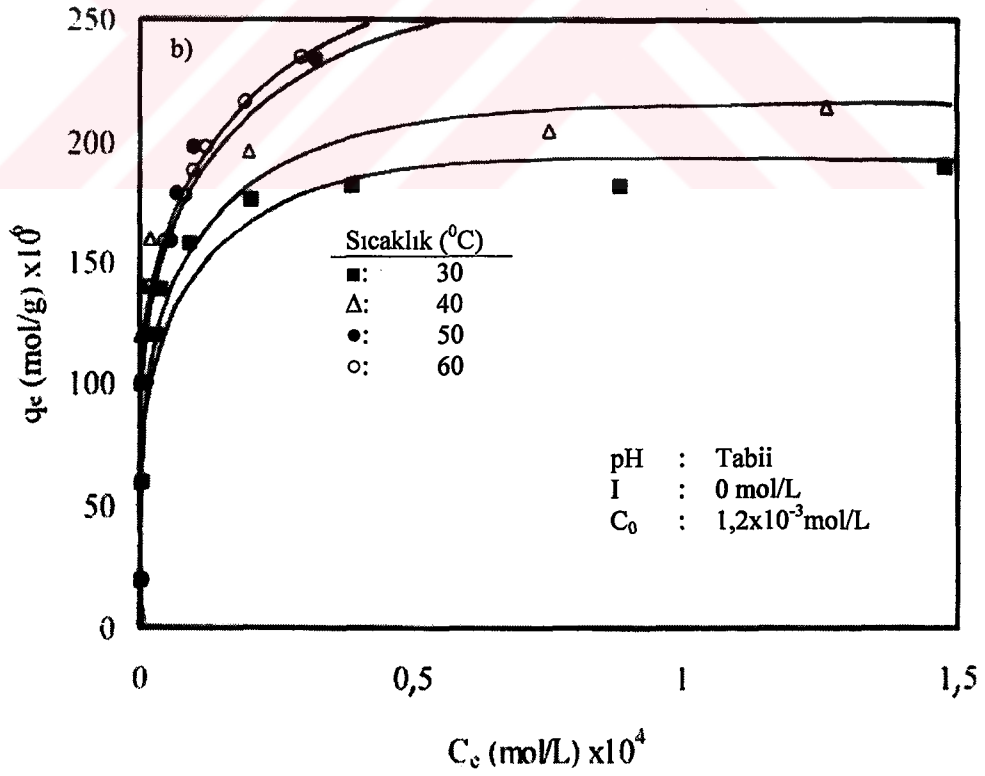
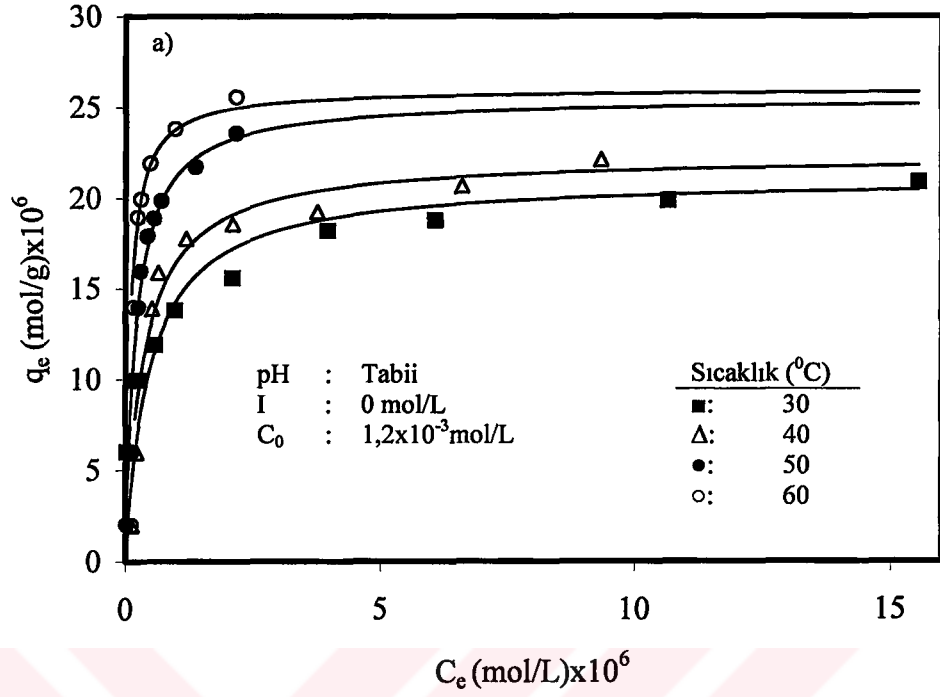
$C_o$ (mol/L) $\times 10^5$	t (°C)	$C_e$ (mol/L) $\times 10^7$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^6$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^2$
1,0	60	0,265	1,990	1,330
3,0		0,663	5,990	1,110
5,0		1,326	9,970	1,330
6,0		2,651	11,900	2,220
7,0		2,520	13,900	1,810
8,0		2,916	15,900	1,830
9,0		4,242	17,920	2,370
9,5		5,570	18,900	2,950
10,0		7,030	19,900	3,540
11,0		13,700	21,700	6,280
12,0		21,600	23,600	9,170

Çizelge 3.6 Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunun sıcaklık değişimine ait deneysel veriler (I: 0 mol/L; pH: 4,66-5,65)

$C_o$ (mol/L) $\times 10^5$	t (°C)	$C_e$ (mol/L) $\times 10^7$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^7$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^2$
1,0	30	25,510	1,999	0,128
3,0		2,296	5,995	0,383
5,0		3,317	9,993	0,332
6,0		31,640	11,940	2,650
7,0		37,760	13,920	2,712
8,0		91,330	15,820	5,774
9,0		203,100	17,590	11,542
9,5		389,600	18,220	21,380
10,0		887,300	18,230	48,686
11,0		1478,000	19,040	77,597
12,0		2022,000	1,996	101,313
1,0		40	0,128	2,000
3,0	0,128		6,000	2,133
5,0	0,255		10,015	2,550
6,0	0,893		12,030	7,442
7,0	8,930		14,020	63,786
8,0	181,010		16,010	113,125
9,0	209,200		17,960	116,493
9,5	225,800		18,950	119,116
10,0	201,000		19,600	1025,510
11,0	755,000		20,500	3682,927
12,0	1260,000		21,500	5860,465

Çizelge 3.6'nın devamı

$C_o$ (mol/L) $\times 10^5$	t (°C)	$C_e$ (mol/L) $\times 10^7$	$q_e$ (mol/g) $\times 10^5$	$C_e/q_e$ (g/L) $\times 10^2$
1,0	50	2,300	2,000	115,010
3,0		2,810	5,990	4,691
5,0		9,690	9,980	9,709
6,0		22,100	12,000	184,167
7,0		34,200	13,900	246,043
8,0		55,000	15,900	345,912
9,0		68,000	17,900	379,888
9,5		73,220	18,850	388,361
10,0		9,780	19,800	493,939
11,0		139,010	21,700	640,553
12,0		321,050	23,400	1371,795
1,0		60	0,255	2,000
3,0	0,255		6,000	4,250
5,0	1,020		10,000	10,200
6,0	0,106		12,000	0,883
7,0	0,172		14,000	1,229
8,0	0,439		15,900	2,761
9,0	82,100		17,800	461,236
9,5	96,600		18,800	513,830
10,0	122,020		19,800	616,162
11,0	193,030		21,600	893,519
12,0	296,015		23,400	1264,957



Şekil 3.3 Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b) metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

### 3.2 Metil Viyolet ve Metilen Mavisinin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği

Metil viyolet ve metilen mavisinin sepiyolit yüzeyine adsorpsiyon hızı, farklı karıştırma hızlarında, başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında, pH'larda, iyon şiddetlerinde ve farklı sıcaklıklarda incelenmiştir.

#### 3.2.1 Karıştırma Hızının Etkisi

Metil viyolet ve metilen mavisinin sepiyolit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi doğal başlangıç çözelti pH'sında, 30 °C'de ve  $1,2 \times 10^{-3}$  mol/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda 200, 400 ve 600 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.7 ve 3.8'de verilmiş olup Şekil 3.4a ve b'de grafik edilmiştir. Karıştırma hızının artmasıyla adsorpsiyon hızında belirgin bir değişimin meydana gelmediği gözlenmiştir.

Çizelge 3.7 Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini gösteren deneysel veriler ( $C_0$ :  $1,2 \times 10^{-3}$ ; t: 30 °C; I: 0 mol/L; pH: 4,51-4,84).

Zaman (dakika)	Karıştırma hızı (rpm)	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
2,5	200	1,030	0,243
5,0		1,090	0,460
7,5		1,180	0,635
10,0		1,270	0,788
15,0		1,320	1,130
20,0		1,370	1,460
25,0		1,390	1,800
30,0		1,430	2,090
45,0		1,510	2,970
60,0		1,540	3,900
75,0		1,560	4,800
90,0		1,590	5,680
120,0		1,660	7,230
150,0		1,670	8,960
180,0		1,700	10,600

Çizelge 3.7'nin devamı

Zaman (dakika)	Karıştırma hızı (rpm)	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
5,0	400	1,080	0,464
7,5		1,110	0,678
10,0		1,200	0,833
15,0		1,260	1,190
20,0		1,290	1,550
25,0		1,340	1,860
30,0		1,370	2,190
45,0		1,440	3,130
60,0		1,480	4,060
75,0		1,500	5,000
90,0		1,530	5,860
120,0		1,610	7,450
150,0		1,640	9,150
180,0		1,650	10,900
2,5		600	0,892
5,0	1,040		0,479
7,5	1,100		0,680
10,0	1,180		0,851
15,0	1,230		1,220
20,0	1,250		1,600
25,0	1,280		1,950
30,0	1,340		2,230
45,0	1,410		3,190
60,0	1,460		4,110
75,0	1,510		4,960
90,0	1,510		5,980
120,0	1,540		7,790
150,0	1,560		9,600
180,0	1,630		11,000

Çizelge 3.8 Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini gösteren deneysel veriler ( $C_0$ :  $1,2 \times 10^{-3}$  mol/L;  $t$ :  $30$  °C;  $I$ : 0 mol/L; pH: 4,72-5,88)

Zaman (dakika)	Karıştırma hızı (rpm)	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
2,50	200	1,050	0,237
5,00		1,230	0,407
7,50		1,270	0,590
10,0		1,320	0,755
15,0		1,410	1,070
20,0		1,490	1,350
25,0		1,550	1,620
30,0		1,590	1,890
45,0		1,650	2,720
60,0		1,730	3,460
75,0		1,740	4,320
90,0		1,760	5,120
120,0		1,790	6,690
150,0		1,810	8,290
180,0		1,810	9,920
2,50		400	1,060
5,00	1,140		0,437
7,50	1,210		0,620
10,0	1,300		0,770
15,0	1,370		1,100
20,0	1,450		1,380
25,0	1,520		1,650
30,0	1,510		1,980
45,0	1,610		2,800
60,0	1,690		3,560
75,0	1,700		4,410
90,0	1,710		5,260
120,0	1,730		6,930
150,0	1,770		8,480
180,0	1,800		10,000

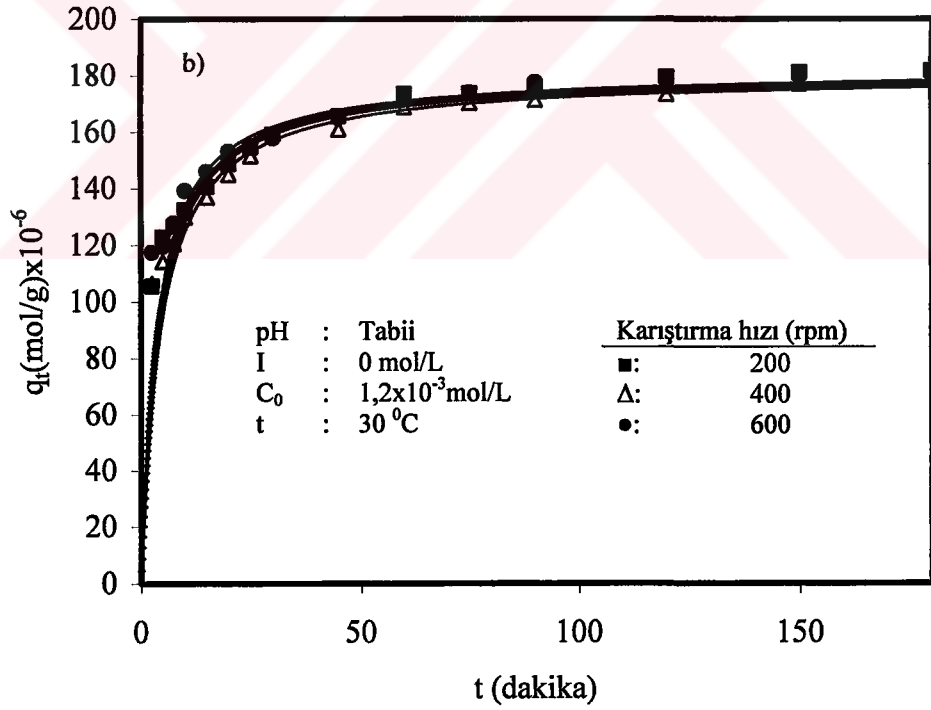
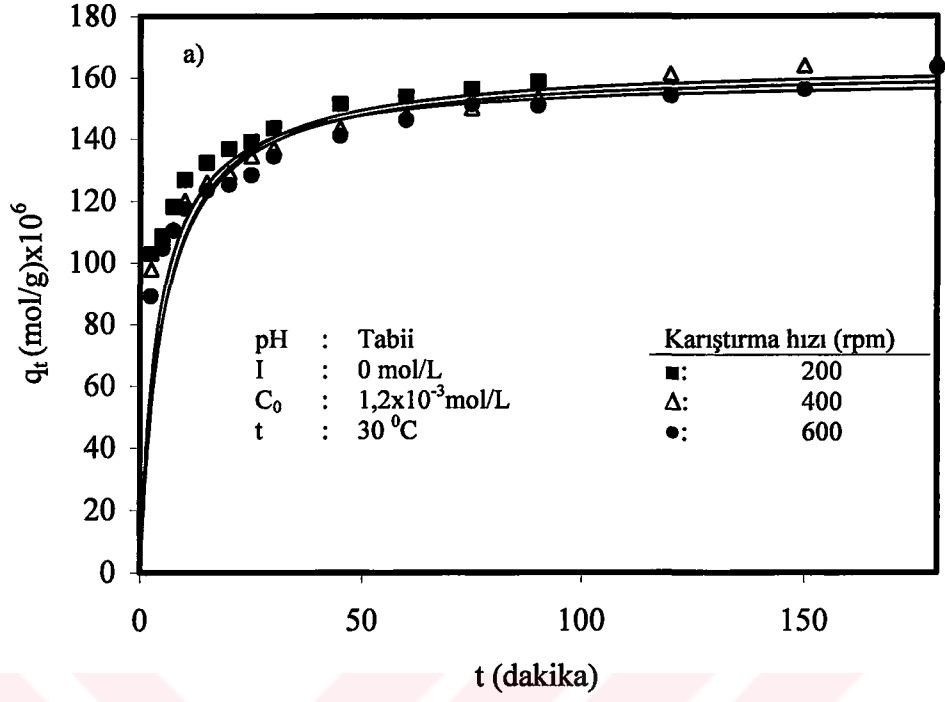


Çizelge 3.8'in devamı

Zaman (dakika)	Karıştırma hızı (rpm)	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^5$
2,5	600	1,180	0,213
5,0		1,200	0,418
7,5		1,280	0,587
10,0		1,390	0,718
15,0		1,460	1,030
20,0		1,530	1,310
25,0		1,550	1,610
30,0		1,580	1,900
45,0		1,650	2,730
60,0		1,720	3,480
75,0		1,740	4,310
90,0		1,770	5,070
120,0		1,790	6,710
150,0		1,790	8,370
180,0		1,810	9,960

### 3.2.2 Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Metil viyoleto ve metilen mavisinin sepiyolit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi, 30 °C'de ve doğal pH'da  $1,1 \times 10^{-3}$ ,  $1,2 \times 10^{-3}$  ve  $1,3 \times 10^{-3}$  mol/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.9 ve 3.10'da verilmiş olup Şekil 3.5a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi sepiyolit örnekleri yüzeyinde artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur.



Şekil 3.4 Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyoleto ve b) metilen mavisinin adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

Çizelge 3.9 Sepiyolit yüzeyinde metil viyolel adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisine ait deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; t: 30 °C; I: 0 mol/L; pH: 4,52-5,59)

Zaman (dakika)	C <sub>0</sub> (mol/L) x10 <sup>3</sup>	q <sub>t</sub> (mol/g) x10 <sup>5</sup>	t/q <sub>t</sub> (dak g/mol) x10 <sup>-5</sup>
2,5	1,1	8,340	0,300
5,0		10,100	0,496
7,5		10,500	0,714
10,0		10,600	0,940
15,0		11,900	1,260
20,0		12,200	1,640
25,0		12,800	1,960
30,0		12,900	2,320
45,0		13,400	3,350
60,0		13,700	4,370
75,0		14,800	5,080
90,0		14,800	6,080
120,0		15,200	7,910
150,0		15,400	9,720
180,0		15,600	11,500
2,5		1,2	9,780
5,0	10,800		0,464
7,5	11,100		0,678
10,0	12,000		0,833
15,0	12,600		1,190
20,0	12,900		1,550
25,0	13,400		1,860
30,0	13,700		2,190
45,0	14,400		3,130
60,0	14,800		4,060
75,0	15,000		5,000
90,0	15,300		5,860
120,0	16,100		7,450
150,0	16,400		9,150
180,0	16,500		10,900

Çizelge 3.9'un devamı

Zaman (dakika)	$C_o$ (mol/L) $\times 10^3$	$q_t$ (mol/g) $\times 10^5$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
2,5	1,3	9,570	0,261
5,0		10,700	0,469
7,5		11,400	0,658
10,0		11,900	0,841
15,0		12,700	1,180
20,0		13,100	1,520
25,0		13,400	1,860
30,0		14,000	2,150
45,0		14,800	3,040
60,0		15,000	4,000
75,0		15,200	4,940
90,0		15,600	5,760
120,0		16,200	7,390
150,0		16,400	9,130
180,0		16,600	10,800

Çizelge 3.10 Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm; t: 30 °C; I: 0 mol/L; pH: 4,66-5,44).

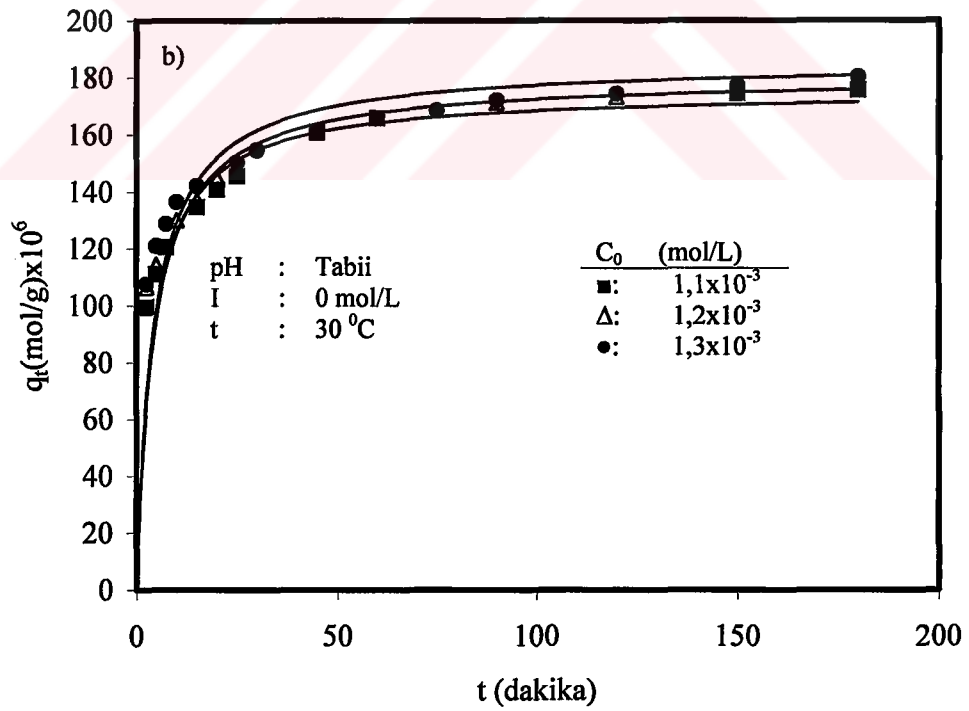
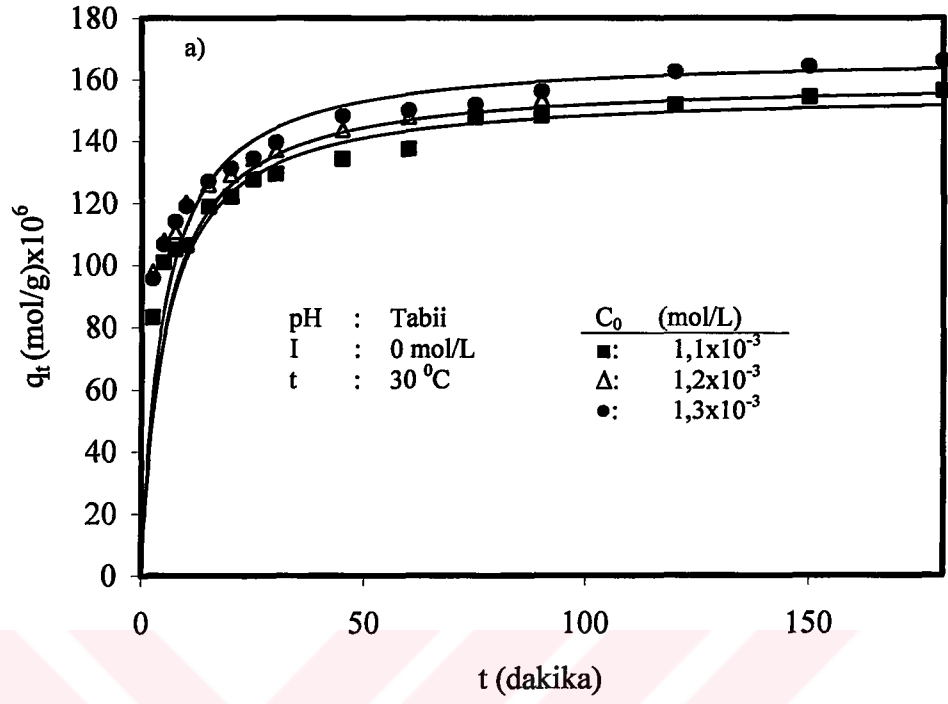
Zaman (dakika)	$C_o$ (mol/L) $\times 10^3$	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-4}$
2,5	1,1	1,990	1,260
5,0		2,220	2,250
7,5		2,410	3,110
10,0		2,680	3,730
15,0		2,690	5,570
20,0		2,820	7,100
25,0		2,910	8,580
30,0		3,200	9,380
45,0		3,220	14,000
60,0		3,320	18,100
75,0		3,470	21,600
90,0		3,390	26,600
120,0		3,510	34,200
150,0		3,490	43,000
180,0		3,510	51,300

Çizelge 3.10'un devamı

Zaman (dakika)	$C_o$ (mol/L) $\times 10^3$	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-4}$	
2,5	1,2	2,130	1,180	
5,0		2,290	2,190	
7,5		2,410	3,110	
10,0		2,600	3,850	
15,0		2,740	5,480	
20,0		2,900	6,900	
25,0		3,030	8,250	
30,0		3,030	9,910	
45,0		3,220	14,000	
60,0		3,370	17,800	
75,0		3,400	22,000	
90,0		3,420	26,300	
120,0		3,460	34,700	
150,0		3,540	42,400	
180,0		3,590	50,100	
2,5		1,3	2,150	1,160
5,0			2,420	2,070
7,5			2,570	2,910
10,0	2,730		3,660	
15,0	2,840		5,280	
20,0	2,840		7,040	
25,0	3,000		8,320	
30,0	3,090		9,700	
45,0	3,150		14,300	
60,0	3,220		18,700	
75,0	3,370		22,300	
90,0	3,440		26,200	
120,0	3,490		34,400	
150,0	3,540		42,400	
180,0				

### 3.2.3 Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH'nın Etkisi

Metil viyolet ve metilen mavisinin sepiyolit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyon hızı 5, 7 ve 9 başlangıç çözelti pH'larında 30 °C'de ve 400 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.11 ve 3.12'de verilmiş olup Şekil 3.6 a ve b'de grafik edilmiştir. Çözelti pH'sının artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı gözlenmiştir.



Şekil 3.5 Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b) metilen mavisinin adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

Çizelge 3.11 Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm;  $C_0$ :  $1,2 \times 10^{-3}$ ; t: 30 °C; I: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	pH	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
2,5	5	1,060	0,236
5,0		1,090	0,460
7,5		1,130	0,664
10,0		1,210	0,827
15,0		1,260	1,194
20,0		1,350	1,477
25,0		1,400	1,782
30,0		1,420	2,114
45,0		1,510	2,978
60,0		1,520	3,946
75,0		1,550	4,851
90,0		1,550	5,798
120,0		1,610	7,467
150,0		1,620	9,283
180,0		1,670	10,780
2,5	7	1,120	0,223
5,0		1,210	0,413
7,5		1,260	0,593
10,0		1,310	0,761
15,0		1,390	1,081
20,0		1,450	1,382
25,0		1,490	1,683
30,0		1,500	1,998
45,0		1,580	2,855
60,0		1,690	3,540
75,0		1,710	4,378
90,0		1,720	5,242
120,0		1,740	6,890
150,0		1,770	8,451
180,0		1,780	10,115

Çizelge 3.11'in devamı

Zaman (dakika)	pH	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
2,5	9	1,130	0,221
5,0		1,200	0,415
7,5		1,270	0,592
10,0		1,320	0,759
15,0		1,420	1,056
20,0		1,440	1,386
25,0		1,530	1,629
30,0		1,570	1,911
45,0		1,620	2,771
60,0		1,720	3,483
75,0		1,720	4,348
90,0		1,780	5,052
120,0		1,780	6,727
150,0		1,790	8,361
180,0		1,800	10,001

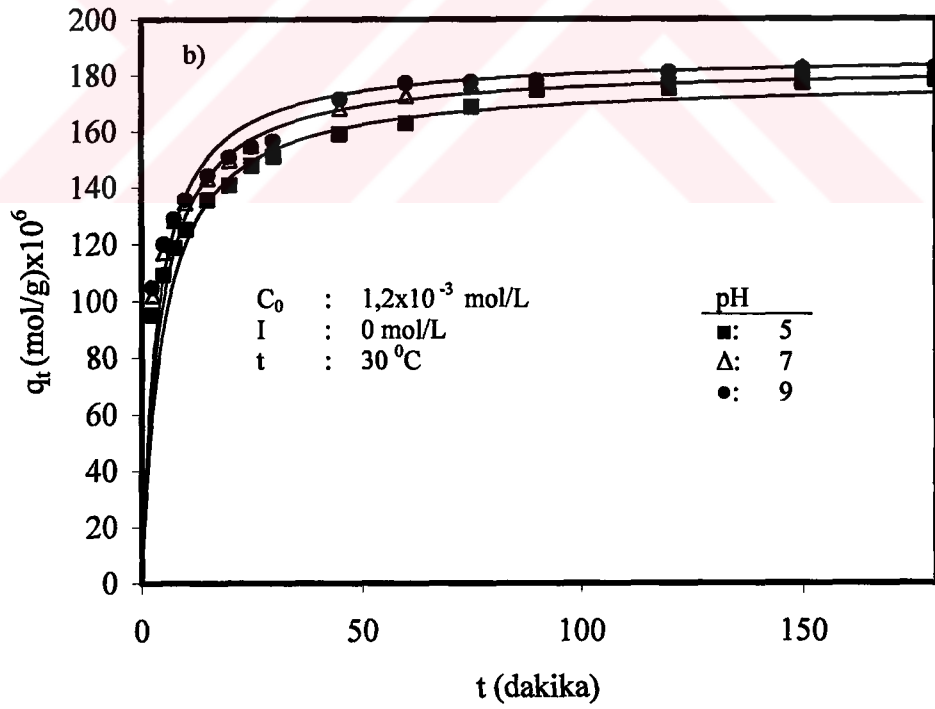
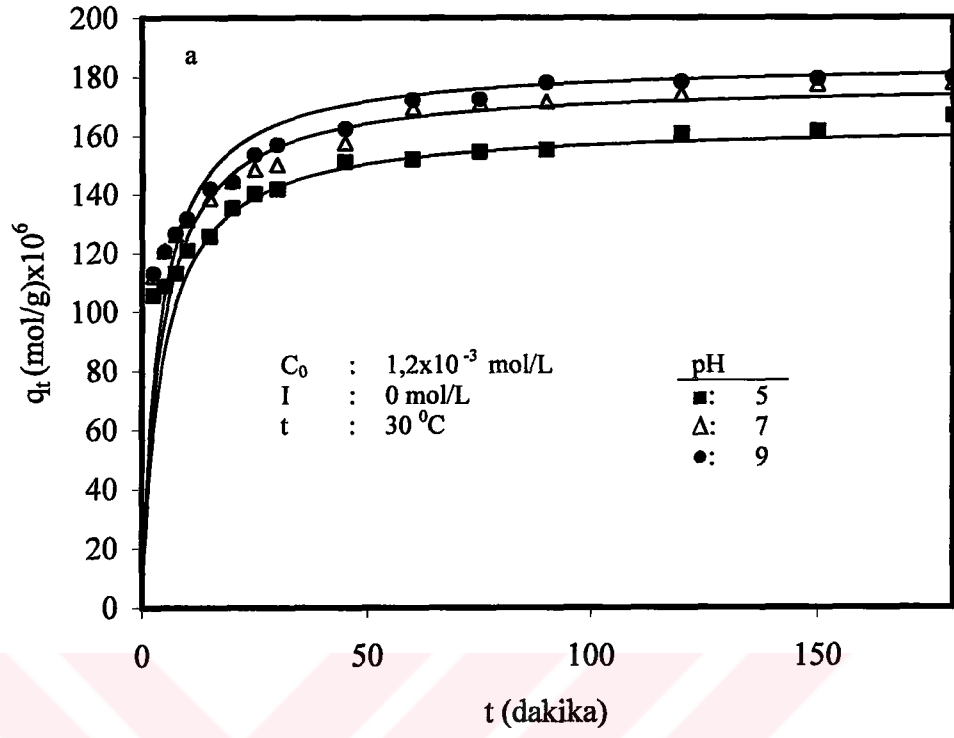
Çizelge 3.12 Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm;  $C_0$ :  $1,2 \times 10^{-3}$ ; t: 30 °C; I: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	pH	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
2,5	5	0,952	0,131
5,0		1,090	0,229
7,5		1,190	0,316
10,0		1,250	0,399
15,0		1,360	0,553
20,0		1,410	0,710
25,0		1,480	0,846
30,0		1,510	0,993
45,0		1,590	1,420
60,0		1,630	1,840
75,0		1,690	2,220
90,0		1,750	2,580
120,0		1,750	3,430
150,0		1,770	4,230
180,0		1,780	5,050



Çizelge 3.12'nin devamı

Zaman (dakika)	pH	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$	
2,5	7	1,020	0,122	
5,0		1,170	0,214	
7,5		1,280	0,292	
10,0		1,350	0,372	
15,0		1,430	0,524	
20,0		1,500	0,668	
25,0		1,550	0,807	
30,0		1,550	0,968	
45,0		1,680	1,340	
60,0		1,730	1,740	
75,0		1,770	2,120	
90,0		1,770	2,540	
120,0		1,810	3,320	
150,0		1,830	4,110	
180,0		1,830	4,930	
2,5		9	1,050	0,119
5,0			1,200	0,208
7,5			1,290	0,291
10,0	1,360		0,369	
15,0	1,440		0,520	
20,0	1,510		0,663	
25,0	1,540		0,809	
30,0	1,570		0,958	
45,0	1,710		1,310	
60,0	1,770		1,690	
75,0	1,780		2,110	
90,0	1,780		2,530	
120,0	1,810		3,320	
150,0	1,820		4,120	
180,0	1,820		4,930	



Şekil 3.6 Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b) metilen mavisinin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi

### 3.2.4 İyon Şiddetinin Etkisi

Metil viyoleet ve metilen mavisinin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi 30 °C'de ve doğal pH'da  $1 \times 10^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  ve  $1 \times 10^{-3}$  mol/L NaCl çözeltileri içerisinde incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.13 ve 3.14'da verilmiş olup Şekil 3.7a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan iyon şiddeti ile sepiyolit yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur.

Çizelge 3.13 Sepiyolit yüzeyinde metil viyoleetin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm;  $C_0$ :  $1,2 \times 10^{-3}$ ; t:30 °C; pH: 5,22-5,47)

Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
2,5	0	0,978	0,256
5,0		1,080	0,464
7,5		1,110	0,678
10,0		1,200	0,833
15,0		1,260	1,190
20,0		1,290	1,550
25,0		1,340	1,860
30,0		1,370	2,190
45,0		1,440	3,130
60,0		1,480	4,060
75,0		1,500	5,000
90,0		1,530	5,860
120,0		1,610	7,450
150,0		1,640	9,150
180,0		1,650	10,900

Çizelge 3.13'ün devamı

Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$	
2,5	0,001	1,170	0,213	
5,0		1,310	0,383	
7,5		1,360	0,550	
10,0		1,420	0,703	
15,0		1,480	1,010	
20,0		1,530	1,310	
25,0		1,630	1,530	
30,0		1,640	1,830	
45,0		1,700	2,650	
60,0		1,730	3,470	
75,0		1,770	4,230	
90,0		1,800	5,000	
120,0		1,820	6,580	
150,0		1,840	8,140	
180,0		1,860	9,670	
2,5		0,010	1,330	0,187
5,0			1,370	0,366
7,5			1,440	0,521
10,0	1,530		0,654	
15,0	1,600		0,938	
20,0	1,730		1,160	
25,0	1,790		1,400	
30,0	1,820		1,650	
45,0	1,840		2,440	
60,0	1,880		3,190	
75,0	1,930		3,890	
90,0	1,930		4,660	
120,0	1,940		6,200	
150,0	1,950		7,690	
180,0	1,950		9,210	

Çizelge 3.13'ün devamı

Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
2,5	0,100	1,800	0,139
5,0		1,840	0,272
7,5		1,950	0,384
10,0		2,030	0,493
15,0		2,110	0,712
20,0		2,130	0,941
25,0		2,170	1,150
30,0		2,180	1,380
45,0		2,240	2,010
60,0		2,250	2,670
75,0		2,260	3,320
90,0		2,260	3,980
120,0		2,320	5,180
150,0		2,310	6,500
180,0		2,330	7,720

Çizelge 3.14 Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm;  $C_0:1,2 \times 10^{-3}$ ; t: 30 °C; pH: 4,61-5,77)

Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
2,5	0	1,060	0,118
5,0		1,140	0,219
7,5		1,210	0,311
10,0		1,300	0,385
15,0		1,370	0,548
20,0		1,450	0,690
25,0		1,520	0,825
30,0		1,510	0,991
45,0		1,610	1,400
60,0		1,690	1,780
75,0		1,700	2,200
90,0		1,710	2,630
120,0		1,730	3,470
150,0		1,770	4,240
180,0		1,800	5,010

Çizelge 3.14'ün devamı

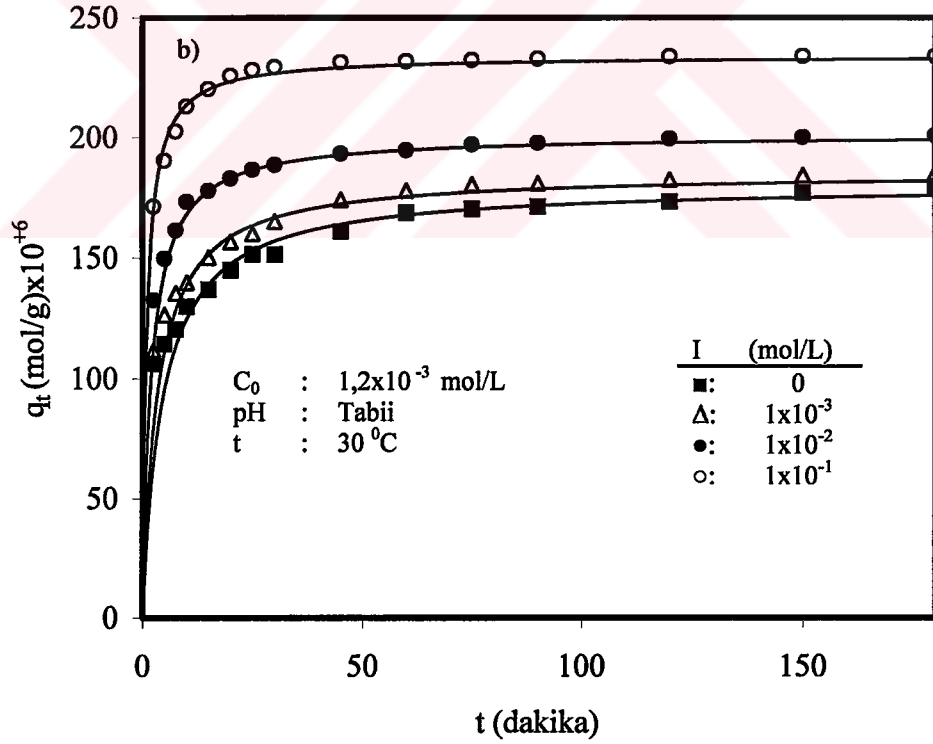
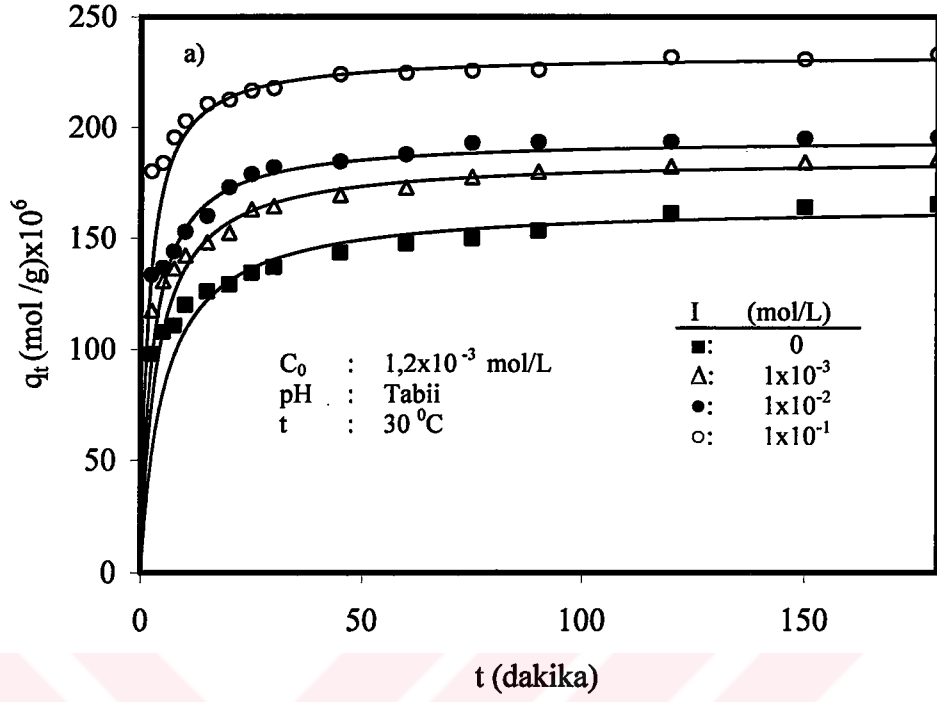
Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-3}$	
2,5	0,001	1,120	2,230	
5,0		1,260	3,970	
7,5		1,360	5,510	
10,0		1,400	7,140	
15,0		1,500	10,000	
20,0		1,570	12,700	
25,0		1,600	15,600	
30,0		1,650	18,200	
45,0		1,740	25,900	
60,0		1,780	33,700	
75,0		1,800	41,700	
90,0		1,810	49,700	
120,0		1,820	65,900	
150,0		1,840	81,500	
180,0		1,850	97,300	
2,5		0,010	1,330	0,094
5,0			1,500	0,167
7,5	1,620		0,232	
10,0	1,730		0,289	
15,0	1,780		0,422	
20,0	1,830		0,547	
25,0	1,870		0,670	
30,0	1,890		0,795	
45,0	1,930		1,160	
60,0	1,950		1,540	
75,0	1,970		1,900	
90,0	1,980		2,280	
120,0	1,990		3,010	
150,0	2,000		3,750	
180,0	2,010		4,480	

Çizelge 3.14'ün devamı

Zaman (dakika)	[I] (mol/L)	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
2,5	0,100	1,710	0,073
5,0		1,900	0,131
7,5		2,030	0,185
10,0		2,130	0,235
15,0		2,200	0,340
20,0		2,260	0,443
25,0		2,280	0,548
30,0		2,300	0,654
45,0		2,310	0,972
60,0		2,320	1,290
75,0		2,320	1,610
90,0		2,330	1,930
120,0		2,340	2,570
150,0		2,340	3,210
180,0		2,340	3,850

### 3.2.5 Adsorpsiyon Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Metil viyolet ve metilen mavisinin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi doğal çözelti pH'sında, 400 rpm karıştırma hızında ve  $1,1 \times 10^{-3}$  başlangıç çözelti konsantrasyonunda 20, 30, 40 ve 50 °C'lerde incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.15 ve 3.16'da verilmiş olup Şekil 3.8a ve b'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi artan sıcaklık ile sepiyolit yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyon hızının da arttığı bulunmuştur.



Şekil 3.7 Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b) metilen mavisinin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi



Çizelge 3.15 Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm;  $C_0$ :  $1,2 \times 10^{-3}$  mol/L; pH: 5,24-5,89; I: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	t ( $^{\circ}$ C)	$q_t$ (mol/g) $\times 10^5$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-4}$
2,5	20	8,080	3,095
5,0		9,020	5,545
7,5		9,970	7,522
10,0		10,800	9,234
15,0		11,200	13,418
20,0		11,900	16,859
25,0		12,300	20,364
30,0		12,900	23,204
45,0		13,300	33,727
60,0		13,900	43,070
75,0		14,300	52,576
90,0		14,600	61,514
120,0		14,700	81,575
150,0		15,200	98,456
180,0		15,600	115,495
2,5	30	9,780	2,556
5,0		10,800	4,637
7,5		11,100	6,776
10,0		12,000	8,329
15,0		12,600	11,909
20,0		12,900	15,488
25,0		13,400	18,604
30,0		13,700	21,884
45,0		14,400	31,336
60,0		14,800	40,612
75,0		15,000	50,011
90,0		15,300	58,645
120,0		16,100	74,450
150,0		16,400	91,527
180,0		16,500	108,829

Çizelge 3.15'in devamı

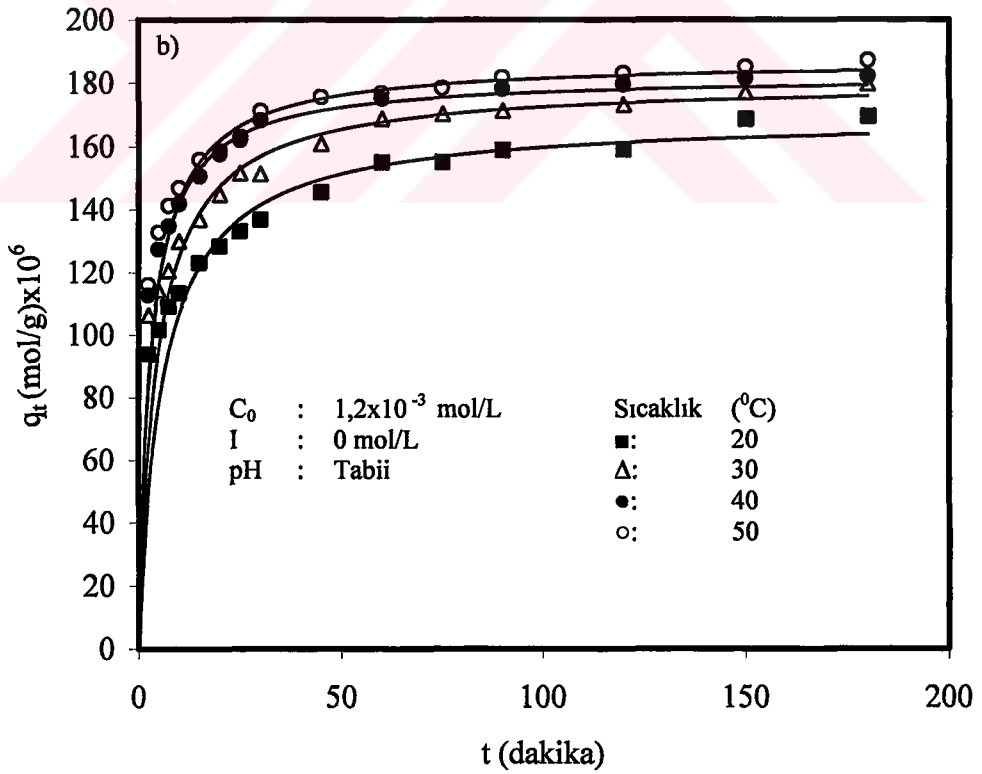
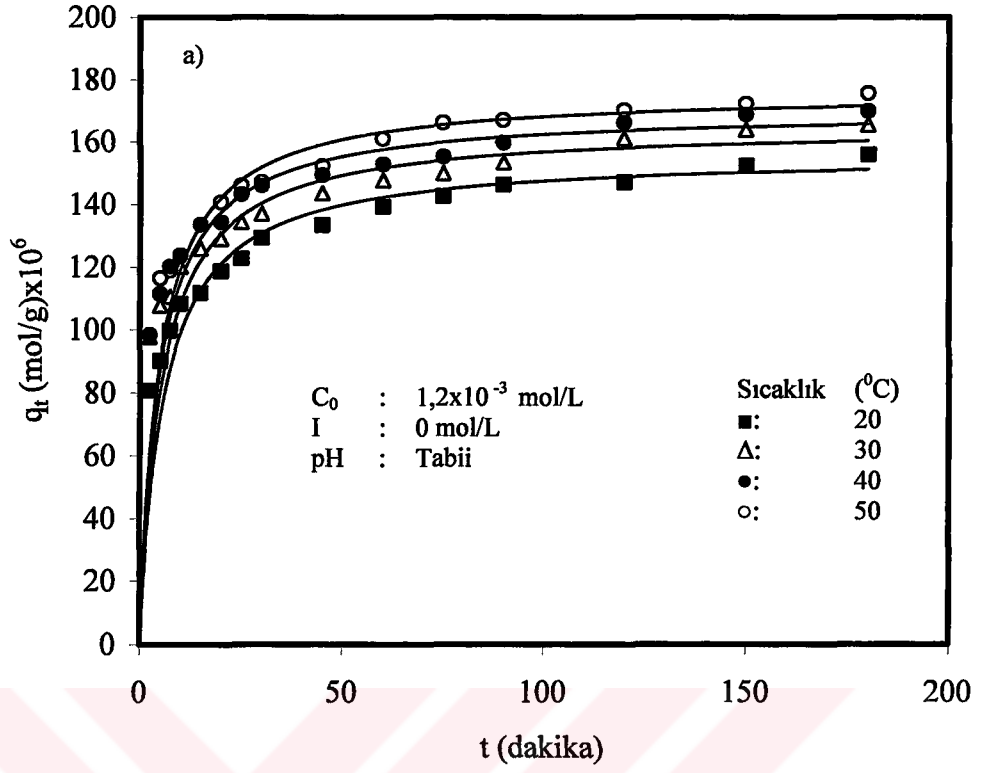
Zaman (dakika)	t (°C)	q <sub>t</sub> (mol/g) x10 <sup>5</sup>	t/q <sub>t</sub> (dak g/mol) x10 <sup>-4</sup>
2,5	40	9,840	2,539
5,0		11,100	4,485
7,5		12,000	6,238
10,0		12,400	8,093
15,0		13,400	11,229
20,0		13,400	14,883
25,0		14,300	17,447
30,0		14,600	20,527
45,0		14,900	30,134
60,0		15,300	39,259
75,0		15,500	48,320
90,0		16,000	56,338
120,0		16,600	72,240
150,0		16,900	88,896
180,0		17,000	105,976
2,5		50	9,830
5,0	11,600		4,295
7,5	11,900		6,305
10,0	12,400		8,072
15,0	13,400		11,229
20,0	14,100		14,210
25,0	14,600		17,124
30,0	14,700		20,393
45,0	15,200		29,567
60,0	16,100		37,280
75,0	16,600		45,128
90,0	16,700		53,922
120,0	17,000		70,485
150,0	17,200		87,089
180,0	17,600		102,519

Çizelge 3.16 Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisini gösteren deneysel veriler (Karıştırma hızı: 400 rpm;  $C_0$ :  $1,2 \times 10^{-3}$  mol/L; pH: 5,39-5,70; I: 0 mol/L)

Zaman (dakika)	t ( $^{\circ}$ C)	$q_t$ (mol/g) $\times 10^4$	$t/q_t$ (dak g/mol) $\times 10^{-5}$
2,5	20	0,938	0,266
5,0		1,020	0,492
7,5		1,090	0,687
10,0		1,130	0,882
15,0		1,230	1,220
20,0		1,280	1,560
25,0		1,330	1,880
30,0		1,370	2,190
45,0		1,460	3,090
60,0		1,550	3,870
75,0		1,550	4,840
90,0		1,590	5,660
120,0		1,590	7,550
150,0		1,690	8,900
180,0		1,690	10,600
2,5		30	1,060
5,0	1,140		0,437
7,5	1,210		0,622
10,0	1,300		0,770
15,0	1,370		1,100
20,0	1,450		1,380
25,0	1,520		1,650
30,0	1,510		1,980
45,0	1,610		2,800
60,0	1,690		3,560
75,0	1,700		4,410
90,0	1,710		5,260
120,0	1,730		6,930
150,0	1,770		8,480
180,0	1,800		10,000

Çizelge 3.16'nın devamı

Zaman (dakika)	t (°C)	q <sub>t</sub> (mol/g) x10 <sup>4</sup>	t/q <sub>t</sub> (dak g/mol) x10 <sup>-5</sup>
2,5	40	1,130	0,222
5,0		1,280	0,392
7,5		1,350	0,556
10,0		1,420	0,700
15,0		1,510	0,995
20,0		1,580	1,270
25,0		1,630	1,530
30,0		1,680	1,780
45,0		1,050	4,280
60,0		1,750	3,430
75,0		0,000	0,000
90,0		1,780	5,060
120,0		1,800	6,690
150,0		1,810	8,270
180,0		1,820	9,890
2,5	50	1,160	0,215
5,0		1,330	0,376
7,5		1,410	0,530
10,0		1,470	0,681
15,0		1,560	0,963
20,0		1,590	1,260
25,0		1,620	1,540
30,0		1,710	1,750
45,0		1,760	2,560
60,0		1,770	3,390
75,0		1,780	4,210
90,0		1,820	4,950
120,0		1,830	6,560
150,0		1,850	8,110
180,0		1,870	9,620



Şekil 3.8 Sepiyolit yüzeyinde a) metil viyolet ve b) metilen mavisinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi

#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Sepiyolit yüzeyinde metil viyolel ve metilen mavisinin adsorpsiyonu pH, iyon şiddeti, ve sıcaklığın; adsorpsiyon kinetiği ise karıştırma hızı, konsantrasyon, pH, iyon şiddeti ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendi. Denge anında sepiyolit yüzeyinde adsorplanmış boyar maddelerin miktarları aşağıdaki kütle denklığı eşitliği kullanılarak hesaplandı:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (4.1)$$

Burada  $C_0$  ve  $C_e$  boyar maddenin başlangıç ve denge sıvı faz konsantrasyonu (mol/L);  $V$ , boyar madde çözeltisinin hacmi (L); ve  $W$ , kullanılmış sepiyolit örneğinin kütlesidir (g).

#### 4.1 Adsorpsiyon Dengesi

##### 4.1.1 pH'nın Etkisi

Oksit yüzeylerinde boyar maddelerin adsorpsiyon derecesini kontrol eden en önemli faktörlerden birisi pH'dır. Adsorpsiyon prosesi, çoğu zaman adsorplanan  $H^+/OH^-$  miktarı ile belirlenen oksitin elektrokinetik özelliklerine bağlıdır. Elektrokinetik davranış tanecik yüzeyindeki net yük ile belirlenir[41]. pH'nın bir fonksiyonu olarak sepiyolit zeta potansiyeli Alkan ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Alkan ve arkadaşları sepiyolit zeta potansiyelinin yaklaşık pH 6,6'da bir izoelektrik noktaya sahip olduğunu buldular[42]. Bu sonuca göre sepiyolit yüzeyinin pH 6,6'nın altındaki pH değerlerinde pozitif zeta potansiyeline ve üstünde negatif zeta potansiyeline sahip olduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:





Sıfır yük noktası ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) ve izoelektrik nokta ( $\text{pH}_{\text{iep}}$ ) oksitlerin önemli bir özelliğidir. Sıfır yük noktası ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) proton ve hidroksil iyonlarının sıfır net adsorpsiyonunun meydana geldiği pH olarak tanımlanır. İzoelektrik nokta ise zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH olarak tanımlanır. İzoelektrik pH elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Bu durumda izoelektrik nokta yüzeyin sıfır yük noktası ile aynı anlamdadır[43]. Sepiyolit yüzeyinde metil viyole ve metilen mavisinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi pH 3-9 aralığında çeşitli başlangıç çözelti pH değerleri kullanılarak incelendi (Şekil 3.1a ve b). Bu şekillerden görüldüğü gibi, metil viyole ve metilen mavisinin adsorplanmış miktarı artan çözelti pH'sı ile artmaktadır. İzoelektrik pH'dan daha düşük pH değerlerinde, artan  $\text{SOH}_2^+$  gruplarından dolayı sepiyolit yüzeyi ile boyar madde katyonlarının birleşmesi zorlaşacaktır. Diğer taraftan izoelektrik pH'dan daha yüksek pH değerlerinde negatif yüklü sepiyolit yüzeyi ile katyonik boyar maddelerin birleşmesi çok daha kolay meydana gelecektir. pH'daki artma ile oksit-çözelti ara-yüzeyindeki pozitif yük azalır. Sepiyolit izoelektrik noktasının yukarıdaki pH değerlerinde (pH 6,6), adsorbent yüzeyi negatif olarak yüklenir ve aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi pozitif yüklü boyar madde iyonları ile birleşmesi daha kolay meydana gelecektir.



#### 4.1.2 İyon Şiddetinin Etkisi

Boyar madde giderim derecesinin, boyar madde sistemindeki çeşitli elektrolit türlerinin konsantrasyonu ve doğası ile önemli bir şekilde etkilendiğini gösteren çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Şekil 3.2a ve b farklı tuz konsantrasyonlarında ve 30 °C'de sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine metil viyole ve metilen mavisinin adsorpsiyon izoterm eğrilerini göstermektedir. Şekil 3.2a ve b'den görüldüğü gibi çözeltinin iyon şiddetindeki artma, sepiyolit yüzeyinde metil viyole ve metilen mavisinin adsorpsiyon derecesinde artışa neden olmaktadır. Adsorpsiyon

ortamındaki tuzun varlığı (NaCl), adsorpsiyon prosesi üzerinde iki zıt etkiye sahiptir. Bir yandan tuz, zıt yüklü oksit yüzeyi ile boyar madde arasına girerek adsorbat ve adsorbent arasındaki elektrostatik etkileşimi engelleyerek adsorpsiyonun azalmasına neden olur. Diğer yandan tuz, boyar madde moleküllerinin ayrışma derecesini artırır. Boyar madde moleküllerinin iyonlaşması sonucu sepiyolit ile boyar madde moleküllerinin etkileşmesi çok daha kolay bir şekilde meydana gelir. Bu iki zıt etkiden boyar madde moleküllerinin ayrışarak sepiyolit yüzeyi ile etkileşiminin etkin olmasından dolayı artan iyon şiddeti ile sepiyolit yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyonunun artacağı söylenebilir[44-46].

#### **4.1.3 Sıcaklığın Etkisi**

Sepiyolit yüzeyinde metil viyoleet ve metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 30, 40, 50 ve 60 °C'de incelendi ve deneysel veriler Şekil 3.3a ve b'de grafik edildi. Şekillerden artan sıcaklıkla sepiyolit yüzeyinde metil viyoleet ve metilen mavisinin adsorplanan miktarının arttığı görülmektedir. Bunun nedeni artan sıcaklıkla düşük sıcaklıklarda daha hareketsiz olan büyük boyar madde moleküllerinin hareketindeki artmadır. Artan sıcaklıkla çok sayıda boyar madde molekülü sepiyolit yüzeyindeki aktif noktalarla etkileşime girerek yeterli enerjiye sahip olmaya çalışacaklardır[47-49]. Sepiyolit adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla artması entalpi değişiminin pozitif olmasını gerektirir. Bu durumda sepiyolit yüzeyindeki metil viyoleet ve metilen mavisinin adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğu söylenebilir.

#### **4.2 Adsorpsiyon İzotermi**

Sabit sıcaklıkta adsorbent yüzeyinde adsorplanmış adsorbatın dengede miktarı ile adsorbatın çözelti fazındaki konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntılara veya eğrilere adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi hem teorik ve hemde pratik açıdan çok önemlidir. Bu çalışmada Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi deneysel verileri analiz etmek için kullanıldı. İzoterm eşitliklerinin deneysel verilere uygulanabilirliği korelasyon katsayıları kullanılarak değerlendirildi.



#### 4.2.1 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi deneysel bir eşitliktir ve düşük konsantrasyonlar için iyi sonuçlar vermektedir. Bu eşitlik logaritmik formda aşağıdaki gibi verilir[40]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.3)$$

Freundlich sabiti olan  $n$ , adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenitesinin bir ölçüsüdür. Deneysel veriler Freundlich izotermi ile iyi bir uyum sağlıyorsa  $1/n$  değerleri, 0 ile 1 aralığında değişir ve bu değer ne kadar fazla sıfıra yaklaşırsa yüzey heterojenitesi o kadar artar. Yukarıdaki (1.3) denklemine göre  $\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru verecektir ve doğrunun eğim ve kayımından izoterm sabitleri  $K_F$  ve  $n$  belirlenebilir. Çizelge 4.1a ve b, farklı pH, iyon şiddeti ve sıcaklıklarda metil viyole ve metilen mavisinin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyonu için ölçülmüş deneysel verilerin Freundlich izoterm analiz sonuçlarını göstermektedir. Freundlich izotermi için belirlenmiş korelasyon katsayılarının 0,989-0,474 aralığında olması ve 1'den oldukça küçük olması bu izotermin, deneysel sonuçlarla iyi bir şekilde uyumlandığını göstermektedir.

#### 4.2.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, çok sayıda benzer noktalardan meydana gelen bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilmiş bir izotermdir. Bu model yüzeydeki adsorpsiyon prosesinin enerjisinin sabit olduğunu ve adsorbent yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin hareketinin (göçünün) mümkün olmadığını farz etmektedir. Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlikle verilebilir[40]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.11)$$

Çizelge 4.1a Sepiyolit yüzeyinde metil viyoletin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri

Parametreler			Langmuir izotermi				Freundlich izotermi
Sıcaklık (°C)	pH	[ I ] (mol/L)	$q_m$ (mol/g) $\times 10^5$	$K$ (L/mol) $\times 10^{-5}$	$R^2$	$R_L$	$R^2$
30	Tabii	0	2,11	21,25	0,997	0,9-0,030	0,9897
40	Tabii	0	2,23	28,45	0,997	0,7-0,037	0,6518
50	Tabii	0	2,55	49,50	0,999	0,7-0,01	0,8624
60	Tabii	0	2,60	109,70	0,999	0,4-0,09	0,5579
30	Tabii	0,001	2,28	13,90	0,999	0,8-0,06	0,7325
30	Tabii	0,010	1,81	21,66	0,999	0,2-0,02	0,6815
30	Tabii	0,100	2,42	9,52	0,998	0,8-0,15	0,7924
30	3	0	1,87	11,70	0,994	0,9-0,03	0,8683
30	5	0	1,84	44,25	0,998	0,9-0,03	0,7533
30	7	0	1,96	19,92	0,993	0,8-0,05	0,7403
30	9	0	2,29	20,44	0,998	0,9-0,05	0,8347

Çizelge 4.1b Sepiyolit yüzeyinde adsorplanan metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri

Parametreler			Langmuir izotermi				Freundlich izotermi
Sıcaklık (°C)	pH	[ I ] (mol/L)	$q_m$ (mol/g) $\times 10^5$	$K$ (L/mol) $\times 10^{-5}$	$R^2$	$R_L$	$R^2$
30	Tabii	0	19,7	5,03	0,9986	0,9-0,090	0,8244
40	Tabii	0	21,3	18,06	0,9993	0,9-0,005	0,6512
50	Tabii	0	24,8	4,53	0,9954	0,9-0,065	0,8371
60	Tabii	0	21,3	13,80	0,9902	0,9-0,024	0,7976
30	Tabii	0,001	25,5	30,15	0,9995	0,7-0,070	0,6195
30	Tabii	0,010	27,1	26,36	0,9996	0,8-0,114	0,8132
30	Tabii	0,100	27,3	52,19	0,9983	0,6-0,134	0,9079
30	3	0	16,3	0,89	0,9973	0,9-0,030	0,8635
30	5	0	17,9	37,30	0,9990	0,8-0,084	0,5969
30	7	0	18,8	11,55	0,9995	0,7-0,003	0,4742
30	9	0	18,7	3,86	0,9998	0,9-0,700	0,7320

$C_e/q_e$ 'nin  $C_e$ 'ye karşı eğrisi, eğimi  $1/q_m$  ve ekstrapolasyonu  $1/q_m K$  olan düz bir doğru verecektir. Veriler, en küçük kareler metodu ile hesaplandı ve ilgili korelasyon sabitleri ( $R^2$  değerleri) Çizelge 4.1a ve b'de verildi. Çizelge 4.1a ve b'den görüldüğü

gibi deneysel verilerin Langmuir izotermine uygulanmasıyla elde edilen doğruların korelasyon katsayılarının 0,999-0,990 aralığında değiştiği bulunmuştur. Bu sonuç deneysel verilerin Langmuir izoterminin deneysel verilerle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermektedir. Langmuir izoterminin deneysel verilerle çok iyi uyum göstermesi, sepiyolit yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılımından dolayı olabilir. Çünkü Langmuir izotermi, yüzeyin homojen olduğunu kabul eder[11,50]. Sepiyolit yüzeyinde metil viyoleet ve metilen mavisinin adsorpsiyonuna pH, iyon şiddeti ve sıcaklığın etkilerini gösteren Şekil 3.1a ve b, Şekil 3.2a ve b ve Şekil 3.3a ve b grafikleri için çizilen Langmuir izotermi Şekil 4.1a ve b, Şekil 4.2a ve b ve Şekil 4.3 a ve b'de verilmektedir. Bu şekillerin eğim ve kayımlarından izoterm parametreleri olan K ve  $q_m$  değerleri hesaplandı ve Çizelge 4.1a ve b'de verildi.

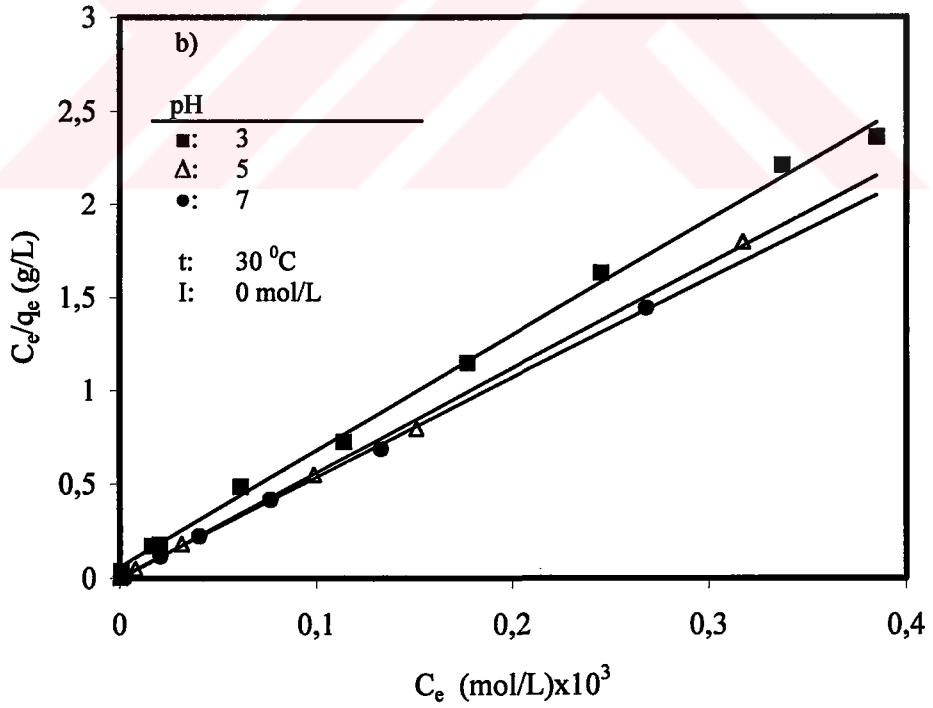
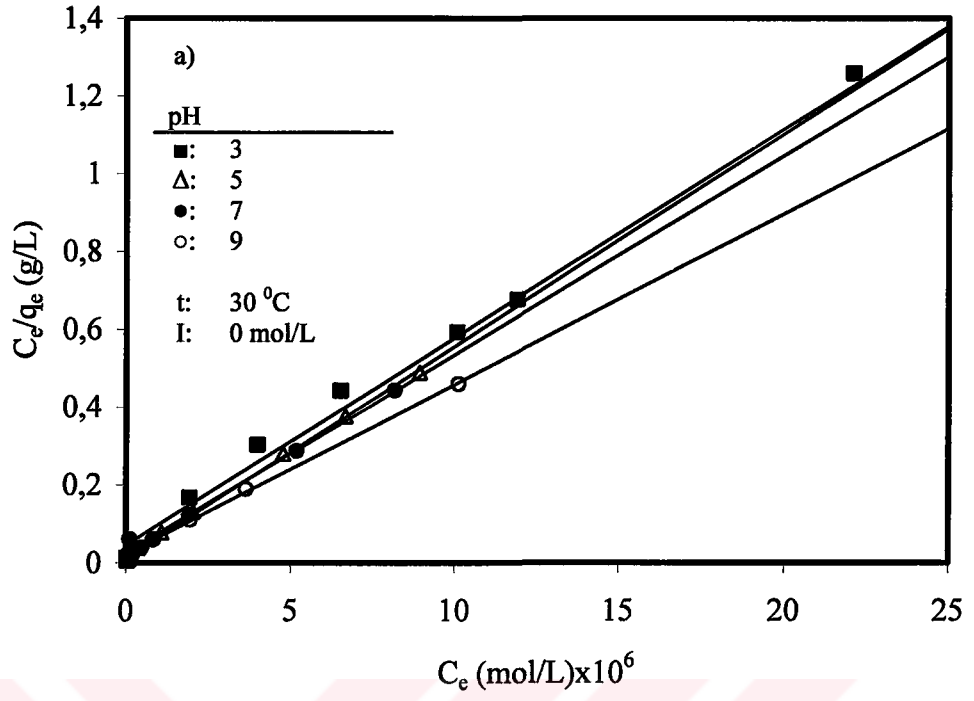
İzotermi şekli, bir adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılabilir. McKay ve arkadaşları tarafından açıklanan boyutsuz ayırma faktörü yada denge parametresi  $R_L$ 'ye göre Langmuir izoterminin özelliklerini açıklamak mümkündür[51].

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_e} \quad (4.5)$$

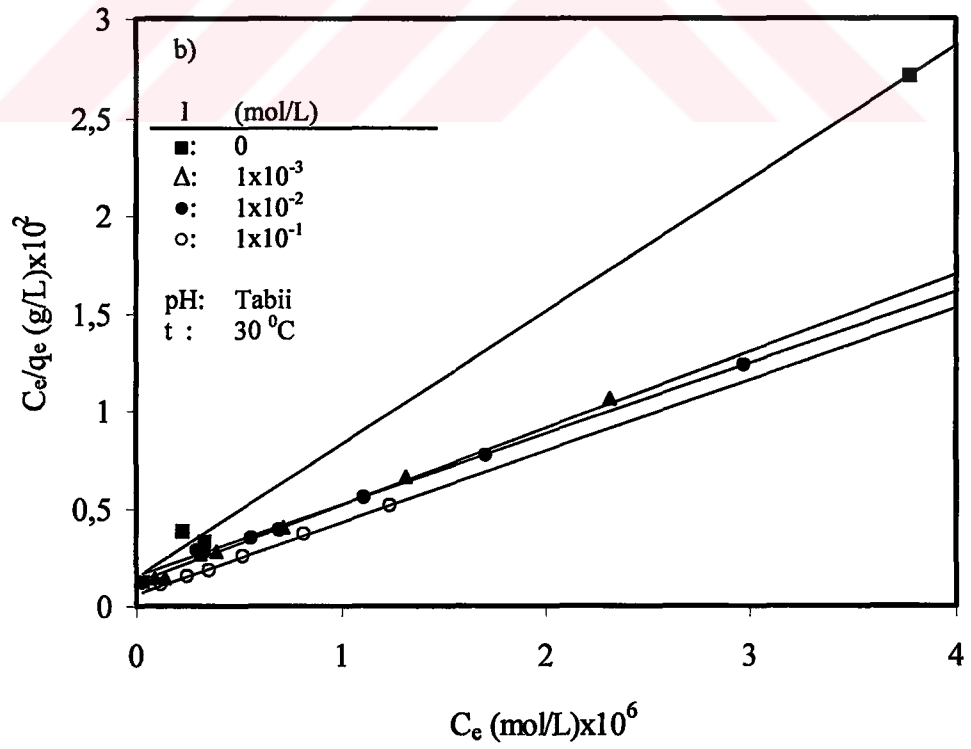
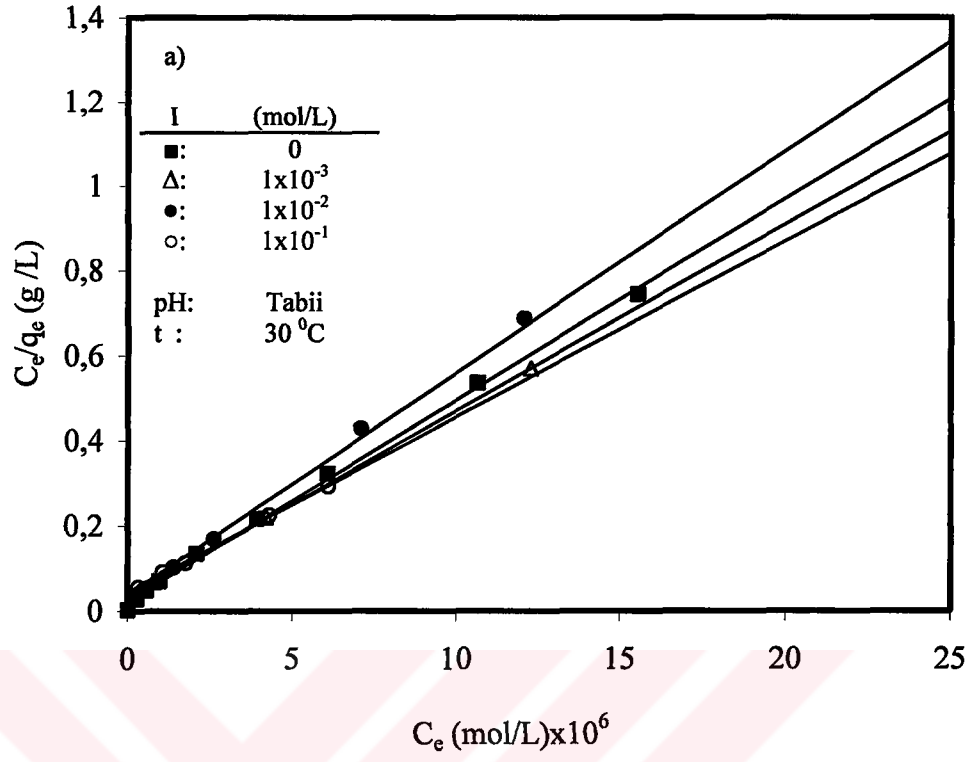
Burada  $R_L$ , Langmuir sabiti K'nın bir fonksiyonudur.  $R_L$  değerlerine göre, izotermi eğimi açıklanabilir.

$R_L$ değeri	Adsorpsiyon tipi
$R_L > 1,0$	Uygun değil
$R_L = 1,0$	Çizgisel
$0 < R_L < 1,0$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

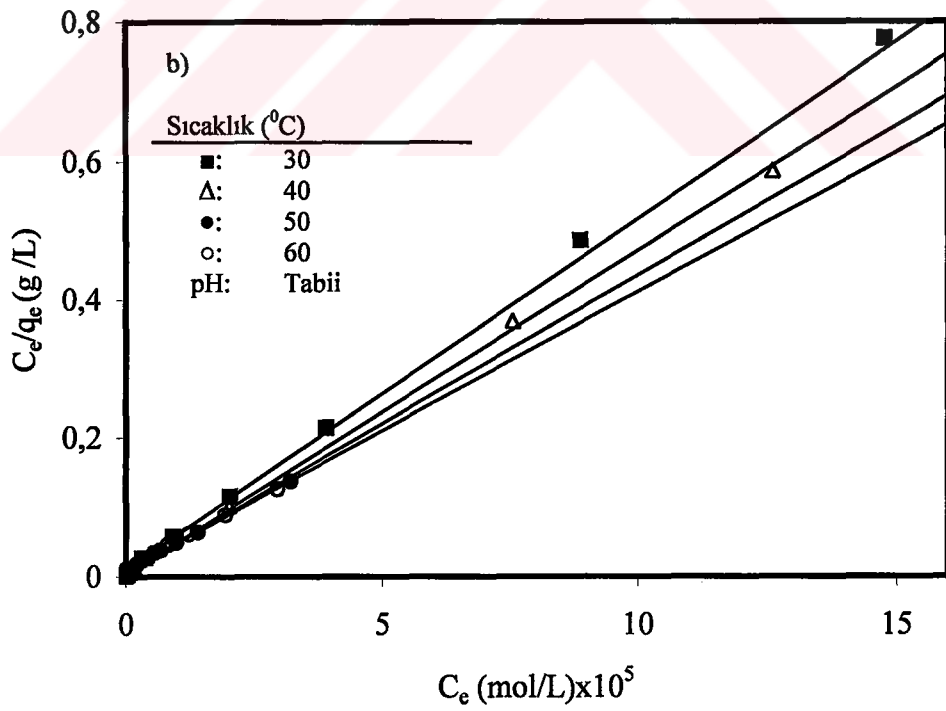
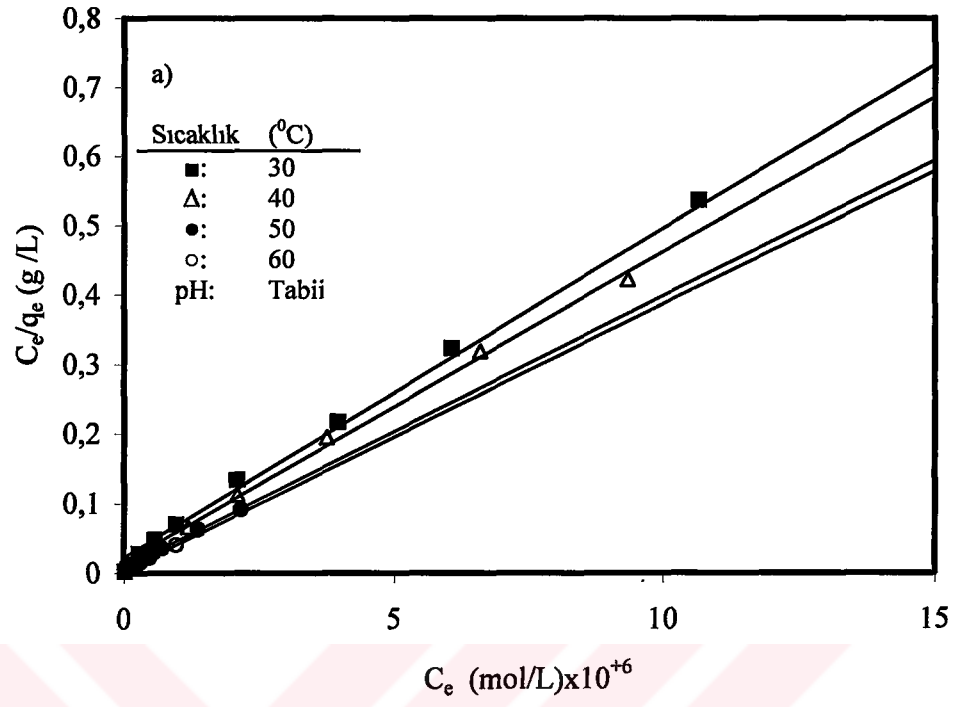
Elde edilen  $R_L$  değerleri (Çizelge 4.1a ve b)  $0 < R_L < 1,0$  şartını sağladığından metil viyoleet ve metilen mavisinin adsorpsiyonu için sepiyolit için uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir.



Şekil 4.1 Şekil 3.1 a ve b'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.2 Şekil 3.2 a ve b'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.3 Şekil 3.3a ve b'deki verilere ait Langmuir adsorpsiyon izotermi

### 4.3 Adsorpsiyon Isısı

Çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinden, örtülme kesrinin ( $\theta=q_e/q_m$ ) bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon ısısı ( $\Delta H$ ), aşağıdaki eşitlikten belirlenebilir[52]:

$$\left[ \frac{\partial \ln(C_e)}{\partial (1/T)} \right]_{\theta=0,5} = \frac{\Delta H^0}{R_g} \quad (4.6)$$

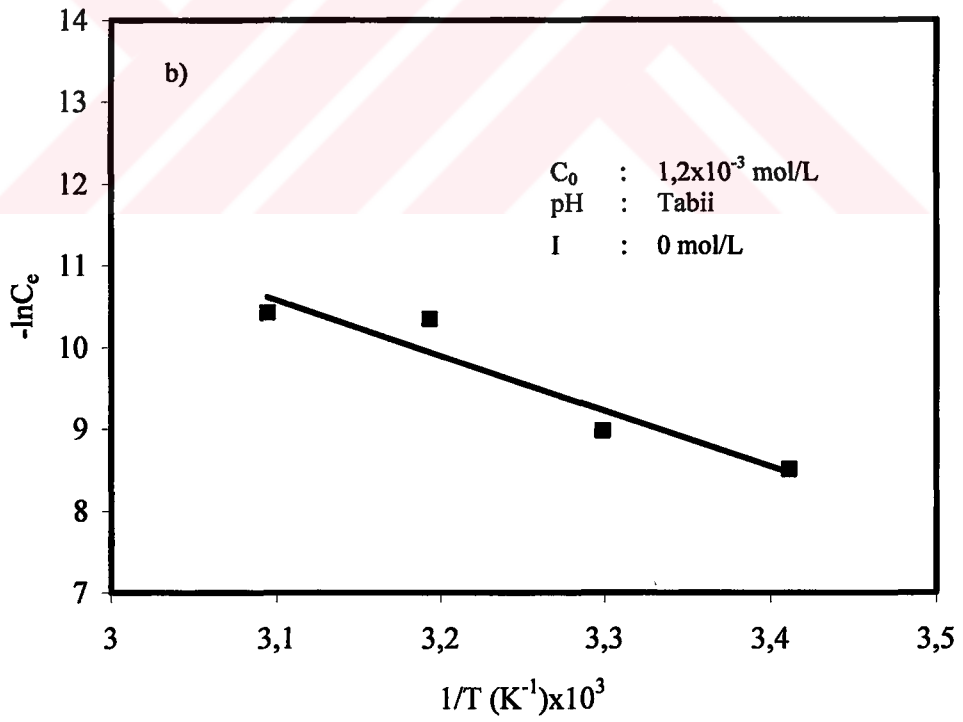
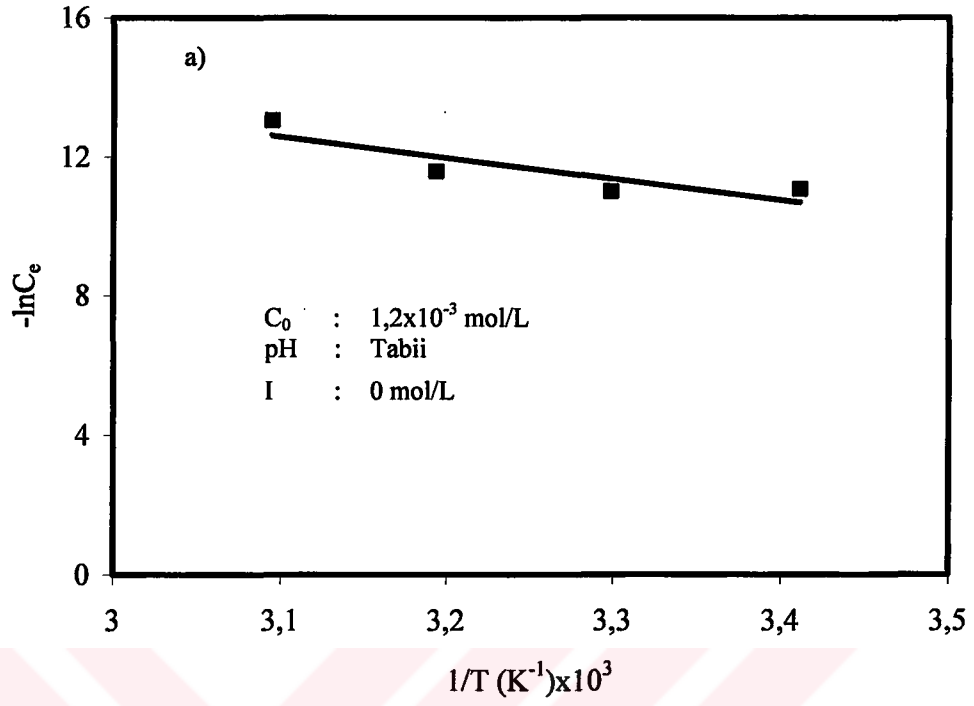
Burada  $R_g$ , gaz sabitidir.

Langmuir eşitliğinden 0,5'lik yüzey örtülme kesrinde  $C_e$ 'nin değeri  $1/K$ 'ya eşittir. Şekil 4.4'den görüldüğü gibi,  $\Delta H^0$ 'ın değerleri  $-\ln C_e$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı grafiğinden metil viyoleet için 50,27 kJ/mol ve metilen mavisi için 56,28 kJ/mol olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon prosesinin endotermik proses ve boyar maddeler ile sepiyolit arasındaki etkileşmelerin fiziksel etkileşimler olduğunu göstermektedir[14,53]. Benzer sonuç perlit yüzeyinde metil viyoleetin adsorpsiyonu için de bulunmuştur[54].

### 4.4 İzoterm Verilerinden Kesikli Çalışan Reaktör Tasarımı

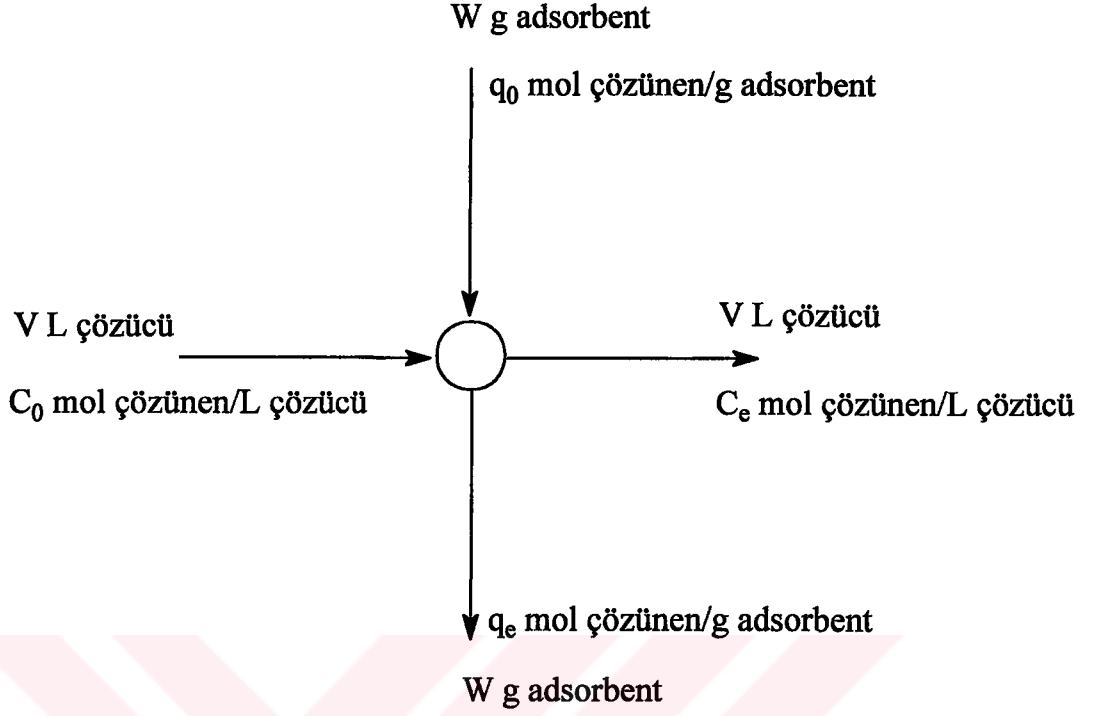
Kesikli çalışan reaktör sistemlerinin dizaynını belirlemede, adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır[18] ve sistemin basit bir dizaynı Şekil 4.5'de verilmektedir. Çözelti hacmi  $V$  ve adsorbatın başlangıç konsantrasyonu  $C_0$  ise işlem sırasında,  $W$  g sepiyolit çözeltiye ilave edildiğinde, çözeltinin konsantrasyonu  $C_0$ 'dan  $C_e$ 'ye azalacaktır. Sıvı çözülden uzaklaştırılan adsorbatın konsantrasyonu, katı tarafından adsorplanmış olan adsorbatın konsantrasyonuna eşit olacaktır. Buna göre eşitlik şöyle verilebilir:

$$V(C_0 - C_e) = W(q_e - q_0) = Wq_e \quad (4.7)$$



Şekil 4.4 Sepiyolit yüzeyinde metil viyoleto ve metilen mavisinin adsorpsiyon için  $-\ln C_e$ 'ye karşı  $1/T$  eğrisi





Şekil 4.5 Kesikli çalışan reaktörün dizaynı

Sepiyolit yüzeyinde metil viyolel ve metilen mavisinin adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin uygun olduğu Bölüm 4.2.2’de ifade edildi. Sonuç olarak (1.11) eşitliğindeki  $q_e$ ’nin (4.7) denkleminde yerine konulması ve düzenlenmesi ile,

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\left( \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \right)} \quad (4.8)$$

eşitliği elde edilir.

Sepiyolit yüzeyinde metil viyolel ve metilen mavisinin adsorpsiyonu için (4.8) eşitliğinden elde edilmiş olan veriler Çizelge 4.2’de verilmiş ve Şekil 4.6a ve b’de grafik edilmiştir. Grafikler, tabii pH ve 30 °C’de başlangıç metil viyolel ve metilen mavisi konsantrasyonunun  $1,2 \times 10^{-3}$  mol/L olması durumunda, adsorbentin farklı kütlelerinin kullanılmasıyla boyar madde içeriklerini % 50-90 aralığında azaltmak için ilave edilmesi gereken çözeltilerin miktarlarını göstermektedir.

Çizelge 4.2 Metil viyolet ve metilen mavisi içeriğini % 50-90 oranında gidermek için hesaplanan W/V oranları

Metil viyolet	% Giderim	50	60	70	80	90
	W/V	2,4	2,89	3,4	3,813	4,287
Metilen mavisi	% Giderim	50	60	70	80	90
	W/V	0,264	0,315	0,366	0,417	0,467

#### 4.5 Adsorpsiyon Hızı

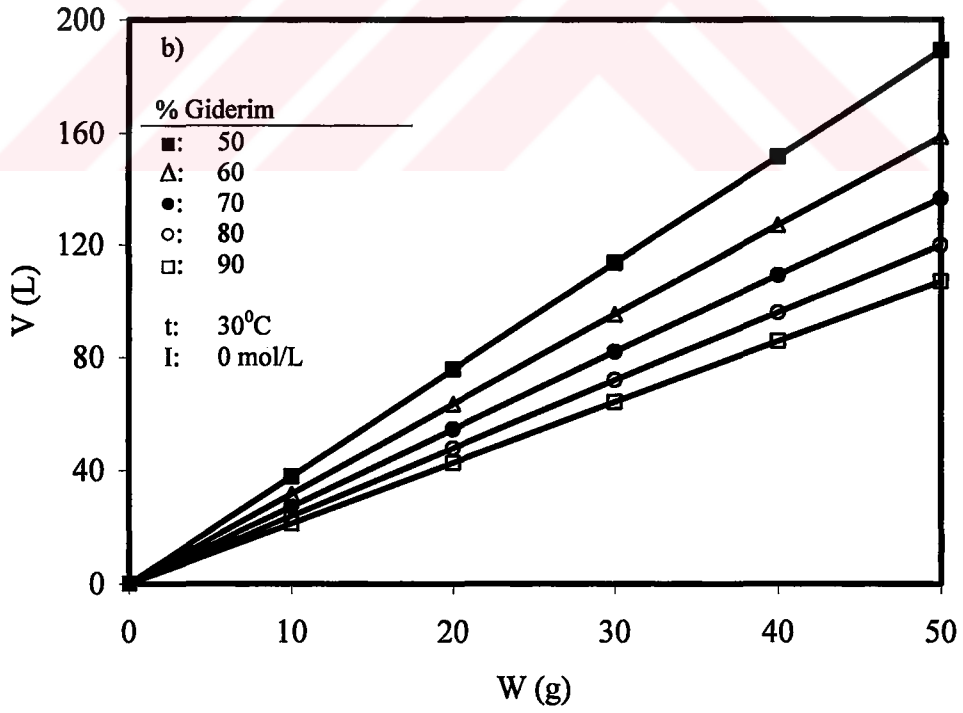
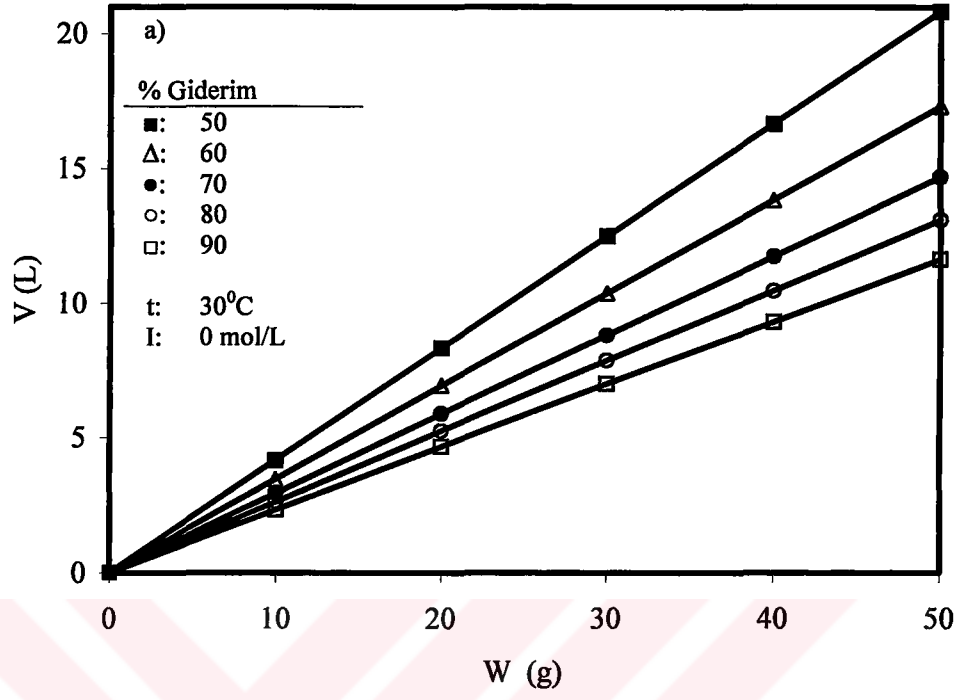
Adsorpsiyon hızı, reaksiyon zamanının bir fonksiyonu olarak farklı karıştırma hızlarında, boyar madde konsantrasyonlarında, pH'larda, iyon şiddetlerinde ve sıcaklıklarda adsorplanmış boyar madde konsantrasyonları kullanılarak incelendi.

##### 4.5.1 Karıştırma Hızının Etkisi

Adsorpsiyon hızı üzerine karıştırma hızının etkisi tabii pH ve 30 °C'de  $1,1 \times 10^{-3}$  mol/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu kullanılarak 200, 400 ve 600 rpm karıştırma hızlarında incelendi ve Şekil 3.4a ve b'de verildi. Şekillerden de görüldüğü gibi karıştırma hızının adsorpsiyon hızı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı bulundu.

##### 4.5.2 Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Metil viyolet ve metilen mavisinin sepiyolit yüzeyindeki adsorpsiyon hızına boyar madde konsantrasyonunun ve etkisi, farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında incelendi. Şekil 3.5a ve b reaksiyon zamanının bir fonksiyonu olarak sepiyolit yüzeyinde adsorplanan boyar maddelerin miktarlarını göstermektedir. Sonuçlar sepiyolit yüzeyinde boyar madde adsorpsiyonunun 180 dakikada dengeye eriştiğini göstermektedir; bu nedenle, 180 dakika adsorpsiyon kinetiği hesaplamalarından denge süresi olarak alındı. Şekil 3.5a ve b, zamanın bir fonksiyonu olarak tabii pH ve 30 °C de  $1,1 \times 10^{-3}$ ;  $1,2 \times 10^{-3}$  ve  $1,3 \times 10^{-3}$  mol/L



Şekil 4.6 Metil viyoleet ve metilen mavisinin farklı giderim yüzdeleri için çözelti hacminin (V), adsorbentin kütlesine (W) karşı eğrisi

konsantrasyonlarındaki boyar madde çözeltilerinden sepiyolit yüzeyine metil viyoleet ve metilen mavisinin adsorpsiyon izoterm eğrilerini göstermektedir. Sepiyolit ile sulu çözeltilerden metil viyoleet ve metilen mavisi gideriminin adsorpsiyon dengesine erişinceye kadar arttığı bulundu. Tabii pH ve 30 °C'de metil viyoleetin başlangıç konsantrasyonunun  $1,1 \times 10^{-3}$ 'den  $1,3 \times 10^{-3}$  mol/L'ye artması ile adsorplanmış metil viyoleet miktarının  $1,56 \times 10^{-4}$  mol/L'den  $1,66 \times 10^{-4}$ 'e arttığı ve metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonunun  $1,1 \times 10^{-3}$  mol/L'den  $1,3 \times 10^{-3}$  mol/L'ye artması ile adsorplanmış metilen mavisi miktarının  $3,51 \times 10^{-4}$  mol/L'den  $5,59 \times 10^{-4}$  mol/L'ye arttığı bulunmuştur. Adsorplanmış miktarın zamanla değişimine ait eğriler, sepiyolit yüzeyinde boyar maddelerin farklı konsantrasyonlarda doygunluğa eriştiğini göstermektedir. Bu sepiyolit yüzeyinin boyar maddeler tarafından tek tabaka ile kaplandığının bir göstergesidir[55].

#### 4.5.3 pH'nın Etkisi

Şekil 3.6a ve b, reaksiyon zamanının bir fonksiyonu olarak farklı başlangıç pH değerlerinde boyar maddelerin adsorplanan miktarlarını göstermektedir. 30 °C'de  $1,2 \times 10^{-3}$  mol/L konsantrasyonlarında metil viyoleet ve metilen mavisinin sepiyolit ile sulu çözeltilerden giderim hızının, pH'nın 5'den 9'a artırılması ile arttığı bulundu

#### 4.5.4 İyon Şiddetinin Etkisi

Sepiyolit yüzeyinde metil viyoleet ve metilen mavisinin adsorpsiyon hızına iyon şiddetinin etkisi 30 °C ve tabii pH'da  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-1}$  mol/L NaCl konsantrasyonlarında incelendi. Artan iyon şiddeti ile sepiyolit yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyon hızının önemli bir şekilde arttığı Şekil 3.7a ve b'den, görülmektedir.

#### 4.5.5 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkiye sahiptir. Sıcaklıktaki artma dış sınır tabakaya karşı ve çözeltinin vizkozitesindeki azalmadan dolayı adsorbent taneciklerinin iç gözeneklerinde adsorbat moleküllerinin difüzyon hızının

artmasına neden olur. Ayrıca sıcaklıktaki değişme, belli bir adsorbat için adsorbentin denge kapasitesini de değiştirebilir[56]. Şekil 3.8a ve b, sepiyolit yüzeyinde metil viyole ve metilen mavisi boyar maddelerinin farklı sıcaklıklarda adsorplanmış miktarlarının zamanla değişimini göstermektedir. Bu şekillerden görüldüğü gibi artan sıcaklıkla adsorpsiyon hızı belirgin bir şekilde artmaktadır. Bu adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğunu göstermektedir. Adsorplanmış boyar madde miktarlarının sıcaklığa bağlılığı, boyar maddelerin sepiyolit iç kısımlarına doğru difüze olduğunu göstermektedir. Gerçekte olası bir etkileşim mekanizması, sepiyolit hidrosil uç grupları ve boyar madde molekülündeki katyonik gruplar arasındaki reaksiyondur. Böyle bir reaksiyonun daha yüksek sıcaklıklarda artan çarpışma sayısından dolayı meydana gelme olasılığı daha yüksektir[57].

#### 4.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hız sabiti Lagergren ve Svenska tarafından verilmiş olan birinci derece hız ifadesinden belirlenir[23].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.14)$$

Burada  $q_t$ , t anında adsorplanmış boyar madde miktarını ve  $k_1$  ise adsorpsiyon hız sabitini (1/dakika) göstermektedir.  $k_1$  değerleri, başlangıç boyar madde konsantrasyonları, farklı karıştırma hızları, başlangıç pH değerleri, iyon şiddetleri ve sıcaklıkları için  $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı grafik edilmiş eğrilerinden hesaplandı. Korelasyon katsayılarının 0,575-0,986 aralığında olması ve 1'den oldukça küçük olması nedeni ile sepiyolit yüzeyinde metil viyole ve metilen mavisinin adsorpsiyonunun birinci derece bir reaksiyon olmadığını göstermektedir.

İkinci derece kinetik model aşağıdaki gibi verilebilir[24].:

$$\frac{t}{q_t} = \left[ \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} \right] + \frac{t}{q_{eq}} \quad (1.15)$$

Burada  $k_2$ , ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mol.dak). İkinci derece kinetik denklem geçerli ise,  $t/q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermelidir. Bu kinetik denklem için daha önceden herhangi bir parametrenin bilinmesine gerek yoktur ve denge adsorpsiyon kapasitesi (1.15) nolu eşitlikten hesaplanabilir. Aynı zamanda tüm adsorpsiyon aralığında adsorpsiyon davranışını tahmin etmekte olasıdır.  $k_2$  ve  $q_e$  değerleri  $t/q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı çizilen doğruların eğimlerinden ve ekstrapolasyonlarından hesaplandı.  $t/q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı doğrularından hesaplanmış ve deneysel olarak bulunmuş  $q_e$  değerlerinin birbirleri ile iyi bir uyum içinde olduğu Çizelge 4.3a ve b'den görülebilir. İkinci derece kinetik model için korelasyon katsayılarının 0,999'dan daha büyük olması sepiyolit yüzeyinde metil viyolet ve metilen mavisinin adsorpsiyon prosesi için bu kinetik eşitliğin uygulanabilirliğini göstermektedir. Çeşitli parametrelerde gerçekleştirilen bu deneylere ait verilerle çizilen ikinci derece kinetik eşitlikler Şekil 4.7a ve b, 4.8a ve b, 4.9a ve b, 4.10a ve b, 4.11a ve b'de gösterilmiştir. Çizilen doğruların eğim ve kayma değerlerinden denge hız sabiti  $k_2$  ve denge anında adsorplanmış boyar madde miktarı  $q_e$  hesaplanmış ve Çizelge 4.3a ve b'de gösterilmiştir. Benzer sonuçlar perlit yüzeyinde metilen mavisinin[38], biomass yüzeyinde remazol siyahı B[58] ve hindistan cevizinden elde edilmiş aktif karbon yüzeyinde kongo kırmızısı[59] ve 2-klorofenolun[60] adsorpsiyonu için elde edilmiştir.

Sepiyolit ile başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının yarısını gidermek için gerekli olan yarılanma süresi ( $t_{1/2}$ ), çoğu zaman adsorpsiyon hızının bir ölçüsü olarak düşünülür ve ikinci derece bir adsorpsiyon prosesi için yarılanma süresi aşağıdaki gibi verilebilir[61]:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (4.9)$$

İncelenmiş parametreler için hesaplanan  $t_{1/2}$  değerleri Çizelge 4.3a ve b'de verilmektedir.

#### 4.7 Adsorpsiyon Mekanizması

Sulu çözeltilerden sepiyolit ile metil viyoleet ve metilen mavisinin gideriminin başlangıç temas periyodu süresince hızlı bir şekilde arttığı, ilerleyen zamanla bu artışın yavaşladığı ve dengeye eriştikten sonra eğrinin şeklinde bir değişimin meydana gelmediği bulundu. Boyar maddelerin adsorpsiyon yolu ile giderim mekanizmasının aşağıdaki dört basamağı içerebileceği belirtilmektedir[22].

1. Çözelti bulkundan adsorbent yüzeyine boyar maddenin göçü,
2. Sınır tabak içerisinden boyar maddenin adsorbent yüzeyine difüzyonu,
3. Adsorbent yüzeyindeki aktif noktalarda boyar maddenin adsorpsiyonu,
4. Boyar maddenin adsorbent taneciklerinin daha iç kısımlarına intra-partikül difüzyon.

Sınır tabaka direnci, adsorpsiyon hızından, temas zamanındaki artmadan ve adsorpsiyon süresince boyar maddenin hareketindeki artmadan etkilenir. Sepiyolit yüzeyindeki aktif noktalarda boyar maddenin giderimi, esas olarak ya sıvı faz kütle transfer hızı yada intra-partikül kütle transfer hızı ile gerçekleşebilir.

##### 4.7.1 Kütle Transfer Katsayısı

Boyar madde-sepiyolit arayüzeyinde metil viyoleet ve metilen mavisinin kütle transfer katsayısı aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenebilir[62].

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+mK}\right) = \ln\left(\frac{mK}{1+mK}\right) - \left(\frac{1+mK}{mK}\right)\beta_L S_s t \quad (4.10)$$

Burada K, Langmuir sabiti (L/mol); m, adsorbentın kütlesi (g);  $\beta_L$ , kütle transfer katsayısı (m/s);ve  $S_s$ , adsorbentın yüzey alanıdır ( $m^2/g$ ). Bu denkleme göre  $\ln[(C_t/C_0)-1/(1+mK)]$ 'nın t'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermelidir.  $\ln[(C_t/C_0)-1/(1+mK)]$ 'nın t'ye karşı eğrileri için hesaplanmış korelasyon katsayısı değerleri Çizelge 4.3a ve b'de verilmektedir. Bu çizelgelerden görüldüğü gibi korelasyon katsayıları 0,350-0,728 aralığında değişmektedir. Bu sonuç sepiyolit yüzeyinde metil viyoleet ve metilen mavisini boyar maddelerinin adsorpsiyonu için kütle transfer katsayısı modelinin geçerli olmadığını göstermektedir.

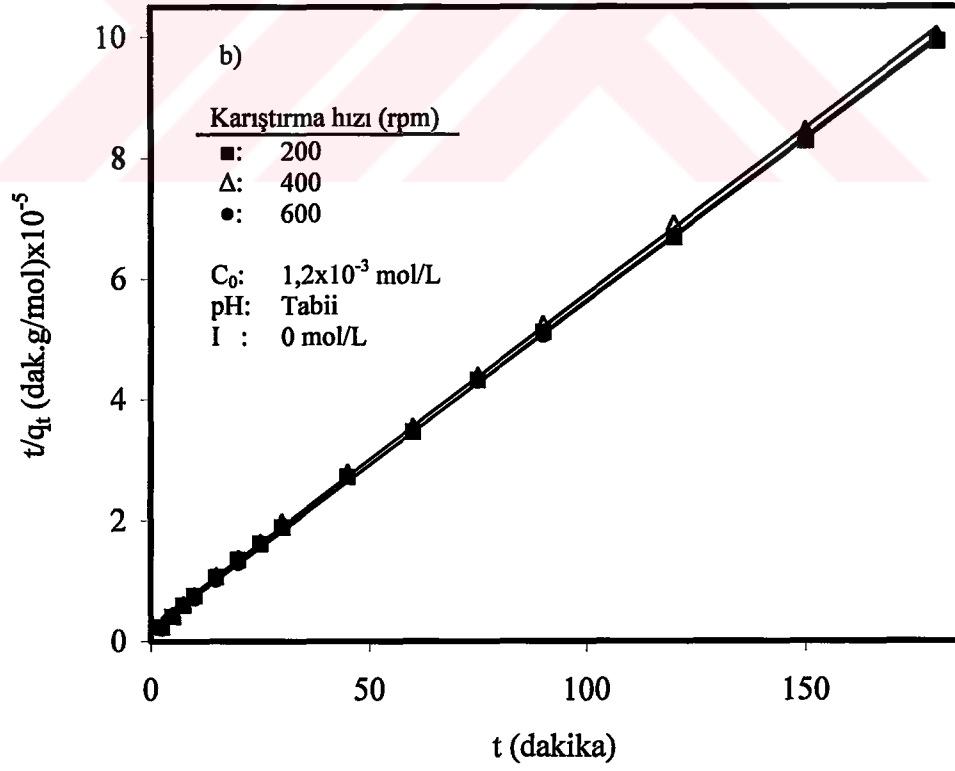
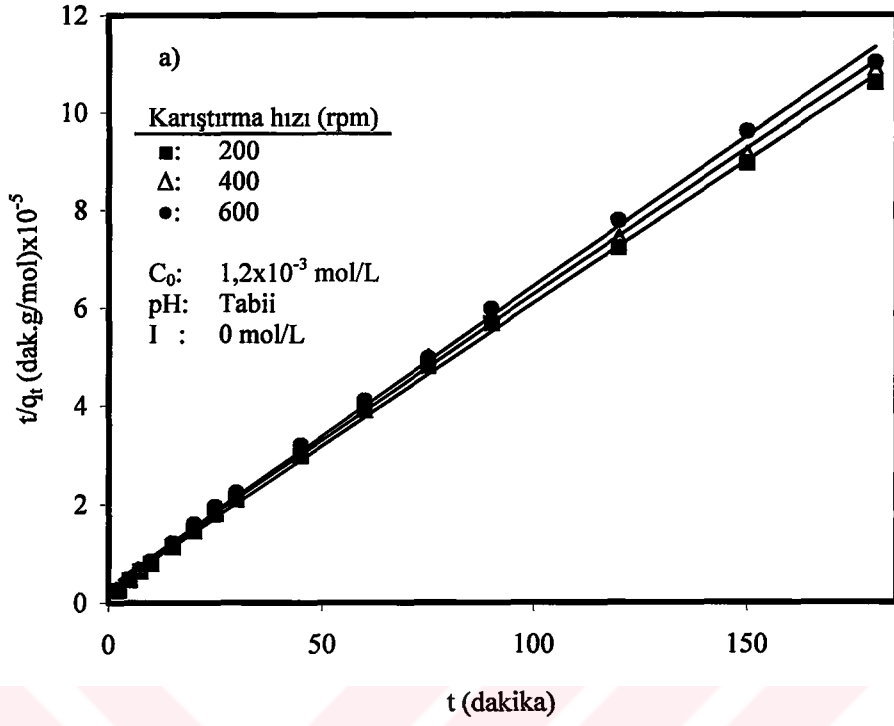
Çizelge 4.3a Sepiyolit yüzeyinde metil viyolet adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik değerler

Parametreler			Kinetik modeller					Adsorpsiyon mekanizması							
t (°C)	[Co] (mol/L) x10 <sup>3</sup>	Karıştırma hızı (rpm)	pH	[I] (mol/L)	Birinci derece R <sup>2</sup>	İkinci derece			Kütle transfer R <sup>2</sup>	İntra-partikül difüzyon			t <sub>1/2</sub> (dak)		
						Q <sub>e(esp)</sub> (mol/g) x10 <sup>4</sup>	Q <sub>e(exp)</sub> (mol/g)	k <sub>2</sub> (g/mol.dak)		R <sup>2</sup>	k <sub>1,1</sub> x10 <sup>7</sup>	R <sup>2</sup>		k <sub>1,2</sub> x10 <sup>8</sup>	R <sup>2</sup>
20	1,2	400	Tabii	0	0,962	1,575	1,56	1109,28	0,998	0,659	0,973	5,12	0,962	5,41	5,778
30	1,2	400	Tabii	0	0,970	1,677	1,65	1151,47	0,998	0,728	0,973	5,70	0,975	5,94	5,263
40	1,2	400	Tabii	0	0,961	1,722	1,70	1244,18	0,998	0,667	0,967	5,49	0,969	6,62	4,720
50	1,2	400	Tabii	0	0,970	1,778	1,76	1193,20	0,999	0,657	0,980	5,00	0,886	6,57	4,760
30	1,2	400	5	0	0,933	1,673	1,67	1352,81	0,999	0,681	0,981	4,10	0,991	7,05	4,430
30	1,2	400	7	0	0,961	1,812	1,78	1334,98	0,999	0,696	0,984	2,40	0,996	7,43	4,208
30	1,2	400	9	0	0,980	1,837	1,80	1405,28	0,999	0,701	0,992	6,20	0,962	7,91	3,953
30	1,2	200	Tabii	0	0,975	1,716	1,70	1257,6	0,998	0,665	0,768	4,70	0,996	6,69	4,670
30	1,2	600	Tabii	0	0,933	1,631	1,63	1189,15	0,998	0,688	0,995	5,20	0,989	6,06	5,159
30	1,1	400	Tabii	0	0,981	1,590	1,56	1206,76	0,998	0,687	0,974	5,80	0,978	5,88	5,311
30	1,3	400	Tabii	0	0,981	1,685	1,66	1206,84	0,998	0,673	0,974	4,70	0,992	6,26	4,991
30	1,2	400	Tabii	0,001	0,960	1,880	1,88	1860,00	0,999	0,648	0,976	4,00	0,944	8,53	3,663
30	1,2	400	Tabii	0,010	0,938	1,980	1,98	1950,00	0,999	0,563	0,984	2,70	0,984	11,7	2,665
30	1,2	400	Tabii	0,100	0,908	2,330	2,33	2330,00	0,999	0,576	0,937	2,40	0,990	17,3	1,811

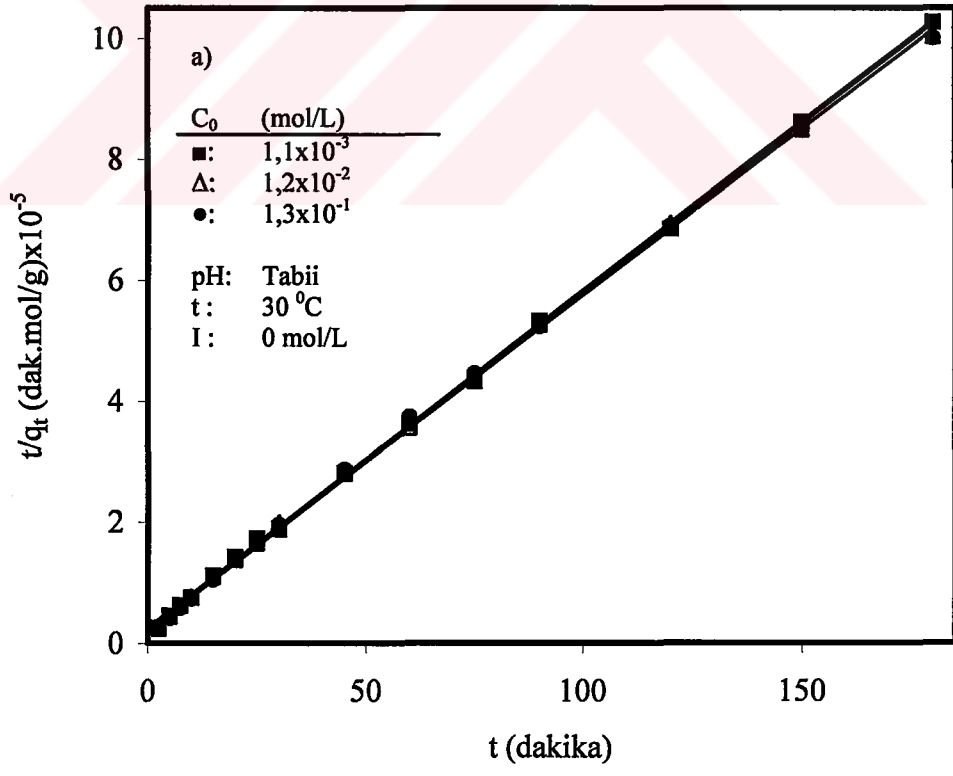
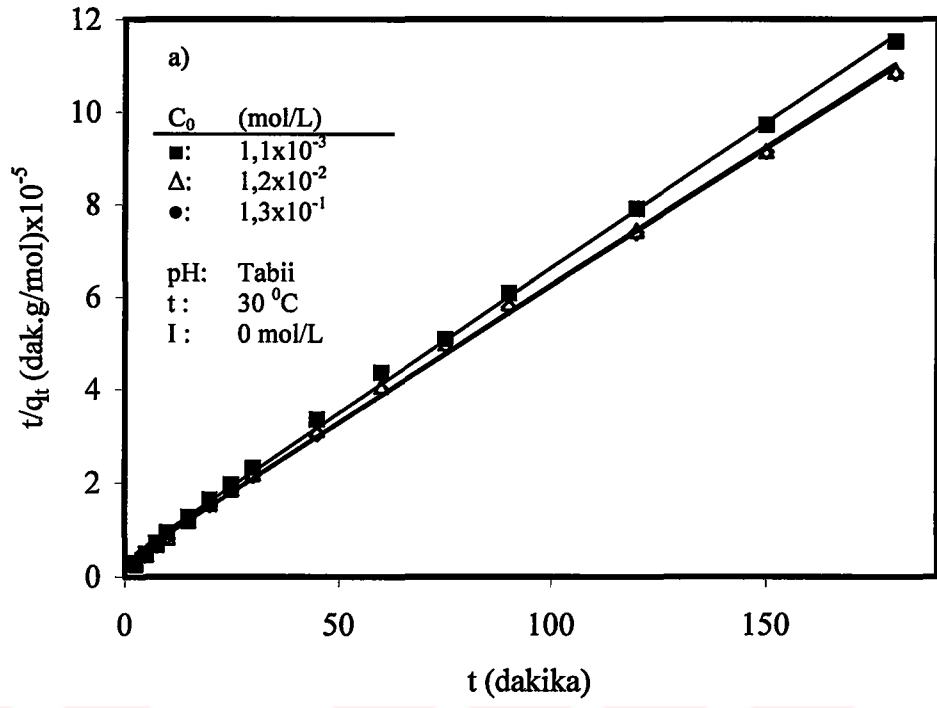


Çizelge 4.3b Sepiyolit yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik değerler

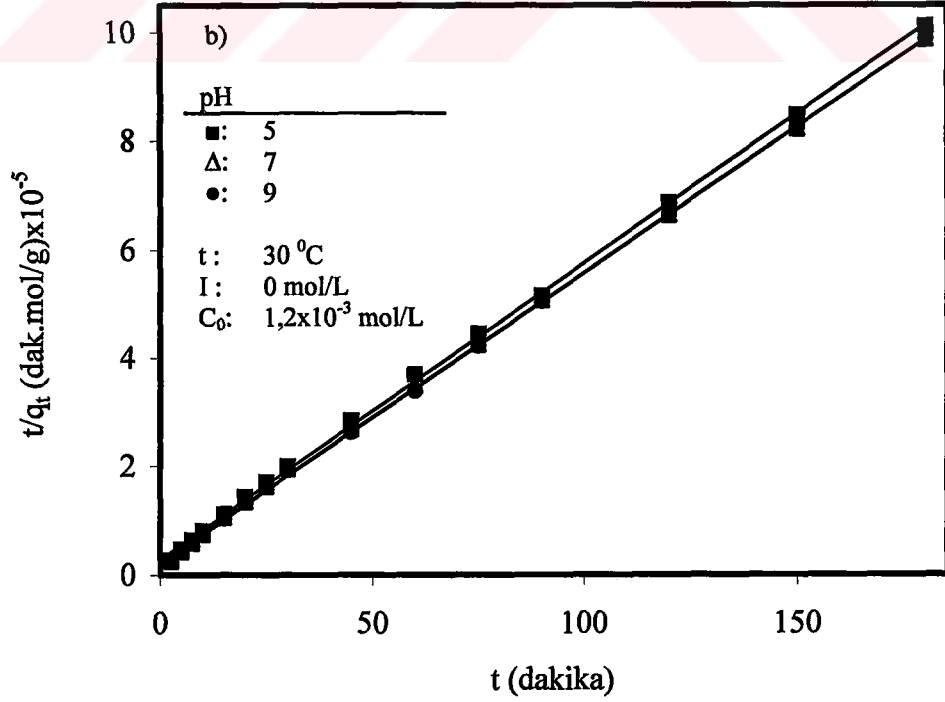
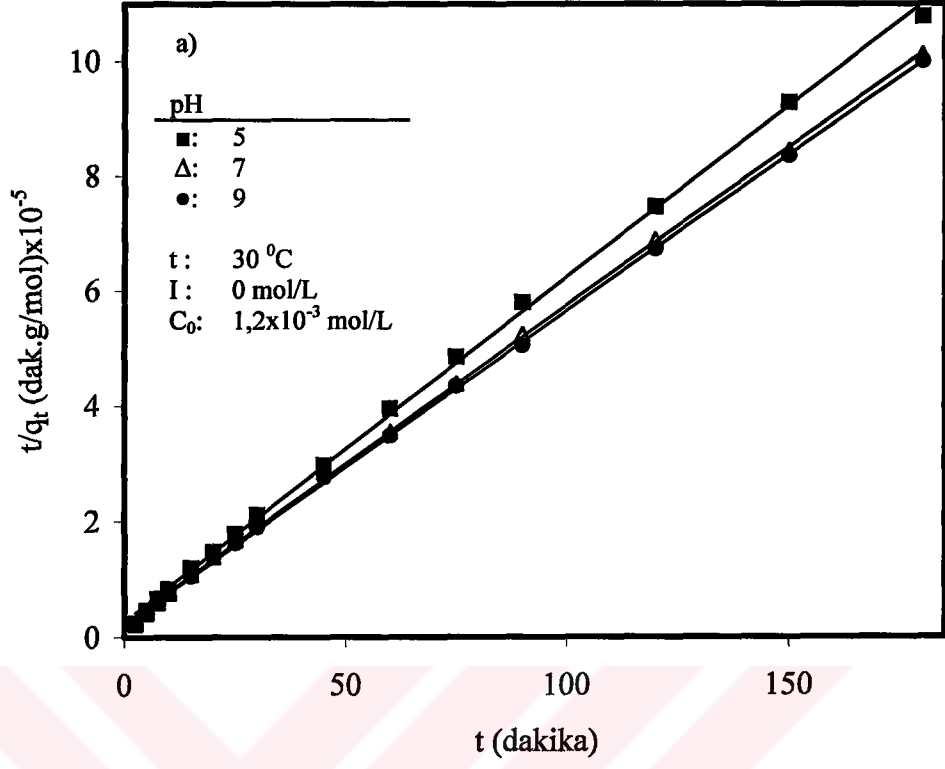
Parametreler			Kinetik modeller				Adsorpsiyon mekanizması									
t (°C)	[C <sub>0</sub> ] (mol/L) x10 <sup>3</sup>	pH	Karıştırma hızı (rpm)	[I] (mol/L)	Birinci derece R <sup>2</sup>	İkinci derece			Kitle transfer R <sup>2</sup>	İntra-partikül difüzyon				t <sub>1/2</sub> (dak)		
						q <sub>e</sub> (hesap) (mol/g) x10 <sup>4</sup>	q <sub>e</sub> (exp) (mol/g) x10 <sup>4</sup>	k (g/mol.dak)		R <sup>2</sup>	k <sub>1,1</sub> x10 <sup>7</sup>	R <sup>2</sup>	k <sub>1,2</sub> x10 <sup>8</sup>		R <sup>2</sup>	D (cm <sup>2</sup> /s) x10 <sup>10</sup>
20	1,2	Tabii	400	0	0,875	1,72	1,69	1015,6	0,998	0,707	1,86	0,991	6,80	0,990	5,37	5,82
30	1,2	Tabii	400	0	0,946	1,82	1,8	1256,2	0,999	0,646	2,23	0,994	3,20	0,993	7,07	4,42
40	1,2	Tabii	400	0	0,575	1,84	1,82	1945,7	0,999	0,407	2,46	0,993	2,20	0,990	11,10	2,82
50	1,2	Tabii	400	0	0,947	1,88	1,87	1729,6	0,999	0,570	1,75	0,995	2,90	0,998	10,10	3,09
30	1,2	5	400	0	0,981	1,82	1,78	1161,0	0,999	0,624	2,29	0,987	3,40	0,977	6,46	4,84
30	1,2	7	400	0	0,986	1,86	1,83	1321,6	0,999	0,600	1,94	0,995	1,89	0,982	7,57	4,13
30	1,2	9	400	0	0,972	1,86	1,82	1464,8	0,999	0,590	1,89	0,985	1,80	0,998	8,33	3,75
30	1,2	Tabii	200	0	0,854	1,85	1,81	1387,5	0,999	0,628	1,94	0,997	2,90	0,990	7,85	3,98
30	1,2	Tabii	600	0	0,968	1,84	1,81	1543,5	0,999	0,632	2,04	0,994	2,40	0,998	8,73	3,58
30	1,1	Tabii	400	0	0,916	1,79	1,75	1447,5	0,999	0,618	3,10	0,992	3,10	0,999	7,91	3,95
30	1,3	Tabii	400	0	0,978	1,82	1,80	1242,1	0,999	0,632	1,68	0,995	5,60	0,998	8,73	4,47
30	1,2	Tabii	400	0,001	0,960	1,88	1,85	1632,9	0,999	0,578	1,94	0,990	1,90	0,992	9,44	3,31
30	1,2	Tabii	400	0,010	0,938	2,02	2,01	2532,7	0,999	0,460	2,40	0,992	2,40	0,992	15,90	1,96
30	1,2	Tabii	400	0,100	0,908	2,35	2,34	4494,9	0,999	0,350	1,42	0,982	9,00	0,988	32,90	0,95



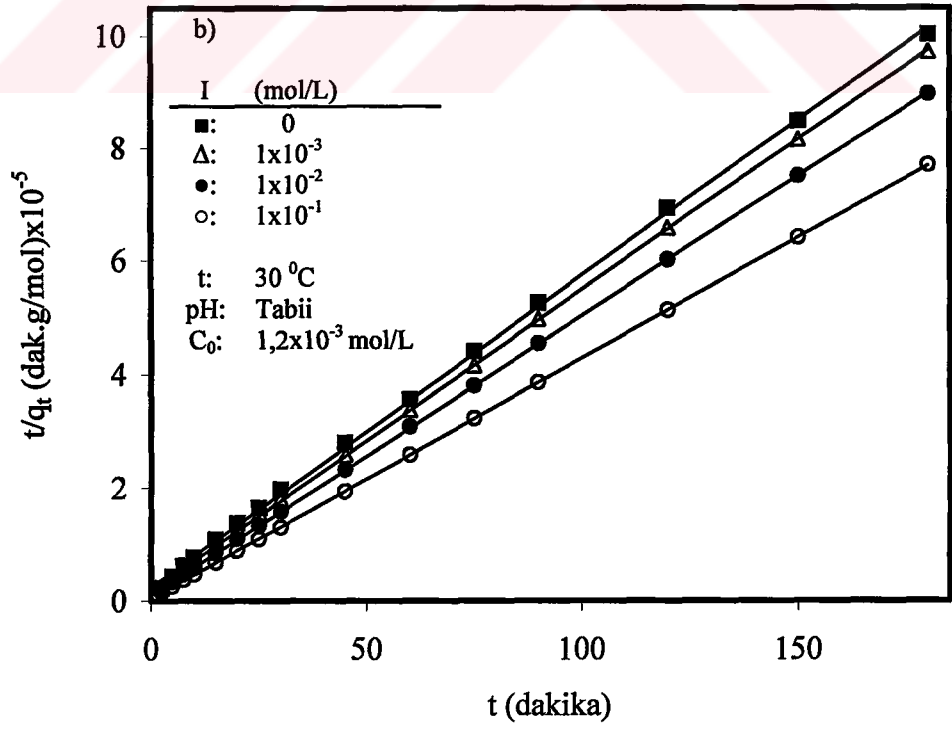
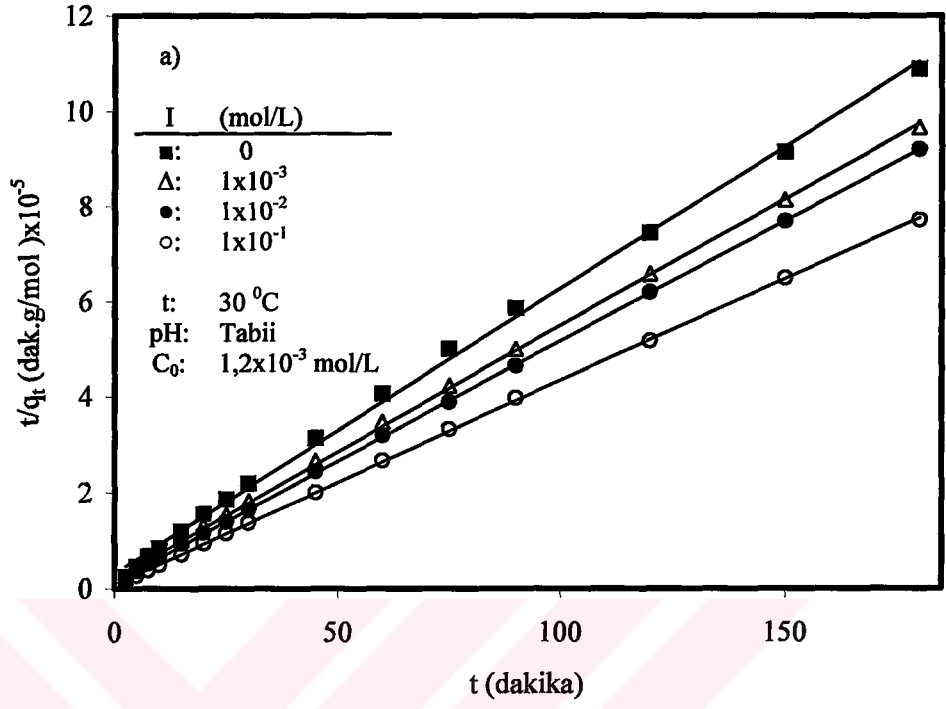
Şekil 4.7 Şekil 3.4 a ve b'deki verilere ait  $t/q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı eğrileri



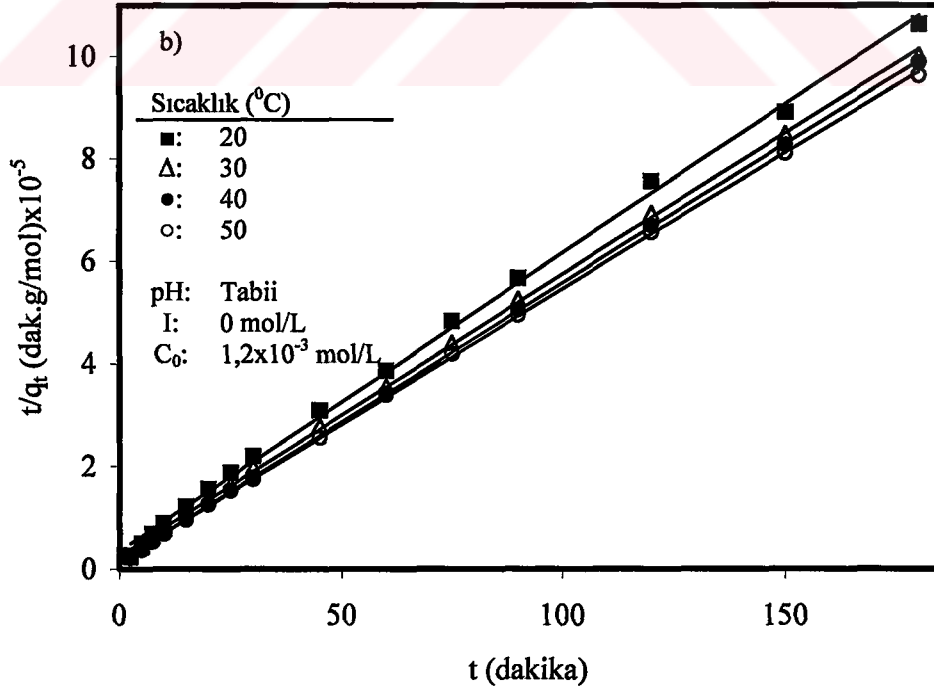
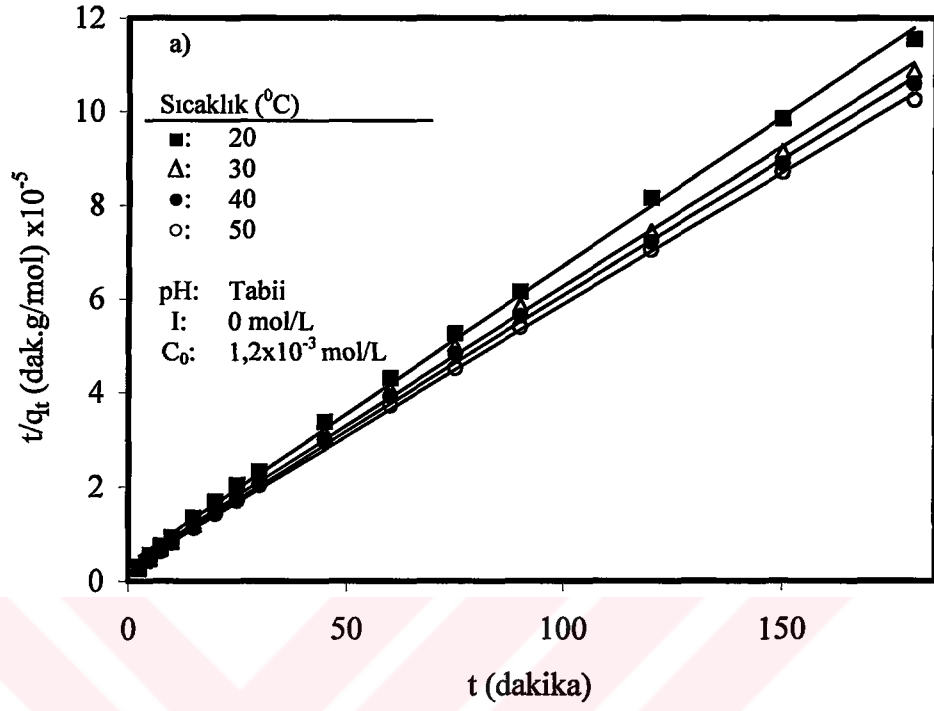
Şekil 4.8 Şekil 3.5 a ve b'deki verilere ait  $t/q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı eğrileri



Şekil 4.9 Şekil 3.6a ve b'deki verilere ait  $t/q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı eğrileri



Şekil 4.10 Şekil 3.7a ve b'deki verilere ait  $t/q_t$ 'nin t'ye karşı eğrileri



Şekil 4.11 Şekil 3.8 a ve b'deki verilere ait  $t/q_t$ 'nin  $t$ 'ye karşı eğrileri

#### 4.7.2 İntra-Partikül Difüzyon Modeli

Adsorbat molekülleri çoğu zaman birçok adsorpsiyon prosesinde hız belirleyici basamak olan intra-partikül difüzyon prosesi ile çözelti bulkundan katı fazına taşınırlar. İntra-partikül difüzyon olasılığı, intra-partikül difüzyon modeli kullanılarak açıklanabilir. Bu model aşağıdaki gibi verilebilir[63]:

$$q_t = k_{dif} \sqrt{t} + C \quad (4.11)$$

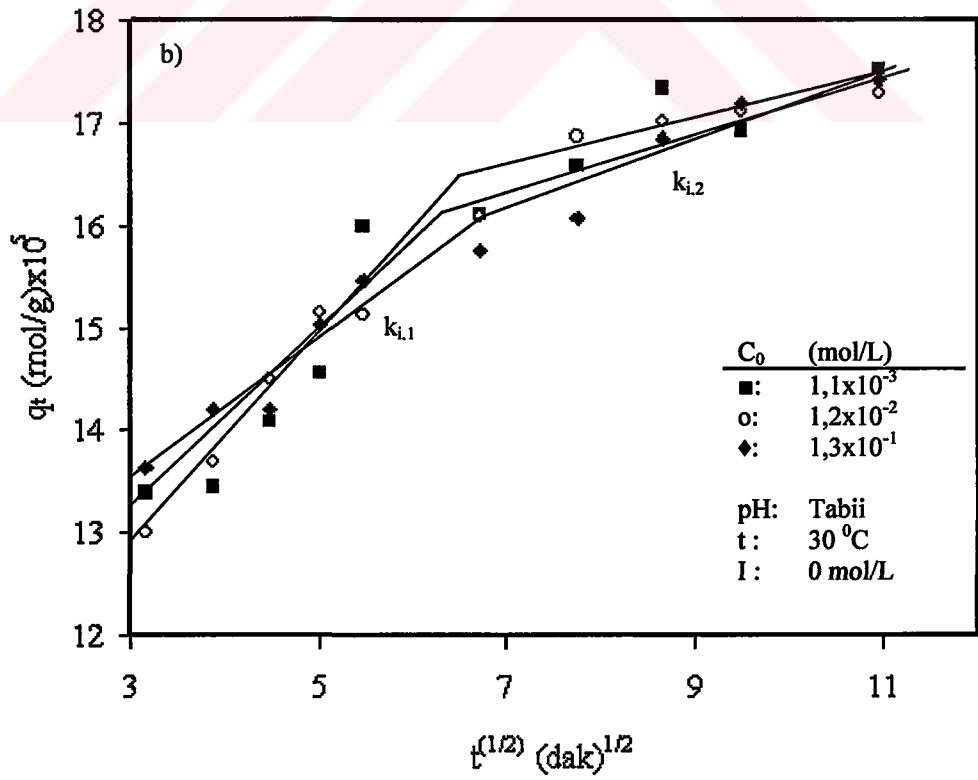
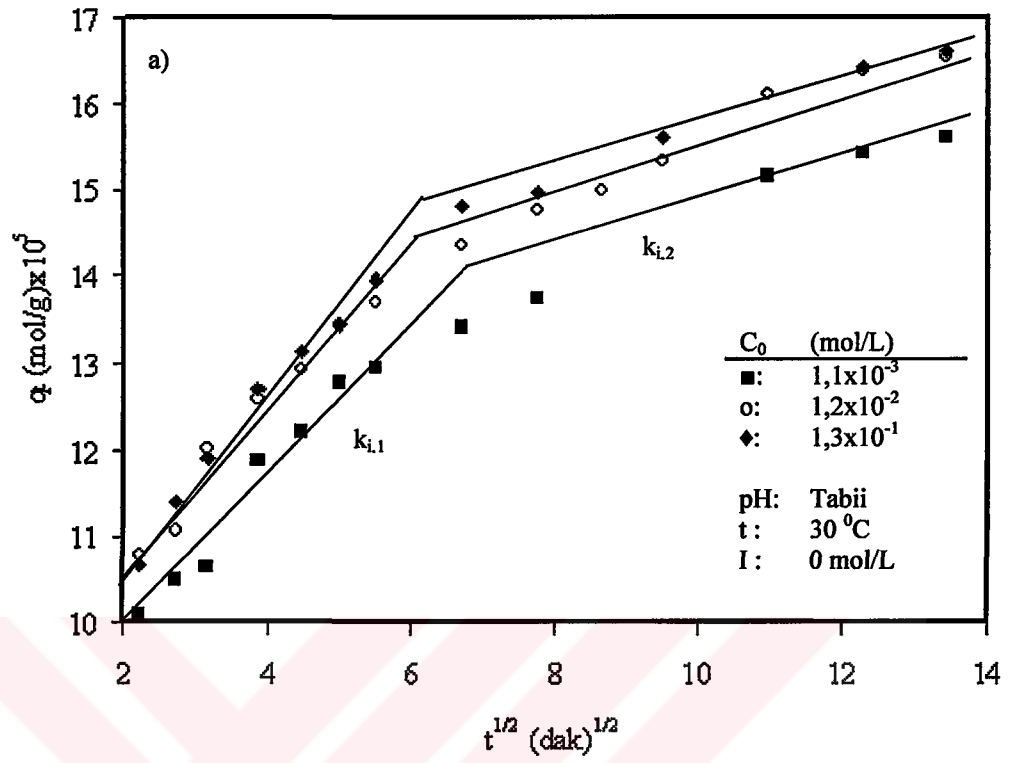
Burada  $C$ , ekstrapolasyon değeridir ve sınır tabaka kalınlığı hakkında bir fikir verir, ve  $k_{dif}$ , intra-partikül difüzyon hız sabitidir ( $\text{mol/dakika}^{1/2} \cdot \text{g}$ ). Bu modelin geçerli olabilmesi için  $q_t$ 'nin  $t^{1/2}$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermelidir. Bu adsorpsiyon mekanizması modeli için çizilen eğriler Şekil 4.12a ve b, Şekil 4.13a ve b, Şekil 4.14a ve b, Şekil 4.15a ve b ve Şekil 4.16a ve b'de verilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi adsorpsiyon olayının iki kademeli gerçekleştiği söylenebilir. Şekil 4.12-4.16'lardan görüldüğü gibi deneysel veriler iki kısma ayrılarak incelenebilir. Sepiyolit yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyonu başlangıçta çok hızlı bir şekilde ve ilerleyen zamanla denge anına kadar çok yavaş bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir. Eğrilerin ilk kısımlarına ait hız sabitleri ikinci kısımlarına ait eğrilerin hız sabitlerinden çok büyüktür (Çizelge 4.2 ve 4.3). Bu adsorpsiyon prosesinin çok hızlı ve ilerleyen zamanla adsorpsiyon hızının denge anına kadar yavaş bir şekilde azaldığını göstermektedir.

Çeşitli adsorbentler üzerinde bazik boyar maddelerin adsorpsiyon dereceleri ve modelleri arasındaki bir karşılaştırma Çizelge 4.4'de verilmektedir. Bu Çizelge aktif karbon üzerinde metilen mavisinin[64] ve perlit üzerinde metil viyole[47] ve viktoria mavisinin[48] adsorpsiyon derecesinin birinci derece; pith üzerinde basic red 22'nin[24] ve perlit üzerinde metilen mavisinin[38] adsorpsiyon derecesinin ikinci derece olduğunu gösterirken aktif karbon, pith, talaş[51], modifiye edilmiş peat reçine tanecikleri[65] ve perlit gibi adsorbentler üzerinde boyar maddelerin adsorpsiyon mekanizmalarının intra-partikül difüzyon olduğunu göstermektedir.

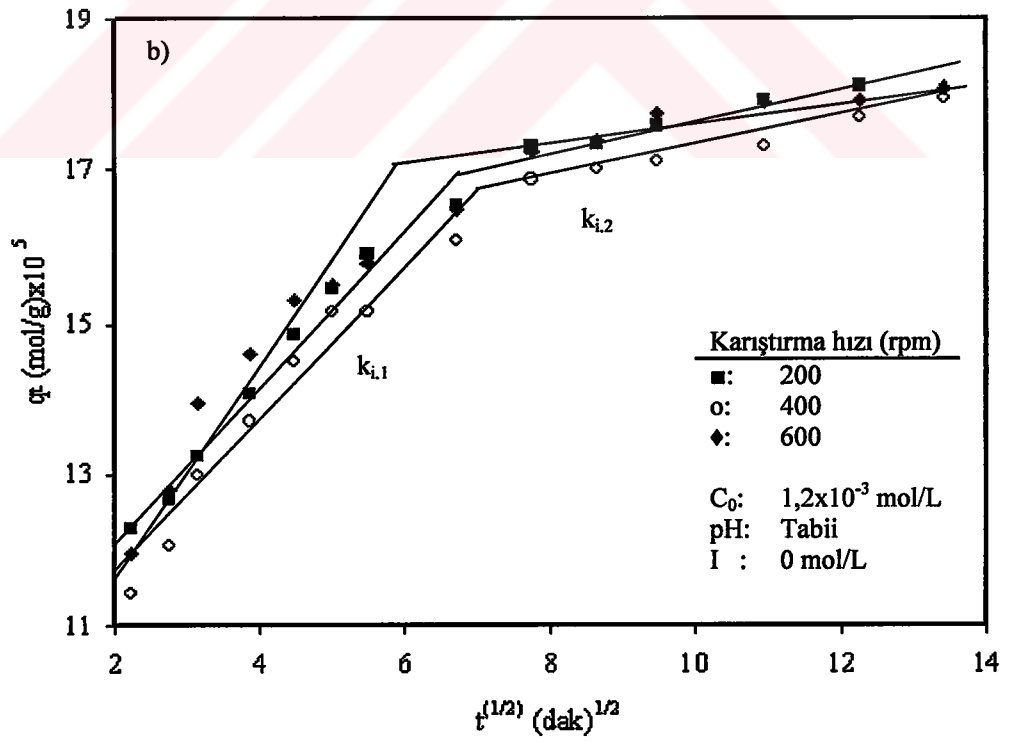
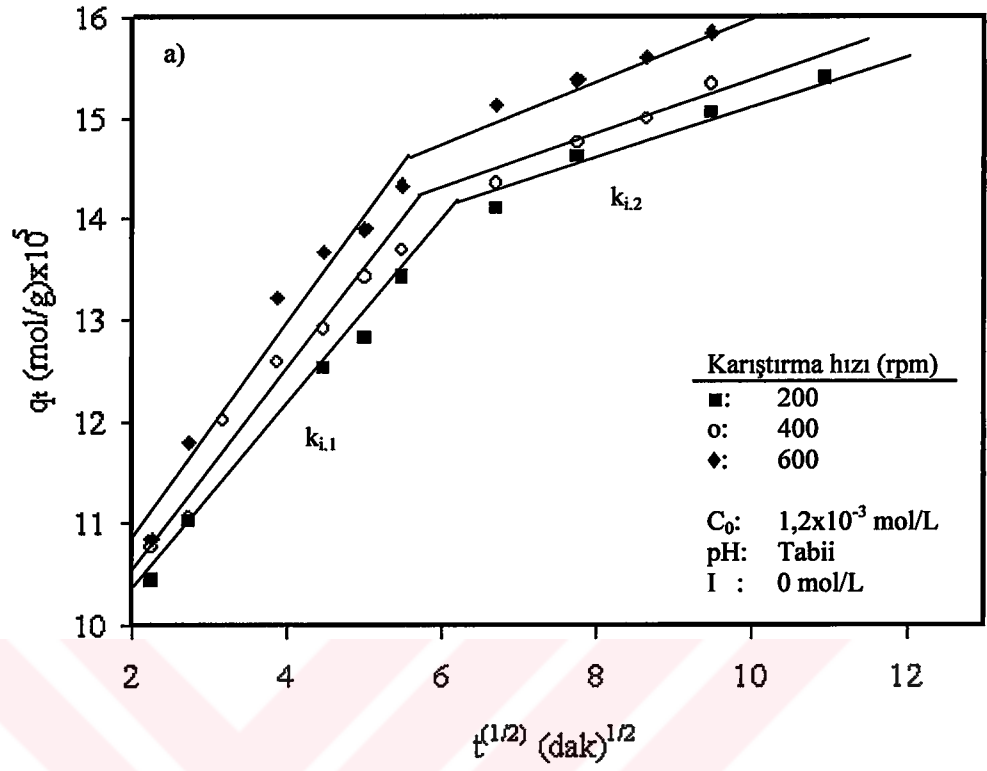
Çizelge 4.4 Çeşitli adsorbent yüzeylerinde bazı boyar maddelerin adsorpsiyon dereceleri ve adsorpsiyon modelleri

Adsorbent	Reaksiyon derecesi	Adsorbat	Adsorpsiyon mekanizması	Referanslar
Aktif karbon	Birinci derece	Metilen mavisi	İntra-partikül difüzyon	[64]
Pith	Yalancı ikinci derece	Basic red 22	İntra-partikül difüzyon	[24]
Talaş	-	Astrazon mavisi	İntra-partikül difüzyon	[51]
Perlit	İkinci derece	Metilen mavisi	İntra-partikül difüzyon	[38]
Perlit	Birinci derece	Metil viyole	İntra-partikül difüzyon	[47]
Perlit	Birinci derece	Viktoria mavisi	---	[48]
Modifiye peat-reçine tanecikleri	-	Bazık magenta, bazık brillant yeşili	İntra-partikül difüzyon	[65]

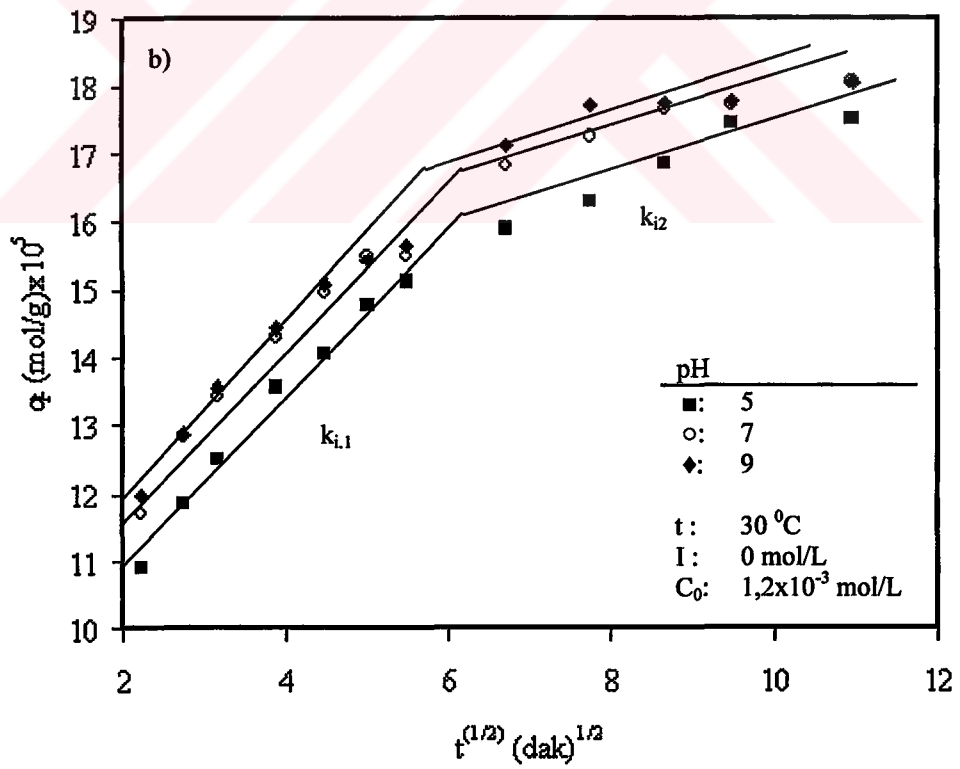
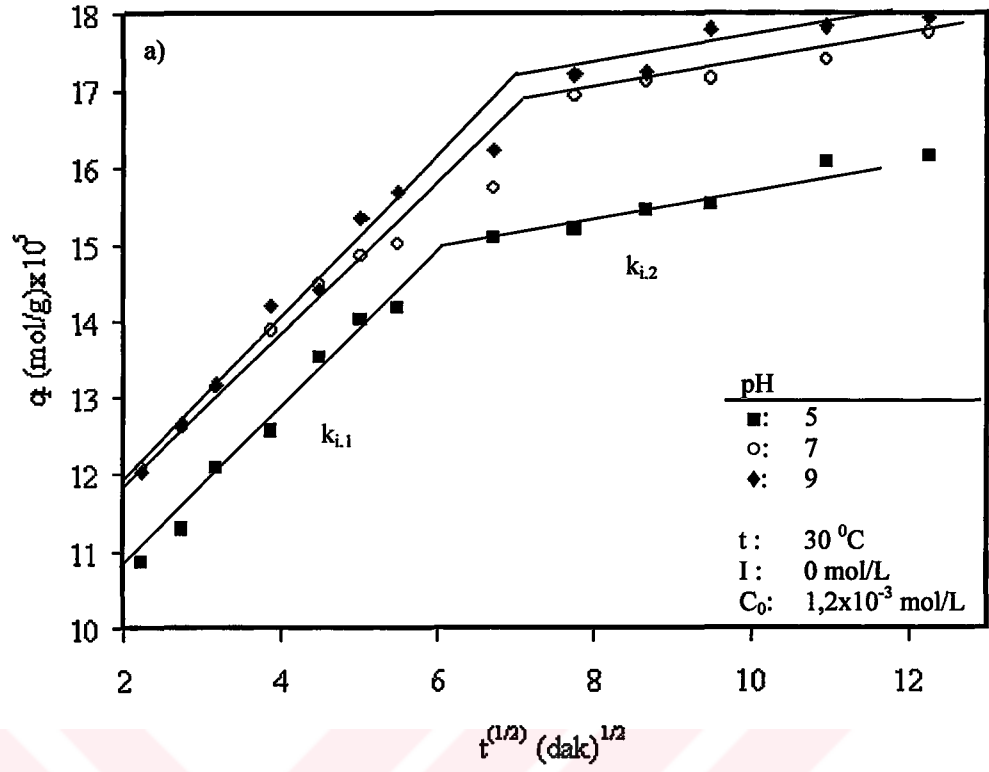




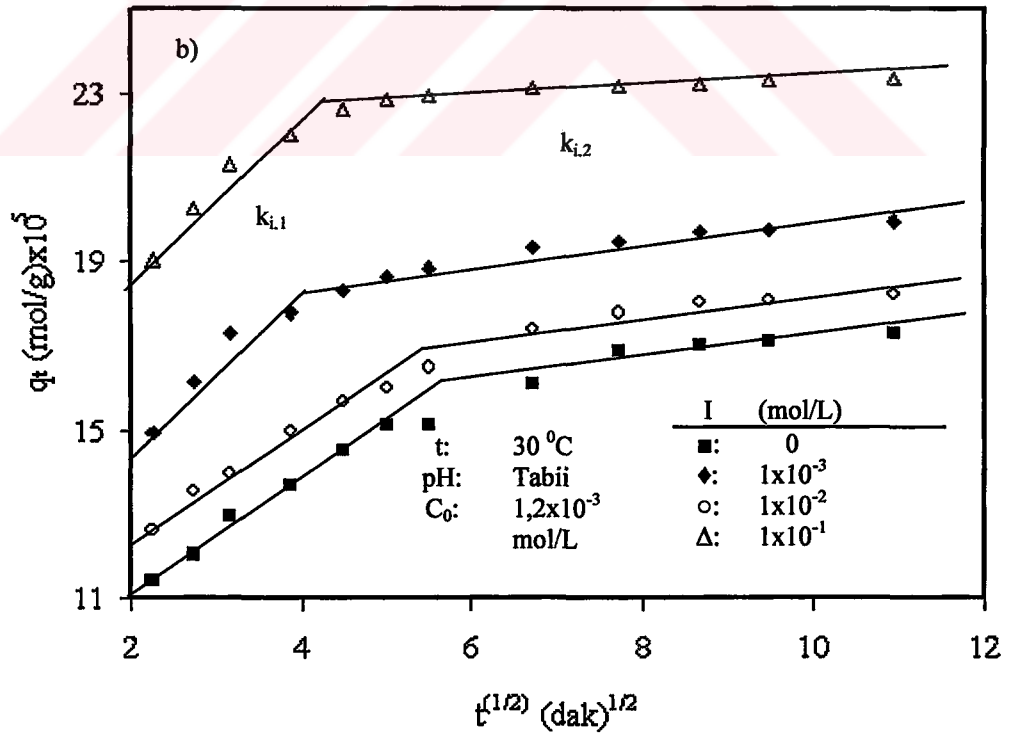
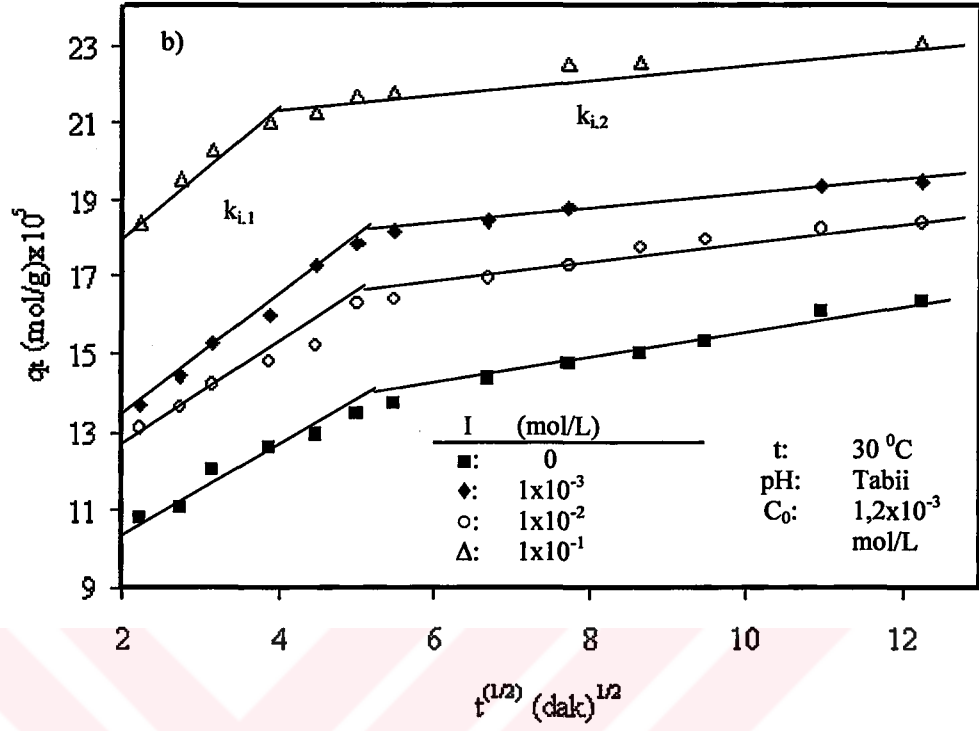
Şekil 4.13 Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları için intra-partikül difüzyon eğrileri



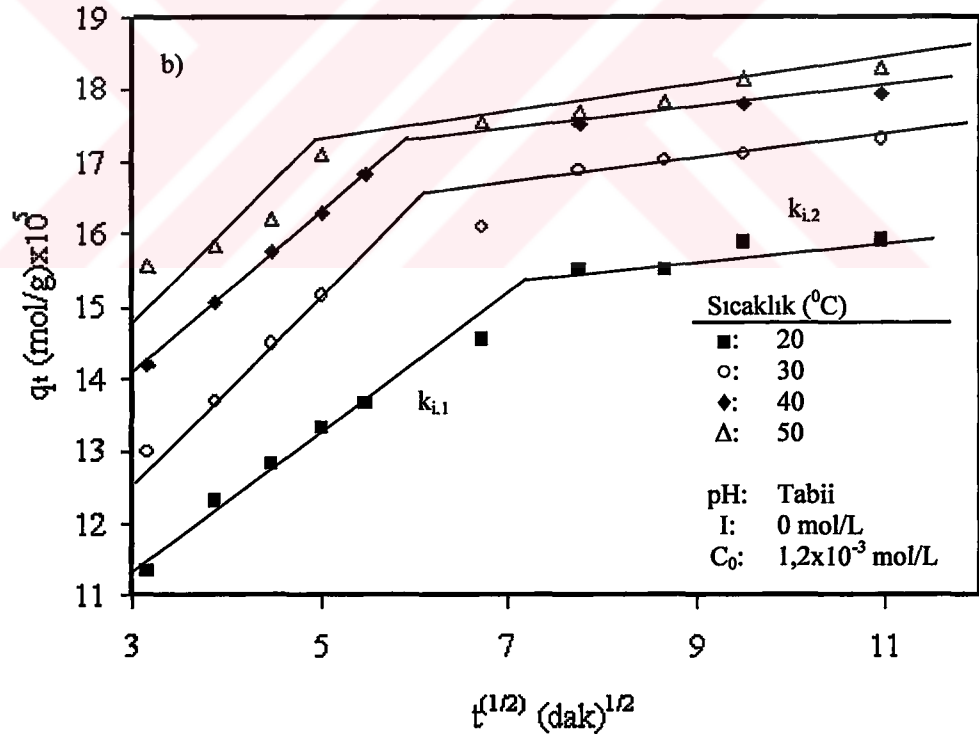
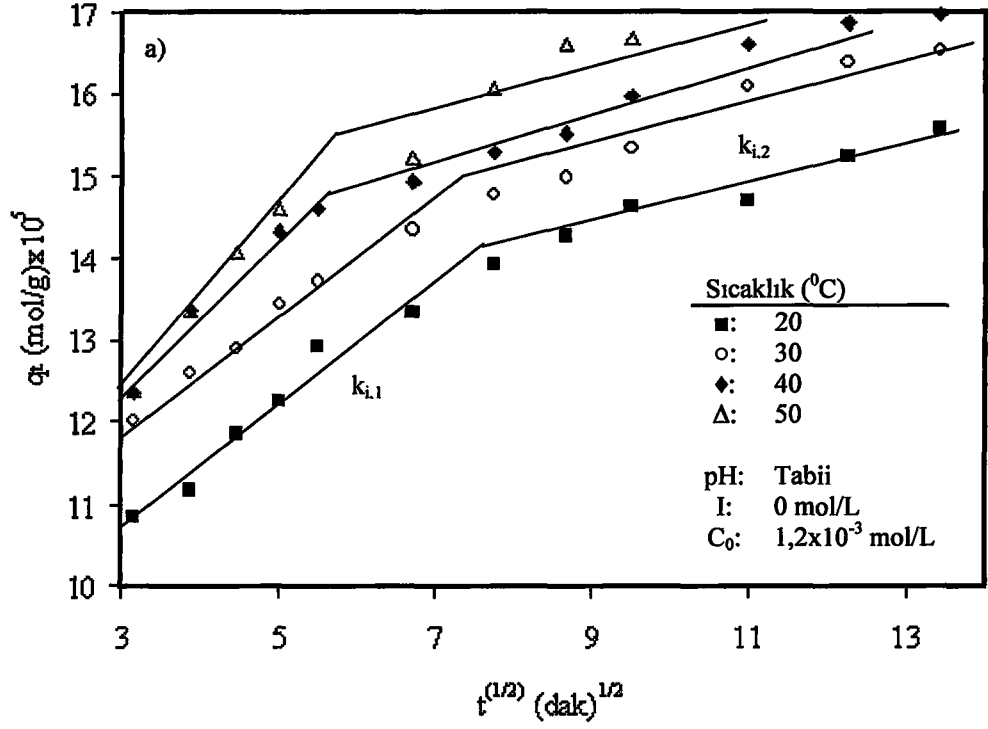
Şekil 4.14 Farklı karıştırma hızları için intra-partikül difüzyon eğrileri



Şekil 4.15 Farklı pH'lar için intra-partikül difüzyon eğrileri



Şekil 4.16 Farklı iyon şiddetleri için intra-partikül difüzyon eğrileri



Şekil 4.17 Farklı sıcaklık için intra-partikül difüzyon eğrileri

#### 4.8 Difüzyon Katsayısı

Difüzyon katsayısı değerleri çoğu zaman adsorbentlerin yüzey özelliklerine bağlıdır. Sepiyolit taneciklerinin gözenekleri içerisinde metil viyole ve metilen mavisinin intra-partikül taşınması için difüzyon katsayıları farklı karıştırma hızları, başlangıç konsantrasyonları, pH'lar, iyon şiddetleri ve sıcaklıklar için aşağıdaki denklem kullanılarak incelendi[55].

$$t_{1/2} = \frac{0.030r_0^2}{D} \quad (4.12)$$

Burada D, difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ); ve  $r_0$ , adsorbent taneciklerinin yarıçapıdır (cm).  $r_0$ 'ın değeri katı fazın, küresel taneciklerden meydana geldiği kabul edilerek  $2,5 \times 10^{-3}$  cm olarak hesaplandı. (4.12) eşitliğinden hesaplanmış gözenek difüzyon katsayısı değerleri Çizelge 4.2 ve 4.3'de verilmektedir. Metil viyole adsorpsiyonu için difüzyon katsayısı değerlerinin sıcaklığın  $20^\circ\text{C}$ 'den  $50^\circ\text{C}$ 'ye arttırılması ile sırasıyla  $5,4 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ 'den  $6,57 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ 'ye ve metilen mavisini için  $5,37 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ 'den  $10,1 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ 'ye arttığı bulundu. Bu sonuçlar Haimour ve Sayed[66], McKay ve Allen[67], ve Al-qodah[56]'ın sonuçları ile uyum içerisinde. Aktif karbon üzerinde benzen türevleri ve talaş üzerinde astrazone blue ve telon bluenun[67] difüzyon katsayıları ile karşılaştırıldığında, sepiyolit üzerinde metil viyole ve metilen mavisinin difüzyon katsayısı değerleri daha düşüktür. Aktif karbon üzerinde fenol ve benzenin difüzyon katsayısı değerleri  $901 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  ve  $80 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  olarak bulunmuştur. Difüzyon katsayısının düşük olması mevcut boyar maddelerin molekül büyüklüğüne bağlanabilir. Çünkü mevcut boyar maddeler benzen türevlerine göre çok daha kompleks yapılara sahiptirler ve böylece sepiyolit yüzeyi ile sterik engellerden dolayı daha kuvvetli bir şekilde çarpışmaları engellenir. Diğer taraftan sepiyolit yüzeyinde metil viyole ve metilen mavisinin difüzyon katsayısı değerleri talaş üzerinde astrazone blue ve telon bluenun difüzyon katsayısı değerlerinden daha büyüktür. Astrazone blue için difüzyon katsayısı değerlerinin  $6,0 \times 10^{-13}$  ile  $1,8 \times 10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  aralığında ve telon blue için  $3,0 \times 10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  ile  $8,0 \times 10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  aralığında değiştiği bulunmuştur.

#### 4.9 Aktivasyon Parametreleri

Adsorpsiyon hız sabitinin sıcaklığa bağılılığı aşağıdaki gibi verilebilir [68].

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T} \quad (4.13)$$

Burada  $E_a$ , aktivasyon enerjisidir (kJ/mol) ve  $k_0$ , Arrhenius faktörüdür. Farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerinden  $k_0$  ve  $E_a$  değerlerini hesaplayabilmek için  $\ln k_2$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı eğrisi çizilir ve elde edilen doğrunun eğim ve ekstrapolasyonundan  $k_0$  ve  $E_a$  değerleri hesaplanabilir. Şekil 4.18'den görüldüğü gibi  $\ln k_2$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermektedir. Sulu çözeltilerden sepiyolit yüzeyine metil viyole ve metilen mavisinin adsorpsiyonu için belirlenmiş aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 2,41 kJ/mol ve 16,23 kJ/mol'dür. Aktivasyon enerjisinin düşük olması adsorpsiyon prosesinde adsorbat ile adsorbent molekülleri arasındaki etkileşimlerin fiziksel etkileşimler olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon hızı intra-partikül difüzyon mekanizması ile kontrol edilen proseslerin aktivasyon enerjileri düşüktür. Her iki boyar maddenin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjisinin oldukça düşük olması adsorpsiyon prosesinin hız-kontrol mekanizmasının, fiziksel bir basamak olan intra-partikül difüzyon mekanizması olduğunu göstermektedir[38].

Termodinamik aktivasyon parametreleri olan Gibbs aktiflenme enerjisi ( $\Delta G^*$ ), entalpi ( $\Delta H^*$ ) ve entropi ( $\Delta S^*$ ) değişimleri aşağıdaki Eyring eşitliği kullanılarak hesaplanabilir (68):

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R_g} - \frac{\Delta H^*}{R_g T} \quad (4.14)$$

Burada  $k_b$  ve  $h$ , sırasıyla Boltzmann ve Planck sabitleridir. (4.14) eşitliğine göre  $\ln(k/T)$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı eğrisi, eğimi  $-(\Delta H^*/R_g)$  ve kayımı  $[\ln(k_b/h) + (\Delta S^*/R_g)]$  olan düz bir doğru verecektir (Şekil 4.19). Aktivasyon Gibbs serbest enerjisi ile entalpi ve entropi arasındaki ilişki aşağıdaki denklemle verilebilir:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (4.15)$$

(4.15) eşitliğinden metil viyoleet ve metilen mavisi için  $\Delta G^*$  değeri 293 K'de hesaplandı ve Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^*$ ), entalpi ( $\Delta H^*$ ) ve entropinin ( $\Delta S^*$ ) değerleri sırasıyla 54,44 kJ/mol, 1,59 kJ/mol ve  $-184,30$  J/mol.K; ve 54,72 kJ/mol, 13,68 kJ/mol and  $-140,03$  J/mol.K olarak bulundu. Aktivasyon entropisinin negatif olması boyar madde ve sepiyolit arasındaki etkileşimin bir sonucudur[38].

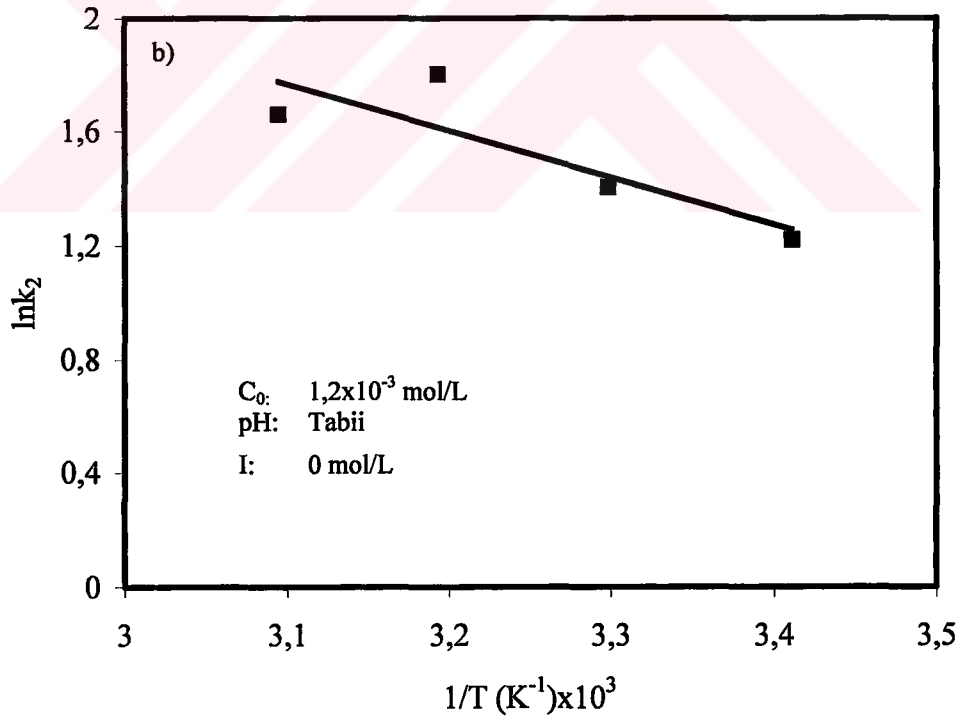
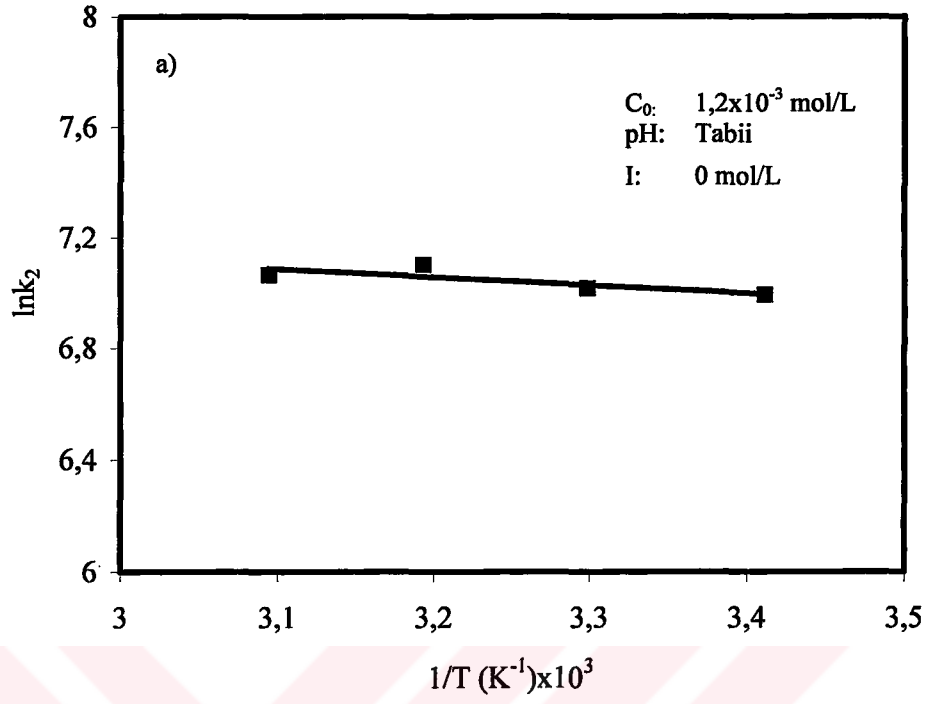
#### 4.10 Sonuçlar

Sepiyolit yüzeyinde metil viyoleet ve metilen mavisinin adsorpsiyonu pH, iyon şiddeti ve sıcaklığın; ve adsorpsiyon kinetiği karıştırma hızı, konsantrasyon, pH, iyon şiddeti ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendi ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendi:

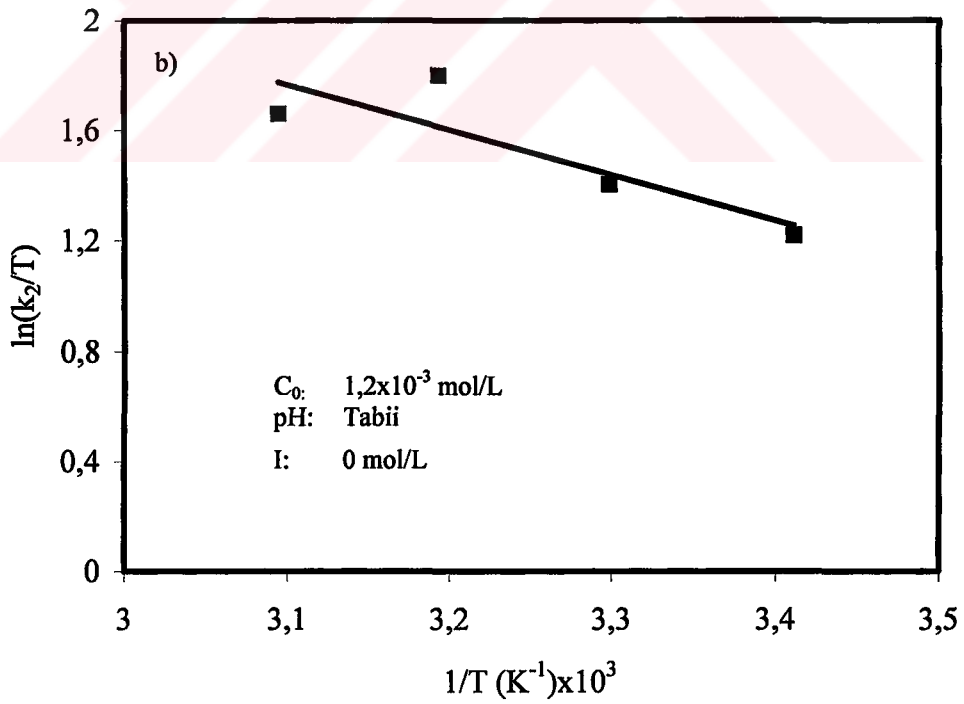
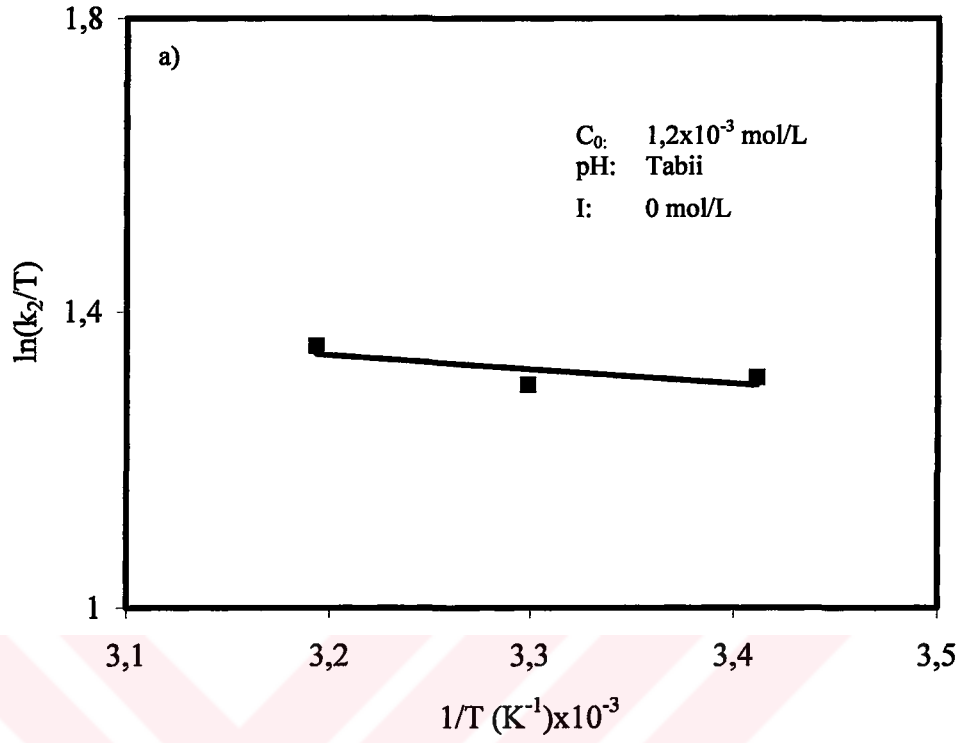
1. Sepiyolit yüzeyinde metil viyoleet ve metilen mavisinin adsorpsiyonunun artan pH, iyon şiddeti ve sıcaklıkla arttığı,
2. Adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğu,
3. Deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile iyi bir uyum içinde olduğu,
4. Adsorpsiyon hızının artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, iyon şiddeti ve sıcaklıkla artarken karıştırma hızı ile değişmediği,
5. Deneysel verilerin ikinci derece kinetik hız eşitliği ile uyum içinde olduğu,
6. Adsorpsiyon mekanizmasının sepiyolit taneciklerinin iç gözeneklerinde meydana gelen intra-partikül difüzyon mekanizması olduğu,
7. Difüzyon katsayısının artan başlangıç konsantrasyonu, pH, iyon şiddeti ve sıcaklıkla arttığı,
8. Adsorpsiyon ısısı değerleri, adsorbat-adsorbent arasındaki etkileşimlerin fiziksel kaynaklı olduğu,
9. Sulu çözeltilerden boyar maddelerin gideriminde sepiyolitin kullanılabileceği bulunmuştur ve ayrıca,

Boyutsuz ayırma faktörü sulu çözeltilerden boyar maddelerin gideriminde sepiyolitin kullanılabileceğini göstermiştir.





Şekil 4.18 Sepiyolit yüzeyinde metil viyolet ve metilen mavisinin adsorpsiyonu için Arrhenius eğrileri



Şekil 4.19 Metil vyolet ve metilen mavisinin adsorpsiyon için  $\ln(k_2/T)$ 'nin  $1/T$ 'ye karşı eğrileri

## KAYNAKÇA

- [1] Sabah, E., Çelik, M.S., Sepiyolit oluşumu, özellikleri, kullanım alanları, İnci Ofset, Afyon, (1998).
- [2] Vicente-Rodriguez, M.A., Lopez Gonzales, J.D., and Banares Munoz, M.A., *Clay Minerals*. **29**, 361-367 (1994).
- [3] Alkan, M., Demirbaş, Ö., and Doğan, M., *Fresenius Environmental Bulletin*. **13**(11a), 1112-1121 (2004).
- [4] Sarıöz K., ve Nuhuğlu İ., Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, No. 636, 338-343 (1992)
- [5] Alvarez, A., Palygorskite\_Sepiolite Occurrences, Genesis and Uses.Sepolite: Properties and Uses.; Singer, A., and Galan, E., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 253-287 (1984).
- [6] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel Ham Maddeler alt komisyonu. Diğer Endüstri mineralleri çalışma grubu raporu. Cilt 1, 5 (1996).
- [7] Dandy, A.J., *Clays and Clay Minerals*. **30**, 347-352 (1982).
- [8] Tekin, G., Perlit ve sepiyolit modifikasyonu ve modifiye edilmiş örneklerin yüzey özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2004).
- [9] Migeon, C., *Bull. Soc. Fr. Min.*, **59**, 6-134 (1936).
- [10] Prost, R., "Etude de l'hydratation des argiles, interactions eau-mineral et mecanizma de la retention de l'eau". Universite de Paris VI (1975)
- [11] Fenol, P., and Martin Vivaldi, J.L., *Anales de quimica* **64**,7782 (1968).
- [12] Karadaş, M., Perlitin bazı yüzey aktif madde çözeltilerindeki elektrokinetik ve adsorpsiyon özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2004).
- [13] Alkan, M., and Doğan, M., *Journal of Colloid and Interface Science*. **243**, 280-291 (2001).
- [14] Attard, G., and Barnes, C., *Surfaces*. 1-36, Oxford Science Publications, England, Oxford, (1998).

- [15] Doğan, M., Sulu ortamda perlitin yzey ykntn ve adsorpsiyon zelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir niversitesi Fen Bilimleri Enstits, Balıkesir, (2001).
- [16] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara (1997).
- [17] Alkan, M., Karadaş, M., Doğan M., and Demirbaş, . Journal of Colloid and Surface. (in press) (2005).
- [18] McKay, G., Otterburn, M.S., and Aga, A.J., *Water, Air and Soil Pollution*. **24** 307 (1985).
- [19] Rubin, A.J., and Mercer, D.L., in "Adsorption of Inorganic Solid-Liquid Interfaces" (M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds.), pp. 295-348, Ann Arbor, MI. (1981).
- [20] House, J.E., Principles of Chemical Kinetics, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, USA., 117-118 (1997).
- [21] Adamson A.W., and Gast, Physical Chemistry of Surfaces, A.P. John Bill and Sons Inc, Canada, Toronto, 6<sup>th</sup> edition, 617-620 (1997)
- [22] Mathews, A.P., Weber, W.J. *AIChE symp. Ser.* **73**, 91-98 (1976).
- [23] Lagergren, S., and Svenska, B.K., *Veternskapsakad Handlingar*. **24**(4), 1–39 (1898).
- [24] Ho, Y.S., and McKay, G., *Chem. Eng. J.* **70**, 115–124 (1998).
- [25] Kumar, S., Upadhyay, S.N., and Upadhyay, Y.D., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **37**, 281 (1987).
- [26] Gmez-Jimenez, L., Garcıa-Rodrıguez, A., de Dios, J., Lpez-Gonzlez, U., and Navarrete-Guijosa, A. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **38**, 113 (1987).
- [27] Asfour, H.M., Fadali, O.A., Nassar, M.M., and El-Geundi, M.S. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **35A**, 21 (1985).
- [28] Gonzlez-Pradas, E., Villafranca-Snchez, M., Valverde-Garcıa, A., and Socias-Viciano, M. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **42**, 105 (1988).
- [29] akır, ., ve Tez, Z., *Dođa-Trk Kimya Dergisi*. **16**, 59 (1992).
- [30] Potgieter, J.M., *Colloids and Surfaces*. **50**, 393 (1990).
- [31] İnel, O., and Kayıkçı, N., *Dođa-Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences*. 332 (1990).
- [32] İnel, O., *Tr. J. of Chemistry*. **19**, 323 (1995).
- [33] Soto, A.M., and Machuca, R.A., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **44**, 219-223

- (1989).
- [34] Kharer, S.K., Panday, K.K., Srivastava, R.M., and Singh, V.N., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **38**, 99 (1987).
- [35] Bektas, N., *Journal of Hazardous Materials.* **112**, 115-122 (2004).
- [36] Gonzalez-Pradas, E., Viciano, M.S., Urena-Amate, M.D., Cantos-Molina, A., and Villafranca-Sanchez, M., *Water Res.* **39**, 1849-1857 (2005)
- [37] Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S., and Doğan, M., *Journal of Hazardous Materials.* **B116**, 135-145 (2004).
- [38] Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A., and Özdemir, Y., *Journal of Hazardous Materials.* **B109**, 141-148 (2004).
- [39] Alkan, M., Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö., and Doğan, M., *Dyes and Pigments*, **65**, 251-259 (2005).
- [40] Doğan, M., Alkan, M., and Onganer, Y., *Water, Air and Soil Pollution.* **120**, 229-248 (2000).
- [41] Huang, C.P., in M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds., p. 181, Ann Arbor, MI, (1981).
- [42] Alkan, M., Demirbaş, Ö., and Doğan, M., *Journal of Colloid and Interface Science.* **281**, 240-248 (2005).
- [43] Hunter, R.J., *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Science Publications. New York: Oxford University Press; (1999).
- [44] Tekin, N., Demirbaş, Ö., and Alkan, M., *Microporous and Mesoporous Materials.* In Pres (2005).
- [45] Blockhaus, F., Sequaris, J.-M., Narres, H.D., Schwuger, M.J., *Journal of Colloid and Interface Science.* **186**, 234-247 (1997).
- [46] Vermöhlen, K., Lewandowski, H.-D., Narres, H.D., Schwuger, M.J., *Coll. Surf.A.* **163**, 45-53 (2000).
- [47] Doğan, M., and Alkan, M., *Chemosphere.* **50**, 517-528 (2003).
- [48] Alkan, M., and Doğan, M., *Fresenius Environmental Bulletin.* **12(5)**, 418-425 (2003).
- [49] Demirbaş, O., Alkan, M., and Dogan, M., *Adsorption.* **8**, 341-349 (2002).
- [50] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Valverde-García, A., and Socias-Viciano, M., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **42**, 105 (1988).
- [51] McKay, and G., Poots, V.J.P., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **30**, 279-292 (1980).

- [52] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., and Socias-Viciano, M., del-Rey-Bueno, F., and García-Rodríguez, A., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **39**, 19 (1987).
- [53] Gürses, A., Bayrakçeken, S., and Gülaboğlu, M.Ş., *Colloids and Surfaces.* **64**, 7 (1992).
- [54] Dogan, M., and Alkan, M., *Journal of Colloid and Interface Science.* **267**, 32-41 (2003).
- [55] Yadava, K.P., Tyagi, B.S., Panday, K.K., Singh, V.N., *Environ. Technol. Lett.* **8**, 225–234 (1987).
- [56] Al-qodah, Z., *Water Res.* **34** (17) 4295–4303 (2000).
- [57] Espinosa-Jiménez, M., Perea-Carpio, R., Padilla-Weigand, R., Ontiveros, A., *Journal of Colloid and Interface Science.* **238**, 33–36 (2001).
- [58] Aksu, Z., and Tezer, S., *Process Biochem.* **36**, 431–439 (2000).
- [59] Namasivayam, C., Kavitha, D., *Dyes Pigments* **54**, 47–48 (2002).
- [60] Namasivayam, C., and Kavitha, D., *J. Hazard. Mater.* **B98**, 257–274 (2003).
- [61] Weber, W.J., and Morris, J.C., *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* **89**, 31–60 (1963).
- [62] Furusawa, T., and Smith, J.M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **12**, 197 (1973).
- [63] Furusawa, T., and Smith, J.M., *J. AIChE* **20** (1), 88–93 (1974).
- [64] Kannan, N., and Sundaram, M.M., *Dyes Pigments*, **51**, 25–40 (2001).
- [65] Sun, Q., and Yang, L., *Water Res.* **37**, 1535–1544 (2003).
- [66] Haimour, N., Sayed, S., Dirsat, *Nat. Eng. Sci.* **24** (2) (1997) 215–224.
- [67] McKay, G., Allen, S.J., Jr., *J. Separ. Process Technol.* **4** (3) (1983) 1–7.
- [68] Laidler, K.J., and Meiser, J.H., “Physical Chemistry”, p.852, Houghton Mifflin, New York, 1999.