

ZEOLİTİN MANYETİK Fe₃O₄ NANOPARÇACIKLAR İLE MODİFİKASYONU VE
BOYARMADDE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Zeynep SARPAŞAR

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem AY

Temmuz – 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Zeynep SARPAŞAR tarafından hazırlanan “ZEOLİTİN MANYETİK Fe₃O₄ NANOPARÇACIKLAR İLE MODİFİKASYONU VE BOYARMADDE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması, aşağıda belirtilen jüri tarafından Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek OY BİRLİĞİ/ OY ÇOKLUĞU ile Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

02/07/2019

Prof. Dr. Önder UYSAL
Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA
Anabilim Dalı Başkanı, Kimya Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi. Çiğdem AY
Danışman, Kimya Anabilim Dalı

Sınav Komitesi Üyeleri


Prof. Dr. Asım OLGUN
Kimya Bölümü, Uludağ Üniversitesi

Doç. Dr. Orhan Murat KALFA
Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem AY
Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %15 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.



Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem AY



Zeynep SARPAŞAR

ZEOLİTİN MANYETİK Fe₃O₄ NANOPARÇACIKLAR İLE MODİFİKASYONU VE BOYARMADDE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Zeynep SARPAŞAR

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem AY

ÖZET

Bu çalışmada zeolitin adsorpsiyon kapasitesini arttırmanın yanı sıra zeolite manyetik özellik kazandırılarak ortamdan uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak amacıyla, manyetik demir oksit nanoparçacıklar ile modifiye edilmiştir. Bir sentetik tekstil boyarmaddesi olan Reaktif Kırmızısı 120 (RK120)'nin Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolit üzerine adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu pH, adsorban miktarı, etkileşim zamanı ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Adsorbanların karakterizasyon çalışmaları XRF, XRD, SEM, FT-IR ile gerçekleştirilmiştir. Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-derece kinetik modeline uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Deneysel verilerin Zeolit için en iyi Langmuir, Fe₃O₄-Zeolit için ise Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Boyarmadde, Demir oksit nanoparçacık, İzoterm, Karakterizasyon, Kinetik, Zeolit.

MODIFICATION OF ZEOLITE WITH MAGNETIC Fe₃O₄ NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF ADSORPTION IN DYE

Zeynep SARPAŞAR

Chemistry, M. Sc. Thesis, 2019

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Çiğdem AY

SUMMARY

In this study, the zeolite was modified with magnetic iron oxide nanoparticles in order to increase the adsorption capacity of the zeolite and to facilitate the removal of the zeolite from the environment by providing magnetic properties. The adsorption behavior of Reactive Red 120 (RK120) which is a synthetic textile dye onto Zeolite and Fe₃O₄ – Zeolite was investigated. The adsorption of RK120 onto Zeolite and Fe₃O₄ – Zeolite was investigated by means of pH, contact time and temperature. The characterization studies were done by using XRF, XRD, SEM, FT-IR. The adsorption kinetics of RK120 on Zeolite and Fe₃O₄ – Zeolite were found to be compatible with the pseudo-second-order kinetic model. Experimental data were found to be best suited for Langmuir for Zeolite and Freundlich adsorption isotherm model for Fe₃O₄ – Zeolite.

Keywords: Adsorption, Dye, Iron oxide nanoparticle, Isotherms, Kinetics, Characterization, Zeolite.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada ilgi ve desteğini daima hissettiğim sabırla özveriyle bana değerli vaktini hiç sakınmadan ayıran, bilgisiyle aydınlatan her zaman yol gösteren ve öğrencisi olmaktan mutluluk duyduğum sevgili danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem AY' a, lisans ve yüksek lisans çalışmalarında bilgi ve yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Asım OLGUN' a ve her kapısını çaldığımda desteğini eksik etmeyen sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Rukiye SAYGILI CANLIDİNÇ' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman sevgiyle ilgiyle yardımcı olan canım eşim Ekmel SARPAŞAR' a, manevi desteğiyle sevgisiyle beni güçlendiren biricik kız kardeşim Mehru ŞEN' e, evlatları olmaktan gurur duyduğum, sevgileriyle beni yüreklendiren canım anneme ve canım babama, tüm aileme ve küçük yaşına rağmen bana destek olan en değerlim, oğlum Mehmet'e yürektek teşekkür eder, sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON	2
2.1. Adsorpsiyon Türleri	3
2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	3
2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	3
2.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	4
2.1.4. Biyolojik adsorpsiyon	4
2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	4
2.3. Adsorpsiyon Kinetiği	5
2.3.1. Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	5
2.3.2. Yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	5
2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	6
2.4.1. Langmuir izotermi.....	6
2.4.2. Freundlich izotermi	7
2.4.3. Branaur- Emmett- Teller (BET) izotermi.....	8
2.5. Çözüldüden Adsorpsiyon	9
3. ZEOLİT.....	10
3.1. Zeolit Türleri	10
3.1.1. Klinoptilolit.....	11
3.2. Zeolitlerin Kimyasal Modifikasyonu	12
4. NANOPARÇACIKLAR	13
4.1. Manyetik Nanoparçacıklar	13
4.2. Demir Oksit (Fe ₃ O ₄) Nanoparçacıklar	13
4.3. Demir Oksit Nanoparçacıkların Sentez Yöntemleri.....	14
4.3.1. Mikroemülsiyon yöntem	14
4.3.2. Hidrotermal sentez yöntemi	14

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3.3. Termal bozunma yöntemi.....	14
4.3.4. Birlikte çöktürme yöntemi	14
5. BOYA VE BOYARMADDE.....	16
5.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	16
5.1.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler.....	16
5.1.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler	17
5.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler	21
5.2. Boyarmaddelerin Sulu Çözeltileri.....	23
6. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	24
7. MATERYAL VE METOT.....	26
7.1. Zeolit/Fe ₃ O ₄ -NP Sentezi.....	26
7.2. Karakterizasyon Metodları ve Cihazlar.....	26
7.3. Adsorpsiyon Deneyleri.....	26
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	28
8.1. Karakterizasyon Çalışmaları	28
8.1.1. XRF Analizleri	28
8.1.2. XRD Analizleri	28
8.1.3. SEM Analizleri.....	29
8.1.4. FT-IR Analizleri.....	32
8.2. Zeolit ve Fe ₃ O ₄ -Zeolit Üzerine Reaktif Kırmızı 120 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu ...	33
8.2.1. Adsorpsiyonun pH ile değişimi.....	33
8.2.2. Adsorban miktarının belirlenmesi	34
8.2.3. Adsorpsiyon kinetiği	35
8.2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	41
8.3. Sonuç.....	46
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	48
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Reaktif Kırmızısı 120'nin molekül yapısı.....	19
8.1. Zeolit ve Fe ₃ O ₄ -Zeolit için XRD deseni.....	29
8.2. Zeolit için SEM görüntüsü.....	30
8.3. Zeolit için EDX analizi	30
8.4. Fe ₃ O ₄ -Zeolit için SEM görüntüsü	31
8.5. Fe ₃ O ₄ -Zeolit için SEM geri saçılma (BSED) görüntüsü.....	31
8.6. Fe ₃ O ₄ -Zeolit için EDX analizi.....	32
8.7. Zeolit ve Fe ₃ O ₄ -Zeolite ait FT-IR spektrumları	33
8.8. Fe ₃ O ₄ -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunun pH ile değişimi	34
8.9. Fe ₃ O ₄ -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	35
8.10. Farklı sıcaklıklarda zeolit üzerine adsorplanan RK120 miktarının zamana bağlı değişimi.....	36
8.11. Farklı sıcaklıklarda Fe ₃ O ₄ -Zeolit üzerine adsorplanan RK120 miktarının zamana bağlı değişimi.....	36
8.12. Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonuna ait Lagergren–birinci–dereceden kinetik grafiği ..	38
8.13. Fe ₃ O ₄ -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonuna ait Lagergren–birinci–dereceden kinetik grafiği.....	38
8.14. Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonuna ait yalancı–ikinci–dereceden kinetik grafiği	39
8.15. Fe ₃ O ₄ -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonuna ait yalancı–ikinci–dereceden kinetik grafiği.....	39
8.16. Zeolit üzerine RK120 boyarmaddesinin adsorpsiyon izotermi.....	41
8.17. Fe ₃ O ₄ -Zeolit üzerine RK120 boyarmaddesinin adsorpsiyon izotermi.....	42
8.18. Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	43
8.19. Fe ₃ O ₄ -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	43
8.20. Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	44
8.21. Fe ₃ O ₄ -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
8.1. Zeolitin XRF ile kimyasal analizi	28
8.2. Zeolit ve Fe ₃ O ₄ -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler	40
8.3. Zeolit ve Fe ₃ O ₄ -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri	45



1. GİRİŞ

Endüstrinin gelişmesiyle ve nüfus artışıyla kullanılabilir su kaynakları azalmaktadır. Ülkemiz ekonomisinin büyümesinde büyük paya sahip ve su tüketimi çok olan tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler ve ağartıcılar gibi kompleks yapılar sebebiyle ağır kirlilik yüküne sahip tekstil atık suları çevre kirliliğinde önemli bir yer tutmaktadır. Sürdürülebilir canlı yaşamı için en büyük ihtiyaç olan temiz su; yapılan bilimsel çalışmalar sonucu atık suların arıtılmasıyla sağlanabilir. Endüstriyel atık sular çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle arıtılabilir de; genellikle düşük maliyet yüksek verimlilik hedeflenir. Tekstil atıksularındaki boyarmadde giderimi için adsorpsiyon, flotasyon, ters ozmos, fotokatalitik bozunma, pıhtılaştırma, UV/ozon, elektrokimyasal bozunma, sedimentasyon, çöktürme, iyon değişimi, ozonlama vb. yöntemler kullanılır (Ömeroğlu, 2007; Büyükada, 2015).

Bu yöntemlerin içinde aktif karbonla adsorpsiyon sıkça kullanılan etkin bir yöntemdir. Ancak aktif karbonun yüksek geri kazanım maliyeti nedeniyle tercih edilmemekte, düşük maliyetli bol bulunan; killer, silika jeller, bitki lifleri, kitosan, biyokütleler ve zeolitler adsorban olarak kullanılmaktadır. Bu adsorbanlardan biri olan zeolit; ülkemizde bol miktarda bulunduğu için kolay temin edilebilmekte ve aynı zamanda düşük maliyetlidir.

Adsorpsiyon işleminde adsorban seçilirken geri kazanım maliyeti düşük, kolay bulunabilen, maliyeti az olan adsorbanlar tercih edilmektedir. İyi bir adsorbanın özellikleri; zehirsiz olması, suda çözünmemesi, birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olması ve adsorbatlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurmasıdır. Adsorbanlar doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Doğal adsorbanlar maliyetinin düşük ve atık miktarının az olması gibi avantajlarının yanı sıra seçiciliklerinin sınırlı olması gibi dezavantajlara da sahiptir.

Sentetik adsorbanlar; istenilen özelliklerde sentezlenebildiğinden maliyetleri yüksektir. Ayrıca endüstriyel işlemler sonucu oluşturdukları atıklar zehirli ve insan sağlığı açısından zararlı olabilmektedir.

Bu çalışmada adsorban olarak manyetik demir oksit ile (Fe_3O_4) ile modifiye edilmiş zeolit türü olan klinoptilolit kullanılmıştır. Zeolitler, alkali ve toprak metallerinin kristalimsi, hidratlanmış alüminosilikatlarıdır; sonsuz, üç boyutlu kristal yapıya sahiptir (Kılıç, 2014). Zeolitler; doğal olarak negatif yük taşır ve pozitif yüklü atom, iyon ve diğer bileşenleri adsorplayarak moleküler elek görevi görür. Zeolitin adsorpsiyon kapasitesi Fe_3O_4 kullanılarak artırılmış ve Reaktif Kırmızı 120 (RK120) boyarmaddesinin adsorpsiyon süreci farklı parametreler ile incelenerek kinetik ve izoterm verileri çıkartılmıştır

2. ADSORPSİYON

Sabit basınçta bir çözücü içinde sıvı ya da gaz halde bulunan atom ya da iyon moleküllerinin katı yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon denir. Yüzeye tutunan maddeye adsorbat, katıya (tutucu maddeye) adsorban denir. Atıksu arıtma işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon sıvı-katı adsorpsiyonudur. Adsorplanmış maddenin (gaz/sıvı) adsorbandan ayrılmasına desorpsiyon denir. Suda çözülmüş maddelerin arayüzeyde birikimi, adsorbat ve adsorban arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır (Fakı, 2007). Adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişiminin (adsorpsiyon enerjisi, ΔG°) daima eksi işaretli olma sebebi; sabit basınç ve sabit sıcaklıkta adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmesidir. Bu durumun izahı şöyledir: Gaz sıvı adsorpsiyonlarda da gaz ve sıvı tanecikler düzensiz olup dağılma eğilimindedirler. Katı yüzeye tutunduklarında düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi (ΔS°) de genellikle eksi işaretlidir (Yaşar Eynur, 2016).

Adsorpsiyon 4 temel adımda gerçekleşir. İlk adım, sıvı-katı arayüzeyine doğru olan difüzyon bulk difüzyon olarak adlandırılır. İkinci adımda film difüzyonu gerçekleşir ve adsorbanın gözeneklerine doğru ilerleyen adsorbat molekülleri yüzeydeki durgun kısımdan geçerek sıvı-katı ara yüzeye ilerler. Üçüncü adımda ise farklı boyutlardaki gözeneklerde adsorplanacak türlerin taşınması söz konusudur ve bu olay gözenek difüzyonu olarak adlandırılır. Dördüncü ve son adımda ise adsorbat moleküllerin uyumlu boyutlardaki gözeneklerde tutunma işlemi gerçekleşir (Kayman, 2009). Adsorpsiyon olayı adsorpsiyon desorpsiyona eşit olana kadar devam eder. Yani adsorpsiyon olayı adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimin dengeye gelmesiyle son bulur. Adsorpsiyon olayını bir bağıntı ile ifade etmek ve matematiksel hesapları yapmak üzere kullanılan eşitlik: $V=f(P, T)$ adsorplayıcının birim kütle başına düşen adsorplanan gazın hacmi, denge anındaki basınç ve sıcaklığın fonksiyonu olarak bu eşitlikte üç değişkenden biri sabit tutularak farklı eğriler çizilebilir. Sabit sıcaklıkta basınç ve hacmin değişimiyle çizilen; $V=f(P)$ eğri adsorpsiyon izotermidir. Sabit basınçta sıcaklık ve hacim değişimiyle çizilen eğri Adsorpsiyon izobarıdır; $V=f(T)$ p. Sabit hacimde basınç ve sıcaklık değişimiyle çizilen eğri; $P=f(T)$ v adsorpsiyon izokorudur. Hacim sabit tutulduğunda sıcaklıkla basıncın değişimini gözlemlemek pratikte zordur. Bu nedenle Adsorpsiyon izotermelerinden kolaylıkla bulunabilen adsorplanmış sabit hacimlere karşı gelen sıcaklık ve basınçlar bu eğrilerden tespit edilerek Adsorpsiyon izokorlarına geçirilir (Aksoy, 2009).

Adsorpsiyon olayının gerçekleşme sebebi, adsorban katının sınır yüzeyindeki molekül arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Katı-sıvı çözeltilerde çözülmüş maddeler katı

yüzeydeki iyonların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından adsorban yüzeyine çekilerek yüzeydeki kuvvetler dengelenecek ve adsorpsiyon gerçekleşecektir. Adsorpsiyon olayı yüzey alanı ve denkleşmemiş kuvvetlerin farklılığından dolayı seçimli bir olaydır; herhangi bir adsorban bazı maddeleri adsorpladığı halde bazılarını adsorplamayacaktır. Adsorpsiyon süreci oldukça hızlı gerçekleşir. Adsorpsiyon hızı adsorban doygunluğa ulaştıkça azalır (Ömeroğlu, 2007; Özkırım, 2002; Çalık, 1999; Berkem ve Baykut, 1980).

2.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon; adsorban ve adsorplanan tanecikler arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olmak üzere farklı şekillerde gerçekleşebilir. Katı yüzey ile molekül, iyon ya da atom şeklindeki adsorplanan tanecikler arasında Van der Waals çekim kuvvetleri ile etkileşim olursa bu fiziksel adsorpsiyon veya Van der Waals adsorpsiyonudur. Adsorban ile adsorplanan tanecikler arasındaki fonksiyonel grupların kovalent bağlarla etkileşimi, kimyasal adsorpsiyondur. Kovalent bağlanmada elektron alışverişi söz konusu olduğundan bu bir kimyasal bağdır ve elektron değişimi sebebiyle aktiflenmiş adsorpsiyon olarak da adlandırılabilir (Aras, 2007). Son yıllarda metal kirliliğinin gideriminde mikroorganizmaların metal iyonlarını adsorplama yeteneğinden yararlanılarak yaygın kullanılan adsorpsiyon türlerinin dezavantajları en aza indirilmesi amaçlanmış olup bu tür adsorpsiyon da biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon) olarak adlandırılmıştır (Hamutoğlu, vd., 2012).

2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon kısaca fizisorpsiyon olarak adlandırılır. Fizisorpsiyonda adsorban ve adsorbat arasında bir dispersiyon veya dipolar etkileşim gibi Van der Waals etkileşimi vardır. Van der Waals etkileşimleri uzaktan etkili olmakla beraber zayıf etkileşimlerdir. Bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisiyle (maddenin yapısından depoladığı her türden enerjilerin toplamıdır H ile simgelenir) aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilir ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybeder ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanır (Atkins, 2001). Adsorbat katı adsorban yüzeyinde birikerek gevşek bir tabaka oluşturur. Multimoleküler (çok tabakalı) ya da monomoleküler (tek tabakalı) olabilir (Sarıkaya, 1993; Anderson, vd., 1982; Cebe, 1987).

2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kemisorpsiyon olarak da tanımlanan kimyasal adsorpsiyonda adsorbanın aktif kısımları ile adsorbat arasında kovalent bağlanma gerçekleşir. Adsorbat molekülleri hareketsizdir ve

aktivasyon enerjisi açığa çıkar. Adsorplama kapasitesi, adsorban yüzeyinin tamamen kaplanmasıyla elde edilir. Bu durum kimyasal adsorpsiyonun tersinmez olduğunu gösterir ve kimyasal adsorpsiyonun enerjisi 30kj/mol'den yüksektir (Mc Kay, 1996; Ruthven, 1984; Çakıroğlu, 2009).

2.1.3. İyonik adsorpsiyon

Adsorbat ve adsorbanın iyonik kuvvet değerleri ve elektrostatik çekim gücünün etkisi ile iyonlar katı yüzeyindeki yüklü bölgelere doğru çekilip tutunurlar. Eş yüklü iyonlar varlığında küçük boyutlu olanlar yüzeye tutunmayı tercih eder (Eren, vd., 2004). Adsorpsiyon olaylarında; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon ardarda veya eşzamanlı gerçekleşir (Onursal, 2009).

2.1.4. Biyolojik adsorpsiyon

Bakterilerin hücre yüzeyinde veya içinde akümüle edilmesine biyosorpsiyon denir. Biyolojik materyaller tarafından ağır metal arıtımı; fizisorpsiyon, kompleks oluşumu, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört adımda gerçekleştiği Kasan ve Stegmann(1987) tarafından söylenmiştir. Biyosorban (biyolojik adsorban) yüzeyinde tutulacak olan çözünmüş adsorbatların öncelikle biyokütleyi sarmalayan çözücü sıvı filminden geçmesi gereklidir ve buna film difüzyonu denir. Biyolojik adsorpsiyonda, biyokütle türüne bağlı metal iyon miktarını sıcaklık, çözelti pH'ı, derişim, biyokütle miktarı gibi fizikokimyasal faktörler de etkiler (Hamutoğlu, vd., 2012).

2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler; adsorban ve adsorbat yapısı, sıcaklık, temas süresi, pH seviyesi, çözünürlük, yüzey etkileşimi olarak sıralanabilir. Adsorplayıcı maddenin adsorpalama kapasitesi, yüzey alanına bağlıdır dolayısıyla yüzey alanındaki büyüme kapasiteyi de arttıracaktır (Faust ve Aly, 1998; Çakıroğlu, 2009). Gözeneksiz yapılı adsorbanların yüzey alanları tane boyutu küçüldükçe artış gösterir ve adsorpsiyon kapasitesi de artar. Adsorpsiyon kapasitesinin tane boyutundan bağımsız olduğu durumlara örnek olarak aktif karbon gibi yüksek poroziteye sahip adsorbanlar verilebilir (Faust ve Aly, 1998; Çakıroğlu, 2009).

Çözünürlük arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalır. Hidrofobik özellikleri zayıf olan çözünmüş madde çözücüye ne kadar güçlü bağlanmışsa, yüzeye tutunma eğilimi de o kadar az olur (Ömeroğlu, 2007).

pH'a bağlı olarak adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların adsorbat ile etkileşimi değişmektedir. Düşük pH değerlerinde adsorban yüzeyi protonlandığı için anyonik,

yüksek pH değerlerinde ise yüzeyin deprotonizasyonuna bağlı olarak katyonik veya noniyonik karakterli maddelerin adsorpsiyonu artış göstermektedir. pH'ın ayarlanmasıyla adsorban üzerinde bulunan bağlanma bölgeleri adsorpsiyona uygun hale getirilmektedir.

Sıcaklık adsorbat molekül ve iyonlarının çözünmesi ve iyonlaşmasını etkiler ve aynı zamanda adsorban porozitesinde değişikliklere sebep olabilir (Yaşar Eynur, 2016). Adsorpsiyon tepkimelerinin ekzotermik veya endotermik olmasına bağlı olarak adsorpsiyon sıcaklıkla değişebilir. Adsorpsiyon tepkimeleri genellikle ekzotermiktir ve sıcaklık azaldıkça adsorplayıcının adsorplama kapasitesi artar. Adsorpsiyon için entalpi değişimleri genellikle yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları düzeyindedir (Müftüoğlu, 1999).

Temas süresi adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Çözelti ile adsorbanın ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir, zamanla azalır ve dengeye geldiğinde sabitlenir (Ahmadi vd., 2015; Yaşar Eynur, 2016).

2.3. Adsorpsiyon Kinetiği

2.3.1. Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Sıvı-katı sistemin biyosorpsiyonunu açıklamak amacıyla önerilmiş olan birinci dereceden adsorpsiyon kinetik bağıntısı şu şekildedir:

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (2.1)$$

k_1 : Lagergren–birinci–dereceden hız sabiti (1/dk).

q_t : t anında adsorbat miktarı (mg/g).

q_1 : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

q_d denge zamanında adsorplanan maksimum madde miktarını (mg/g)

Bu eşitlikten yararlanılarak t 'ye karşı $\ln(q_d - q_t)$ grafiği çizildiğinde, eğim $-k_1$ ve ordinatı kesim noktası $\ln q_d$ olan bir doğru elde edilir (Ay, 2012).

2.3.2. Yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Bu kinetik modeline göre, sorpsiyon sürecinin hız belirleyici basamağında, sorban ile sorbat arasındaki kimyasal etkileşim ön plandadır (Ho ve Mckay, 1998, Aksu ve Balıbek, 2007; Divriklioğlu, 2015).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (2.2)$$

k_2 : Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti (g/mg dk) (Ho vd.,1996; Ömeroğlu, 2007).

Eşitlik 2.2' deki t'ye karşı t/q_t grafiği çizildiğinde, 1/q₂ eğimli ve 1/k₂q₂² ordinat kesim noktası olan bir doğru elde edilir.

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyonun nasıl bir mekanizma ile gerçekleştiğini açıklamak amacıyla elde edilmiş matematiksel ifadelerdir. Adsorpsiyon sırasında yüzeyde biriken adsorbat ile çözültide kalan adsorbat arasında dinamik bir denge oluşur (Weber, 1972; Kayman, 2009). Sabit sıcaklıkta dengede kalan adsorbat derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan miktar değerlerinden bir grafik çizilerek adsorpsiyon izoterm eğrileri elde edilerek adsorpsiyon dengesi belirlenir (Bayazıt, 2011). Gaz-katı adsorpsiyonunda adsorplanan gaz derişimi mol yüzdesi veya kısmi basınç iken sıvı-katı adsorpsiyonunda derişim, bir litre çözültideki adsorplanmış madde miktarıdır (g/L mg/L). Katı yüzeyinde birikmiş madde miktarı ise birim miktar katının adsorpladığı madde miktarının kütle, mol ya da adsorbatın gaz veya buhar olduğu hallerde normal şartlara indirgenmiş hacim şeklinde ifadesidir (Tien, 1994; Kayman, 2009). Genellikle gaz-katı adsorpsiyonlar için kullanılan bu izoterm; adsorpsiyon çeşidi ve mekanizması katının yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında da bilgi verebilir (Condon, 2006; Kayman, 2009).

2.4.1. Langmuir izotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyonlara uygulanan Langmuir izoterm denklemi, tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon için, 1918 yılında yüzey kimyası çalışmaları ile bilinen Nobel ödüllü bilim adamı Irving Langmuir tarafından bulunan teorik bir denge izotermidir (Fakı, 2007). Adsorban madde yüzeyindeki her bir alıcı bölge olduğu ve bu bölgelerin yalnızca bir molekül adsorplayacağını ve meydana gelen tabakanın bir molekül kalınlığında olacağını kabul eder. Langmuire göre adsorplayıcı yüzeyindeki tüm noktalar eşit aktivasyon enerjisine sahiptir ve desorpsiyon hızı katı yüzeyinde adsorbat madde miktarına bağlıdır (Savcı, 2005; Bayazıt, 2011).

Langmuir denklemi:

$$q_d = q_m k_L C_d / (1 + k_L C_d) \quad (2.3)$$

q_d : 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_d : Çözünmüş maddenin denge derişimi (mg/L)

K_L : Langmuir izoterm sabitini (L/mg)

q_m : dengedeki maksimum biyosorplanan madde miktarını (mg/g) (Berkem vd., 1994; Aras, 2007).

Langmuir eşitliği, çözeltilen adsorpsiyon için Eşitlik 2.4'deki gibi yazılabilir.

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_d}{q_m} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4'teki $1/C_d$ 'ye karşı $1/q_d$ grafiğindeki doğrunun eğiminden $1/q_m$, ordinat kesim noktasından da $1/q_m K_L$ elde edilir (Pekin, 1986).

Langmuir izotermde ayrıca adsorpsiyon izoterminin tipi hakkında fikir veren ayırma faktörü (R_L) vardır ve birimsiz olan R_L , Eşitlik 2.5 ile ifade edilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.5)$$

K_L : Langmuir izoterm sabiti (dm^3/mol);

C_0 : Maksimum başlangıç adsorbat derişimi (mg/L).

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini

$R_L = 0$ ise adsorpsiyonun tersinmez olduğunu

$R_L = 1$ ise adsorpsiyonun doğrusal olduğunu

$R_L > 1$ ise adsorpsiyonun uygun olmadığını gösterir (Weber ve Chakravortı, 1974; Ömeroğlu, 2007).

2.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich'e göre adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri farklı türlerde olup heterojendir. Adsorplayıcı derişimi arttıkça adsorpsiyon da artar. Freundlich izotermi Eşitlik 2.6 ile ifade edilebilir.

$$q_d = K_F C_d^{1/n} \quad (2.6)$$

q_d : 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Freundlich izoterm sabiti (L/g)

n : Freundlich izoterm sabiti (birimsiz)

Freundlich eşitliğinde her iki tarafın da logaritması alındığında,

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (2.7)$$

$\ln C_d$ 'ye karşı $\ln q_d$ grafiğinden bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ kesim noktası ise $\ln K_F$ ' i verir. Sıcaklığa, adsorban ve adsorbata bağlı olan Freundlich sabitleri K_F ve n değerleri buradan hesaplanabilir (Onursal, 2019).

K_F ve n sırasıyla biyosorpsiyon kapasitesi ve şiddeti ile ilgili sabitlerdir. $1/n$, biyosorpsiyonun doğrusallıktan sapmasının bir ölçüsüdür:

- $1/n < 1$ ($n > 1$) ise; adsorpsiyon uygundur, bu durumda yeni biyosorpsiyon merkezleri oluşur ve adsorpsiyon kapasitesi artar.
- $1/n = 1$ ($n = 1$) ise; adsorpsiyon doğrusaldır.
- $1/n > 1$ ($n < 1$) ise; adsorpsiyon uygun değildir, adsorpsiyonda oluşan bağlar zayıf olduğundan adsorpsiyon kapasitesi düşer.

2.4.3. Branaur- Emmett- Teller (BET) izotermi

BET izoterm modeli, Langmuir'in tek tabaka adsorpsiyon modelini genişleterek, birden fazla tabakalı adsorpsiyon proseslerinin izah edilebilmesini sağlamıştır. BET izoterminin varsayımları şöyledir: Adsorban yüzeyi önce bir miktar çoklu moleküler tabaka ile kaplanır. İlk tabaka hariç buharın sıvılaşıma yoğunlaşma kuvvetleri ile bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri eşittir. Her tabakada denge hali oluşumu için adsorplama dengesinin gerçekleşmesi gerekir (Karadağ, 2008; Onursal, 2019).

BET izotermi çok tabakalı adsorpsiyon için türetilmiş olup P/P_0 bağıl denge basıncında adsorbe olan gaz için;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad (2.8)$$

şeklinde verilmiştir. Burada c sabiti;

$$c = e^{(\Delta H_1 - \Delta H_2)/RT} \quad (2.9)$$

olarak düşünülebilir. P/P_0 'a karşı $P/V(P_0 - P)$ değerleriyle grafik çizildiğinde elde edilen doğru eğimi $(c-1)/V_m c$; doğru kesim noktası $1/V_m c$ 'dir (Yörükoğulları, 1997; Ömeroğlu, 2007).

2.5. Çözümlenenden Adsorpsiyon

Katı sıvı fazların temasları söz konusudur. Adsorban hem çözücüü hem çözüneni adsorbe edebilir. Yalnızca çözünenin adsorbe olduğu adsorpsiyona pozitif adsorpsiyon denir. Adsorban katının çözücüü adsorbe ettiği durumlar negatif adsorpsiyondur (Bedirhanoğlu Aşkın, 2006).

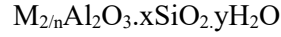
Çözümlenenden adsorpsiyonda yaygın olarak Freundlich ve Langmuir denklemleri uygulanır. Çözümlenenden adsorpsiyon prosesi gaz-katı adsorpsiyona göre daha basit ancak adsorbanın çözünenle birlikte çözücüü de adsorplaması; çözünen moleküllerin büyük-karmaşık şekilli olması sebebiyle yüzey alan değerleri belirsiz ve sonuçlar daha az duyarlıdır.

Gaz-katı adsorpsiyonunda izoterm, birim adsorban tarafından adsorplanmış miktarı verir. Ancak çözümlenenden adsorpsiyonda izoterm denklemi çözümlenendeki derişim değişimini verir. Çözelti derişimlerinden hesaplanan adsorpsiyon, karma adsorpsiyon, gözlenen adsorpsiyon ya da seçimli adsorpsiyon olarak adlandırılır (Berkem ve Baykut, 1980).

3. ZEOLİT

Zeolit, 1756 yılında bakır madeninde keşfedilerek mineral olarak tanımlanmıştır. Zeolitler kristal yapıda, alkali ve toprak alkali elementler içeren sulu alüminyum silikatlardır.

Kimyasal formül;



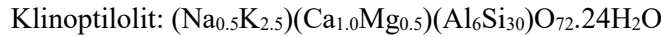
Aluminasilikatlar zeolit olarak bilinirler ve kafes yapılı üç boyutlu bir SiO_4 tetrahedral ağ yapısından oluşan kristalen yapılardır. Zeolit oluşumunun tuzlu- alkalın bir göl ortamında gerçekleştiği bilinmektedir ayrıca volkanizma ve kapalı hidrografik ortam zeolit oluşumu için önemli faktörlerdir (Özdemir, 1999; Fakı, 2007).

Zeolitlerin adsorplama biçimi yüzeye tutunma değil, kristal boşluklarını doldurma şeklindedir. Düşük kısmi basınçlarda yüksek adsorbe etme kapasitesinde olmaları zeolitlerin önemli özelliklerinden biridir. Bazı sıvı ve gazların barındırdığı düşük derişimli safsızlıkların bertaraf edilmesinde adsorban olarak kullanımı zamanla yaygınlaşmıştır (Siriwardane, 2003; Fakı, 2007).

Zeolitler iyon değişikliği yapabilme, moleküler elek yapısına sahip olma, hafifliği ve gözenek yapıları gibi özelliklerinden dolayı tarım ve hayvancılık, kirlilik kontrolü, enerji, madencilik ve metalürji gibi çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır.

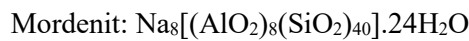
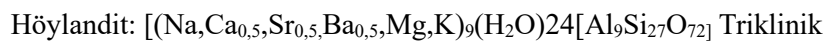
3.1. Zeolit Türleri

Yapılan araştırmalarla 40 çeşit doğal zeolit ve 150'den fazla yapay zeolit varlığı bilinmektedir. En çok rastlanan doğal zeolitler:



Analsim: $Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}] \cdot 16H_2O$ Kübik kristallenme gösterir, cam parlaklığında ve renksizdir.

Şabazit: $Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 13H_2O$ Rombohedral kristal yapılı, ısıya oldukça dayanıklı, diğer doğal zeolitlere kıyasla adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir.



Filipsit: $(Ca,K_2,Na_2)_5[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}].20H_2O$ Ortotorombik kristal yapılı, adsorplayabileceği en büyük molekül sudur.

Natrolit: $Na_2[(Al_2Si_3O_{10})].2H_2O$ Ortotorombik kristal yapılı.

3.1.1. Klinoptilolit

Klinoptilolit kimyasal formülü; $(Na_{0.5}K_{2.5})(Ca_{1.0}Mg_{0.5})(Al_6Si_{30})O_{72}.24H_2O$ (Soylu ve Gökkuş, 2016) yedi gruptan oluşan zeolit türleri içinde höylandit grubundan bir doğal zeolit mineralidir. Yapılarında en çok Na, K, Ca, Mg kanyonları bulunur. Kristal yapılarının temeli olan SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralleri biraraya gelerek ikincil yapı birimi olan kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturur. Klinoptilolit kristal yapısı; ikincil yapı birimlerinin değişik şekillerde bir araya gelerek sekizli ve onlu halkalardan oluşan iki boyutlu boşluk sistemlerinin (kanallar) meydana gelmesiyle oluşur. Klinoptilolit içeriğinde bulunan her AlO_4 eksi yük kazandırır, negatif kanallara yerleşen bir ya da iki değerli kanyonlar ise yapıyı dengeler (Merkle, Slaughter, 1968; Alberti 1975; Fakı, 2007). Klinoptilolit mineralinde $Si/Al= 2.7/5.3$ iken boşluk hacmi %34 civarındadır (Breck, 1974; Mumpton, 1978; Fakı, 2007).

Klinoptilolit maksimum %27 su ihtiva eder (Carey ve Bish, 1997; Fakı, 2007). Bünyesinden suyun uzaklaştırılması ile birim hücredeki azalan hacim %1,6-8,4 aralığında kanyon türüne bağlı olarak değişmektedir ve en az hacim küçülmesi potasyum içeren klinoptilolitte olmaktadır (Bish, 1984; Fakı 2007).

Kataliz ve dehidrasyon kapasiteleri, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve kanyon değişimi ile en çok tercih edilen zeolit türü klinoptilolittir. Yeryüzünde yaklaşık olarak her yıl 4 milyon ton zeolit kullanılmaktadır. Klinoptilolit ısıya dayanıklı olup kristal sistemi monoklinikdir (Alvarez-Ayuso, vd., 2003; Soylu ve Gökkuş, 2016). Zeolitlerin yüzey seçiciliğini Si/Al oranları belirler. $700\text{ }^{\circ}C$ 'ye kadar kristal yapısını koruyan klinoptilolit Si/Al mol oranı $0,425/5,25$ civarındadır. Asite karşı oldukça dayanıklı bir mineral olan klinoptilolit moleküler eleklerinin hazırlanmasında asitle işlem gerekir. Klinoptilolit gaz ve koku adsorbantı, yem ve gıda katkısı gibi kullanım alanlarına sahiptir Kimyasal elek olarak da kullanılan klinoptilolit %39 civarı kristal boşluğa sahip olup ayrıca SO_2 , H_2S ve CO_2 gibi gazları adsorbe ederek havadaki oksijen seviyesinin artmasında, radyoaktif izotop adsorplanmasında ve saflaştırma-kurutma işlemlerinde de kullanılan bir doğal zeolit türüdür (Flanigen, 1977; Gökkuş ve Soylu, 2017).

3.2. Zeolitlerin Kimyasal Modifikasyonu

Doğal zeolitlerin gözenek büyüklükleri dışarıdan eklenebilecek katyonlar ile sentezlenerek değiştirilebilir. Doğal zeolitin sahip olduğu özelliklerin belli amaçlara bağlı olarak fiziksel kimyasal ve termal vb. değiştirilmesi ve iyileştirilmesi işlemine zeolitlerin modifikasyonu denir.

Zeolitlerin modifikasyonunda; yüzey asiditesinin artırılması ve gözenek genişletilmesi amaçlanmaktadır. Böylelikle zeolitin katyon değiştirme kapasitesi artırılırken ayrıca moleküler elek özelliği iyileştirilebilir. Üstün özelliklere sahip mikro gözenekli doğal bir madde olan zeolitlere modifikasyon işlemleriyle metallere karşı seçicilik, belli gazların sorpsiyonu için seçicilik, radyoaktif element ve ağır metal adsorplama özellik artışı, farklı tepkimelerde katalizör olarak kullanım özellikleri kazandırılır (Öter, 2002).

Zeolitler iyon değiştirebilme kabiliyetleriyle iyi bir adsorban örneğidirler. Zeolit, Si^{4+} ile Al^{3+} yer değiştirmesi sonucu üç boyutlu yapısı ile negatif yüklü alanlar içeren büyük kanallara sahiptir. Sodyum, potasyum, kalsiyum gibi değişebilen pozitif yüklü iyonlar zeolit içindeki kanalları işgal ederek ağır metallerle yer değiştirebilirler (Argun, 2007).

4. NANOPARÇACIKLAR

1 μm ' den küçük boyutta olan parçacıklar nanoparçacık olarak adlandırılırlar. Mikroparçacıklara kıyasla yüzey alanları belirgin farkla büyüktür (Kawaguchi, 2005; Döz, 2018). Organik ya da inorganik yapıları olan nanoparçacıklar; elektronik özellikleri, boyut küçülmesi ve yüksek orandaki boyut etkileri gibi önemlere sahiplerdir. Nanoparçacıklar yüzeyinde fonksiyonel gruplar oluşturulmasına ve spesifik etkileşimlere olanak sağlar (Döz, 2018).

4.1. Manyetik Nanoparçacıklar

Çok sayıda kullanım alanlarına sahip manyetik nanoparçacıklar farklı boyutlarda sentezlenirler. Dış manyetik alan uygulanarak hareket ettirilebilir ve buldukları ortamdan kolayca ayrılabilirler. Fonksiyonel gruplar içeren nano yapılar üzerindeki birçok atomun diğer atomlarla etkileşime girebilmesi büyük avantaj sağlar ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılır (Gündoğdu, 2016).

4.2. Demir Oksit (Fe_3O_4) Nanoparçacıklar

Kullanılan ilk manyetik madde doğal manyetittir (Fe_3O_4). Farklı manyetik özellikte ve değişik kimyasal bileşenlerden oluşan demir oksitler oksidasyona az duyarlı olup kararlı manyetik etkilerini korumaktadırlar. Manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en çok kullanılan demir oksitlerdir. Maghemit ve manyetit aynı fiziksel özelliklere sahip olup manyetitin mıknatıslık özelliği daha güçlüdür. Sadece Fe^{3+} iyonlarından oluşan maghemitin kristal yapısında Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı da oktahedraldir. Manyetit ise 2:1 molar oranında Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarından oluşmaktadır ($\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$). Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı oktahedral ve Fe^{2+} iyonlarının hepsi oktahedral geometride yönelmiştir (Brabers, 1995, Cornell ve Schertmann, 1996; Gündoğdu, 2016).

Manyetit ve maghemit nanoparçacıkların sentetik yöntemlerle eldesi için birçok yöntem vardır. Bu yöntemler, parçacık yapısının kontrolü, kararlılığı ve biyolojik uyumluluğu açısından önemliliğine göre; mikroemülsiyon, termal bozunma, birlikte çöktürme, hidrotermal sentez, sanokimyasal sentez ve elektrokimyasal biriktirmedir. Bu yöntemlerle yüksek verimle demir oksit elde edilir (Gündoğdu, 2016).

4.3. Demir Oksit Nanoparçacıkların Sentez Yöntemleri

Birçok alanda oldukça yaygın kullanılan demir oksit nanoparçacıklar; mikroemülsiyon, hidrotermal yöntemleri ve birlikte çöktürme yöntemleriyle sentezlenebilirler.

4.3.1. Mikroemülsiyon yöntem

İki sıvının birbiriyle karışmadan termodinamik olarak kararlı izotropik dispersiyonuna mikroemülsiyon denir. Bu sentez yönteminde suyun molar oranı ve surfaktan değiştirilip ters misel yapılıdır (Bayrak, 2012).

4.3.2. Hidrotermal sentez yöntemi

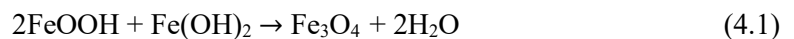
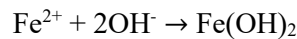
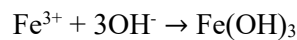
Bu yöntem, sentez süresince solüsyon, katı ve sıvı fazlarının ara yüzeylerinde oluşan genel faz transferi ve ayırma mekanizmasına dayalı olarak gerçekleşir. Sodyum asetat, etilen glikol, polietilen glikol ve FeCl₃ içeren sistem, kuvvetli şekilde karıştırılıp reaksiyon 200 °C' de 8-72 saate kadar devam ettirilebilir. Bu yöntemle monodispers ferrit kürelerin ebatı 200-800 nm aralığında belirlenebilir (Lu vd, 2007; Bayrak, 2012).

4.3.3. Termal bozunma yöntemi

Termal bozunma, yüksek kaliteli yarı iletken oksitlerin ve nanokristallerin sentezinden yola çıkılarak susuz ortamda manyetik nano parçacıkların şekil ve boyut kontrolü için geliştirilmiş bir yöntemdir. Küçük boyutlu monodispers manyetik nanoparçacıklar, organometalik bileşenlerin termal bozunması yoluyla yüksek kaynama noktasına sahip solventler içinde sentezlenmektedir (Bayrak, 2012).

4.3.4. Birlikte çöktürme yöntemi

Oda sıcaklığında inert atmosfer altında bir bazın Fe²⁺ /Fe³⁺ ilavesiyle demir oksitlerin sentezinde kullanılan düşük maliyetli ve basit bir yöntemdir. Reaksiyon şartları değiştirilerek istenilen özelliklerin eldesi mümkündür. Birlikte çöktürme ile demir oksit nanoparçacıkların oluşum mekanizmasına ait reaksiyonlar genel haliyle eşitlik 4.1.'de verilmiştir.



Çevre koşulları altında manyetik nanoparçacıklar çok kararlı olmadıklarından kolayca maghemite okside olabilir ve asidik ortamda çözünebilirler. Oksidasyona maruz kalan manyetik parçacıklar bir ferrimanyetik olduğundan oksidasyon problemi az olan maghemite dönüşürler. Birlikte çöktürme yöntemi ile optimum şartlarda 2-8 nm arasında manyetik nanoparçacıklar sentezlenebilir (Bayrak, 2012).



5. BOYA VE BOYARMADDE

Cisimlerin renklendirilmesinde kullanılan boya ve boyarmadde birbirinden farklı yapıda maddelerdir. Boya, bir bağlayıcı ile karışmış çözünmemiş karışımdır. Uygulanmak istenen yüzeye kurumuş yağ ile birlikte fırça ya da boyama tabancaları ile uygulanarak yüzey örtülmüş olur. Boyalar genellikle organik ve anorganik yapıda olup organik yapıda olabilirler. Uygulandıkları yüzeyden kazanabilirler dolayısıyla yüzeyde değişime sebep olmazlar.

Boyarmadde ise ürünlerin (elyaf, kumaş vb.) renklendirilmesinde uygulanır. Boyarmadde, renklendirme prosesinde çözelti ya da süspansiyon halde uygulanır ve bütün boyarmaddeler organik bileşiklerden oluşur. Ürünler boyarmadde ile renklendirilme aşamasında yüzey-boyarmadde arasındaki kimyasal ya da fizikokimyasal etkileşimler sonucu yüzeyin yapısını değiştirirler. Boyarmadde ile renklendirilen ürün yüzeyi fiziksel işlemlerle başlangıç haline getirilemez.

Tekstil ürününe istenilen rengi vermek için ürün ve boyarmaddenin benzer polarlıkta yani birbirine ilgili olması gerekir. Boyama işlemi için boyarmadde sulu çözelti olmalıdır. Çünkü boyarmaddenin life renk aktarımı sıklıkla sulu ortamda difüzyon ile gerçekleşir (Öztürk, 2004; Fakı, 2007).

5.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

5.1.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler

Suda çözünenler ve çözünmeyenler olarak ikiye ayrılırlar.

Suda çözünen boyarmaddeler

Bir boyarmadde molekülü en az bir tuz oluşturabilen grup ihtiva eder. Tuz oluşturabilen grubun karakterine göre;

Zwitter iyon karakterli; hem asidik hem bazik gruplar bulundurur, iç tuz oluşturur. Boyama esnasında nötral ya da bazik ortamda anyonik boyarmadde gibi davranır.

Katyonik suda çözünen boyarmaddeler; bir bazik grup (-NH₂ gibi) moleküldeki çözünürlüğü sağlar, asitlerle (HCl veya HCOOH gibi organik veya anorganik asitler) tuz oluşturur.

Anyonik suda çözünen boyarmaddeler; kısmen karboksilik (-COO⁻) en çok sulfonik (-SO₃⁻) asitlerin sodyum tuzları vardır. Boyama özelliklerine göre asit ve direkt boyarmaddeler

anyonik suda çözünen boyarmaddelere örnektir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Substratta çözünen boyarmaddeler: Özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtırlar.

Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler: İndirgenip suda çözünmesi sağlandıktan sonra elyafa uygulanabilirler. Elyaf içerisinde yükseltgenip suda çözünmez hale getirilerek kullanılırlar; küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensip ile uygulanırlar.

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler: Her tip organik olan çözücüde çözündüklerinden solvent boyarmaddeleri de denebilir. Lak ya da sprey halinde uygulanabilir ve matbaa mürekkebi ile petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Polikondensasyon boyarmaddeleri: Elyaf üzerine uygulanma esnasında ya da sonrasında birbiriyle ya da başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluştururlar

Pigmentler: Boyarmaddelerden farklı yapıda olarak elyaf ve diğer substratlara ilgisi olmayan pigmentler; süspansiyon halde, reçineler ve kuruyan yağlar içinde uygulanırlar.

Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler: Elyaf içerisinde iki ayrı bileşenden oluşan, suda çözünmeyen azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu grubu oluştururlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

5.1.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler

Boyarmaddenin elyafı hangi yöntemle boyadığı, boyama özelliklerine göre asit, baz, mordan, inkişaf, dispers, pigment, reaktif, küpe, metal-kompleks boyarmaddeleri şeklindedir.

Asit (anyonik) boyarmaddeler

Molekülde bir ya da daha çok $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içeren asit boyarmaddelerinin renkli kısmı $-SO_3Na^+$ şeklindedir (Başer ve İnanıcı, 1990; Çatlıoğlu, 2019). Başlıca poliamid elyaf ve proteinin boyanmasında kullanılırlar (Dikmen, 1998, Özcan ve Ulusoy, 1984; Bozkan, 2012).

Bazik (katyonik) boyarmaddeler

Katyonik grubu renkli kısımda taşıyan, pozitif yük taşıyıcı olarak S ya da N atomu içeren organik bazların hidroklorürleri şeklindedirler. Poliakrilonitril, yün ve pamuk elyafın

boyanmasında kullanılırlar (Fakı, 2007).

Direkt boyarmaddeler

Çoğunlukla sülfonik bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Karboksil ve sülfon grupları sayesinde anyonik karakter kazanan boyarmadde $[H_2N-BM-SO_3]Na^+$ genel formül ile gösterilirler. Yapı bakımından asit boyarmaddeler ile aralarında belirgin bir sınır olmadığından boyama yöntemine göre ayırt edilirler. Boyarmadde çözeltisinden önceden bir işlem yapılmadan doğrudan selüloz veya yüne çekilirler bu nedenle direkt boyarmadde olarak adlandırılırlar. Elyafın iç misellerinde kimyasal bağ kurmadan depo edilirler. Sulu çözeltilerde zwitter iyon şeklinde bulunan direkt boyarmaddeler renkli kısımda bazik grup içerirler. Suya karşı dayanıklılığı (yaş haslığı) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıklar iyileştirilebilir (Başer ve İnanıcı, 1990). Düşük haslık özellikleri ve bazı ekolojik zararlarından dolayı günümüzde kullanımları azalmış olmasına rağmen basit boyama tekniği, düşük maliyeti ve boyama esnasında lifi bozundurmamaları gibi özellikleriyle sıradan ürünlerin boyanmasında belirli bir öneme sahiptirler (Öztürk, 2004; Fakı, 2007).

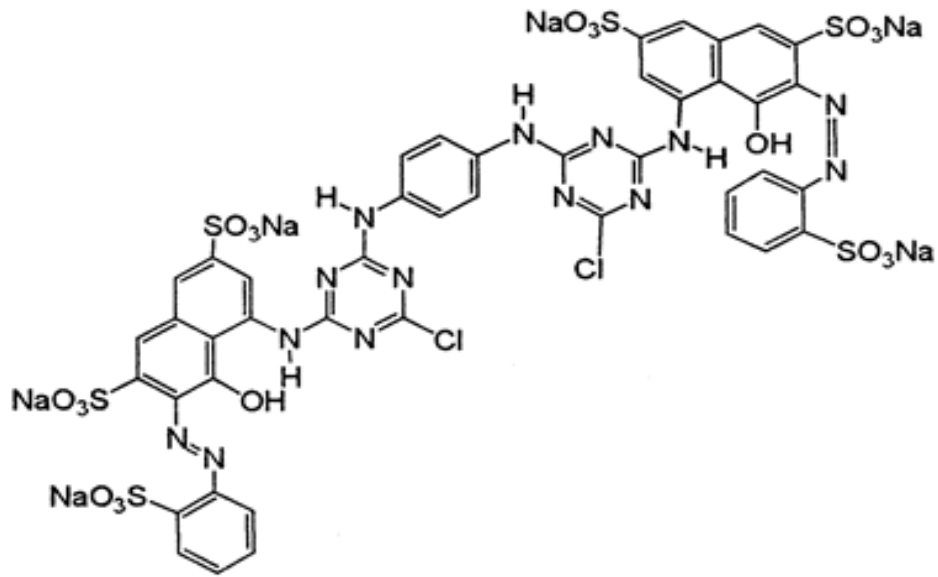
Mordan boyarmaddeler

Boyarmaddeyi elyafa yerleştiren madde ya da bileşim anlamına gelen mordan, birçok doğal ve sentetik boyarmaddeyi kapsar. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşik oluşturan bu grup asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içermesi sebebiyle hem boyarmaddeye hem elyafa aynı kimyasal ilgiyi gösterir. İşlem sırası ise şöyledir; önce elyafa yerleştirilir sonra elyaf ile boyarmadde reaksiyona girer ve bu reaksiyon suda çözünmez, bu şekilde boyarmaddenin elyafa tutunması sağlanır. Mordan madde olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Sn, Fe, Al, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen bileşikler oluşturur. Günümüzde sadece krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

Reaktif boyarmaddeler

İlk kez 1956 yılında piyasaya çıkarılan reaktif boyarmaddelerin diğerlerinden farkı makro moleküllerle reaksiyona girebilmesidir. Küçük partikül özelliği ile uygulanacak maddeye hızlı olarak etki etmeleri sağlanır. Spektrumlarında çok dar ve yüksek pikler gösteren reaktif boyarmaddeler çok parlak renkte ve basit yapıdadırlar. Sıklıkla kırmızı, turuncu, mavi, sarı renklerin eldesi için kullanılırlar. Büyük enerji tasarrufu sağlamalarının sebebi soğukta boyanabilmeleridir ve bu sebeple kullanımları yaygındır (Bayram, 2014). Tekstil elyafı içeriğindeki fonksiyonel gruplarla kovalent bağ oluşturabilen, yapılarında bulunan reaktif grup,

selüloz, ipek, poliamid, yün gibi elyaf türleri ile reaksiyon verirler. Reaktif boyarmaddelerin ortak özellikleri; kromoforu taşıyan renkli bir grup yanında moleküle çözünürlük sağlayan grup ve bir de reaktif içermesidir. Kromoforu taşıyan grup genellikle ftalosiyanın, azo ve antrokinon türevleridir. Boyarmaddenin reaksiyon hızını ve yeteneğini belirlemesi sebebiyle boyama tekniğinden mesul olan grup reaktif gruptur. Yapılarında kovalent bağ oluşturabilen bir veya iki grup bulundurmaları reaktif boyarmaddelerin en önemli özellikleridir (Zollinger, 1991). Reaktif boyarmaddeler geniş renk skalasında sahip olup oldukça parlak renklidirler (Shreve ve Brink, 1977).



Şekil 5.1. Reaktif Kırmızısı 120'nin molekül yapısı.

Reaktif boyarmaddelerin sınıflandırılması

Reaktif boyarmaddeler reaktif grubun kimyasal yapısına veya bu grubun kimyasal rekatifliğinin derecesine göre sınıflandırılırlar. Sıklıkla kullanılan reaktif boyarmadde grupları azalan aktivitelerine göre; dikortriazin, diflorokloropirimidin, vinilsüfon, monoklorotriazin, kloropirimidin, akriloamino ve monoflorotriazin şeklinde sıralanabilir.

Bir boyarmadde yukarıda sıralanan gruplardan sadece birine sahip olabileceği gibi birden çok reaktif grup da içerebilir. Böyle reaktif boyarmaddelere biyofonksiyonel reaktif boyarmaddeler denir. Biyofonksiyonel boyarmaddelerin monofonksiyonel boyarmaddelere göre boya verimleri daha iyidir.

Reaktif boyarmaddelerin kullanım yerleri

Selüloz esaslı lifler için geliştirilmiş olan reaktif boyarmaddeler günümüzde yaygın olmamakla beraber yün, naylon, ipek, akrilik ve karışımları için de kullanılmaktadır. Ayrıca viskon, keten, pamuk, rayon ve yün üzerine parlak nüanslarda geniş renk yelpazesine sahiptir.

Reaktif boyarmaddelerin avantajları

- * Yıkama ve ışık haslıkları çok iyidir.
- * Parlak ve canlı renklere sahiptirler.
- * Genellikle tekrarlanabilirlik mümkündür.
- * Muntazam boyama kolaydır.
- * Reaktif gruplarına göre basit ve çeşitli uygulama yöntemlerine müsaittirler.

Reaktif boyarmaddelerin dezavantajları

- * Bazik çözeltilere haslıkarı ve klor haslıkları iyi değildir.
- * İyi ve çok iyi ışık haslıklarına rağmen yaş haslıkları substantifliğe ve reaktif gruba bağlı olarak orta derece olabilir. İhtiyaç halinde haslık arttırıcı maddelerle müdahale edilse bile bu zaman kaybıdır.
- * Yüksek sıcaklıklarda liflere kovalent bağlanan boyarmaddenin bir kısmı koparak lifle reaksiyona girme kabiliyetini kaybeder.
- * Vinilsüfon boyarmaddelerin perboratlı deterjan yıkamalarına karşı haslıkları iyi değildir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Küpe boyarmaddeler

Karbonil grubu içeren boyarmaddelerdir. Suda çözünmediklerinden indirgeme yöntemiyle suda çözünür hale getirilip elyafa çektirilirlir ve oksidasyonla tekrar suda çözünmez hale getirilirler. İndirgeme için sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme işlemi sonucu boyarmadde içeriğindeki keto grubu enol grubuna dönüşür ve sodyum leuko bileşiği meydana gelir. Bu bileşiğin de direkt boyarmaddeler gibi affinitesi yüksektir.

Metal-kompleks boyarmaddeleri

Metal iyonları ile belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddelerinin kompleks oluşturmasıyla meydana gelirler. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonları olarak Cr, Co, Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün, pamuk, poliamid, deri boyacılığı, bakır komplekslerinde kullanılır. Yıkama haslıkları ve ışık haslıkları yüksektir(Başer ve İnancı, 1990).

“
—

Sudaki dispersiyonları halinde uygulanabildiklerinden bu adı almışlardır. Suda eser miktarda çözünebilirler. Dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yoluyla çekilen boyarmadde, elyaf içinde çözünerek boyama işlemini gerçekleştirir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında, ayrıca poliamid ve akrilik elyaf boyanmasında da kullanılırlar.

İnkişaf boyarmaddeler

Azoik boyarmaddeler de denebilen inkişaf boyarmaddeler sınıfı, elyaf üzerinde oluşturulup son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeleri kapsar. Naftol-AS boyarmaddeleri ve ftalosiyanın boyarmaddeleri de bu sınıftandır. İnkişaf boyarmaddelerde elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür ve böylelikle neredeyse tüm renk çeşitleri elde edilir.

Pigment boyarmaddeleri

Tekstil elyafı daha çok organik pigmentler tercih edilmekle beraber anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur; kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Sentetik reçineler bağlayıcı madde olarak elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmedikleri için sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozular. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Açık renklerde ışık ve yıkama haslıkları iyidir. Fakat sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması gibi dezavantajlara sahiptir.

5.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler

Molekülün temel yapısı veya molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı esas alınarak boyarmaddeler kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılır. Aşağıda boyarmaddeler

sentez ve pratik uygulamaları göz önüne alınarak sınıflandırılmıştır.

Azo boyarmaddeleri

Azoboyarmaddeler genellikle renklendirme amaçlı kullanılır. Azoboyarmaddelerin sayısı diğer bütün sınıf boyarmaddelerin toplamına eşit olup tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların yarısını temsil eder. Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfıdır. Reaktif azo boyalar, çeşitli renk tonları, düşük enerji tüketimi, parlak renk bandı, su haslığı ve basit uygulama tekniği gibi benzersiz özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisinde kullanımı yaygındır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri hariç, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Doğal boyarmaddelerde azo grubuna rastlanmaz. Azo boyarmaddeleri genellikle sentetik olarak elde edilir. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılmasının yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin eldesini mümkün kılar. Azo grupları genellikle aromatik heterosiklik veya alifatik yan gruplara bağlanarak renklendirilirler. Uzun süre kalıcı olmalarının sebebi kaynaşmış aromatik yapılarıdır (Parvez vd., 2015; Çatlıoğlu, 2019). Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis-, ... azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Üç ya da daha fazla azo grubu bulunanlara poliazo boyarmaddesi de denebilir.

Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubuyla beraber elektrodonor grup içerir. Elektron verici grup $-OH$ ve NR_2 olabilir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Polimetin boyarmaddeleri

Renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturan polimetin boyarmaddeleri, yapısal farklılıklarının çeşitliliği ve optik özellikleri nedeniyle farklılıklar gösterir. Sübstitüentlerin türleri, heterosiklik grupların geniş seçim olanakları ve polimetin zincirinin uzunluğu nedeniyle polimetin boyarmaddelerin sentezinde ayrıntılı tanımlama yapılamamaktadır. Işık haslıkları çok düşük olduğundan, tekstil ürünlerinin boyanmasında kullanımları sınırlıdır (Başer ve İnanıcı, 1990; Ömeroğlu, 2007).

Arilmetin boyarmaddeleri

$Ar-X=Ar$ genel formülleridir. Adsorpsiyon sisteminin temel parçası olan X yerine; $-CH$ ya da $-N$ gelebilir. Arilmetin boyarmaddelerin çok sayıda karakteristik reaksiyon vermeme sebebi bu grubun elektrofilik özelliğindedir (Ömeroğlu, 2007).

Aza[18] annulen boyarmaddeleri

Konjuge durumda çift bağları içeren siklik bir renk verici yapıya sahip ve 18π elektronlu boyarmaddelerdir. En önemlileri ftalosiyenin ve yeşil yaprakların boyarmaddeleridir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Karbonil boyarmaddeleri

Molekül yapısında konjuge durumda en az iki karbonil grubu ve konjuge çift bağlar içeren bileşiklerdir. İki alt sınıfa ayrılırlar, bunlar; indigo ve antrakinin yapılarıdır. İyonik yapıdaki karbonil boyarmaddeleri bir ya da daha fazla suda çözünen iyonik grup içerirler ve antrakinoid yapıdadırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

Kükürt boyarmaddeleri

Makromoleküler yapılı, suda çözünmeyen, aromatik fenollerin ve aminlerin; kükürt, sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen renkli bileşiklerdir. Bm-S-S-Bm şeklinde simbolizedirler. Kükürt boyarmaddeleri bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür grupları merkaptto gruplarına ($-\text{S}^-\text{Na}^+$) dönüşüp substantif karakteri yüksek ve suda çözünen leuko bileşiklerini oluştururlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

5.2. Boyarmaddelerin Sulu Çözeltileri

Boyarmaddelerin suda çözünmeyi sağlayan gruplar içermediği durumlarda boyama esnasında çözünmeyi sağlayan gruplar oluşabilir. Başlıca; $-\text{SO}_3\text{H}$ ($-\text{SO}_3\text{Na}$), $-\text{OS}_3\text{H}$ ($-\text{OS}_3\text{Na}$), $-\text{COOH}$ ($-\text{COONa}$) ve $-\text{OH}$ ($-\text{ONa}$) grupları anyonik boyarmaddelerde çözünmeyi sağlar. Katyonik boyarmaddelerde ise çözünmeyi; süstitüe olmuş amino ve amino grupları sağlamaktadır ve bunlar amonyum tuzları veya amonyum halinde bulunurlar.

Boyarmadde molekül büyüklüğü ne kadar fazla ise çözünürlük o kadar azalır. Boyarmaddeler sulu ortamlarda ya da suda iyonlarına ayrılmış halde; $[\text{B}_m\text{-NH}_3]^+\text{Cl}^-$ veya $[\text{B}_m\text{-SO}_3]^- \text{Na}^+$ şeklinde bulunurlar. Boyarmadde (B_m) iyonu zıttı olan iyonla beraber boyarmadde tuzunu meydana getirir. Boyarmaddeler katyonik ya da anyoniktir. Genellikle boyarmadde molekül ya da iyonları çözelti içinde birkaç molekülün bir araya gelmesiyle topaklar halinde bulunurlar ve tek moleküller ile farklı büyüklükteki topaklar arasında dinamik bir denge vardır (Cengiz, 2001; Ömeroğlu, 2007).

6. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

D. A. Fungaro vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada; uçucu kömür küllerinden sentezlenen zeolit manyetit nanoparçacıkları ile karıştırılarak manyetik demir oksit/zeolit nanokompoziti hazırlanmış ve Reaktif Turuncu 16 (RO16) ve Indigo Karminin (IC) boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Temas süresi, pH, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerin etkisi incelenmiştir. Deneysel verilerin yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür. Sonuçlar Langmuir izotermine göre, maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin, RO16 ve IC için sırasıyla 1,1 mg/g ve 0,58 mg/g olduğunu göstermiştir. Termodinamik parametreler boyamada adsorpsiyonlarının endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Anoushiravan Mohseni- Bandpi vd (2016) tarafından yapılan çalışmada doğal zeolit ve manyetik Fe₃O₄ nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş zeolit safeleksin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Hazırlanan adsorbanların optimum koşullarda (40 mg/L'lik safeleksin çözeltisinin 20°C 'de 0,60 g adsorban miktarı ile pH=7,0'de 2 saat karıştırılarak) adsorpsiyon verimlilikleri doğal zeolit için %28 bulunurken Fe₃O₄-Zeolit için %93 olarak bulunmuşlardır. Adsorbanlar üzerine safeleksin adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiğine ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyum gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar tarafından; nitrat, karbonat ve sertlik iyonlarının artışıyla safeleksin giderim verimliliğinin azaldığı gözlenmiştir.

Si-Yong Gu vd (2019) tarafından yapılan çalışmada; birlikte çöktürme yöntemiyle elde edilen manyetik aktif karbon parçacıkları (MACP), Cu²⁺ iyonlarının sulu çözeltiden giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Manyetik Fe₃O₄ nanoparçacıklarının uygulanması ile MACP bileşenlerinin adsorpsiyon kapasitesinde önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Ayrıca adsorbana sağlanan üstün manyetik özellik ile adsorbanın çözeltiden ayrılma verimi ve yenilenmesinin önemli ölçüde arttırdığı vurgulanmıştır.

Ming Chang, Yang-hsin Shih (2018) tarafından yapılan çalışmada bir azoboyarmaddesi olan Reaktif Siyahı 5 (RS5)'in çözeltiden adsorpsiyonu için demir oksit nanoparçacıklar (IONPs) hazırlanmıştır. Sentezlenen nanoparçacıkların boyutlarının yaklaşık olarak 17 nm olduğu, 77.1 m²/g yüzey alanına sahip olduğu ve manyetit kristal yapısı sergilediği belirtilmiştir. RS5'in IONPs ile gideriminin elektrostatik çekim ile gerçekleştiği ve adsorpsiyon izotermine Langmuir ve Freundlich denklemlerine uyduğunu belirlemişlerdir. Adsorpsiyon verimliliğinin, RS5 derişiminin artışı ile azaldığı ancak adsorban miktarı ve sıcaklık artışı ile arttığı

vurgulanmıştır. Sentezlenen IONPs'ın adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 10 kez tekrarlanmış ve nanoparçacıkların geri kazanım veriminin %90 olduğu belirtilmiştir.

Jia Liu vd. (2019), tarafından yapılan çalışmada Kongo kırmızısının atık suların giderimi için $Fe_xCo_{3-x}O_4$ nanoparçacıklar sentezlemiştir. $Fe_xCo_{3-x}O_4$ nanoparçacıklar üzerine Kongo Kırmızısı adsorpsiyonu için maksimum denge kapasitesini 128.6 mg/g bulmuşlardır. Adsorpsiyon sürecinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uyduğunu belirtmişlerdir. Adsorbanın, adsorpsiyon kapasitesi kaybı olmadan 5 adsorpsiyon döngüsü için kullanıldığı belirtilmiştir.

Fang Liu vd. (2019), tarafından yapılan çalışmada, uygun adsorpsiyon performansına sahip manyetik ferrit nanoparçacıkları, ortam sıcaklığı altında çöktürme reaksiyonu ile sentezlenmiş ve Cu(II) iyonunun bakır-amonyak atık suyundan uzaklaştırılması için başarıyla uygulanmışlardır. Ferrit nanoparçacıkların doyum manyetizasyonunun 83,20 emu/g olduğu bulunmuşlardır. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH, temas süresi, adsorban miktarı ve NH_3-N 'nin etkilerini incelemiştir. Çözelti ortamında NH_3-N 'nin olması Cu(II) iyonunun adsorpsiyonunu engellediğini bildirmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele ve Langmuir izotermine uyduğunu belirtilmiştir.

Badeenezhad ve Azhdarpoor'un (2019), yaptığı çalışmada İran'da bulunan zeolit (klinoptilolit) ucuz ve etkili bir adsorban olarak manyetik demir oksit kullanılarak modifiye edilmiştir. Sonuçlar, doğal zeolit kullanılarak yapılan deneylerde adsorpsiyon verimi pH = 3'te %27 iken, pH = 9'da %48'e olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, modifiye edilmiş zeolit adsorpsiyon kapasitesinin pH değişimi ile değişmediğini (%96,4-98,6) belirtmişlerdir. Adsorpsiyon sürecinin 45 dk'da dengeye ulaştığı ve Freundlich izotermine uyduğunu bildirilmiştir. Sonuç olarak doğal zeolit ile karşılaştırıldığında demir nanoparçacıklar ile modifiye edilen zeolit gözeneklerinin homojenliği ve adsorpsiyon yüzeyindeki artıştan dolayı adsorpsiyon kapasitesinde önemli ölçüde arttığı bildirilmiştir.

Attia ve arkadaşları (2014), sulu çözeltilerden arsenik iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak manyetik nanoparçacık ($-Fe_2O_3$) kaplı zeolit (MNCZ) kullanmışlardır. MNCZ üzerine As iyonlarının adsorpsiyon yüzdesini pH=2,5'te 15 dk içerisinde %95,6 olarak bulmuşlardır. Desorpsiyon çalışmaları 0,1 M NaOH kullanılmış ve adsorbanın desorpsiyona uygun olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar tarafından MNCZ'nin, As iyonlarının sulu çözeltilerden hızlı, uygun ve yüksek verimli bir şekilde çıkarılması için ve yeniden kullanılabilir bir adsorban olduğu vurgulanmıştır.

7. MATERYAL VE METOT

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), NaOH (Merck) , HCl (Merck), zeolit Kütahya'dan, Reaktif Kırmızı 120 (RK120) dye star firmasından temin edilmiştir.

7.1. Zeolit/ Fe_3O_4 -NP Sentezi

Kütahya, Şaphane yöresinden temin edilen zeolit, öncelikle etüvde kurutulmuş ve öğütülerek $150 \mu\text{m}$ 'lik elekten elenmiştir. Hazırlanan zeolit 80°C sıcaklıkta 12 saat kurutulmuştur. Daha sonra 5 g zeolit 100 mL deiyonize su içerisinde 5 dk boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla dağıtılmıştır. Üzerine Fe(III)/Fe(II) oranı 2:1 olacak şekilde 3,0 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 2,36 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eklenmiş ve azot ortamında 30 dk karıştırılmıştır. Daha sonra pH 10-12 arasında olacak şekilde NaOH çözeltisi yavaş yavaş eklenerek 1 saat boyunca azot ortamında karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen Fe_3O_4 -Zeolit miktatıs ile toplanarak 3 kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Kurutma aşamasında nanopartiküllerin oksitlenmesini önlemek amacıyla dondurarak kurutma işlemi uygulanmıştır. Bu işlem için Telstar marka Cryodos model dondurucu kurutma cihazı kullanılmıştır. Fe_3O_4 -Zeolit sıvı azot ortamında dondurularak 0,107 mbar vakum altında ve -57°C ye ayarlanmış cihazda kurutulmuştur.

7.2. Karakterizasyon Metodları ve Cihazlar

Fourier transform infrared (FTIR, Bruker, ODTÜ Kimya Bölümü) spektroskopi yöntemiyle Zeolit ve Fe_3O_4 -Zeolit yapılarında bulunan fonksiyonel gruplar incelenmiştir. FTIR spektrumları için KBr ile pelet hazırlanmış ve $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çalışılmıştır. Zeolit ve Fe_3O_4 -Zeolit'in kristal yapıları X-Işını Difraktometresi ile (XRD, Rigaku Mini-Flex, ODTÜ Kimya Bölümü), morfolojik yapıları ve nanopartikül boyutları ise Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM, QUANTA 400F Field Emission Scanning Electron Microscope ODTÜ Merkez Laboratuvar) ile yapılmıştır. Elementel kompozisyon araştırması için hem SEM cihazına bağlı olan EDX özelliği hem de XRF (Panalytical Axios MAX, X-Işını Floresans Spektrometresi, İLTEM DPÜ) kullanılmıştır.

7.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Zeolit-RK120 ve Fe_3O_4 -Zeolit-RK120 adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu uygun parametreleri belirlemek amacıyla pH tarama, adsorban madde miktarı tarama, kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Uygun pH tayini için erlenlere ayrı ayrı 50 mL 50 mg/L derişimli RK120 çözeltileri alınarak üzerine 0,05g Fe₃O₄-Zeolit ilave edilmiştir. Çözeltilerin 1-7 aralığında pH'lara ayarlanması belli derişimli NaOH ve HCl çözeltileriyle sağlanmıştır. İstenen pH'lara ayarlanan çözeltiler 1 saat süreyle magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 1 saat sonunda çözeltiler adi süzgeç kağıdından süzülerek ve bazıları gerekli oranda seyreltilerek UV spektrofotometrisinde (Shimadzu UV-2550) absorbans değerleri ölçülmüştür. RK120 için en yüksek dalga boyu 534nm olarak tespit edilmiştir. Belirlenen dalga boyundaki absorbans değerleri ölçülerek boya adsorpsiyonu için en uygun pH değeri 1,50 olarak belirlenmiştir.

Adsorban madde miktarı tayini için; erlenlere ayrı ayrı 50 mL 50 mg /L RK120 boya çözeltileri eklenmiş, pH 1,5' a ayarlanmış ve 0,01 g-0,1 g aralığında adsorban madde eklenerek magnetik karıştırıcıda 1 saat süreyle karıştırılmış ve sonunda çözeltilerek süzölmüştür. Çözeltilerin seyreltme işlemlerinden sonra UV spektrofotometrisinde absorbans değerleri ölçölmüş ve en yüksek boya adsorpsiyon kapasitesinin 0,01 g'da gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Kinetik deneyleri; 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C farklı sıcaklıkları için yapılmıştır. Erlene 1000 mL 50 mg/L RK120 eklenmiş ve 0,2 g Fe₃O₄-Zeolit ilave edilip pH 1,5'a ayarlanmıştır. Erlenler su banyosuna yerleştirilip magnetik karıştırıcıda 2saat karıştırılmıştır. Deneyin belli zamanlarında örnekler alınarak UV spektrofotometrisinde absorbans değerleri ölçölmüştür.

İzoterm deneyleri; 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C farklı sıcaklıkları için yapılmıştır. Erlenlere 50mL 25-150 mg dm⁻³ derişimleri aralığında RK120 boya çözeltileri konulmuş ve 0,01'er g. Fe₃O₄-zeolit ilave edilip pH 1,5'a ayarlandıktan sonra erlenler su banyosuna yerleştirilip magnetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılıp süzölmüş ve uygun oranlarda seyreltilerek UV spektrofotometrisinde absorbans değerleri ölçölmüştür. Aynı şekilde kinetik ve izoterm deneyleri zeolit için de gerçekleştirilmiştir.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. Karakterizasyon Çalışmaları

8.1.1. XRF Analizleri

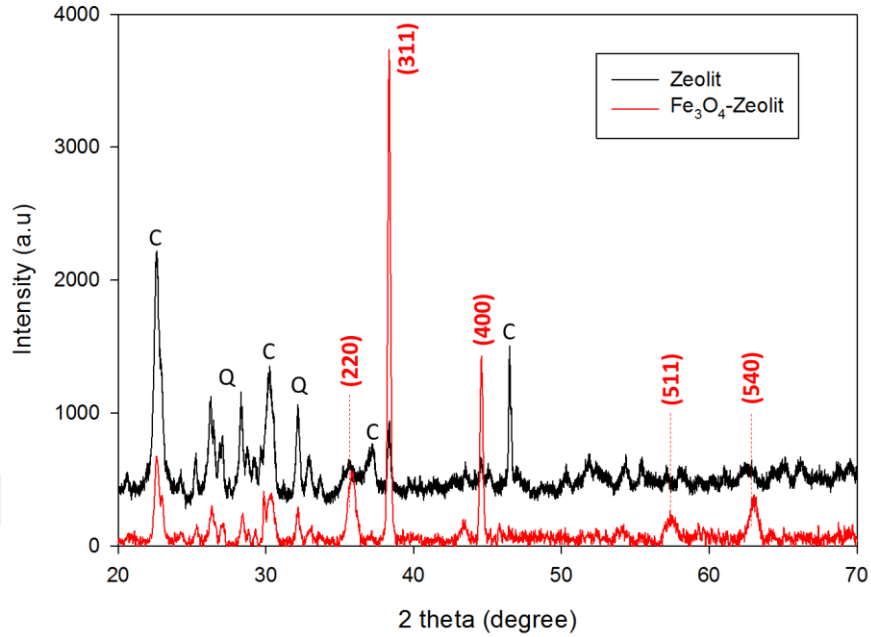
Zeolitin kimyasal analizi DPÜ İLTEM araştırma laboratuvarlarında bulunan XRF cihazı ile gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu elde edilen değerler Çizelge 8.1'de verilmiştir. Burada Si/Al oranının 5,02 olarak bulunması doğal zeolitin silisyumca zengin klinoptilolit olduğunu ortaya koymaktadır (Dikmen ve Orhun, 2013).

Çizelge 8.1. Zeolitin XRF ile kimyasal analizi.

Bileşenler	Zeolit içeriği (%)
SiO ₂	62,42
Al ₂ O ₃	12,42
CaO	4,15
K ₂ O	2,90
Fe ₂ O ₃	1,91
MgO	1,26
Na ₂ O	0,17
TiO ₂	0,12
BaO	0,10
SrO	0,09
MnO	0,04
P ₂ O ₅	0,04
ZrO ₂	0,03
SO ₃	0,03
K.K.	(%) 14,35

8.1.2. XRD Analizleri

Zeolitin mineralojik ve krsitalografik yapısını incelemek için XRD analizleri ODTÜ Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarlarında yapılmıştır (Şekil 8.1).

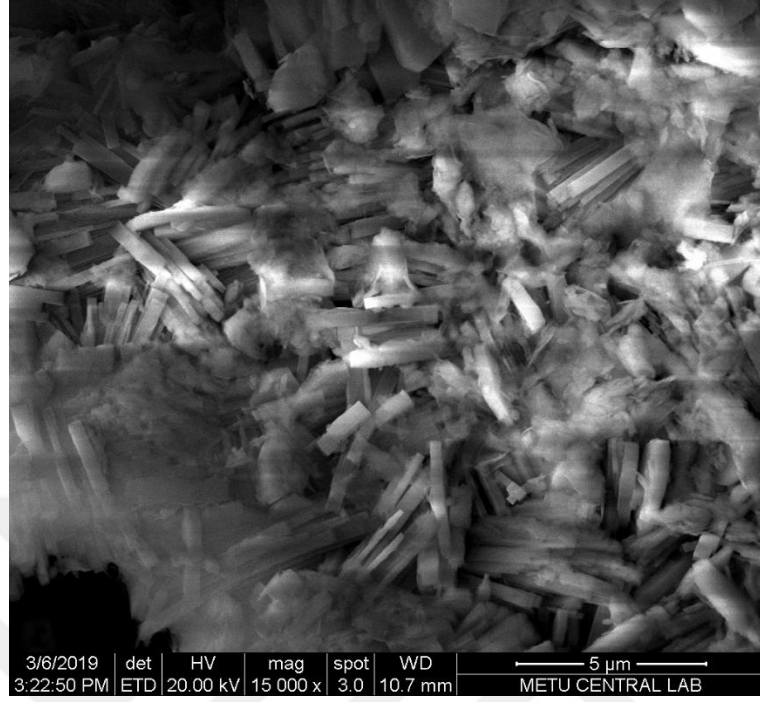


Şekil 8.1. Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolit için XRD deseni.

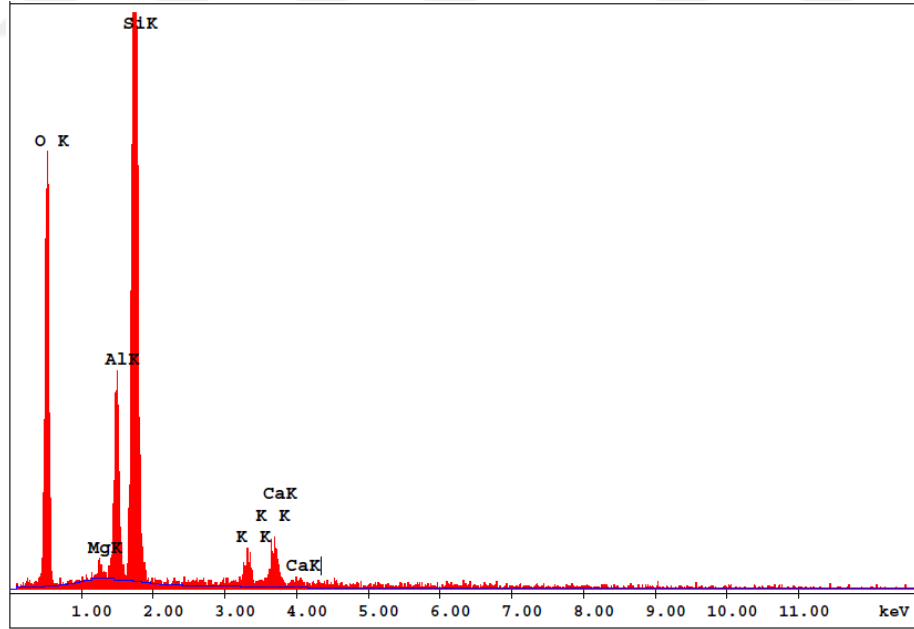
Klinoptilolitın amorf yapısına ait pikleri 22,528°; 30,234°; 37,175, 38,451 ve 46,581°de görülmektedir. Doğal zeolite yapısının klinoptilolit yanında bir miktar kuartzdan meydana geldiğini söylemek mümkündür (Deniz ve Basan, 2012; Yudha S. vd., 2018). Fe₃O₄-Zeolit için XRD deseni incelendiğinde zeolitın karakteristik piklerine ek olarak Fe₃O₄'ün kübik spinel kristalik yapısını karakterize eden (220), (311), (400), (511), (440) difraksiyon pikleri gözlenmiştir. Bu sonuçlardan Fe₃O₄-Zeolitın başarıyla sentezlendiği görülmektedir.

8.1.3. SEM Analizleri

Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolitın SEM görüntüleri ODTÜ Merkez Laboratuvarlarında alınmıştır. Kurutulan numuneler 200 Å kalınlığındaki karbon bant üzerine alınmış ve noktasal odaklamalar yapılarak SEM görüntüleri ve EDX analizleri alınmıştır. Zeolit için SEM görüntüsünden (Şekil 8.2) görülen tabakalı yapıda bulunan kristaller klinoptilolit minerilini göstermektedir. Ayrıca EDX analizinde (Şekil 8.3) zeolit içeriğine ait mineral pikleri gözlenmektedir.

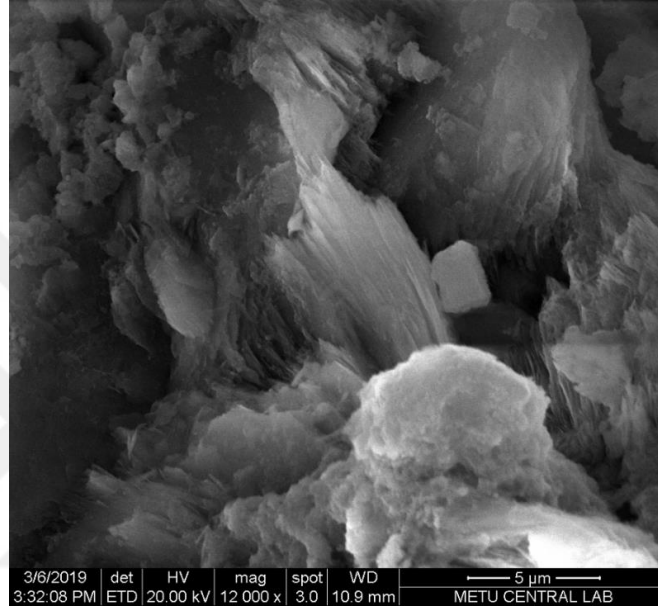


Şekil 8.2. Zeolit için SEM görüntüsü.

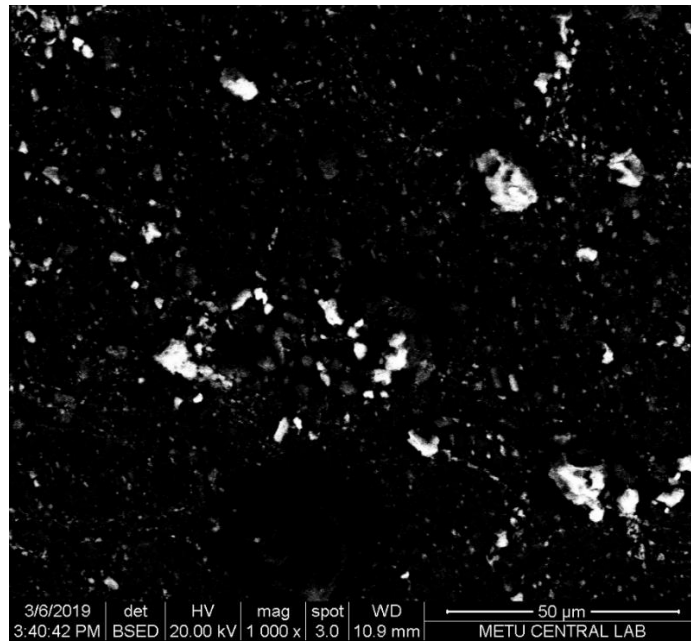


Şekil 8.3. Zeolit için EDX analizi.

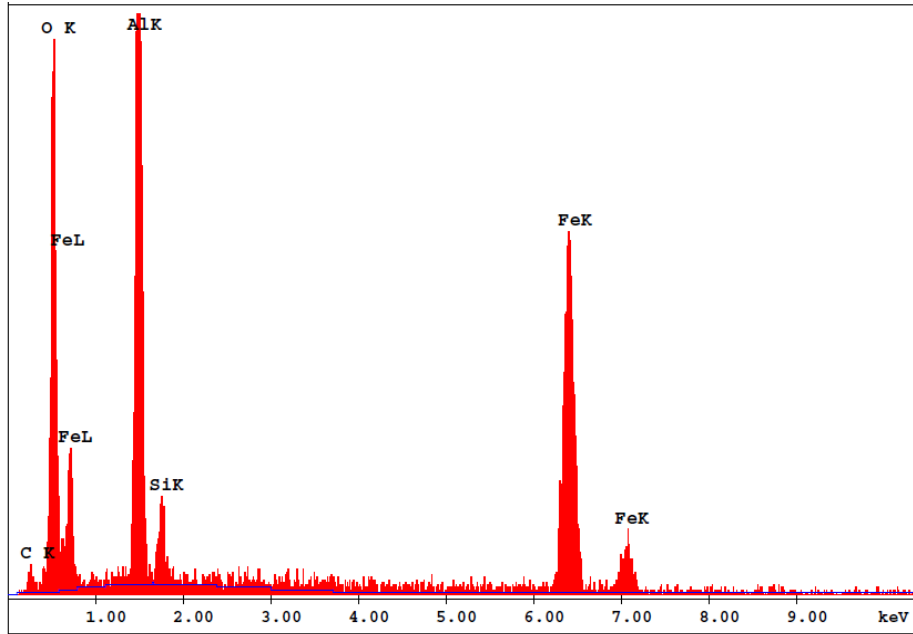
Fe_3O_4 -Zeolit SEM görüntüleri (Şekil 8.4) incelendiğinde Fe_3O_4 nanoparçacıkların yerleşmesiyle beraber zeolit yapısında değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Ayrıca geri saçılma yöntemi ile alınan SEM görüntüsünde (Şekil 8.5) nanoparçacıkların yoğun olarak bulunduğu bölgelerin açık kontrasta sahip olduğu görülmektedir. Bu bölgelerden alınan EDX analizlerinde (Şekil 8.6) ise demir oranının oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 8.4. Fe_3O_4 -Zeolit için SEM görüntüsü.



Şekil 8.5. Fe_3O_4 -Zeolit için SEM geri saçılma (BSED) görüntüsü.

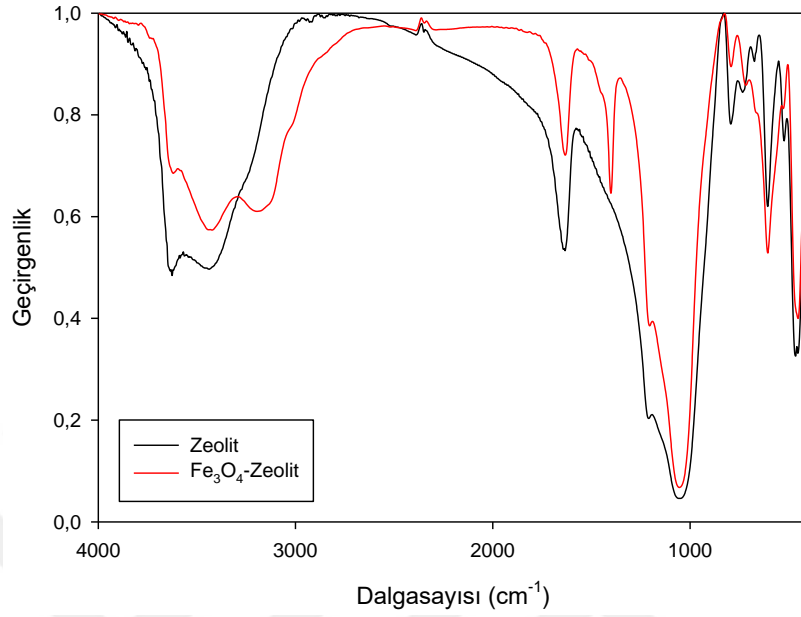


Şekil 8.6. Fe₃O₄-Zeolit için EDX analizi.

Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolit'in SEM görüntüleri ve EDX analizlerinden elde edilen sonuçlar XRD sonuçlarını desteklemekte ve zeolit'in demir oksit nanoparçacıklar ile modifikasyonunun başarılı olduğunu göstermektedir.

8.1.4. FT-IR Analizleri

Şekil 8.7'de Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolite ait FT-IR spektrumları verilmiştir. 1054 cm⁻¹'deki pik Si-O(Si) ve Si-O(Al) asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Si-O-Si ve Si-O-Al simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 717 cm⁻¹ ve 606 cm⁻¹'de görülmektedir. O-Si-O eğilme titreşimleri ise 452 cm⁻¹'de gözlenmektedir (Mozgawa vd., 2011). Yüzeyde adsorplanan su molekülüne ait gerilme titreşim bantları 3618-3195 cm⁻¹ arasında, deformasyon titreşim bantı ise 1633 cm⁻¹'de yer almaktadır. (Nekhunguni vd., 2017). Fe₃O₄-Zeolitde bulunan karakteristik Fe-O bandı (590-610 cm⁻¹) Si-O-Al simetrik gerilme titreşimlerinden dolayı maskelenmiştir.

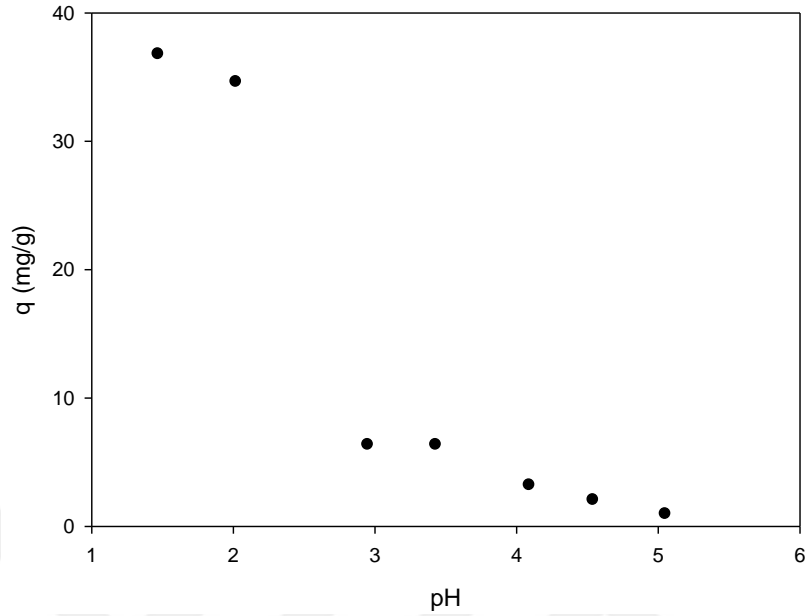


Şekil 8.7. Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolite ait FT-IR spektrumları.

8.2. Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolit Üzerine Reaktif Kırmızı 120 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu

8.2.1. Adsorpsiyonun pH ile değişimi

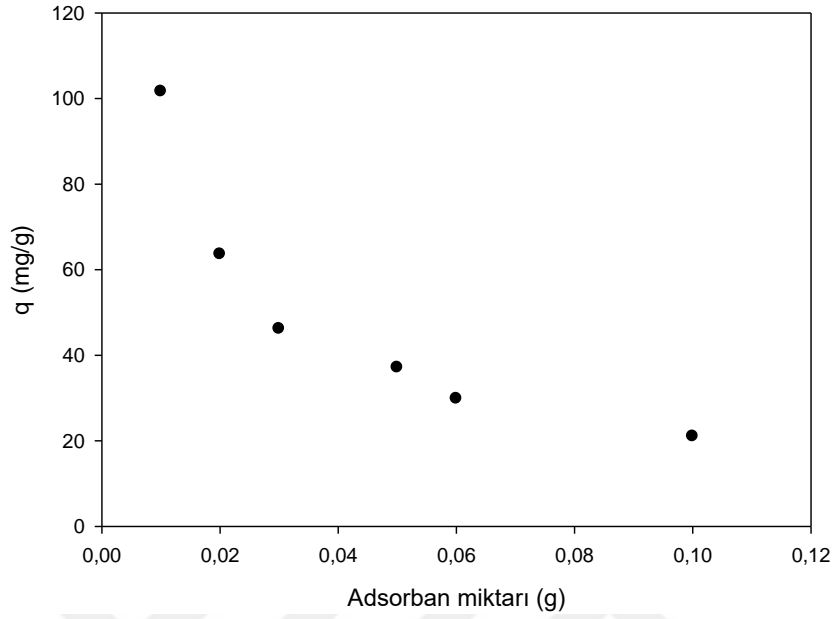
Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunun araştırılmasında öncelikle süreci etkileyen en önemli faktörlerden biri olan pH etkisi incelenmiştir. Şekil 8.8'de Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunun pH ile değişimi gösterilmektedir. Adsorpsiyonun pH artışıyla azaldığı gözlenmiştir. pH artışıyla çözeltilerde bulunan –OH iyonları ile demir oksit nanoparçacıklar yüzeyindeki –OH grupları arasında itme kuvvetleri etkin hale gelerek Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunda azalmaya neden olmaktadır.



Şekil 8.8. Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonununun pH ile değişimi.

8.2.2. Adsorban miktarının belirlenmesi

Şekil 8.9’da farklı adsorban miktarlarında (0,01–0,10 g) ve 50 mg/L derişimindeki RK120’a ait adsorpsiyon grafiği gösterilmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi RK120 için maksimum adsorpsiyon, 0,01 g Fe₃O₄-Zeolit adsorbani kullanılmasıyla elde edilmiştir.

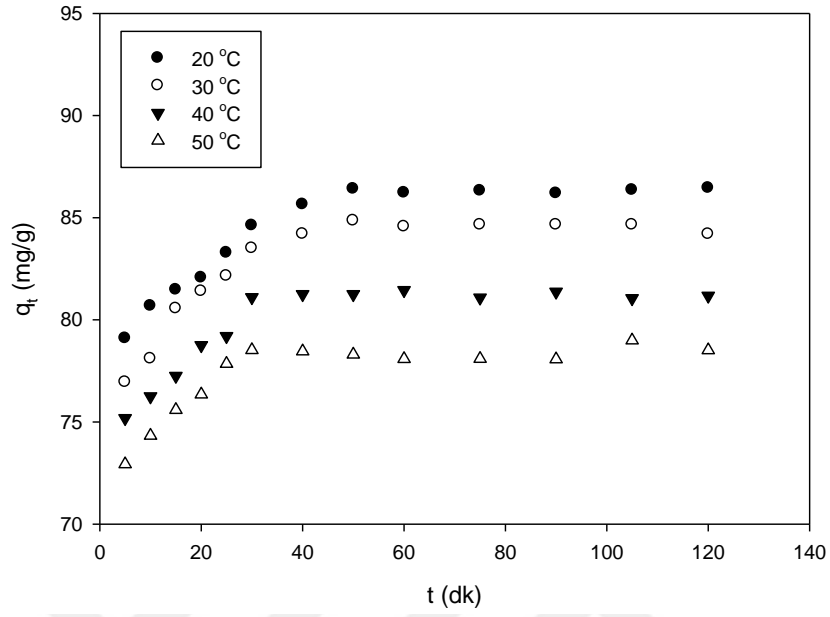


Şekil 8.9. Fe_3O_4 -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi,

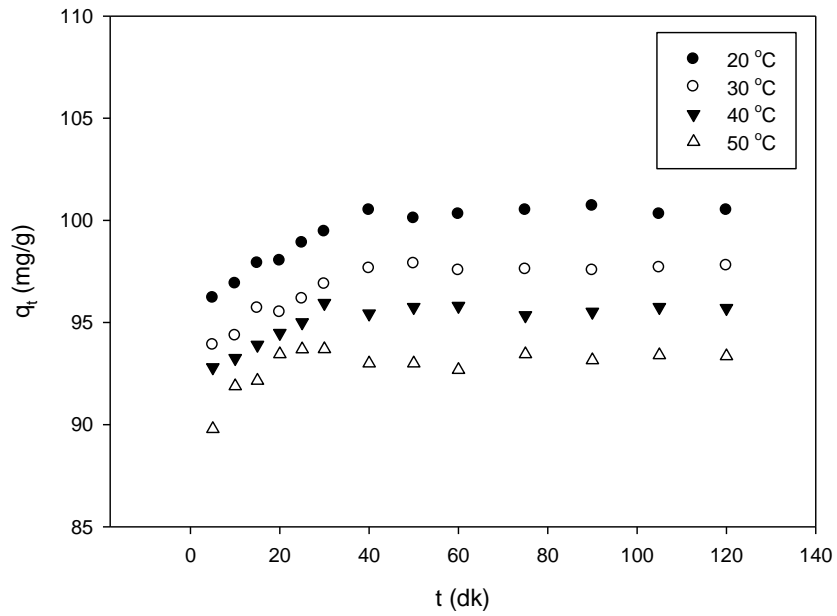
8.2.3. Adsorpsiyon kinetiği

RK120 adsorpsiyon kinetiği

Zeolit ve Fe_3O_4 -Zeolit üzerine 50 mg/L derişimindeki RK120 boyarmaddesinin farklı zaman aralıklarında adsorplanan miktarının zamana bağılı değişimleri Şekil 8.10 ve Şekil 8.11'de gösterilmektedir.



Şekil 8.10. Farklı sıcaklıklarda zeolit üzerine adsorplanan RK120 miktarının zamana bağlı değişimi.

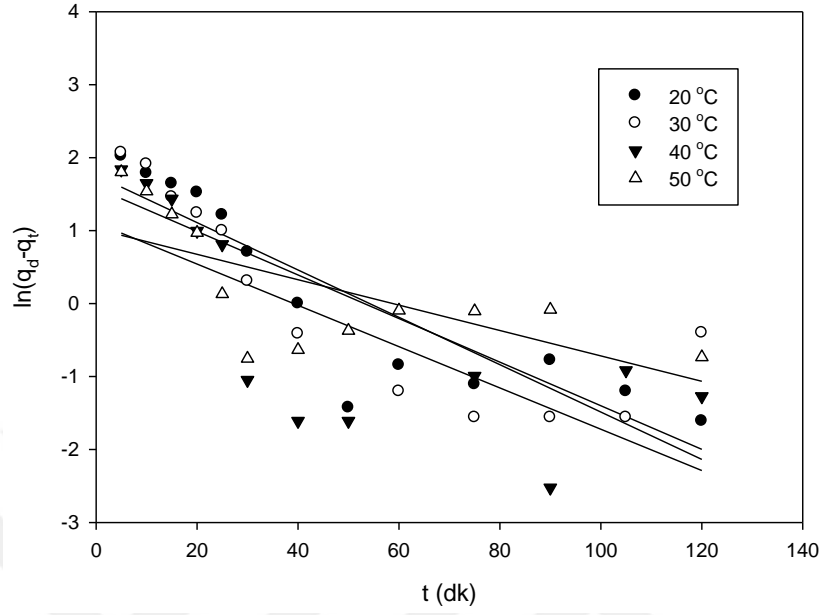


Şekil 8.11. Farklı sıcaklıklarda Fe₃O₄-Zeolit üzerine adsorplanan RK120 miktarının zamana bağlı değişimi.

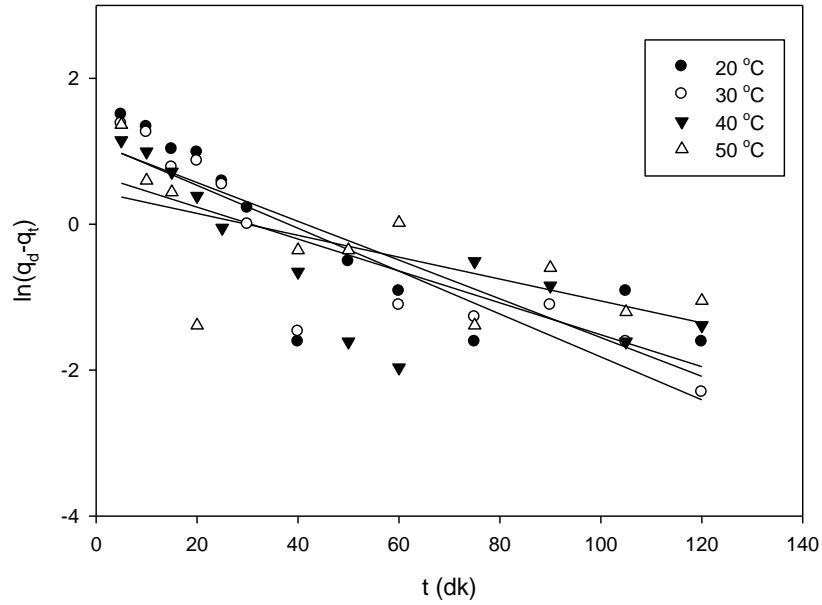
Farklı sıcaklıklarda zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi (Şekil 8.10) incelendiğinde adsorpsiyonun büyük bir kısmının ilk 30 dk içerisinde gerçekleştiği görülmektedir. Belirli bir süreden sonra adsorpsiyon kapasitesinin çok değişmediği gözlenmiştir. Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunun 20°C için 50 dk; 30°C için 40 dk; 40°C için 40 dk ve 50°C için 30 dk içerisinde dengeye ulaştığı görülmektedir. Ayrıca sıcaklık artışı ile RK120 adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir. Bu durum adsorpsiyonun ekzotermik bir süreçle denetlendiğini düşündürmektedir. Deneysel verilere göre, dengedeki adsorplanan RK120 miktarları 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C için sırasıyla 86,32±0,11; 84,54±0,23; 81,22±0,12 ve 78,38±0,26 mg/g olarak bulunmuştur (Standart sapma değerleri %95 güven seviyesinde hesaplanmıştır. N=4).

Şekil 8.11 incelendiğinde ise Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunun dengeye ulaşma süreleri sıcaklık artışı ile azalmıştır. Bu süreler 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C için sırasıyla 40 dk, 40 dk, 25 dk ve 20 dk olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon sürecinin hız kazandığı aynı zamanda adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmektedir. Deneysel verilere göre, dengedeki adsorplanan RK120 miktarları 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C için sırasıyla 100,41±0,18; 97,67±0,11; 95,58±0,22 ve 93,29±0,23 mg/g olarak bulunmuştur (Standart sapma değerleri %95 güven seviyesinde hesaplanmıştır. N=4). Fe₃O₄ modifikasyonu ile hem RK120 adsorpsiyon kapasitesi hem de hem de adsorpsiyon sürecinin hızı artış göstermiştir.

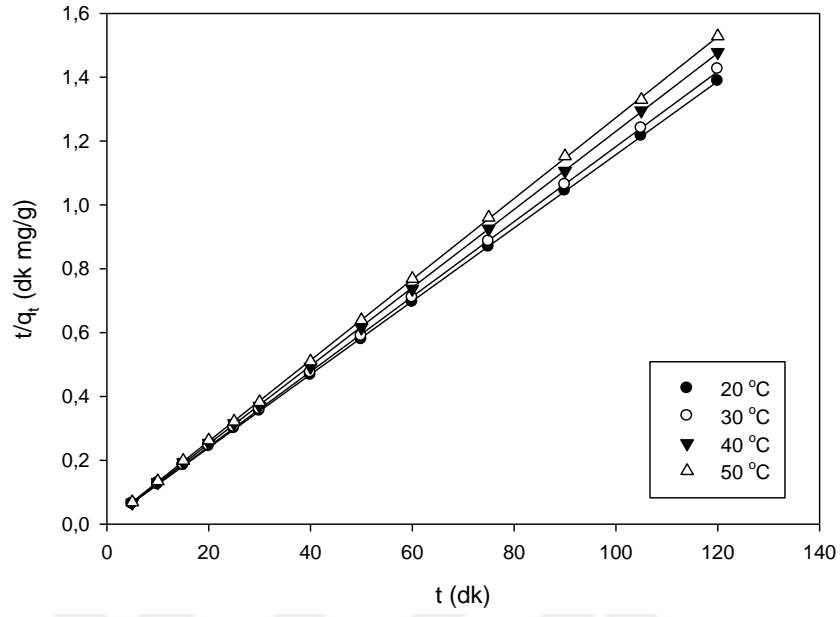
Farklı sıcaklıklarda Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyona ait Lagergren-birinci-dereceden hız ifadesi (Eşitlik 2.1) için hesaplanan değerlere göre çizilen t' 'ye karşı $\ln(q_d - q_t)$ grafikleri Şekil 8.12'de ve Şekil 8.13'de, yalancı-ikinci-dereceden hız ifadesi (Eşitlik 2.2) için hesaplanan değerlere göre çizilen t' 'ye karşı t/q_t grafikleri Şekil 8.14 ve Şekil 8.15'de görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden hesaplanan kinetik parametreler ise Çizelge 8.2'de verilmektedir.



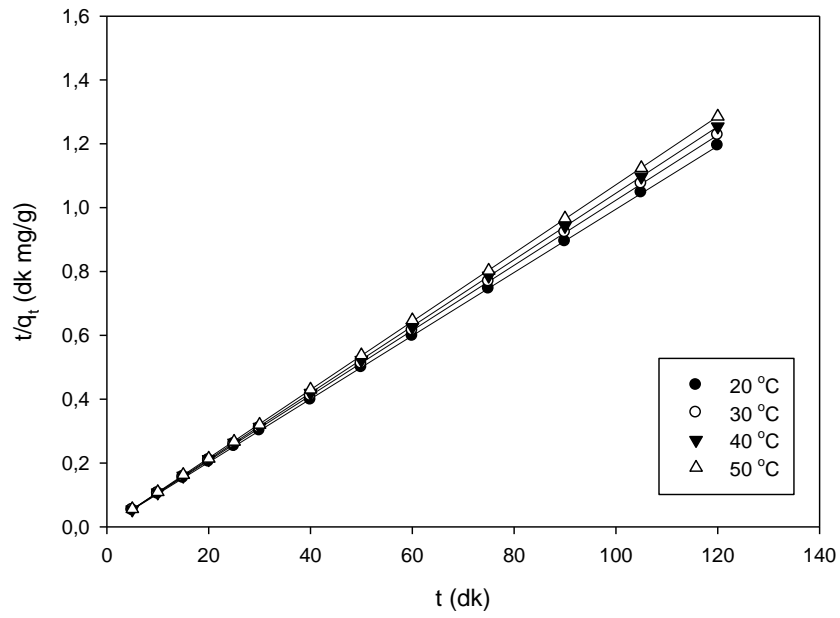
Şekil 8.12. Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonuna ait Lagergren–birinci–dereceden kinetik grafiği.



Şekil 8.13. Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonuna ait Lagergren–birinci–dereceden kinetik grafiği.



Şekil 8.14. Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği.



Şekil 8.15. Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği.

Çizelge 8.2. Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler.

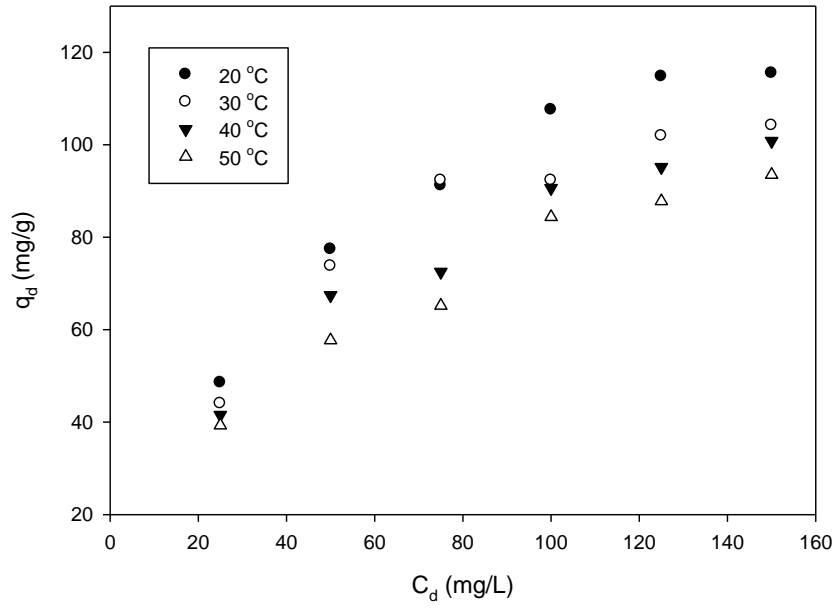
	t (°C)	Lagergren-birinci-derece			Yalancı-ikinci-derece		
		k_1 (dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	r_2^2
Zeolit	20	3,25×10 ⁻²	5,80	0,797	1,38×10 ⁻²	87,11	0,999
	30	2,99×10 ⁻²	4,90	0,706	1,86×10 ⁻²	85,09	0,999
	40	2,83×10 ⁻²	3,03	0,544	2,36×10 ⁻²	81,66	0,999
	50	1,74×10 ⁻²	2,78	0,462	2,66×10 ⁻²	78,89	0,999
Fe ₃ O ₄ - Zeolit	20	2,66×10 ⁻²	3,01	0,677	2,58×10 ⁻²	100,9	0,999
	30	2,94×10 ⁻²	3,07	0,826	3,00×10 ⁻²	98,04	0,999
	40	2,19×10 ⁻²	1,96	0,618	5,27×10 ⁻²	95,86	0,999
	50	1,50×10 ⁻²	1,57	0,448	8,82×10 ⁻²	93,41	0,999

DeneySEL verilerden hesaplanan kinetik parametreler (Çizelge 8.2) incelendiğinde, Lagergren-birinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (r_1^2) değerinin düşük olduğu, yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (r_2^2) değerlerinin ise oldukça yüksek ve bütün durumlar için 0,999 olduğu görülmektedir. Bunun yanısıra Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri (k_2) sıcaklık artışı ile artmaktadır. Bunun nedeni daha önce de açıklandığı gibi sıcaklık artışı ile adsorpsiyon sürecinin daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesidir. Ayrıca adsorplanan madde miktarları sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Buna göre RK120 adsorpsiyonunun düşük sıcaklıklarda daha hızlı, yüksek sıcaklıklarda daha etkili olduğu söylenebilir. Ayrıca Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolit için çalışılan bütün sıcaklıklarda hesaplanan q_2 değerlerinin deneysel olarak bulunan dengedeki q_d değerleri ile uyumlu olması, Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-dereceden olduğunu göstermektedir.

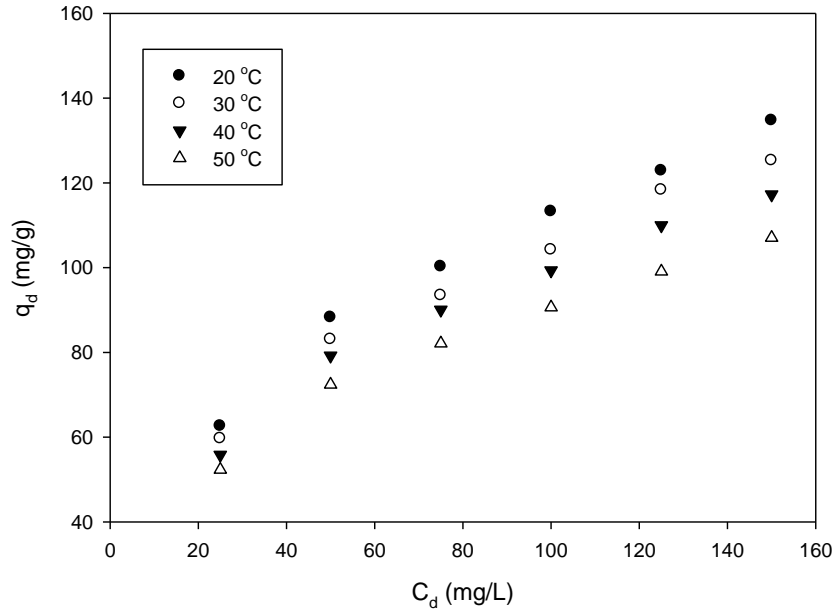
8.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

RK120 boyarmaddesinin adsorpsiyon izotermi

Zeolit ve Fe_3O_4 -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 8.16 ve Şekil 8.17’de gösterilmektedir.



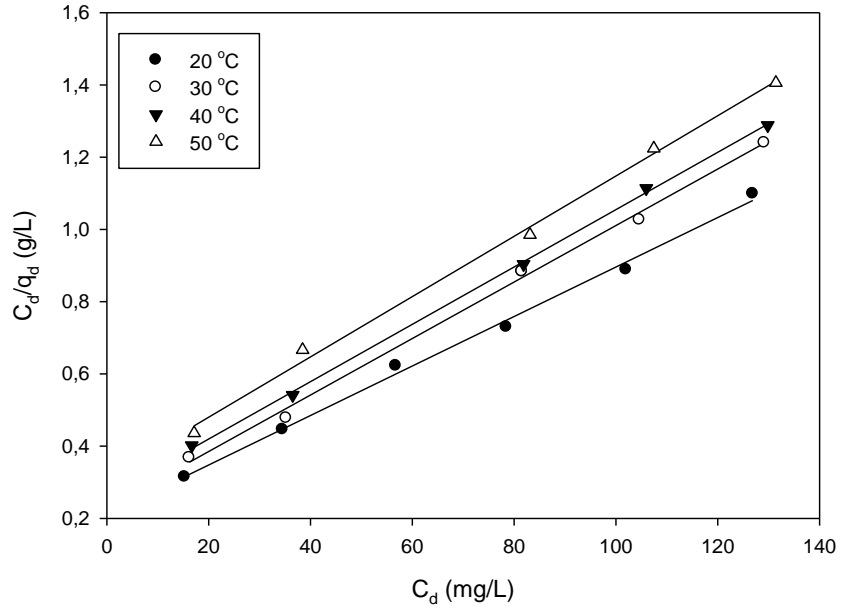
Şekil 8.16. Zeolit üzerine RK120 boyarmaddesinin adsorpsiyon izotermi.



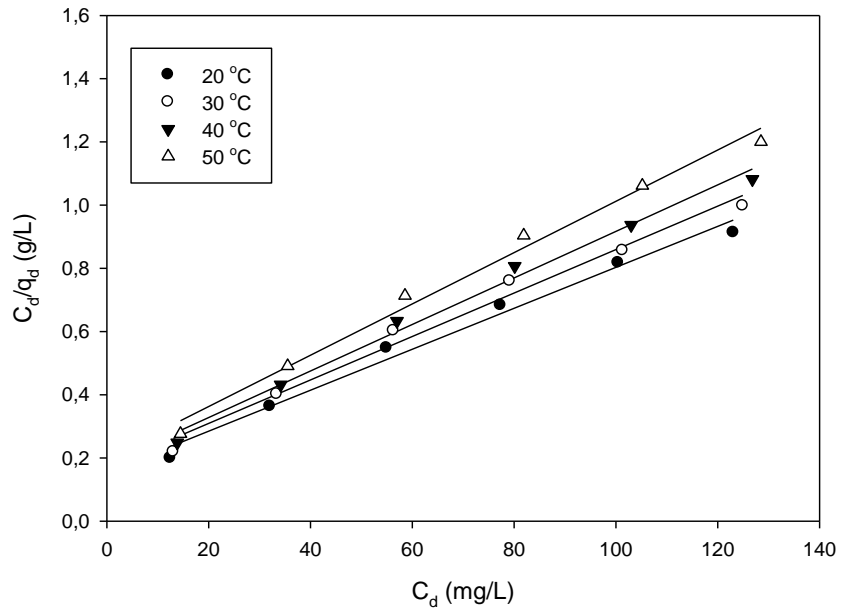
Şekil 8.17. Fe_3O_4 -Zeolit üzerine RK120 boyarmaddesinin adsorpsiyon izotermi.

Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunun derişim ile değişimi (Şekil 8.16) incelendiğinde, genel olarak derişimdeki artışla adsorplanan RK120 miktarının arttığı bununla birlikte yüksek derişimlerde biyosorplanan madde miktarının derişim arttıkça çok fazla değişmediği gözlenmektedir. RK120 için adsorpsiyon izotermlerinin, izoterm şekillerine göre Langmuir izoterm modeline uyduğu söylenebilir. Şekil 8.17 incelendiğinde ise derişim artışla ile adsorplanan RK120 miktarının arttığı gözlenmektedir. Bu izoterm şekli her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekülün bir sonraki tabakadaki moleküllerin adsorpsiyonu için yer sağladığı çok tabakalı adsorpsiyonu yani Freundlich izotermi göstermektedir.

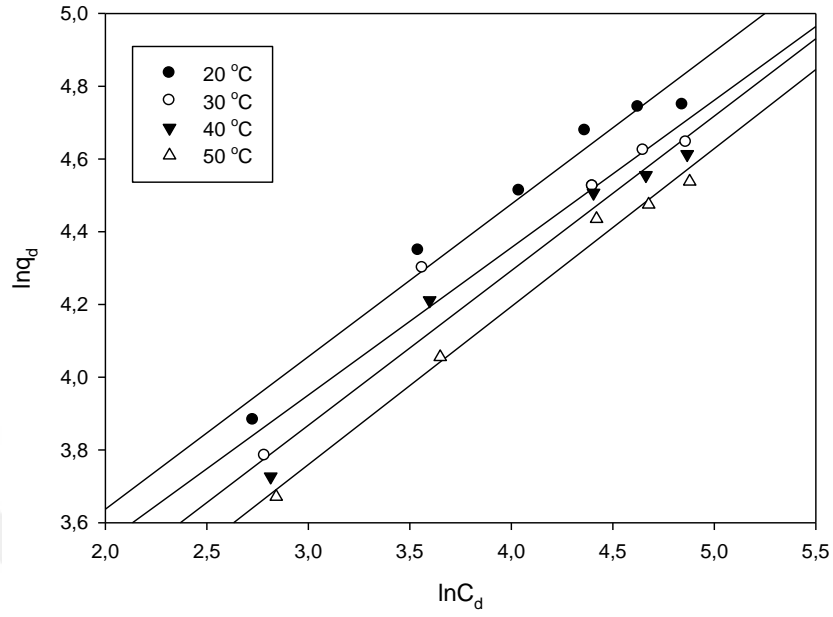
Zeolit ve Fe_3O_4 -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilere Langmuir, Freundlich, adsorpsiyon izoterm modellerinin uygulanması ile elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 8.18 ve Şekil 8.19 (Langmuir); Şekil 8.20 ve Şekil 8.21 (Freundlich) gösterilmektedir. Ayrıca uygulanan tüm izoterm için hesaplanan sabitler ise Çizelge 8.3'te verilmektedir.



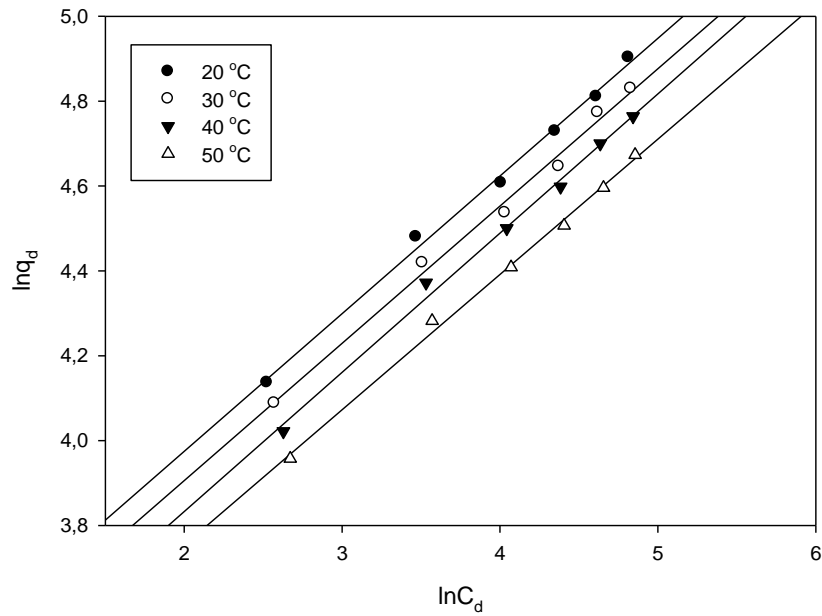
Şekil 8.18. Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



Şekil 8.19. Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



Şekil 8.20. Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.



Şekil 8.21. Fe_3O_4 -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Çizelge 8.3. Zeolit ve Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri.

	t (°C)	Langmuir			Freundlich		
		K_L (dm ³ mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	r_L^2	n	K_F (dm ³ g ⁻¹)	r_F^2
Zeolit	20	$3,25 \times 10^{-2}$	145,9	0,996	2,38	16,42	0,969
	30	$3,12 \times 10^{-2}$	127,9	0,997	2,47	15,42	0,953
	40	$3,04 \times 10^{-2}$	126,0	0,999	2,35	13,36	0,970
	50	$2,67 \times 10^{-2}$	119,8	0,997	2,30	11,66	0,990
Fe₃O₄-Zeolit	20	$4,18 \times 10^{-2}$	154,3	0,986	308	27,82	0,996
	30	$4,00 \times 10^{-2}$	145,5	0,983	3,09	26,03	0,993
	40	$4,08 \times 10^{-2}$	135,9	0,991	3,05	23,97	0,995
	50	$4,05 \times 10^{-2}$	123,2	0,989	3,14	22,56	0,996

İzoterm modellerine göre çizilen grafikler ve Çizelge 8.3 incelendiğinde Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için çalışılan tüm sıcaklıklardaki Langmuir izotermi için hesaplanan korelasyon katsayısı (r_L^2) değerlerinin Freundlich izotermi r^2 değerlerinden oldukça yüksek olması, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışı ile adsorplanan madde miktarının (q_m) azalması ise adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha etkili olduğunu göstermektedir.

Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermine ait grafikler Şekil 8.19 ve Şekil 8.21'de gösterilmektedir. Çizelge 8.3'de grafiklerden hesaplanan korelasyon katsayıları kıyaslandığında Freundlich izotermi r^2 değerlerinin Langmuir izotermi r^2 değerlerinden yüksek olduğu gözlenmektedir. Grafiklerin eğiminden hesaplanan n değerlerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun istemli gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum, zeolitin demir oksit nanonaprçacıklar ile modifikasyonu sonucunda yeni adsorpsiyon merkezlerinin oluştuğunu ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinin sürekli olarak arttığını kanıtlamaktadır. Bu izoterm modelinde adsorpsiyon çok tabakalı gerçekleştiğinden doygunluğa ulaşma hali söz konusu olmamakta ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinden de bahsedilememektedir. Sonuç olarak Fe₃O₄-Zeolitin RK120 gideriminde oldukça etkili olduğunu ve adsorpsiyon sürecinin Freundlich izotermine uyduğunu söyleyebiliriz.

8.3. Sonuç

Bu çalışmada ülkemizde doğal olarak bulunan zeolit kullanılarak tekstil endüstrisi atık sularında yer alan boyarmaddelerin giderimi incelenmiştir. Burada hem zeolitin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak hem de zeolite manyetik özellik kazandırılarak ortamdan uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak amacıyla, zeolit manyetik demir oksit nanoparçacıklar ile modifiye edilmiştir. Bu modifikasyonda amaç nanoparçacıkların zeolit yüzeyinin yanında ara tabakalara da yerleşmesini sağlamaktır. O nedenle modifikasyon işlemi gerçekleştirilirken öncelikle demir iyonlarının zeolit tabakalarına yerleşmesi sağlanmış daha sonra birlikte çöktürme yöntemi ile Fe_3O_4 nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Böylelikle zeolit tabakalarına yerleşmiş Fe_3O_4 nanoparçacıkları içeren Fe_3O_4 -Zeolit adsorbanı hazırlanmıştır.

Zeolit ve Fe_3O_4 -Zeolit adsorbanlarının karakterizasyon çalışmaları XRF, XRD, SEM, FT-IR ile gerçekleştirilmiştir. XRF analiz sonuçlarından deneylerde kullanılan doğal zeolitin, ülkemizde bol miktarda bulunan bir zeolit türü olan klinoptilolit olduğu anlaşılmıştır. XRD deseni incelendiğinde ise doğal zeolitin klinoptilolit yanında az miktarda kuartz içerdiği gözlenmiştir. Modifikasyon sonrası alınan XRD deseninde ise zeolit difraksiyon piklerine ek olarak Fe_3O_4 nanoparçacıklarının pikleri görülmüştür. Ayrıca SEM görüntüleri ve EDX analizlerinden de modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Zeolit ve Fe_3O_4 -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonu kesikli sistemde; pH, adsorban miktarı, süre ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğini ve adsorpsiyon dengesini belirlemek amacıyla deneysel verilere Lagergren-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece kinetik modelleri ile Langmuir, Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır.

Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunun pH artışı ile azaldığı gözlenmiş ve maksimum adsorpsiyon miktarlarına pH=1,50'da ulaşılmıştır. Daha sonra gerçekleştirilen tüm deneylerde bu pH değerinde çalışılmıştır. pH artışı ile çözeltideki hidroksil iyon derişiminin artması anyonik bir boyarmadde olan RK120'nin adsorpsiyonunda düşüşe neden olmuştur.

Adsorbanlar üzerine adsorplanan RK120 miktarlarının zamanla arttığı belirlenmiştir. Ayrıca Zeolit ve Fe_3O_4 -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunun sıcaklık ile azaldığı, adsorpsiyon hızının ise arttığı gözlenmiştir. Fe_3O_4 -Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunun çalışılan bütün sıcaklıklar için yalancı-ikinci-dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu kinetik modelden hesaplanan q_2 değerleri deneysel olarak bulunan dengedeki q_d değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu görölmüş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışı ile azaldığı gözlenmiştir. Fe₃O₄-Zeolit üzerine RK120 adsorpsiyonunun ise Freundlich izotermine uyduğunu ve adsorpsiyonun Fe₃O₄ nanoparçacıklarının zeolit tabakalarına yerleşmesinden dolayı çok tabakalı gerçekleştiği gözlenmiştir. Böylece zeolitın sadece yüzeyinde gerçekleşen RK120 adsorpsiyonu modifikasyon sonucunda yüzeye ek olarak iç tabakalarda da gerçeklemede ve sonuçta doğal zeolitın adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmektedir.

Sonuç olarak bu çalışmada tekstil atık sularının arıtılmasında ölkemizde doğal olarak bulunan, ucuz, çevreye zararı olmayan zeolitın kullanılabilceği gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan adsorban, maliyetinin düşük olması nedeniyle yüksek maliyetli diğer adsorbanlara alternatif olarak gösterilebilir. Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında zeolit kapasitesinin nasıl arttırılabileceği, inorganik kirlilikler için nasıl uygun hale getirilebileceği ve zeolitın biyoyumlu hale nasıl getirilebileceği araştırılacaktır. Ölkemizde bol miktarda bulunan bir mineralin endüstri, malzeme ve tıp alanında sağlayacağı imkânlar üzerinde araştırmalar yapılacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ahmadi, K., Ghaedi, M., Ansari, A. (2015). Comparison of nickel doped Zinc Sulfide and/or palladium nanoparticle loaded on activated carbon as efficient adsorbents for kinetic and equilibrium study of removal of Congo Red dye, *ScienceDirect*, 136(C), 1441-1449.

Aksoy, M. S. (2009). Bazı killer kullanılarak atıksularda bulunan ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması ve cevap yüzeyi metodu ile adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Van, 78s.

Alberti, A. (1975). The crystal structure of two clinoptilolites, *Tscherm. Miner Petr.Mitt.*, 22, 25-37.

Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sánchez, A., Querol, X. (2003). Purification of Metal Electroplating Waste Waters using Zeolites. *Water research, Elsevier*, 37(20), 4855-4862.

Anderson, M. A., Rubin, A. J. (1982). *Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces, Soil Science*, 133(4), 257-258

Aras, G. (2007). Uranyumun aktifleştirilmiş kil tarafından adsorpsiyonu, Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 60s.

Argun, M. E. (2007). Kimyasal olarak modifiye edilmiş adsorbanlar kullanarak ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 177s.

Atkins, P.W. (2001). *Physical Chemistry* (1. Baskı), 1016s.

Attia, T. M. S., Hu, X. L., Yin, D, Q. (2014). Synthesised magnetic nanoparticles coated zeolite (MNCZ) for the removal of arsenic (As) from aqueous solution; *Journal of Experimental Nanoscience*: 551-560.

Ay, Ç. (2012). Kimyasal olarak modifiye edilmiş pPunica Granatum L. kabuklarının ağır metallere karşı biyosorpsiyon davranışının incelenmesi, Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 133s.

Badeenezhad, A. ve Azhdarpoor, A., (2019). Efficiency of the activated carbon and clinoptilolite particles coated with iron oxide magnetic nanoparticles in removal of methylene blue.

Başer, İ. ve İnanıcı, Y. (1990). *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniv. Yayınları, Yayın No:482, 207s., İstanbul.

Bayazit, Ş. S. (2011). Çevresel kirletici metallerin adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 224s.

Bayrak, A., (2012). Manyetik nano parçacıkların (mnp) kontrollü sentezi ve yüzey modifikasyonu ile polimerleşme tepkimelerinde kullanılmaları, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 117s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bayram, S. (2014). Reaktif azo boyarmaddelerin TiO₂ yüzeyinde adsorpsiyon ve deklorizasyon reaksiyonlarının kinetik incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 140s.

Bedirhanoğlu Aşkın, R. (2006). Organo-Bentonit bileşiklerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve p-kloro-fenolün çözeltilen adsorpsiyonunda kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 111s.

Berkem, A. R., Baykut, S., Berkem, M. L. (1994). *Fizikokimya II*, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, 975-404-204-7.

Berkem, A. ve Baykut, S. (1980). *Fizikokimya (II)*, Fatih Yayınevi Matbaası, 817 s., İstanbul.

Bish, L. D. (1984). Effects of exchangeable cation composition on the thermal expansion/contraction of clinoptilolite, *Clays and Clay Minerals*, 32 (6), 444-452.

Bozkan, H. (2012). Azo boyaların zeytin atığı(pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 66s.

Breck, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York, 771.

Büyükada, M. (2015). Adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon kullanılarak sulu çözeltilen reaktif kırmızı195'in soya küspesi ile renksizleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu, 131s.

Carey, W. L. ve Bish, D.L. (1997). Calorimetric measurement of the enthalpy of hydration of clinoptilolite, *Clays and Clay Minerals*, 45 (6), 826-833.

Cebe, M. (1987). *Fizikokimya I*, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 11-003- 0151.

Cengiz, S. (2001). Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler ve boyama yöntemleri Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 89s.

Condon, J. B. (2006). *Surface Area and Porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory*, Elsevier, Netherlands. (1), 296.

Çakıroğlu, M. E. (2009). Demiroksitler ile içme sularından arsenik giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 95s.

Çalık, A. (1999). Atıksulardaki demir (III) siyanür kompleks iyonlarının Rhizopus arrhizus ve C. vulgaris ile biyosorpsiyonunun aktif karbon adsorpsiyonuyla karşılaştırmalı olarak incelenmesi, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 96s.

Çatlıoğlu, F. (2019). Ultrasonik ortamda manyetik nanopartiküller kullanarak sulu çözeltilen boya giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray, 92s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Deniz, M., Basan, S. (2012, 3-6 Eylül). Polianilin/Klinoptilolit Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul.

Dikmen, Z. ve Orhun Ö. (2013). *Manyetik Modifiye Edilmiş Sentetik ve Doğal Zeolitlerin Hazırlanması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin Kıyaslanması*, 14(1), 75-90.

Divriklioğlu, M. (2015). İmmobilize ve Manyetik Özellikli Neurospora sitophila ile Reaktif Boyarmadde Biyosorpsiyonu, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 171s.

Döz, T. (2018), Manyetik nanopartiküllere invertaz immobilizasyonu ve biyokimyasal karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 83s.

Eren, Z. ve Acar, F. N. (2004). Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(2): 253-258.

Fakı, A. (2007). Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 180s.

Faust, S.D. ve Aly, O.M. (1998). *Chemistry of Water Treatment*, Lewis Publishers, U.S.A, 1, 600.

Flanigen, E. M. (1977). Crystal Structure and Chemistry of Natural Zeolites Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, *Mineralogical Society of America*, Washington, D. C, USA, 19-52.

Fungaro, D., Yamaura, M., Carvalho, T. (2011). Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite, *Journal of Atomic Molecular Sciences*, 2(4), 305-316.

Gu, S.Y., Hsieh, C. T., Gandomi, Y. A., Yang, Z. F., Juang, R. S., Fu, C. C., (2019). Functionalization of activated carbons with magnetic Iron oxide nanoparticles for removal of copper ions from aqueous solution, *Science Direct*, (277), 499-505.

Günay, A., Dikmen, S., Ersoy, B., Evcin, A. (2014). Bazik-mavi boyarmaddesinin kil üzerine adsorpsiyonu, Araştırma makalesi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(2), 29-38.

Gündoğdu, M. (2016). Demir oksit nanopartiküller ile metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılması, önderleştirilmesi ve tayini, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 191s.

Hamutoğlu, R. Dinçsoy. A. B. Cansaran-Duman D. Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235-253.

Ho, Y. S., Wase, D. A. J., Forster C. F. (1996). Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, *Environ. Technology*. 17(1), 71-77.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Karadağ, A. (2008). Endüstriyel atık sulardan bazı metal iyonlarının biyoadsorbent kullanılarak giderimi, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi.
- Kasan ve Stegmann, (1987). Bacterial bioabsorption of nickel from industrial cooling water, *Environmental Pollution*, 48(4), 311-319.
- Kawaguchi, S., Ito, K. (2005). Dispersion polymerization. *Advanced Polymer Science*, 175(1), 299–328.
- Kayman, E. (2009). Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 95s.
- Kılıç, E. (2014). Preparation of chitosan-zeolite composites for adsorption of textile dyes and analyses of adsorption kinetics, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 99s.
- Liu J., Wang, N., Zhang H., Baeyens J., (2019). Adsorption of Congo red dye on $Fe_xCo_{3-x}O_4$ nanoparticles: 473-483.
- Liu, F., (2019). Application of magnetic ferrite nanoparticles for removal of Cu(II) from copper ammonia wastewater, *ScienceDirect*, 773, 140-149.
- Lu, A. H., Salabas, E. L., ve Scüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization and application, *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1224.
- Mckay, G. (1995). *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*, CRC press, U.S.A., 208.
- Merkle, A. B. ve Slaughter, M. (1968). Determination and refinement of the structure of Heulandite, *American Mineralogist.*, 53, 1120-1138.
- Ming Chang ve Yang-hsin Shih (2018). Synthesis and application of magnetic iron oxide nanoparticles on the removal of Reactive Black 5: Reaction mechanism temperature and pH effects, *ScienceDirect*, (224), 235-242.
- Mohseni-Bandpi, A., Al- Musavi, T., Ghahramani, E., Zarrabi, M., Mohebi, S., Vahed, S. A. (2016). Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalixin by coating with magnetic Fe_3O_4 nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids, Elsevier*, 218, 615-624.
- Mozgawa, W., Król, M., Barczyk, K., (2011). FT-IR studies of zeolites from different structural groups, *Chemik*, 65, 7, 667-674.
- Mumpton, F. A., Sand, L. B., (1978). *Natural Zeolites: A New Industrial Mineral Commodity: Occurance, Properties, Use*, 3-27, Elmsford, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Müftüoğlu, A. E. (1999). Asit mavisi 41 ve bazik mavi 41 boyar maddelerinin bitümlü şistlere adsorpsiyonlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 43s.

Nekhunguni, P. M., Tavengwa, N. T., Tutu, H. (2017). Investigation of As (V) removal from acid mine drainage by iron (hydr) oxide modified zeolite, *Journal of Environmental Management*, (197), 550-558.

Onursal, N. (2019). Bazı ağır metal iyonlarının doğal ve modifiye edilmiş kil mineralleri (Siirt/Kurtalan) üzerindeki adsorpsiyonunun izoterm kinetik ve termodinamik analizi, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 153s.

Ömeroğlu, Ç. (2007). Reaktif mavisi boyarmaddesinin organo-kil üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 77s.

Öter, Ö. (2002). Zeolit asit-baz modifikasyonu ve modifiye zeolit çevre koruma uygulamaları, Yüksek Lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 109s.

Özcan, Y., Ulusoy, E. (1984). *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul, İstanbul Üniversitesi, Fatih Yayınevi 56.

Özdemir, İ. B. (1999). Sabit ve akışkan yataklı kolon reaktörlerde doğal kil mineralleri kullanılarak amonyağın giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 104s.

Özkırım, İ. (2002). Doğal zeolitlerde azot adsorpsiyonu, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 72s.

Öztürk, M. (2004). Pamuklu örme kumaşların reaktif boyalarla boyanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 85s.

Parvez, R. S. ve Devi Palempalle, U. M. (2015). Decolourisation and detoxification of reactive azo dyes by *saccharothrix aerocolonigenes* TE5, *Journal of Applied & Environmental Microbiology*, 3(2), 58-62.

Pekin, B. (1986). *Fizikokimya II*, İstanbul, Çağlayan Kitabevi, 133s.

Ruthven, D. M., Wiley, J. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, New York, 31(3), 433.

Sarıkaya, Y. (1993). *Fizikokimya I*, Özkan Matbaacılık, Ankara, 975s.

Savcı, S. (2005). Basic blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *myriophyllum spicatum* tarafından adsorblanabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 100s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shreve, J., Brink, Norris, R. (1977). *Chemical Process Industries*, Fourth Edition McGraw-Hill Book Company, NewYork, (4), 814.

Siriwardane, R. V., Shen, M. S., Fisher, E.P. (2003). Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites. *Energy & Fuels*, (17), 571-576.

Soylu, M. ve Gökkuş, Ö. (2017). Türkiye’deki doğal zeolitler ve iyon değişimi uygulamaları, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 11-20.

Tien, C. (1994). *Adsorption Calculations and Modeling*, Boston, 244.

Weber, T. V. ve Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE Journal*, 20(2), 228-238.

Weber, W. J. (1972). *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York, 640.

Wu, F. C., Tseng R. L., Juang R. S., (2001). Water Res., Kinetic modeling of liquid phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan, 35,3,613-618.

Yaşar Eynur, S. (2016). XAD-7 Reçinesi üzerindeki Kongo kırmızısının Adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 112s.

Yörükoğulları, E. (1997). *Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları*, Anadolu Üniv. Yayınları, Eskişehir, (988), 58 s.,

Yudha S., Adfa M., ve Falahudin A., (2018), İstanbul-Eco-friendly Coating of Natural Zeolite with Metallic Gold, and Characterization of the Resulting Products, *Oriental Journal of Chemistry*, 2018, C.34, No. (1): Pg. 532-537.

Zollinger, H., (1991). *Color Chemistry*, Weinheim, VCH, Germany, (2), 496.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : SARPAŞAR ZEYNEP
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.11.1986 BURSA
e-mail : zeynepsarpasar@gmail.com

Eğitim

Derece Tarihi	Eğitim Birimi	Mezuniyet
Lisans	Dumlupınar Üniversitesi	2012
Lise	Çelebi Mehmet Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
-----	-----	-------

Yabancı Dil

İngilizce