



**AZURE A'NIN DOĞAL VE MODİFİYE
VERMİKÜLİT ÜZERİNE ADSORPSİYONU**

Ömer TÜRK

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mahmut TOPRAK

2017

Her hakkı saklıdır

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AZURE A'NIN DOĞAL VE MODİFİYE
VERMİKÜLİT ÜZERİNE ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ömer TÜRK

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mahmut TOPRAK

Temmuz 2017

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZURE A'NIN DOĞAL VE MODİFİYE
VERMİKÜLİT ÜZERİNE ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ömer TÜRK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 22.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.
Ramazan SOLMAZ
Jüri Başkanı

Yrd. Doç. Dr.
Bahri GÜR
Üye

Doç. Dr.
Mahmut TOPRAK
Üye

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım da en büyük payı olan çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mahmut TOPRAK'a bana vermiş olduğu emeklerden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım boyunca birey olmanın verdiği sorumlulukları bana sürekli hatırlatarak, yaptığım bilimsel çalışmayı benim için değeri ölçülemeyecek kazanımlara dönüştürdüğü için hocama minnet borçluyum.

Çalışmalarım esnasında her türlü imkânı sağlayan Bingöl Üniversitesi Fen Fakültesi Vekil Dekanı ve Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Mehmet ÇİFTÇİ'ye teşekkür ederim. Ayrıca, laboratuvar çalışmalarım da çoğu zaman beraber çalıştığım Sayın Muhittin KESKİNER'e teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisans çalışmamı işimle beraber devam ettirdiğim sürede gösterdikleri sabır, fedakârlık ve desteklerinden dolayı eşim, biricik kızıma ve oğluma özellikle teşekkürü bir borç bilirim.

Ömer TÜRK
Bingöl 2017

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kil Mineralleri.....	2
1.2. Vermikülit Kili.....	5
1.3. Boyar Maddeler.....	7
1.4. Azüre A Boyar Maddesi.....	8
1.5. Adsorpsiyona ile İlgili Genel Bilgiler.....	9
1.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	10
1.5.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	10
1.5.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	11
1.5.1.3. Değişim Adsorpsiyonu.....	11
1.5.1.4. Biyolojik adsorpsiyon.....	11
1.5.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	12
1.5.2.1. Adsorban Yüzey Alanı.....	12
1.5.2.2. Adsorbatın Sudaki Çözünürlüğü ve Molekül Yapısı.....	12
1.5.2.3. Sıcaklık.....	12
1.5.2.4. pH.....	12
1.5.2.5. Başlangıç Adsorbat Derişimi.....	13
1.5.2.6. Adsorban Miktarı.....	13
1.5.2.7. Temas Süresi.....	13

1.5.2.8. Karıştırma Hızı.....	13
1.5.3. Adsorpsiyon İzotermi	13
1.5.3.1. Langmuir İzotermi.....	14
1.5.3.2. Freundlich İzotermi.....	15
1.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	16
1.5.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model.....	16
1.5.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model.....	16
1.5.4.3. Partikül İçi Difüzyon Model.....	17
1.5.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	17
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1. Materyal.....	29
3.1.1. Deneylede Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
3.1.2. Deneylede Kullanılan Cihazlar	29
3.1.3. Doğal Vermikülitin (DV) Hazırlanması.....	30
3.1.4. DV'nin Sıcaklıkla Modifikasyonu.....	30
3.1.5. DV'nin Asitle Modifikasyonu.....	30
3.1.6. MV1'in Asitle Modifikasyonu.....	31
3.1.7. Azure A Çözeltilerinin Hazırlanması.....	31
3.2. Yöntem.....	32
3.2.1. Başlangıç Adsorbat Derişiminin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	32
3.2.2. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	32
3.2.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	32
3.2.4. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	33
3.2.5. Uygulanan Denklemler.....	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1. Başlangıç Adsorbat Derişiminin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	35
4.2. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	39
4.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	42
4.4. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	44

4.5. Adsorpsiyon İzoterm İncelemeleri.....	48
4.6. Adsorban Yüzey Alanının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	54
4.7. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	55
4.8. Termodinamik İncelemeler.....	63
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	74



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DV	: Doğal vermikülit kili
MV1	: 220 °C'de modifiye edilmiş vermikülit kil
MV2	: Doğal vermikülitin sülfürik asitle modifiye edilmiş kil
MV3	: MV1'in sülfürik asitle modifiye edilmiş kil
BV14	: Basit Violet 14 boyar maddesi
EPI-DMA	: Poliepioklorohidrin-dimetilamin
FA	: Fulvik asit
HA	: Hümik asit
MWCNT	: Çok tabakalı karbon nanotüpler
BY 28	: Basit sarı boyası
MV	: Metil violet
MB	: Metilen mavisi
CTMAB	: Etiltrimetilamonyum bromit
q_e	: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
A	: Absorbans dalga boyu (nm)
ϵ	: Molar adsorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)
b	: Çözeltinin genişliği (cm)
c	: Molar derişim (mol/L)
R^2	: Korelasyon katsayısı
C_e	: Denge derişimi (mg/L)
C_0	: Başlangıç madde derişimi (mg/L)
C_{ads}	: Adsorplanan boyar madden derişimi (mg/L)
q_e (hsp)	: Hesaplamalar sonucu elde edilen teorik q_e (mg/g)
q_e (dny)	: Deneysel olarak elde edilen q_e (mg/g)
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
K_L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

R_L	: Adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren boyutsuz dağılma sabiti
K_F	: Freundlich adsorpsiyon sabiti (L/g)
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu (g/L)
q_{eq}	: Denge anındaki adsorpsiyon denge miktarı (mg/g)
q_t	: Herhangi bir "t" zamandaki adsorpsiyon denge miktarı (mg/g)
K_{pf}	: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dakika ⁻¹)
t	: Temas süresi (dakika)
K_{ps}	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
K_{id}	: Partikül içi difüzyon hız sabiti (g/mg.dakika ^{1/2})
C	: Adsorban ile adsorbat arasındaki tabakanın sınır kalınlığı
ΔH^0	: Entalpi değişimi (J/mol)
ΔS^0	: Entropi değişimi (J/mol.K)
ΔG^0	: Gibbs serbest enerjisi (J/mol)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
K_c	: Adsorpsiyon denge sabiti
R	: Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
MW	: Adsorbatın molekül ağırlığı (g/mol)
S	: Adsorbanın yüzey alanı (m ² /g)
N_A	: Avogadro sayısı
a	: Adsorbatın molekül alanı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Düzgün sekizyüzlü yapı.....	3
Şekil 1.2.	Düzgün sekizyüzlü yapıların bir araya gelerek oluşturdukları düzgün sekizyüzlü tabaka.....	3
Şekil 1.3.	Düzgün dörtyüzlü yapı.....	4
Şekil 1.4.	Düzgün dörtyüzlü yapıların bir araya gelerek oluşturdukları düzgün dörtyüzlü tabaka.....	4
Şekil 1.5.	Vermikülitin kristal yapısı.....	6
Şekil 1.6.	Azure A'nın üç boyutlu yapısı.....	8
Şekil 3.1.	Azure A için Lambert-Beer grafiği.....	34
Şekil 4.1.	DV yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi.....	36
Şekil 4.2.	MV1 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi.....	37
Şekil 4.3.	MV2 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi.....	38
Şekil 4.4.	MV3 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi.....	38
Şekil 4.5.	700 °C'de modifiye edilmiş vermikülit kili yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi.....	39
Şekil 4.6.	DV yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.....	40
Şekil 4.7.	MV1 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.....	41
Şekil 4.8.	MV2 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi.....	42
Şekil 4.9.	DV, MV1, MV2 ve MV3 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda pH'nın etkisi.....	44

Şekil 4.10.	DV yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	46
Şekil 4.11.	MV1 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	46
Şekil 4.12.	MV2 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	47
Şekil 4.13.	MV3 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	48
Şekil 4.14.	Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.....	50
Şekil 4.15.	Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.....	50
Şekil 4.16.	Azure A'nın MV1 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.....	51
Şekil 4.17.	Azure A'nın MV1 üzerine adsorpsiyonun için Freundlich izoterm grafiği.....	51
Şekil 4.18.	Azure A'nın MV2 üzerine adsorpsiyonun için Langmuir izoterm grafiği.....	52
Şekil 4.19.	Azure A'nın MV2 üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.....	53
Şekil 4.20.	Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.....	53
Şekil 4.21.	Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.....	54
Şekil 4.22.	Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği.....	56
Şekil 4.23.	Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği.....	57
Şekil 4.24.	Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model grafiği.....	57
Şekil 4.25.	Azure A'nın MV1 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği.....	58

Şekil 4.26.	Azure A'nın MV1 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği.....	58
Şekil 4.27.	Azure A'nın MV1 üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model grafiği.....	59
Şekil 4.28.	Azure A'nın MV2 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği.....	60
Şekil 4.29.	Azure A'nın MV2 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği.....	60
Şekil 4.30.	Azure A'nın MV2 üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon modeli grafiği.....	61
Şekil 4.31.	Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği.....	62
Şekil 4.32.	Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği.....	62
Şekil 4.33.	Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model grafiği.....	63
Şekil 4.34.	Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonu için $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.....	65
Şekil 4.35.	Azure A'nın MV1 üzerine adsorpsiyonu için $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.....	65
Şekil 4.36.	Azure A'nın MV2 üzerine adsorpsiyonu için $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.....	66
Şekil 4.37.	Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonu için $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.....	66

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Doğal vermikülit'in tipik fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	6
Tablo 1.2.	Azure A'nın fizikokimyasal özellikleri.....	9
Tablo 1.3.	R_L değerleri ve izoterm tipleri.....	15
Tablo 4.1.	Farklı pH'larda Azure A'nın DV, MV1, MV2 ve MV3 üzerine adsorpsiyonunda elde edilen deneysel veriler.....	43
Tablo 4.2.	Farklı sıcaklıklarda Azure A'nın DV, MV1, MV2 ve MV3 üzerine adsorpsiyonunda elde edilen deneysel veriler.....	45
Tablo 4.3.	Azure A'nın DV, MV1, MV1 ve MV3 üzerine adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	49
Tablo 4.4.	MV1, MV2 ve MV3'nin hesaplanan yüzey alanı değerleri.....	54
Tablo 4.5.	Azure A'nın DV, MV1, MV2 ve MV3 üzerine adsorpsiyonlarında hesaplanan tüm kinetik parametrelere ait sayısal veriler.....	55
Tablo 4.6.	Azure A'nın DV, MV1, MV2 ve MV3 üzerine adsorpsiyonlarında hesaplanan tüm termodinamik parametrelere ait sayısal veriler.....	64

AZURE A'NIN DOĞAL VE MODİFİYE VERMİKÜLİT ÜZERİNE ADSORPSİYONU

ÖZET

Bu çalışmada; Azure A'nın sulu ortamdan doğal ve modifiyeli vermikülitler üzerine adsorpsiyonu, kontak zaman, pH, sıcaklık, başlangıç boyar madde ve adsorban madde miktarı gibi değişik parametreler göz önüne alınarak incelendi. Doğal vermikülit (DV) sıcaklık (MV1) ve sülfürik asitle (MV2) modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesi arttırılmaya çalışıldı. Ayrıca elde edilen MV1 kimyasal yolla sülfürik asitle tekrar modifiye edildi (MV3). Azure A'nın adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu, yaklaşık 180 ve 300 dakikalarda dengeye ulaştı. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermine göre analiz edildi. Elde edilen sonuçlardan tüm adsorbanların Azure A'yı sulu ortamdan Langmuir izotermi için daha uyumlu bir şekilde kaldırdıkları görüldü. Düşük R_L değerleride adsorpsiyon prosesinde Langmuir izotermine favori olduğunu teyit etti. Sonuçlar MV2'nin tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin diğer adsorbanlardan yüksek olduğunu gösterdi. Kinetik veriler yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve difüzyon modellerine göre incelendi. Elde edilen sonuçlarda, Azure A'nın tüm adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu için difüzyon modelinin daha uygun olduğu görüldü. Difüzyon modeli adsorpsiyon prosesinin çoklu modellere uygun olabileceğini gösterir. Ayrıca termodinamik parametreler hesaplandı. Termodinamik verilerden Azure A'nın tüm adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu artan sıcaklıkla arttığı, bu da adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Vermikülit, Azure A, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği.

ADSORPTION OF AZURE A ON RAW AND MODIFIED VERMICULITE

ABSTRACT

In this study, the adsorption of Azure A from aqueous solution on adsorbents was investigated with respect to contact time, initial dye concentration, pH, adsorbent concentration and solution temperature. The raw vermiculite (DV) was modified with temperature (MV1) and sulfuric acid (MV2). In addition, MV1 was chemically modified with sulfuric acid (MV3). The adsorption of azure A on adsorbents reached equilibrium in 180–300 min. The adsorption equilibrium data were tested by the Langmuir and Freundlich isotherm models. The results showed that the adsorption of Azure A on adsorbents fitted the Langmuir isotherm. The low values of R_L for the adsorbent confirm the favorable uptake of Azure A process. The experimental data showed that the adsorption capacity of MV2 was higher than DV, MV1 and MV3. The first order kinetic, pseudo-second order kinetic and intra-particle diffusion models were used to investigate the kinetic data. The adsorption kinetic of Azure A for all adsorbents obeys the intra-particle diffusion models. The intra-particle diffusion model showed that the adsorption might also be followed by multiple adsorption processes. Moreover, the thermodynamic parameters were also calculated. The results showed that the adsorption of Azure A increased with the increasing temperature, which indicates the endothermic nature of the uptake of Azure A from aqueous solution on adsorbents.

Keywords: Vermiculite, Azure A, isotherm, pseudo-second order, thermodynamics.

1. GİRİŞ

Canlı yaşamı için vazgeçilmez olan suyun kullanımı her geçen gün artan nüfus ve sanayi tesisleri nedeniyle artmaktadır. Su kullanımının artması doğal su kaynaklarının azalmasına ve su kirliliğini de beraberinde getirmektedir. Her gün konutlardan, sanayi tesislerinden, tarım ve hayvancılık alanlarından büyük oranlarda atık su oluşmaktadır. Bu durum çevre kirliliğini arttırmaktadır.

Özellikle boya ve tekstil endüstrisinde açığa çıkan renkli suyun içinde sağlığa zararlı çeşitli toksik ve kanserojen maddeler vardır. Ayrıca renk ışık geçirgenliğini azalttığından bazı canlıların yaşamı için tehlike oluşturabilmektedir. Bu sebeplerden dolayı atık suların boyalardan arındırıldıktan sonra çevreye salınması büyük önem taşımaktadır (Barrera-Diaz et al. 2003).

Renkli suların boyalardan arındırılması için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlar; fizikokimyasal ve biyolojik metotlar ile elektrokimyasal ve oksidasyon prosesleridir (Snowden-Swan 1995). Fizikokimyasal metotlarda adsorpsiyon işleminin kullanılması yaygındır. Adsorpsiyon prosesi, hem ekonomik yönden hem de daha fazla oranda boya giderimi yönünden daha avantajlıdır.

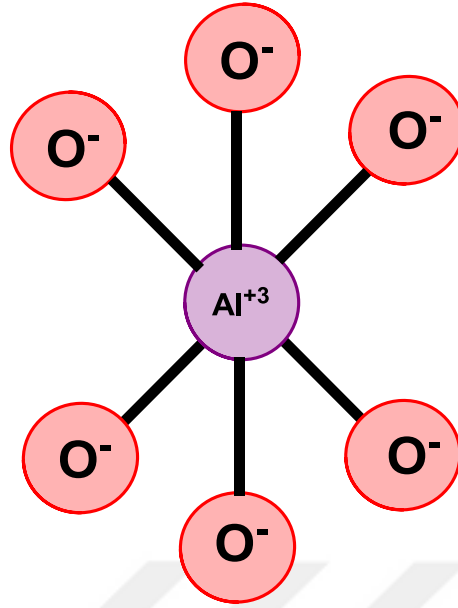
Adsorpsiyon prosesinin yaygınlaşması düşük maliyetli adsorban arayışını ön plana çıkarmaktadır. Son yıllarda insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen boyaların sulardan arındırılması için killer ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan vermikülit, kolay bulunabilen ve düşük maliyetli bir kil mineralidir. Vermikülit, tekstil endüstrisine ait sıvı fabrika atıklarında bulunan su kirlenici boyar maddelerini adsorplamaktadır. Azure A, tekstil sektöründe boyar madde olarak yaygın bir şekilde kullanıldığından atık sularda sıklıkla rastlanmaktadır.

1.1. Kil Mineralleri

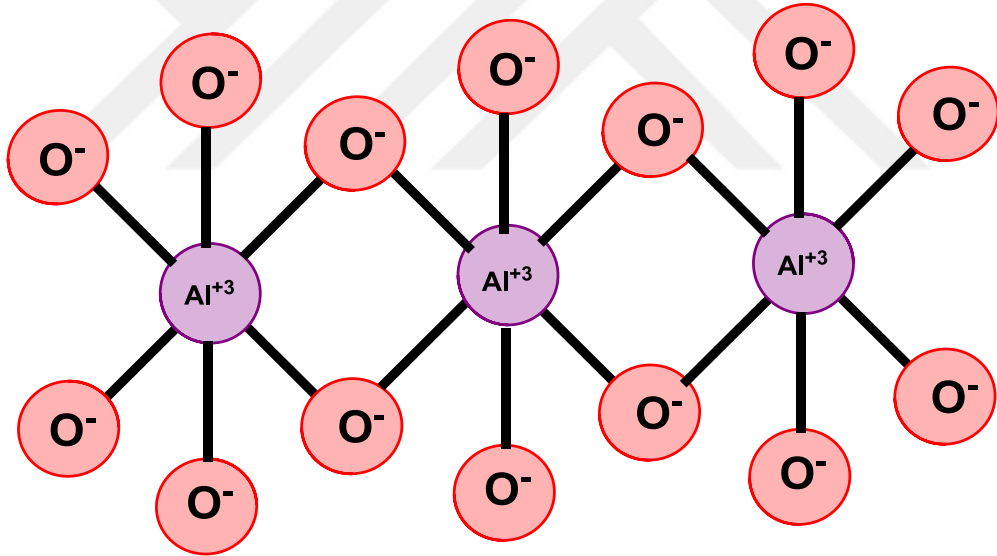
Kil, bir mineral ailesinin genel adıdır. Kil minerallerinden olan demir ve alüminyum oksihidroksitler, mikalar, silis polimorfları ve hatta feldispatlar toprakta ve tortullarda çok bulunur. İçerdikleri minerallere ve kimyasal bileşimlerine göre killerin rengi: beyaz, gri, pembe, mavi, yeşil ve kahverengi olabilmektedir. Kil mineralleri, ısıtıldıklarında çok yumuşayan ve parçalanmadan şekil değiştirebilen özelliğe sahiptirler. Suyu geçirmezler, elektriği iletmezler ve yüksek sıcaklıklara karşı dirençlidirler. Genellikle, kil minerallerinin çapı 1 mm'den daha azdır. Bu nedenle, bunlara mikronano kristal maddeler de denilebilmektedir. Kil mineralleri, bol bulunmaları ve ucuz olmaları nedeniyle, endüstriyel ve bazı çevresel uygulamalar için hammadde olarak kullanılmaktadır. Örneğin, kil mineralleri tarımsal, mühendislik, inşaat, jeoloji, ilaç, gıda işleme ve diğer birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Ismadji et al. 2015).

Kil minerallerinin yapısında ve yüzeyinde olmak üzere iki yerinde yük bulunur. Yapısal yük kalıcıdır ve yüzeye yüklenen iyonlardan dolayı bulunur, genellikle pH değerine bağlıdır. Yapısal yük, katmanların içinden kaynaklanır. 2:1 katmanlı kil minerallerinde, yüzey yükü tetrahedral tabakaların bazal yüzeyinden kaynaklanırken, 1:1 katmanlı kil için hem tetrahedral hem de oktahedral tabakaların bazal yüzeyinden kaynaklanır. Hem 1:1 hem de 2:1 kil tabakalarının kenarları yüzey yüküne katkıda bulunmaktadır (Eslinger and Pevear 1988).

Kil mineralleri atomların dizilişleri yönünden incelendiğinde, düzgün sekizyüzlü (oktahedral) ve düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) olmak üzere iki çeşit oldukları görülür. Düzgün sekizyüzlü yapısı üç oksijen veya hidroksilden oluşan iki katman arasında bulunan katyon atomundan oluşan yapıdır. Buradaki katyon kil mineralleri yönünden bakıldığında demir, alüminyum ya da magnezyum atomlarından oluşmuş olabilir. Şekil 1.1'de bir tane düzgün sekizyüzlü yapı, Şekil 1.2'de ise düzgün sekizyüzlü yapıların bir araya gelerek oluşturdukları düzgün sekizyüzlü tabaka görülmektedir.

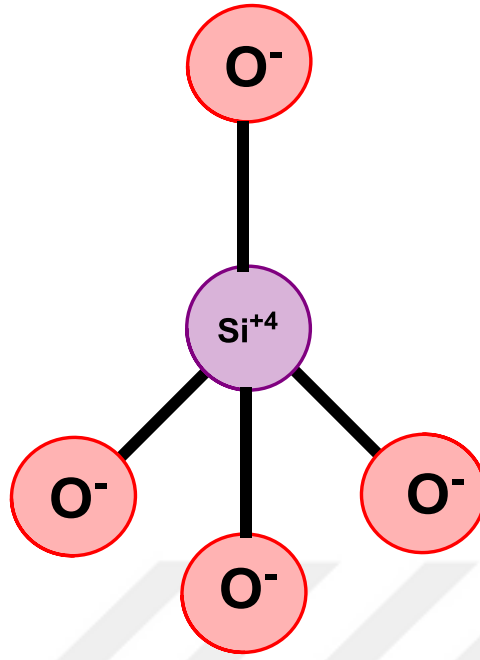


Şekil 1.1. Bir tane düzgün sekizyüzlü yapı

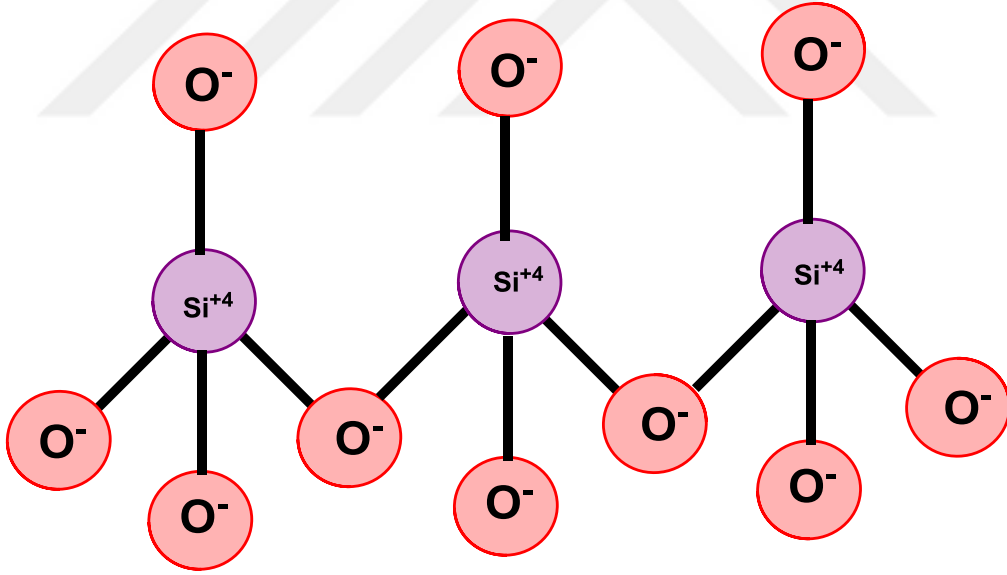


Şekil 1.2. Düzgün sekizyüzlü yapıların bir araya gelerek oluşturdukları düzgün sekizyüzlü tabaka

Diğer yapı olan düzgün dörtyüzlü yapısı kenarlarında dört oksijenden oluşan iki katman arasında bulunan Si^{+4} kation atomundan oluşan yapıdır. Bu yapı SiO_4 şeklinde ifade edilir. Şekil 1.3'de bir tane düzgün dörtyüzlü yapı, Şekil 1.4'te ise düzgün dörtyüzlü yapıların bir araya gelerek oluşturdukları düzgün dörtyüzlü tabaka görülmektedir.



Şekil 1.3. Bir tane düzgün dörtyüzlü yapı



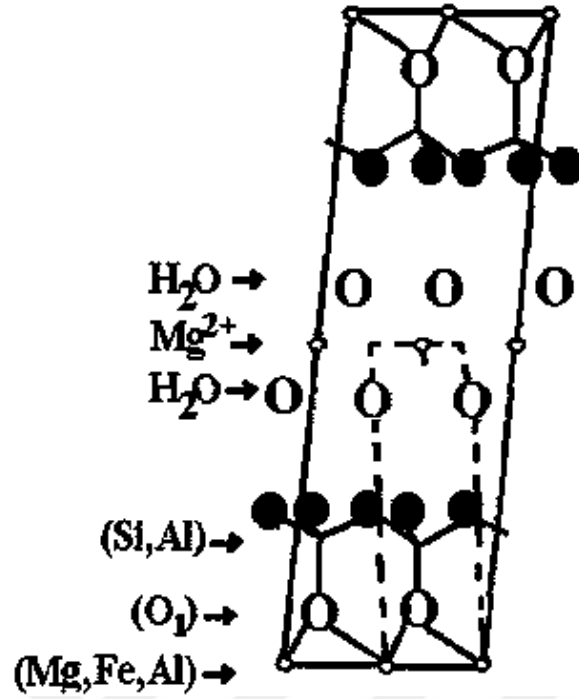
Şekil 1.4. Düzgün dörtyüzlü yapıların bir araya gelerek oluşturdukları düzgün dörtyüzlü tabaka

1.2. Vermikülit Kili

Kil mineralleri dört ana gruba ayrılır: kaolinit grubu, illit grubu, smektit grubu ve vermikülit. Vermikülit, tek başına farklı bir grubu temsil etmektedir. Vermikülit, genişleme özelliğine sahip olan tüm mika grubu kil minerallerini de kapsamaktadır. Bu gruptaki killerin başlıcaları; flogopit, biotit ve hidrobiotit'tir. Vermikülitin yapısında kendisine kimyasal olarak bağlı kristal suyu olduğundan sulu magnezyum, alüminyum, demir silikat olarak da tarif etmek mümkündür. Doğal vermikülit, ince levhalara bölünebilen, esnek ve elastik olmayan bir kil mineralidir.

Bazik kayalardaki magnezyumlu mikaların bozunmasıyla oluşan vermikülit, biyotitin hidrotermal alterasyonu ile oluştuğu da bilinmektedir. Vermikülit, biyotitten daha fazla su içermektedir.

Vermikülit kristal yapısı, Mg ve Fe iyonlarıyla oluşmuş düzgün sekizyüzlü koordinatlı bir tabakanın, SiO_4 ile oluşturulmuş iki adet düzgün dörtyüzlü tabaka arasında yer alması ile oluşmuştur (Şekil 1.5). Oluşan bu yapıda 2:1 kompozit tabakalar arasında hidroksit katyonları bulunur. Al iyonlarının Si yerine geçişinden kaynaklanan yük farkı, genellikle tabaka arası Mg ile dengelenmektedir. Yüzeydeki oksijenler ve aynı tabakadaki katyonlar birbirlerine H-bağı ile bağlanırken, su moleküllerinin oluşturduğu tabakalar ise birbirlerine Mg ile bağlanır.



Şekil 1.5. Vermikülit kristal yapısı (Deer et al. 1980)

Vermikülitin yüksek sıcaklıklarda aniden ısı ile etkileşimi genişlemesine neden olmaktadır. Bunun nedeni, kristal suyunun ani olarak buharlaşmasıdır. Genleşme sonucunda hacimde yaklaşık 30 kat artış görülmektedir. Doğal vermicülitin tipik fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1. Doğal vermicülit’in tipik fiziksel ve kimyasal özellikleri (Toprak and Halisdemir 2015)

Yoğunluk (kg/m^3)	64-160								
Kasyon değişimi (mg/g)	0,5-1								
Su adsorpsiyonu (%)	20-45								
pH	6-9								
Yüzey alanı (m^2/g)	3,14								
Gözeneklilik (%)	25-50								
Kimyasal bileşim	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	diğer
%	38-46	10-16	16-35	0,5-3	2-6	4-12	0,7-3	0,1-2	8,2-17,2

Doğal vermikülit, bir çok hidrofilik tabakalar arası inorganik katyonlara sahiptir, mineral yüzeyi genellikle adsorpsiyon özelliklerini etkileyen ince bir su tabakası ile çevrilidir. Su tabakası, kirleticilerin etkin bir şekilde uzaklaştırılmasına engel olmaktadır (Tang et al. 2012a).

Vermikülit ile aynı amaçla kullanılabilen fakat asbestiform gibi kanserojen yan etkileri olan mineraller yerine, sağlığa olumsuz hiçbir etkisi olmayan vermikülit kullanmak daha uygundur. Ayrıca, endüstride perlit ile aynı işi gören vermikülit sağlık yönünden perlitten daha avantajlıdır. Çünkü perlitin toz oranı vermikülite göre çok daha fazladır.

Dünya üzerinde vermikülit rezervinin %50'si ABD'dedir. Güney Afrika Cumhuriyeti'nin vermikülit rezervi ise dünya rezervindeki payın %40'ını oluşturmaktadır. Vermikülit rezervinin fazla olduğu diğer ülkeler ise sırasıyla; Rusya, Brezilya ve Japonya gibi ülkeler takip etmektedir. Türkiye'de vermikülit yataklarının varlığı fazla bilinmemekle birlikte jeolojik çalışmalar sırasında ofiyolit kuşaklarında vermikülit oluşumlarına rastlanmıştır. Şimdiye kadar saptanan en önemli vermikülit yatakları Sivas-Yıldızeli ve Malatya bölgelerindedir (Toksoy 1997).

1.3. Boyar Maddeler

Boyar maddeler uygarlığının başlangıcından beri insanlar tarafından kullanılmıştır. Sentetik boya üretimi 1856 yılında başlamış ve 20. yüzyılın başlarında, sentetik boya maddeleri doğal boyaların neredeyse tamamen yerini almıştı. Yapısına göre sentetik boyalar şunlardır: azo, antrakinin, ftalosiyanın, triarilmetan, diarilmetan, indigoid, azin, oksazin, tiazin, ksanten, nitro, nitrozo, metin, tiazol, indamin, indofenol, lakton, aminoketon. Renk endeksindeki sentetik boyaların en büyük sınıfı asit boyalarıdır. Bu boyalar anyonik bileşikler olup çoğunlukla azo, antrakinin veya triarilmetan gruplarını içerirler. Reaktif boyalar, liflerdeki OH⁻, NH⁻ veya SH⁻ gruplarıyla kovalent bağlar oluşturan reaktif gruplara sahip boyalardır. Reaktif grup genellikle klorür veya florür ile süstitüe edilmiş heterosiklik bir aromatik halkadır, örneğin diklorotriazin. Boyaların, özellikle de tekstil endüstrisi için dünya çapında üretim oranı, türü ve çeşitliliği sürekli artmaktadır. Dünya üretimi açısından boyar maddelerin %30'u boyama işlemi sırasında kaybolmaktadır. %10-15 oranında kullanılmayan boyar madde doğrudan suya karışarak kirliliğe sebep olmaktadır (Tang et al. 2012b).

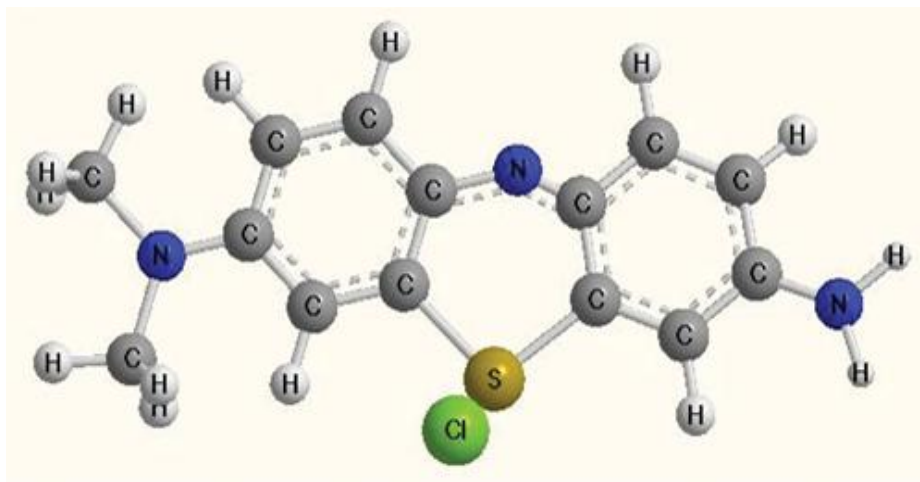
Sudaki boyar maddeler ışığı absorbe edebilmektedirler, bu sayede suyun doğal şeffaflığını bozarlar, ayrıca suda çözülmüş oksijeni tüketerek suda yaşayan canlıların yaşamını tehdit etmektedirler (Crini and Badot 2008).

Tekstil endüstrisinde atık olan suların bileşiminde büyük oranda çeşitli boyar maddeler bulunmaktadır. Boyalı atık sular, akut solunum yetmezliği gibi sağlık problemlerinin artmasına neden olmaktadır. Boyar madde içeren atık suların renk giderimi yapılmadan çevreye boşaltıldığında toksik ve kanserojenik aromatik aminlerin oluşmasına neden olur (Kapdan ve Kargı 1998). Bazı azoik türündeki boyalar anaerobik parçalanmaya uğradıklarında aromatik aminler oluştururlar (Brown and De Vito 1993).

1.4. Azure A Boyar Maddesi

Oksitlenmiş metilen mavisinin ürünlerinden biri olan Azure A, yüksek parlaklık, renk yoğunluğu ile karakterize edildiği ve çok düşük konsantrasyonlarda bile görüldüğü için bu çalışmada boyar madde olarak seçilmiştir. Ayrıca Azure A suyun şeffaflığını bozar, sudaki çözülmüş oksijen miktarını azaltır. Bu nedenle sudan arındırılması gerekmektedir.

Azure A'nın molekül ağırlığı diğer pek çok boyadan daha düşüktür ve karmaşık kimyasal yapılarından dolayı ışık, su ve kimyasallara maruz kalmadan soldurmaya karşı dirençlidir (Fan et al. 2012). Azure A'nın kimyasal formülü Şekil 1.6'da ve bazı fiziko-kimyasal özellikleri Tablo 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.6. Azure A'nın üç boyutlu yapısı (Sabnis 2010a)

Tablo 1.2. Azure A'nın fizikokimyasal özellikleri (Sabnis 2010b)

Molekül formülü	C ₁₄ H ₁₄ CIN ₃ S
Boya sınıfı	Katyonik, metakromatik, tiazin
Moleküler ağırlık	291,8 g/mol
Çözünürlük	Suda, metanolde, gliseolde çözünür
Fiziksel form	Koyu yeşil toz veya kristaller
Erime noktası	290 °C
Kaynama noktası	442,8 °C
pKa	6,4
Adsorpsiyon dalga boyu	620-634 nm

1.5. Adsorpsiyon ile İlgili Genel Bilgiler

Katı yüzeyine iyon ya da moleküllerin tutunarak birikmesi olayına adsorpsiyon denilmektedir. Katı maddeye adsorban, katı üzerine adsorplanan iyon ya da moleküllere ise adsorbat denilmektedir (Choy et al. 1999).

Adsorpsiyon olayının mekanizması şu şekilde açıklanabilmektedir: Adsorpsiyon işleminde adsorban ve adsorbatın bir çözücü ile çözünmüş çözeltisi rol almaktadır. Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyinde adsorban ile adsorbat moleküllerinin etkileşimi ile meydana gelir. Adsorban yüzeyine temas halinde bulunan adsorbat molekülleri burada dengelenmemiştir. Adsorbat molekülleri, kendisini adsorbanın içine çeken kuvvetlerle dışa çeken kuvvetlerin etkisi altındadır. Adsorbat moleküllerini içeriye doğru çeken kuvvetler daha büyük olduğundan adsorban yüzeyi gittikçe küçülecektir. Bu durumda yüzey enerjisi azalacaktır. Adsorbat moleküllerinin adsorbanın aktif bölgelerine tutunmasıyla adsorbsiyon olayı gerçekleşmiş olur. Bu durum, adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin adsorbat moleküllüyle doyurulmasına kadar devam eder. Bu olay kendiliğinden gerçekleştiği için sistemin Gibbs serbest enerjisi de azalmaktadır. Sonuç olarak, adsorbsiyon olayının gerçekleşmesinde sisteme dışarıdan enerji verilmediğinden dolayı adsorpsiyon, kendiliğinden meydana gelen bir olaydır.

Adsorpsiyonun kullanıldığı proseslerden bazıları şunlardır: Gaz karışımlarının ayrılmasında, renkli sıvıların boyalarından arındırılmasında, fraksiyonlama işlemlerinde, suyun Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarından arındırılarak yumuşatılmasında, aerosol karışımlarda gazların arındırılmasında kullanılabilir.

1.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen dört tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

1.5.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Dengenin çok kolay bir şekilde oluştuğu fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol 'den azdır, bu da adsorpsiyon ısısının düşük olduğunu göstermektedir. Yeni kimyasal bağların sayısı azdır, fakat sürekli dipol ve zorlanmış dipol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyon, çok sayıda Van der Waals kuvvetlerini içermektedir.

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde adsorban yüzeyinin belirli bir yerine bağlı olarak kalmaz, bundan dolayı adsorban yüzeyi üzerinde hareket edebilmektedir. Ayrıca adsorplanan madde, adsorban yüzeyinde birikir ve zayıf bir katman oluşturur. Bu durumda katı haldeki adsorbanların yüzey alanları ölçülebilir. Bu şekildeki bir adsorpsiyon prosesi termodinamik yönden tersinirdir. Yani, adsorplanmış olan bir maddenin adsorbanın yüzeyinden ayrılması, başka bir ifadeyle desorpsiyonu mümkün olabilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı şekilde olabilir. Ayrıca fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık arttıkça azalır.

Fiziksel adsorpsiyon, bir çok endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini oluşturmaktadır.

1.5.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanmanın olduğu kimyasal adsorpsiyonda, genellikle kovalent bağların olduğu tek tabakalı bir adsorpsiyon prosesidir. Kimyasal bağlar olduğundan fiziksel adsorpsiyondaki kuvvetlerden daha güçlü kuvvetlerle gerçekleşir. Adsorbanın yüzeyinde moleküllerin bağlanacağı aktif yerlerin bitmesiyle adsorpsiyon sona erer. Bu süreçte açığa çıkan adsorpsiyon ısı 40 ile 200 kcal/mol arasındadır. Bu da adsorpsiyon ısısının yüksek olduğunu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon spesifik özelliktedir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir.

1.5.1.3. Değişim Adsorpsiyonu

İyon değişimlerinin gerçekleştiği bu tür adsorpsiyonlarda, bir maddenin iyonlarının elektrostatik çekim etkisiyle yüzeyindeki yüklü alanlara göç etmesi ve bu alanda birikmesi söz konusudur. Zıt yüklü adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasında elektriksel çekim oluşur ve bundan dolayı adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi birbirini çeker.

1.5.1.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Literatürde son yıllarda kullanılmaya başlanan ve yeni bir yöntem olan biyolojik adsorpsiyon, bakteri ve bitkiler gibi canlılar aracılığıyla yapılabilen adsorpsiyondur. Yapılan araştırmalar sonucunda kirleticilerin sulu ortamda mikroorganizmalar tarafından doğrudan adsorplanabileceği görülmüştür. Ayrıca bu adsorpsiyonun gerçekleşmesi mikroorganizmaların yaşam fonksiyonlarını da etkilememektedir (Hamutoğlu vd. 2012).

Biyolojik adsorpsiyonun kinetik incelemesi iki basamaklıdır. Birinci basamak, pasif giderim denilen fiziksel bir proses olup çok hızlıdır ve kısa sürede dengeye ulaşır. İkincisi, aktif giderim denilen basamak olup daha yavaştır. Ayrıca kirleticilerin hücre zarından içeri taşınımı olup, metabolik aktiviteye bağlıdır. Bu basamak hücre içi giderimdir.

1.5.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

1.5.2.1. Adsorban Yüzey Alanı

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzey alanı ile doğru orantılı olup yüzey alanı arttıkça adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır.

1.5.2.2. Adsorbatın Sudaki Çözünürlüğü ve Molekül yapısı

Adsorbatlar, adsorpsiyon olayını hız ve karakteristik yönden etkilerler. Sudaki çözünürlüğü yüksek olan adsorbatlarla yapılan çalışmalarda adsorplama olayı fazla olurken, sudaki çözünürlüğü daha az olan adsorbatlarla yapılan çalışmalarda ise adsorplama olayı daha az olur. Ayrıca küçük boyutlardaki moleküllerle yapılan adsorpsiyon işlemlerinde adsorplanma olayı daha fazla olur.

1.5.2.3. Sıcaklık

Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklıkla azalır, kimyasal adsorpsiyonun hızı ise sıcaklık yükseldikçe artmaktadır (Smith 1981).

Adsorpsiyon proseslerinde önemli bir etken olan sıcaklık, adsorplama hızını artırarak sürecin daha erken dengeye ulaşmasını sağlar. Ayrıca sıcaklık artışı adsorbat moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerinden difüzyonu artırır, bu durumda adsorplanma miktarı da artacaktır (Wang and Li 2007).

1.5.2.4. pH

Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği ortam asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyon prosesini etkilemektedir. Hem adsorbanın yapısı hem de adsorbatın iyonlaşması pH'dan etkilenmektedir. pH arttıkça adsorban yüzeyinin daha çok negatif yüklerle çevrilmesine neden olur. Adsorbanın negatif yüzeyine, pozitif yüklü adsorbatın birikmesi artan elektriksel kuvvetlerden dolayı artacaktır. Ayrıca pH, adsorbatın yapısında bulunan pozitif ve negatif iyonların iyonlaşmasını etkiler. Bazı adsorbat molekülleri pH arttıkça daha çok iyonlaşırken, bazıları ise daha az iyonlaşır. İyonlaşmanın yüksek olması adsorpsiyonun da yüksek olmasına neden olur (Metcalf and Eddy 1991).

1.5.2.5. Başlangıç Adsorbat Derişimi

Başlangıç adsorbat derişimi arttıkça birim hacimdeki adsorbat miktarı da artacağından adsorban yüzeyine daha çok adsorplanma gerçekleşecektir (Erdem et al. 2004).

1.5.2.6. Adsorban Miktarı

Başlangıç adsorbat derişimi sabit tutulup adsorban miktarı artırıldığında, adsorban yüzeyindeki aktif yerler adsorbat molekülleri tarafından doyurulmamış olarak kalır. Bu durumda daha az adsorplanma gerçekleşecektir (Bulut ve Aydın 2005).

1.5.2.7. Temas Süresi

Temas süresi, adsorpsiyon işlemlerinde adsorpsiyon hızına ve miktarına etki eder. Adsorpsiyonun yeni başladığı andan itibaren adsorbanın yüksek yüzey alanından dolayı adsorplama miktarı fazla olurken, adsorpsiyonun ilerleyen süreçlerinde yüzey alanı gittikçe azalacağından adsorplama miktarı da azalacaktır. Adsorbanın yüzey alanı doygunluğa ulaştığında adsorplanma bu noktadan sonra dış yüzeyde değil de adsorbanın iç yüzey alanında (gözeneklerinde) devam eder, fakat iç yüzey alanı daha az olduğundan adsorplanma gittikçe daha yavaş olacaktır. Gözenekleri olmayan adsorbanlarla yapılan adsorpsiyon işlemlerinde daha kısa sürelerde dengeye ulaşılırken, gözenekleri çok veya büyük olan adsorbanlarla yapılan adsorpsiyon işlemlerinde ise daha geç sürelerde dengeye ulaşılmaktadır (Yu et al. 2000).

1.5.2.2.8. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızının artmasıyla adsorban ile adsorbat etkileşimi artacağından dolayı adsorplanma olayı genellikle daha fazla olmaktadır (Guo et al. 2002)

1.5.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemi ilk başladığı anda hızlıyken, zamanla adsorban yüzeyindeki aktif yerler adsorbat tarafından dolacağından, adsorpsiyon hızı azalır. Bir noktadan sonra çözeltide kalan adsorbat derişimi değişmeyecektir. Bu noktada adsorpsiyonun dengeye

ulaştığı söylenebilir. Denge anında adsorban yüzeyine biriken adsorbat miktarı ile çözültide kalan adsorbat miktarı arasında belirli bir oran oluşur. Bu oranın grafikler üzerinden yorumlanması adsorpsiyon izotermi ile yapılmaktadır (Aksu vd. 1993). Genellikle iki tane izoterm kullanılır. Bunlar; Langmuir ve Freundlich izotermidir.

1.5.3.1. Langmuir İzotermi

1916'da Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından ifade edilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için geçerli olan bir izotermidir. Langmuir denklemi Eşitlik 1.1'de verilmiştir (Ahalya et al. 2005).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.1)$$

Bu denklemde C_e adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin denge konsantrasyonunu (mg/L), q_e birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarını (mg/g), q_m adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini (mg/g) ve K_L Langmuir adsorpsiyon sabitini (L/mg) simgelemektedir. C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğinde doğrunun eğiminden q_m , kayma değerinden ise K_L hesaplanır. Adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren boyutsuz R_L (dağılma) sabiti Eşitlik 1.2'den hesaplanır (McKay et al. 1984).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (1.2)$$

Bu denklemde C_0 , boyar maddenin başlangıç derişimini (mg/L) simgelemektedir. R_L değerleri göz önüne alınarak adsorpsiyon izotermi elverişliliği Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1.3. R_L değerleri ve izoterm tipleri (Bayat 2002)

R_L değerleri	İzoterm tipleri
$R_L > 1$	Elverişli değildir
$R_L = 1$	Lineerdir
$0 < R_L < 1$	Elverişlidir
$R_L = 0$	Tersinmezdir

Tablo 1.3'e bakıldığında R_L değeri 1'den büyük olduğunda adsorpsiyon izotermi Langmuir tipine uygun değildir.

Langmuir izotermine uyum sağlayan bir adsorpsiyon prosesi hakkında elde edilecek bilgiler şu şekilde sıralanabilir:

- Adsorban yüzeyine tutunan adsorbat moleküllerinin hareketleri durmuştur ve bu moleküller aynı türdendir.
- Adsorplanan madde miktarı entalpiyi değiştirmez.
- Adsorbanın tüm aktif yerleri aynı miktarda adsorbat molekülleriyle doygunluğa ulaşır. Yani adsorpsiyon kapasitesi tüm yüzeyde aynıdır.
- Adsorpsiyon hızı birim yüzeyde adsorplanan madde miktarından etkilenmez. Çünkü adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur.
- Adsorbat molekülleri adsorbanın yüzeyine tutunarak yüzeyi doygunluğa ulaştırdığı zamana denge anı denilir. Bu andaki adsorpsiyon en yüksektir.
- Adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşmiştir.

1.5.3.2. Freundlich İzotermi

1906 yılında Freundlich tarafından ifade edilmiştir. Freundlich adsorpsiyon izotermine göre adsorpsiyon tersinirdir, tek tabaka ile sınırlı olmayıp maksimum adsorpsiyon hakkında bir tahmin yapılamaz. Freundlich denklemi Eşitlik 1.3'de verilmiştir (Ng et al. 2003)

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

Bu denklemde K_F Freundlich adsorpsiyon sabitini (L/g) ve n adsorpsiyon yoğunluğunu (g/L) simgelemektedir. $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiğinde doğrunun eğiminden n , kayma değerinden ise K_F hesaplanır.

1.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon prosesinin karakterize edilmesi bakımından önemlidir. Boyar maddenin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu sürecinde ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için çeşitli kinetik modellere başvurulur. Bu modeller; yalancı birinci derecen kinetik model, yalancı ikinci derecen kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere üç sınıfta incelenir.

1.5.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Lagergren tarafından geliştirilen yalancı birinci derecen kinetik model, Eşitlik 1.4'te verilmiştir (Acemioğlu 2004).

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \left(\frac{K_{pf}}{2,303} \times t \right) \quad (1.4)$$

Bu denklemde q_{eq} denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarını (mg/g), q_t herhangi bir t zamandaki adsorbe edilen madde miktarını (mg/g), K_{pf} yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini (dakika^{-1}) ve t temas süresini (dakika) simgelemektedir. $\log(q_{eq} - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden K_{pf} , kesim noktasından q_{eq} hesaplanır.

1.5.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Y.S. Ho tarafından geliştirilen yalancı ikinci derecen kinetik model, Eşitlik 1.5'te verilmiştir (Ho and Mackay 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{ps} \cdot q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (1.5)$$

Bu denklemde K_{ps} yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini (g/mg.dakika) simgelemektedir. t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden K_{ps} , kesim noktasından q_{eq} hesaplanır.

1.5.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilen partikül içi difüzyon model, Eşitlik 1.6'da verilmiştir (Doğan and Alkan 2003).

$$q_t = K_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad (1.6)$$

Bu denklemde K_{id} partikül içi difüzyon hız sabitini (mg/g.dakika^{1/2}) ve C adsorbat ile adsorbat arasındaki tabakanın sınır kalınlığını simgelemektedir. q_t 'nin \sqrt{t} 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden K_{id} , kesim noktasından C hesaplanır.

1.5.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, dengeye ulaşmış adsorpsiyon sisteminde bir değişimin olup olmayacağı ve bu değişim sırasında adsorpsiyon sisteminin ilk ve son hali ile ilgilidir. Adsorpsiyon sürecinin mekanizması ve hızı ile ilgili değildir. Çünkü, adsorpsiyon sürecinin mekanizması ve hızı adsorpsiyon kinetiği ile belirlenir.

Entalpi, maddenin yapısındaki tüm enerji çeşitlerinin toplamını ifade eder. Entalpi ölçülemez fakat kimyasal bir tepkime sonucu girenlerle ürünler arasındaki fark ile belirlenebilir. Kimyasal reaksiyonlar sonucu ürünlerin toplam entalpileri ile girenlerin toplam entalpileri arasındaki farka reaksiyonun entalpi değişimi denir ve ΔH^0 ile simgelenir. ΔH^0 değerinin pozitif olması sistemden ısı alındığını, negatif olması sisteme ısı verildiğini ifade etmektedir.

Entropi, ΔS^0 ile simgelenir ve fiziksel bir sistemdeki düzensizliği ifade etmektedir. Bir sistemin düzensizliği arttıkça sistemin entropisi de artar. Adsorpsiyon sürecinde, adsorbat moleküllerinin adsorbat üzerine birikmesinden dolayı daha düzenli bir hal meydana gelir ve bu nedenle de entropi azalır.

Bir sistemin istemli olup olmayacağını yani kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini ifade eden en uygun termodinamik fonksiyon ΔG^0 ile simgelenen Gibbs serbest enerjisidir. Entalpi değişimine bakılarak sistemin her ne kadar istemli olup olmayacağı hakkında bilgi sahibi olursa da tam bir kriter değildir. Entropi değişimi ise sistemin istemli bir dönüşümde olup olmadığı hakkında bilgi verir. Kendiliğinden gerçekleşen tüm olaylarda sistem kararlı hale geçebilmek için enerjisini minimum yaparken, entropisini ise en yüksek değere çıkarmak ister. ΔG^0 'nin negatif olması olayın kendiliğinden gerçekleştiğini, pozitif olması olayın kendiliğinden gerçekleşmediğini ifade etmektedir, başka bir ifade ile ΔG^0 'nin pozitif olması olayın istemsiz yönde ilerlediğini, ileri yönde gerçekleşebilmesi için enerjiye ihtiyaç duyulduğunu ifade etmektedir.

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için ilk aşamada adsorpsiyon denge sabiti olan K_c , Eşitlik 1.7'den hesaplanır (Acemioğlu ve Alma 2001).

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (1.7)$$

İkinci aşamada Eşitlik 1.8'e göre $\ln K_c$ 'nin $1/T$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından ΔS^0 hesaplanır. T mutlak sıcaklıktır ve birimi Kelvin (K)'dir. R ise gaz sabitidir (8,314 J/mol.K).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R \cdot T} \quad (1.8)$$

Son aşama olarak, hesaplanan ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinden faydalanılarak T sıcaklığındaki ΔG^0 Eşitlik 1.9'dan hesaplanır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - (T \cdot \Delta S^0) \quad (1.9)$$

Bu çalışmanın amacı, vermikülitin doğal hali ile modifiye edilmiş hallerinin, atık suların Azure A giderimindeki potansiyelini belirlemektir. Bunun için Azure A'nın adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu için başlangıç boyar madde miktarı, temas süresi,

adsorban miktarı, pH ve sıcaklık gibi optimum şartlar belirlenecektir. Ayrıca doğal vermikülit, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesi belirlenecektir. Azure A'nın doğal ve modifiye vermikülitler üzerine adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik yönden incelenecektir. Langmuir ve Freundlich izoterm incelemeleri yapılacaktır.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

Jiang et al. (2008), Basit Violet 14 (BV14) boyar maddesinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için doğal ve düşük maliyetli bentonit (Ca-bentonit) ve Na-bentonit adsorbanlarını kullanmışlardır. Adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için kinetik ve izoterm çalışmaları yapmışlardır. Adsorpsiyon üzerine başlangıç boya konsantrasyonu etkisini incelediklerinde boya başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorbe edilen boya miktarının da arttığını ifade etmişlerdir. Adsorpsiyon dengesinin 90 dakikada gerçekleştiğini belirlemelerinden dolayı oldukça hızlı bir adsorpsiyonun gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Çalışmada BV14'ün bentonite adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini incelemek için BaCl₂ ve KCl model tuzlar olarak seçmişlerdir. Bu tuzları kullanarak adsorpsiyon prosesi üzerine tuzların etkisini incelemişlerdir. Sonuçları değerlendirdiklerinde, tuzların varlığının dengede bentonite adsorbe edilen boya miktarını azalttığını belirlemişlerdir. İzoterm çalışmalarında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinin BV14'ün adsorpsiyonunu modellemek için uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Kinetik çalışmalarında ise 0,999 korelasyon katsayısı ile yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Yaptıkları incelemeler sonucunda Na-bentonitin Ca-bentonite göre daha büyük katyon değişim kapasitesine sahip olduğundan dolayı, Ca-bentonite göre daha etkin bir adsorban olduğunu ifade etmişlerdir. Ca-bentonit ve Na-bentonitin katyon değişim kapasitelerini sırasıyla 0,65 ve 1,15 mmol.g⁻¹ olarak belirlemişlerdir.

Li et al. (2009), yaptıkları çalışmalarda adsorbat olarak reaktif boya olan Reaktif Mavi K-GL (RB K-GL) ve Reaktif Sarı K-4G'yı (RYK-4G), adsorban olarak poliepioklorohidrin-dimetilamin/bentonit (EPI-DMA/bentonit) polimerini kullanmışlardır. Verilen iki boyanın EPI-DMA/bentonit üzerine adsorpsiyonunda başlangıç boya konsantrasyonu, boya çözeltisinin pH'sı ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Ayrıca değişik NaOH konsantrasyonları ile desorpsiyon özelliklerini de araştırmışlardır. Her iki boya ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde başlangıçtaki boya

konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığını belirlemişlerdir. Buna ek olarak, adsorpsiyon kapasitesi, adsorbatın yapısıyla ilişkili olduğundan, RYK-4G ile karşılaştırıldığında, RB K-GL molekülü daha büyüktür ve bu da EPI-DMA/bentonite daha düşük adsorpsiyon miktarına neden olduğunu ifade etmişlerdir. Solüsyondaki boya konsantrasyonunun yanı sıra, adsorbe boya boyutu adsorpsiyonu etkileyen diğer önemli faktördür. RY K-4G molekülünün hacmi, RB K-GL'nin hacmine kıyasla daha küçüktür ve bu nedenle de solüsyondan EPI-DMA/bentonitle adsorbe edildiğinde, adsorban yüzey üzerindeki RY K-4G'nin daha az olduğunu ifade etmişlerdir. Verilen boyaların farklı pH'lardaki adsorpsiyonlarını incelediklerinde pH'nın artmasıyla adsorpsiyon kapasitelerinin düştüğünü belirlemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon denemelerinde sıcaklık artışı ile daha hızlı boya adsorplandığını göstermişlerdir. Bu nedenle de adsorpsiyon sürecinin endotermik ve kimyasal olduğunu ifade etmişlerdir. Adsorpsiyon işlemini daha ekonomik hale getirmek ve maddelerin desorpsiyonunun doğasını anlamak için, EPI-DMA/bentonitten adsorbe edilen boyaların desorpsiyon kinetiğini incelemişler ve desorpsiyon kinetiğinin iki aşamalı kinetik oran denklemine uyduğunu bulmuşlardır.

Debrassi and Rodrigues (2011), Rodamin B (RB), kristal mor (CV) ve malakit yeşili (MG) katyonik boyalarının termit dışkıları üzerine adsorpsiyonlarını incelemişlerdir. Termit dışkıları, metaller ve katyonik boyalar için aktif adsorpsiyon bölgeleri olabilen, konjuge edilmemiş fenolik hidroksil gruplarına sahip lignin içerdiğinden adsorban olarak seçmişlerdir. Farklı pH ve sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon prosesini kinetik, termodinamik yönden incelemişlerdir, izoterm uygunluk analizleri yapmışlardır. Çalışmalarında 15, 25, 40 ve 55 °C'deki izoterm parametrelerinin Langmuir ve Freundlich izotermine uygun oldukları ifade edilmiştir. RB sırasıyla 15, 40 ve 25 °C'de elde edilen en sık adsorbe edilen boya (95,53 mg/gün) olduğunu, onu CV (75,71 mg/gün) ve MG (44,78 mg/gün)'nin izlediğini belirlemişlerdir. RB molekülü düz ve düzlemsel olduğundan herhangi bir sterik engel söz konusu olmadığını, CV ve MG molekülleri ise pervane şeklinde olduğundan sterik engel oluşturduklarından dolayı adsorbe edilen boya miktarını azalttığını ifade etmişlerdir. Metanol ve heksanla muamele edilen termit dışkıları, ekstraksiyon işleminin azami adsorpsiyon kapasitesini artırıp arttırmayacağını doğrulamak için RB adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Metanol ile muamele edilen dışkılar 25 °C'de 89,22 mg/gün değerinde maksimum kapasiteli olduğunu ve heksan ile

muamele edildiğinde ise aynı sıcaklıkta maksimum 94,09 mg/gün kapasiteli olduğunu belirlemişlerdir. Metanol ve heksanla muamele edilmeyen termit dışıkları (79,36 mg/gün) ile karşılaştırıldığında, her iki çözücüyle yapılan muamele adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada adsorpsiyon işlemlerinin kinetik parametrelerin yalancı ikinci dereceden model ile daha iyi açıklandığını, termodinamik parametrelerin ise adsorpsiyonun spontan ve endotermik bir süreç olduğunu ayrıca sistemdeki serbestlik derecesini arttırdığını ifade etmişlerdir.

Zhang et al. (2012), fulvik asit (FA) ve hümik asitin (HA) kaolinit, smektit ve vermikülit üzerindeki adsorpsiyon davranışlarını araştırmışlardır. Yaptıkları izoterm incelemeleri sonucunda adsorpsiyon verilerinin Freundlich modeline iyi uyum sağladığını göstermişlerdir. FA ve HA deneysel koşullarda üç kil minerali üzerinde farklı adsorpsiyon davranışları sergilediğini göstermişlerdir. Kaolinit ve smektit, HA için FA'dan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. FA'nın vermikülite karşı en fazla etkilediğini, onu smektit ve kaolinitin takip ettiğini belirlemişlerdir. Vermikülit, HA için daha düşük seviyelerde smektit ve kaolinitten daha güçlü bir afinite gösterdiğini belirlemişlerdir. Denge pH'sının artması veya iyonik kuvvetin azalması, üç kilin tümünde FA/HA adsorpsiyonunun azalmasına neden olduğunu belirlemişlerdir.

Hu et al. (2012), yaptıkları çalışmada tavukçuluk endüstrisinde yem katkı maddesi olarak kullanılan Roksarson bileşiğinin çok katmanlı karbon nanotüplerine (MVCNT) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Roksarson, zehirli inorganik arsenat kirliliği riski oluşturan organoarsenik bir bileşik olduğundan ortamdaki uzaklaştırılması gerektiğini ifade etmişlerdir. Roksarsonun MVCNT'ler üzerindeki adsorpsiyonu 2,0'dan 11,7'ye kadar artan pH ile azaldığını belirlemişlerdir. Yaptıkları izoterm incelemelerinde, Langmuir izotermi ile iyi uyuşmadığından, roksarsonun MVCNT'lerin yüzeyine adsorpsiyonu homojen ve tek katmanlı bir oluşumla sınırlı olmadığını ifade etmişlerdir. 0,99'dan daha büyük korelasyon katsayısı değerleri ile Freundlich ve Polanyi-Manes izoterm modelleri ile uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Kinetik incelemeler sonucunda adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele (0,99'luk korelasyon değeriyle) uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Termodinamik analiz sonucunda ΔH^0 ve ΔG^0 değerlerini negatif olarak belirlemişler, bu nedenle de roksarsonun MVCNT'lere

adsorpsiyonunun egzotermik ve kendiliğinden meydana gelen bir süreç olduğunu ifade etmişlerdir. Roksarsonun MWCNT'lere adsorbe edilmesi, araştırılan düşük sıcaklıkta daha elverişli olduğunu ifade etmişlerdir.

Yener et al. (2006), klinoptilolit ve amberite XAD-4 üzerinde katyonik bir boya olan basit sarı 28 (BY 28)'in adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon hızı verileri, yalancı ikinci dereceden kinetik model kullanılarak analiz etmişlerdir. Adsorpsiyon denge verilerini ise çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri kullanarak belirlemişlerdir. Sonuçlarda, BY 28'in klinoptilolit ve amberlit ile adsorpsiyon davranışının Langmuir veya Freundlich modelleri tarafından tanımlanabileceğini göstermişlerdir. Amberlit üzerinde BY 28 için düşük adsorpsiyon kapasiteleri elde etmişlerdir. Amberlit üzerindeki BY 28 adsorpsiyonu için, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon hız sabitlerinin de arttığını ifade etmişlerdir.

Rosales et al. (2012), NaY zeolit (içeriği Si/Al 2.83, BET alanı $700 \text{ m}^2/\text{g}$) kullanarak bir tiyazin boyası olan Azure B ve krom (VI) boyaalarının adsorpsiyon yöntemiyle ortamdan uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Zeolitler, tetrahedral moleküllerden oluşan bir kristal alüminosilikat mineralleridir. Zeolitler genellikle geniş bir yüzey alanına ve yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptirler, petrol ve gaz kirleticileri, zirai ilaçlar ve metaller için seçici adsorban olarak kullanılırlar. Rosales et al. (2012), her iki kirleticinin karışımı için boyaların ortamdan uzaklaştırılması çalışmasını yapmışlardır. Adsorpsiyon sürecini değerlendirmek için boya konsantrasyonu, izoterm incelemeleri ve kinetik davranış gibi çeşitli değişkenler üzerinde çalışmışlardır. Azure B konsantrasyonunun NaY zeolit adsorpsiyonu üzerindeki etkisi denge koşulları altında araştırmışlardır. Yüksek konsantrasyonlar için boya gideriminin önemli ölçüde azaldığını belirlemişlerdir. İzoterm incelemelerinde, Langmuir modelinin düşük korelasyon değerinden dolayı bu izoterm tipine uymadığını ve bu nedenle de homojen ve tek katmanlı adsorpsiyon görülmediğini ifade etmişlerdir. Freundlich modeli için korelasyon değeri 0,996 olduğu için uyumun sağlandığını ve bu nedenle de heterojen adsorpsiyon görüldüğünü ifade etmişlerdir. Redlich-Peterson izotermi 0,997 korelasyon değeri ile daha iyi uyum sağladığını ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin daha güvenilir olduğunu belirlemişlerdir.

Wang et al. (2009), çalışmalarında ceviz gövdesi (yerel bir düşük maliyetli adsorban) ile sulu çözeltiden krom (VI) uzaklaştırmışlardır. Adsorpsiyon olayını solüsyonun pH'sı, temas süresi, adsorbat konsantrasyonu ve sıcaklık etkenleriyle araştırmışlardır. Cr (VI) gideriminde pH'nın önemli bir etken olduğunu vurgulamışlar ve çalışmalarında pH 1,0'da maksimuma (%97,3) ulaştığını, pH'sı 2,0'dan 4,0'a yükseltildiğinde boya gideriminde keskin bir düşüşün olduğunu ve bundan sonra çok az değişimin olduğunu göstermişlerdir. Çözelti pH'sındaki artış ile adsorpsiyondaki azalma, adsorban ile adsorbat iyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetindeki azalmaya bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Kinetik deneysel veriler, birinci dereceden, partikül içi difüzyon ve Elovich modelleriyle uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerinin ceviz kabuğuna krom (VI) biyosorpsiyonu tanımlamada uygun olduğunu belirlemişler. Sıcaklık etkisini incelediklerinde, adsorpsiyon sürecinde sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyonun dengeye daha hızlı ulaştığını göstermişlerdir. Sıcaklık artışı ile alım oranındaki artış ceviz gövdesinin yüzeyinde bazı yeni emme alanlarının oluşturulması veya yüksek sıcaklıkta adsorban gözeneklerine difüzyon olduğu için krom (VI) iyonlarının partikül içi difüzyon oranının artmasından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Çeşitli sıcaklıklarda ceviz kabuğuna krom (VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermeleri ile çok iyi uyumlu olduğunu ifade etmişlerdir. Termodinamik incelemelerinde elde ettikleri ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerini pozitif, ΔG^0 değerini ise negatif olarak belirlemişlerdir. Bu durum adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu, düzensizliğin arttığını ve sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmişlerdir.

Doğan et al. (2007), çalışmalarında sepiyolit, metil violet (MV) ve metilen mavisinin (MB) sulu solüsyonlardan uzaklaştırılması için bir adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon işlemini temas süresi, karıştırma hızı, iyonik kuvvet, pH ve sıcaklık gibi çeşitli parametreler altında araştırmışlardır. Boya çözeltileri, sepiyolit ile 24 saat süreyle temas halinde tutmuşlar, adsorpsiyonun ilk 15 dakikasında hızlı olduğunu ancak MV'nin 3 saatlik temas süresinden sonra artık boya konsantrasyonunda önemli bir değişiklik saptanmadığını belirlemişlerdir. Böylece, 3 saatlik temas MV adsorpsiyonu için denge durumu olduğunu ifade etmişlerdir. Karşılaştırma yaptıklarında, MB adsorpsiyonu 3 saatten daha uzun sürede denge durumuna ulaştığını belirlemişlerdir. Bu durumun sebebini, daha küçük boyutlu MB'nin gözenek içine daha derin bir şekilde adsorbe edilebileceği için adsorpsiyon dengesinin uzun süreceğini ifade etmişlerdir. Büyük

boyutlu MV'nin adsorpsiyonun daha kısa zamanda dengeye ulaşacağını ifade etmişlerdir. Hem MV hem de MB'nin sepiyolite adsorpsiyonunu 5-9'luk bir pH aralığında incelemişler ve katyonik boyaların adsorpsiyonu için daha yüksek pH kullanımının iyi olduğunu ifade etmişlerdir. Boyar maddelerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonu başlangıçtaki boya konsantrasyonu, iyonik kuvvet ve sıcaklıktaki artışla birlikte arttığını, ancak karıştırma hızından etkilenmediğini; parçacık içi difüzyon kinetik model ile uyumlu olduğunu belirlemişlerdir.

Tekbaş et al. (2009), araştırmalarında sepiyolit doğal mineralini sulu solüsyonlardan Temel Astrazon sarısı 7GL'yi uzaklaştırmak için bir adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon işleminin başlangıç safhalarında arttığını, 180 dakikada dengeye ulaştığını ve daha sonra sabit kaldığını ifade etmişlerdir. Adsorpsiyon işleminin kinetiği, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modelleriyle test etmişler ve sonuçta yalancı ikinci dereceden kinetik model için iyi korelasyon katsayıları elde etmişlerdir. İzoterm incelemeleri, sıcaklık değiştirilerek Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış ve sonuçta Langmuir İzoterm modelinden ($R > 0,99$) elde edilen korelasyon katsayılarını, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinden daha yüksek olarak belirlemişlerdir. Bu nedenle Langmuir denklemi adsorpsiyon işlemini daha iyi temsil ettiğini ifade etmişlerdir. Termodinamik çalışmaları sonucunda, sepiyolit ile boya gideriminin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmişlerdir.

Tang et al. (2012c), etiltrimetilamonyum bromit (CTMAB) kullanarak doğal vermikülit kilini moddifiye ettiklerinde yüzey alanı doğal vermikülite göre daha fazla olan CTMAB-vermikülit elde etmişlerdir. Yüzey alanı değişimini SEM ile incelemişlerdir. Doğal vermikülit ile CTMAB-vermikülit adsorbanlarının metil turuncu boyar maddesi ile adsorpsiyonlarına çalkalama süresi, başlangıç metil turuncu konsantrasyonu, metil turuncu çözeltisinin pH'sının etkisini incelemişlerdir. Başlangıç metil turuncu konsantrasyonunun arttırılmasıyla her iki adsorban için adsorpsiyon yüzdesinin arttığını fakat bu artışın CTMAB-vermikülit için daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Bu durumun nedenini iki adsorban arasındaki yüzey alanı farkından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Farklı çalkalama süresinde yaptıkları adsorpsiyon incelemelerinde adsorpsiyon kapasitesinde bir değişimin olmadığını fakat daha erken denge durumuna

ulaşıldığını gözlemlemişlerdir. 3 ile 11 arasında değişen farklı pH seviyelerinde yaptıkları incelemelerde düşük pH'larda daha elverişli adsorpsiyonun gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Ayrıca pH değişiminin CTMAB-vermikülitin yüzey yükünü değiştirebildiğini ve aynı zamanda metil turuncu moleküler yapısını değiştirebildiğini göstermişlerdir.

Liu et al. (2010), metilen mavisi (MB) boyar maddesini sulu çözeltilerden adsorpsiyon işlemiyle arındırmak için adsorban olarak çitosan-g-poli (akrilik asit) polimerine %10 vermikülit katarak elde ettikleri çitosan-g-poli (akrilik asit)/vermikülit (CTS-g-PAA/VMT) hidrojel kompozitlerini kullanmışlardır. CTS-g-PAA/VMT'ye eklenen %10 vermikülitin adsorpsiyon işlemine etkisini araştırmak için doğal vermikülit ile CTS-g-PAA/VMT'nin MB ile olan adsorpsiyonlarını kıyaslamışlardır. Sonuçta CTS-g-PAA/VMT için birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarının arttığını belirlemişlerdir. Bu nedenle doğal vermikülitin saf polimer içine uygun bir şekilde katılmasının adsorpsiyon kapasitesini artırabileceğini ifade etmişlerdir. pH etkisi incelemeleri için; düşük pH değerlerinde, hidrojen iyonu MB katyonuyla elektrostatik etki oluşturduğundan, adsorbanın artan karboksil grubunun MB için adsorbe edilen miktarlarını azalttığını ifade etmişlerdir. Daha yüksek pH değerlerinde daha fazla hidroksil ve karboksil grubunun oluştuğunu ve bu gruplardan dolayı ortaya çıkan elektrostatik etki ve MB için adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini artırdığını ifade etmişlerdir. Temas süresinin etkisi için, hidrojel kompozitin adsorpsiyon kapasitesi 60 dakika içinde hızla arttığını, 90. dakikada hafif bir şekilde değiştiğini ve daha sonra uzun bir süre adsorpsiyonun meydana gelmediğini ve sonuç olarak MB'nin hazırlanan adsorban üzerine adsorbe edilmesinde denge anının 90. dakika olduğunu belirlemişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonu etkisi için, konsantrasyonun artırılmasıyla boya moleküllerinin adsorban üzerine difüzyonunu hızlandırdığından adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ifade etmişlerdir. İyonik mukavemetin etkisini incelemek için, adsorpsiyon ortamına eklenen NaCl çözeltisi konsantrasyonunu arttırdıklarında daha fazla Na⁺ iyonu oluşacağından iyonik gücün de arttığını ve bu nedenle de adsorbanın negatif yerlerinin elektrostatik çekme kuvvetini düşürdüğünü sonuçta MB için adsorbe olan miktarı azalttığını ifade etmişlerdir.

Silva Jr. et al. (2003), ham yağın susuz ve hidrofobik vermikülit üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Vermikülit numunelerini karnauba balmumu ile susuz (genişletilmiş) ve hidrofobize etmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmalarını, vermikülit matrisleri ile doldurulmuş sütunlar kullanarak ve vermikülit numunelerinin bir yağ-su (50 ppm yağ) emülsiyonunda dağılmasıyla gerçekleştirmişlerdir. Hidrat vermikülitin, ham petrole karşı çok düşük bir adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini belirlemişlerdir. Öte yandan, susuz (genişletilmiş) ve hidrofobik numunelerin yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduklarını belirlemişlerdir. %10 hidrofobize numune, genişlemiş olana kıyasla, %50 oranında artan adsorpsiyon kapasitesini gösterdiğini belirlemişlerdir.

Zhao et al. (2008), katyonik bir boya olan metilen mavisi (MB)'nin, asit modifikasyonu ile vermikülitte türetilmiş silika nano levhalar üzerine adsorpsiyonunu kinetik, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık açısından araştırmışlardır. Adsorpsiyon işleminde, ilk 15 dakika boyunca boya alımının hızlı, yaklaşık 90 dakika içinde dengeye ulaşıldığını belirlemişlerdir. Deneysel sonuçlar, başlangıçtaki boya konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyonun da arttığını göstermişlerdir. Araştırılan aralıkta artan pH değerleri ile adsorpsiyon kapasitesinde artış olduğunu bulmuşlardır. Artan pH değeri ile negatif yüklü yüzey ve negatif yük yoğunluğu arttığından adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ifade etmişlerdir. MB'nin silis nano yapraklarına adsorpsiyonu, Langmuir denge izotermine mükemmel şekilde uyduğunu belirlemişlerdir. Desorpsiyon çalışmalarında etanolün, adsorbe edilen boya için etkin bir desorpsiyon maddesi olduğunu bulmuşlardır. Farklı koşullar altında silika nano levhalar üzerinde MB'nin adsorpsiyonu ile ilgili deneysel veriler, katyonik boya adsorpsiyonunun silika nano levhalar üzerindeki kinetiği, sözde ikinci dereceden modeli takip ettiğini belirlemişlerdir. Silika nano levhalar üzerine MB'nin denge adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça azaldığı, 20 °C'de 9,38 mg/g'den 70 °C'de 9,32 mg/g'ye düştüğünü bulmuşlardır. MB'nin silis nano yapraklı adsorpsiyonu için belirledikleri düşük ΔH^0 değerleri, MB ile silika nano yapraklarının yüzey hidroksil grupları arasındaki etkileşimlerin zayıf olduğunu, ΔG^0 ve ΔH^0 'ın pozitif değerleri, adsorpsiyon işleminde bir enerji bariyerinin varlığına işaret ettiğini, ΔS^0 'nin negatif değerleri, katı ile çözelti arayüzünde azalmış rastlantısallık olduğunu ve silisyum nano yaprağına MB'nin adsorpsiyonunda adsorbanın iç yapısında önemli bir değişiklik olmadığını ifade etmişlerdir.

Cebeci ve Güler (2012), doğal ve %1'lik H_2SO_4 çözeltisi ile aktifleştirilmiş anaerobik çamurun metilen mavisi (MB) boyası ile biyosorpsiyon çalışması yapmışlardır. Partikül büyüklüğü 0,125-0,063 mm arasında olan biyosorbent metilen mavisi ile biyosorpsiyon işlemini başlangıç MB konsantrasyonu, temas süresi, biyosorbent miktarı, çözelti pH'sı ve sıcaklık etkenleri yönünden araştırmışlardır. Ayrıca izoterm çalışmalarında Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermine olan uyumu incelemişler. MB boyasının biyosorpsiyonunda doğal ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur biyosorbentlerinin birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarını sırasıyla 22,27 ve 4,70 mg/g olarak hesaplamışlardır. Doğal ve aktifleştirilmiş biyosorbent kullanılarak yapılan her iki çalışmada başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin de arttığını ifade etmişlerdir. Doğal biyosorbent ile yapılan çalışmada 60 dakika temas süresinde giderim verimini %96, aktifleştirilmiş biyosorbent ile yapılan çalışmada 240. dakika temas süresinde giderim verimini %82 oranlarında belirlemişlerdir. Biyosorbent miktarı etkisi incelemelerinde, doğal biyosorbent ile yapılan çalışmada artan biyosorbent miktarına karşılık birim biyosorbent başına tutulan MB miktarının arttığını, aktifleştirilmiş biyosorbent ile yapılan çalışmada ise bu etkinin azaldığını ifade etmişlerdir. Sıcaklık etkisi incelemelerinde, doğal biyosorbent ile yapılan çalışma için sıcaklığın etkisinin çok fazla olmadığını, aktifleştirilmiş biyosorbent kullanılarak yapılan çalışmada ise sıcaklık arttıkça verimin düştüğünü belirlemişlerdir. pH etkisi incelemelerinde, her iki çalışma için artan pH ile adsorpsiyon kapasitesinde de artış olduğunu belirlemişlerdir. Bu artışın, negatif yüklü yüzeyler ile katyonik boyaların elektrostatik etkileşimlerinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. İzoterm çalışmalarında Freundlich izotermine Langmuir izotermie göre daha uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Her iki biyosorpsiyon çalışmasında da biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğine uyum sağladığını belirlemişlerdir. Termodinamik yönünden yaptıkları incelemeler, her iki çalışmanın da ekzotermik olduğunu, doğal anaerobik çamur kullanılarak yapılan biyosorpsiyonun eş zamanlı olduğunu belirlemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak doğal vermikülit kili ve onun modifiye edilmiş killeri, adsorbat olarak ise Azure A boyar maddesi kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan vermikülit Sivas-Yıldızeli'nden temin edilmiştir. Boya çözeltilerinin hazırlanmasında destile edilmiş su kullanılmıştır. pH ayarlamaları için 1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Modifikasyon işleminde derişik H₂SO₄ kullanılmıştır.

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Spektrofotometre (SHIMADZU CORPOATION marka, UV-1800 240V model UV-Visible spektrofotometre); Azure A'nın maksimum dalga boyundaki absorbans değerlerini belirlemede kullanılmıştır.

Mekanik Çalkalayıcı (Lab. Companion marka, AK-300 model mekanik çalkalayıcı); adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği kapların sabit 30 rpm karıştırma hızında çalkalanmasında kullanılmıştır.

Santifürüj Cihazı (Hettich marka, UNIVERSAL 320 R model santifürüj cihazı); Vermikülit kilinin Azure A çözeltileri içerisinde heterojen olarak dağılan çok küçük boyutlardaki taneciklerinin çöktürülmesinde kullanılmıştır.

pH metre (Thermo Scientific Orion marka, ORION 3 STAR model pH metre); Azure A boya çözeltilerinin pH'sını ayarlama da kullanılmıştır.

3.1.3. Doğal Vermikülitin (DV) Hazırlanması

Vermikülit, doğal haliyle iri tanelidir. Temas alanını büyütmek için havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. 1 mm'den küçük gözeneklere sahip elek yardımıyla iri taneli olan parçacıklar ayrıştırılmıştır. Toz halindeki kil büyük hacimli bir beherde destile edilmiş su ile yıkanmıştır. Kil, santifürj yoluyla sudan ayrıştırıldıktan sonra kili kurutmak amacıyla 120 °C'de ısıtılmış etüvde 24 saat bekletilmiştir. 24 saatin sonunda etüv kapatılmış, kilin nem kapmasını önlemek için etüvün sıcaklığının oda sıcaklığına kadar düşmesi için bir süre daha beklendikten sonra kil etüvden alınarak deneylerde kullanılmıştır.

3.1.4. DV'nin Sıcaklıkla Modifikasyonu

DV'ye kimyasal olarak bağlanmış su molekülleri vardır. Kilin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla kimyasal olarak bağlanmış su moleküllerini kilin yapısından ayırmak gerekir. Bu su molekülleri 24 saat, 120 °C'de etüvde kurutma işleminin uygulanmasıyla DV'den ayrılamazlar. Daha yüksek sıcaklıkla muamele edilmesi gerekir. 3.1.3'te hazırlanmış olan DV tozlarının bir miktarı, 220 °C'de 30 dakika ve bir miktarı da 700 °C'de 30 dakika kül fırınında bekletilerek kimyasal olarak bağlanmış kristal su moleküllerinin ayrılması sağlanmıştır. 30 dakika sonunda kül fırını kapatılmış, kilin nem kapmasını önlemek için kül fırınının sıcaklığının oda sıcaklığına kadar düşmesi için bir süre daha beklendikten sonra killer, kül fırınından alınarak deneylerde kullanılmıştır. Böylece sıcaklık etkisiyle 2 çeşit vermikülit modifiye edilmiş oldu. Bunlardan biri "220 °C'de modifiye edilmiş vermikülit (MV1)" diğeri ise "700 °C'de modifiye edilmiş vermikülit"dir. 700 °C'de modifiye edilmiş vermikülit ile yapılan deneyler sonucunda adsorpsiyon işleminin gerçekleşmediği belirlendiğinden dolayı bu adsorban ile ilgili başka işlem yapılmamıştır. Adsorpsiyonun gerçekleşmediği 4.Bölüm'de yer alan Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

3.1.5. DV'nin Asitle Modifikasyonu

3.1.3'de hazırlanmış olan DV tozlarından 4 g alındı, üzerine 4 mL, 1 M H₂SO₄ ve 10 mL destile edilmiş su eklenerek 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 30 dakika sonunda karışıma destile edilmiş su eklenerek 3000 rpm'de 5 dakika santifürj

edilmiştir. Santifürüj işlemi, pH'sı 6,82 olan destile su ile karışımın pH'sının birbirlerine yakın değerde oluncaya kadar periyodik olarak yapılmış ve son durumda karışımın pH'sı 7,03 olarak ölçülmüştür. Destile su ile yıkama işleminden sonra 3000 rpm'de 5 dakika santifürüj edilen kil kurutulmuştur. Kili kurutmak amacıyla 120 °C'de ısıtılmış etüvde 24 saat bekletilmiştir. 24 saatin sonunda etüv kapatılmış, kilin nem kapmasını önlemek için etüvün sıcaklığının oda sıcaklığına kadar düşmesi için bir süre daha beklendikten sonra kil etüvden alınarak deneylerde kullanılmıştır. Böylece asit etkisiyle "doğal vermikülitin sülfürik asitle modifiye edilmiş hali (MV2)" hazırlanmıştır.

3.1.6. MV1'in Asitle Modifikasyonu

3.1.4'de hazırlanmış olan ve 220 °C sıcaklıkla modifiye edilmiş kilden 4 g alınmış, üzerine 4 mL, 1 M H₂SO₄ ve 10 mL destile edilmiş su eklenerek 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 30 dakika sonunda karışıma destile edilmiş su eklenerek 3000 rpm'de 5 dakika santifürüj edilmiştir. Santifürüj işlemi, pH'sı 6,82 olan destile su ile karışımın pH'sının birbirlerine yakın değerde oluncaya kadar periyodik olarak yapılmış ve son durumda karışımın pH'sı 6,77 olarak ölçülmüştür. Destile su ile yıkama işleminden sonra 3000 rpm'de 5 dakika santifürüj edilen kil kurutulmuştur. Kili kurutmak amacıyla 120 °C'de ısıtılmış etüvde 24 saat bekletilmiştir. 24 saatin sonunda etüv kapatılmış, kilin nem kapmasını önlemek için etüvün sıcaklığının oda sıcaklığına kadar düşmesi için bir süre daha beklendikten sonra kil etüvden alınarak deneylerde kullanılmıştır. Böylece MV1'in asitle modifiye edilmiş hali (MV3) hazırlanmıştır.

3.1.7. Azure A Çözeltilerinin Hazırlanması

0,02918 g Azure A saf katısı üzerine saf su eklenerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde 0,001 M Azure A stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra istenen konsantrasyonlardaki (3, 5, 7, 10 ve 15 mg/L) boya çözeltileri stok çözeltilerden seyreltme yapılarak elde edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Başlangıç Adsorbat Derişiminin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Başlangıç adsorbat derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için 5 adet 100 mL'lik beherlerin her birisine 0,04 g adsorban konulmuştur. Bu beherlerin üzerine 3, 5, 7, 10 ve 15 mg/L Azure A konsantrasyonlarındaki çözeltilerden 25'er mL eklenerek oda sıcaklığında mekanik çalkalayıcı cihazı üzerinde 30 rpm sabit hızında çalkalanır şekilde bekletilmiştir. Belirli süre aralıklarında örneklerin 633 nm dalga boyunda absorbans şiddeti ölçümleri UV-visible spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Yapılan ölçümlerden elde edilen verilerle adsorbanın birim miktarı kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarına karşı zaman (dakika) grafiği, Langmuir ve Freunlich grafikleri oluşturularak analizler yapılmıştır.

3.2.2 Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için aynı özellikteki 6 adet 100 mL'lik beherlere 20, 30 , 40, 50, 60 ve 70 mg adsorban konulmuştur. Bu beherlerin üzerine 5 mg/L Azure A konsantrasyonlarındaki çözeltilerden 25'er mL bırakılarak oda sıcaklığında mekanik çalkalayıcı cihazı üzerinde 30 rpm sabit hızında çalkalanır şekilde bekletilmiştir. Belirli süre aralıklarında örneklerin 633 nm dalga boyunda absorbans şiddeti ölçümleri UV-visible spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Yapılan ölçümlerden elde edilen verilerle adsorbanın birim miktarı kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarına karşı zaman (dakika) grafiği oluşturularak analizler yapılmıştır.

3.2.3. pH'm Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Başlangıç konsantrasyonları 5 mg/L olmak üzere 5 adet 100 mL'lik beherlere Azure A çözeltileri stok çözeltisinden hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ları pH-metre ile her bir deney için 2, 4, 7, 8 ve 11 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra beherlerin içine 0,04 g adsorban konulmuştur. Örnekler, oda oda sıcaklığında 300 dakikalık temas süresince bekletildikten sonra absorbans şiddeti ölçümleri 633 nm dalga boyunda UV-visible spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Yapılan ölçümlerden elde edilen verilerle

adsorbanın birim miktarı kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarına karşı zaman (dakika) grafiği oluşturularak analizler yapılmıştır. Ortamın pH'sı Azure A'nın absorpsiyon şiddetini değiştirdiğinden dolayı gerekli referans çözeltiler kullanılmıştır.

3.2.4. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

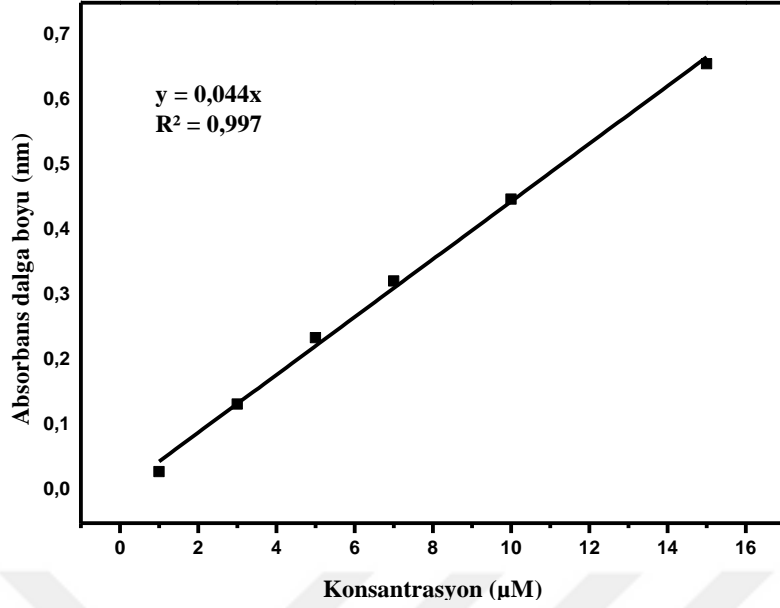
Baslangıç konsantrasyonları 10 mg/L olmak üzere 5 adet 100 mL'lik beherlerde stok çözeltiden Azure A çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra beherlerin her birinin içine 0,05 g adsorban konulmuştur. Deney, 5 farklı sıcaklık aralığında yapılmıştır. Bu sıcaklık değerlerinin en küçüğü oda sıcaklığı (20-25 °C) olarak seçilirken, diğer sıcaklık değerleri ise 34, 39, 45 ve 51 °C olarak seçilmiştir. Deney süresince, deney kabının sıcaklığı belirtilen sıcaklık değerlerinde sabit kalması sağlanmıştır. Belirli süre aralıklarında örneklerin absorbans şiddeti ölçümleri 633 nm dalga boyunda UV-visible spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Yapılan ölçümlerden elde edilen verilerle kinetik ve termodinamik açıdan incelemek amacıyla grafikler oluşturulmuştur.

3.2.5. Uygulanan Denklemler

Deneylerde Azure A'nın miktarı Lambert-Beer kanunu ile belirlenmiştir. Bu kanunda adsorpsiyon şiddeti (A); L/mol.cm birimli molar adsorpsiyon katsayısına (ε), cm birimli çözeltilerin genişliğine (b) ve çözeltilerin mol/L cinsinden derişimine (c) bağlıdır. Eşitlik 3.1'de Lambert-Beer kanunu verilmiştir.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte ε . b değerini bulabilmek için; öncelikle Azur A'nın 1, 3, 5, 7, 10 ve 15 µM derişimlerdeki çözeltilerinden 10 mL hazırlanarak absorbans dalga boyları ölçülmüş, daha sonra da bu derişimlere karşılık absorbans dalga boyları grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiğin eğiminden ε . b değeri belirlenmiştir. Grafik, Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Azure A için Lambert-Beer grafiği

Bir grafiğin eğimi, grafiğin denkleminde verilen x'in katsayısı olduğundan Azure A için $\epsilon \cdot b$ değeri 0,044 olduğu bulunmuştur. Bu değer uygunluk durumu korelasyon katsayısına (R^2) bakılarak anlaşılır. Korelasyon katsayısı 0 ile 1 arasında değerler almakta ve korelasyon katsayısının 1'e yaklaştıkça uygunluğunun artmakta olduğu bilinmektedir (Chiou and Li 2002). Korelasyon katsayısı Şekil 3.1' de gösterildiği gibi 0,997 olarak bulunmuştur.

Okela et al. (2012) aktifleştirilmiş karbonun spesifik yüzey alanını Eşitlik 3.2'yi kullanarak bulunabileceğini ifade etmişlerdir.

$$S = \frac{q_m \cdot N_A \cdot a}{MW} \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2 kullanılarak, DV için Tablo 1.1'de belirlenmiş yüzey alanı (S) değerine (3,14 m^2/g), Tablo 4.3'de belirlenen q_m değerlerine, Avogadro sayısına (N_A), adsorbatın molekül alanına (a), adsorbatın molekül ağırlığına (MW) bağlı olarak MV1, MV2 ve MV3'ün yüzey alanları hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

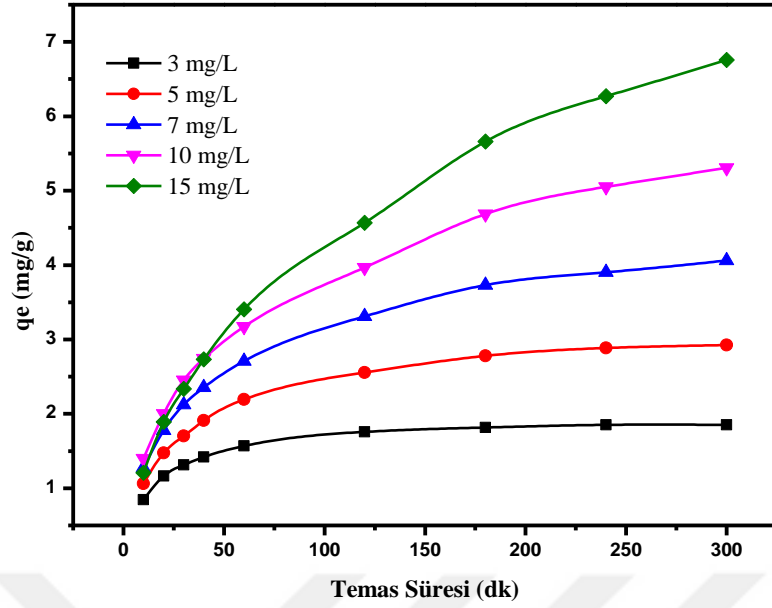
4.1. Başlangıç Boya Adsorbat Derişiminin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla, DV, MV1, MV2, MV3 ve 700 °C'de modifiye edilmiş vermikülit killerin her birisinden 0,04 g alınarak, başlangıç boya konsantrasyonları 3, 5, 7, 10 ve 15 mg/L olan 25 mL Azure A boya çözeltileriyle etkileşimine bakıldı.

Yapılan adsorpsiyon deneylerinde belirtilen başlangıç konsantrasyonlarında Azure A'nın 300 dakikalık temas süresi sonunda DV tarafından adsorplandığı görüldü. Maksimum adsorpsiyonun 240. dakikada, 3 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %89,21 olduğu belirlendi, ayrıca 240. dakikadan sonra adsorplanan boya miktarı sabit kaldığından dolayı adsorpsiyonun dengeye ulaştığı belirlendi.

DV'nin Azure A boyar maddesinin farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki adsorpsiyonuyla ilişkileri incelendiğinde konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyonun da arttığı görüldü. Örneğin 3, 5, 7, 10 ve 15 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonlarında 240. dakika için C_e değerleri sırasıyla 0.34, 0.61, 1.09, 2.49 ve 5.54 mg/L olarak belirlendi. İlk etapta yüksek boyar madde konsantrasyonunda adsorpsiyonun hızlı, zaman ile adsorpsiyon olayının yavaşladığı görüldü.

Azure A'nın başlangıç derişiminin artmasıyla adsorban üzerine adsorplanan madde miktarının arttığı gözlemlendi. Örneğin 3, 5, 7, 10 ve 15 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonlarında 240. dakika için adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (C_{ads}) değerleri sırasıyla 2.82, 4.39, 5.93, 7.61 ve 9.56 mg/L olarak belirlendi. Başlangıç derişiminin artmasıyla DV için elde edilen q_e değerleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



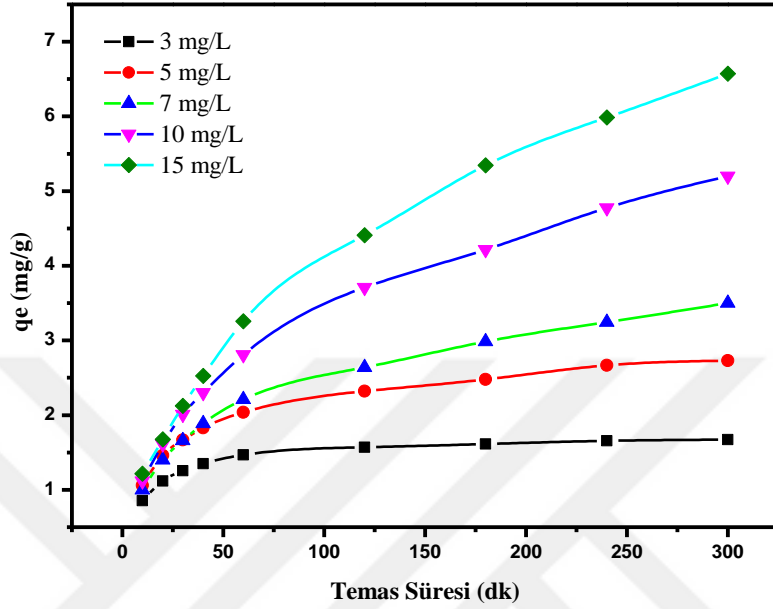
Şekil 4.1. DV yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi

3, 5, 7, 10 ve 15 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonlarında 240. dakika için q_e değerleri sırasıyla 1.76, 2.74, 3.71, 4.79 ve 5.96 mg/L olarak belirlendi. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla q_e değerlerindeki artışın sebebi; boyar madde iyonlarının adsorban yüzeyindeki aktif yerleri sarmasıdır. Bulut ve Aydın (2005), çalışmalarında da bahsettikleri gibi, boyar madde başlangıç konsantrasyonunun artması adsorban yüzeyinde adsorpsiyon için uygun olan yerleri daha fazla boyar madde iyonu sarmış olacağından boyar madde iyonları adsorban tarafından daha fazla adsorplanır.

Şekil 4.1 adsorpsiyon prosesinde konsantrasyonun önemli derecede etkili olduğunu göstermektedir. Konsantrasyonların hepsinde başta hızlı bir adsorpsiyon gözlenmiş zamanla adsorpsiyon tedrici olarak devam etmiş ve 300. dakikada adsorplanan boya miktarı en yüksek değerine ulaşmıştır. Yine Şekil 4.1'den görüleceği üzere konsantrasyonun düşük olduğu durumlarda, kısa süreli temaslarda yüksek giderimle dengeye ulaşmaktadır. Ayrıca dengeye ulaşıldıktan sonra adsorplanan boya miktarı önemli ölçüde değişmemektedir. Yüksek boya konsantrasyonlarında ise adsorpsiyon işlemi daha uzun sürelerde dengeye ulaşmaktadır. Bu durum adsorpsiyon proseslerinde zaman ve konsantrasyonun önemli birer etken olduğunu göstermektedir.

Yapılan adsorpsiyon deneylerinde belirtilen başlangıç konsantrasyonlarında Azure A'nın 300 dakikalık temas süresi sonunda MV1 tarafından dengeye geldiği görüldü. Maksimum

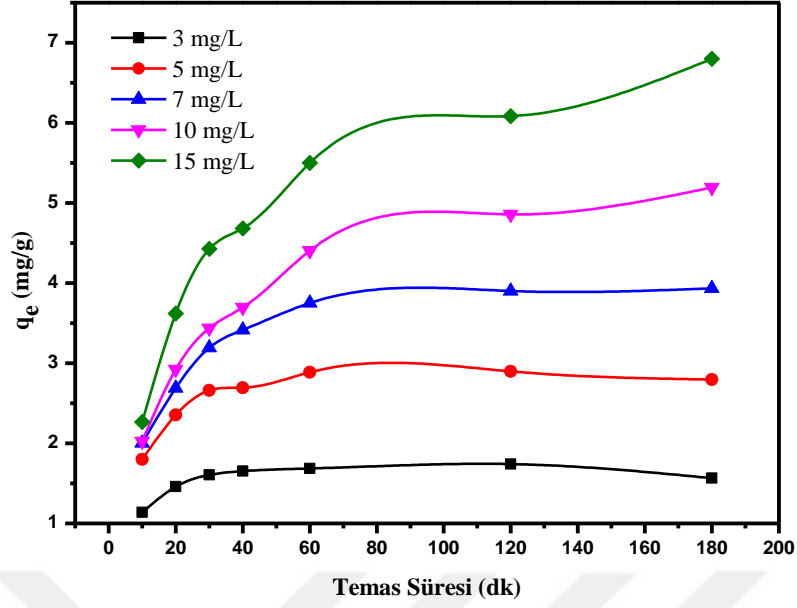
adsorpsiyonun 300. dakikada, 3 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %87,62 olduğu belirlendi. Başlangıç derişiminin artmasıyla MV1 için elde edilen q_e değerleri Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. MV1 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi

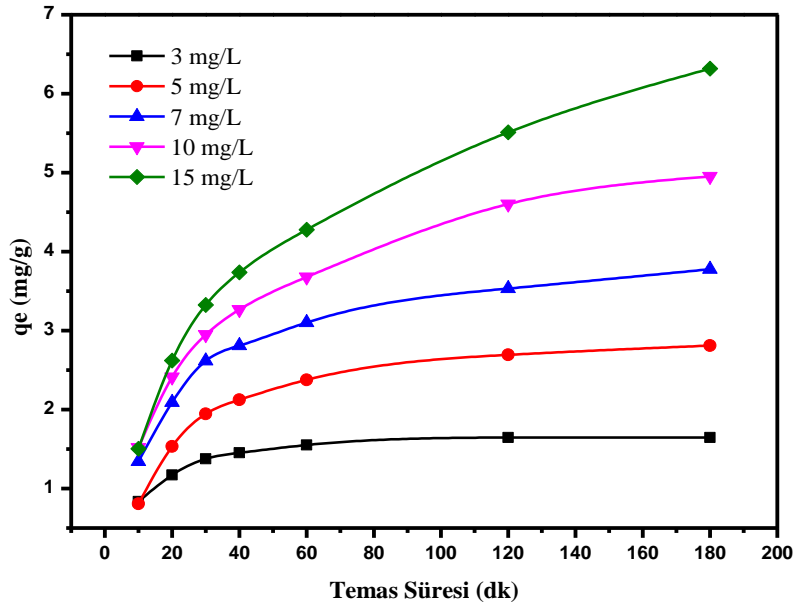
Benzer adsorpsiyon davranışları gösteren MV2 ve MV3 ile yapılan deneyler sonucunda, DV ve MV1'e göre daha kısa sürede ve daha yüksek giderim ile adsorpsiyonun gerçekleştiği gözlenmektedir.

Yapılan adsorpsiyon deneylerinde belirtilen başlangıç konsantrasyonlarında Azure A'nın 180 dakikalık temas süresi sonunda MV2 tarafından adsorplandığı görülmüştür. Adsorpsiyon 120. dakikada dengeye gelmiş olup 5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda yaklaşık %91,64'lük bir verime ulaşılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 3 mg/L olduğu zaman adsorpsiyon yaklaşık 120. dakikada dengeye gelmiş ve %90,19'lük bir verim ile MV2 Azure A'yı adsorplamıştır. Başlangıç derişiminin artmasıyla MV2 için elde edilen q_e değerleri Şekil 4.3'de verilmiştir.



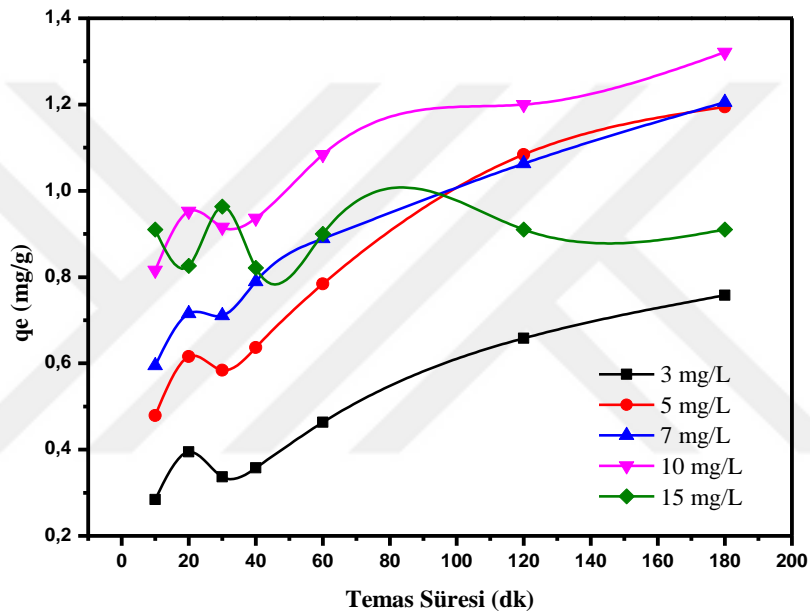
Şekil 4.3. MV2 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi

Yapılan adsorpsiyon deneylerinde belirtilen başlangıç konsantrasyonlarında Azure A'nın MV3 tarafından 180 dakikalık temas süresi sonunda dengeye ulaştığı görülmüştür. Yine benzer bir şekilde MV3'de 3 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonunun yaklaşık 120. dakikada dengeye ulaşmıştır. MV3'ün Azure A'yı kaldırma verimi yaklaşık %87,79'dur. Başlangıç derişiminin artmasıyla MV3 için elde edilen q_e değerleri Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. MV3 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi

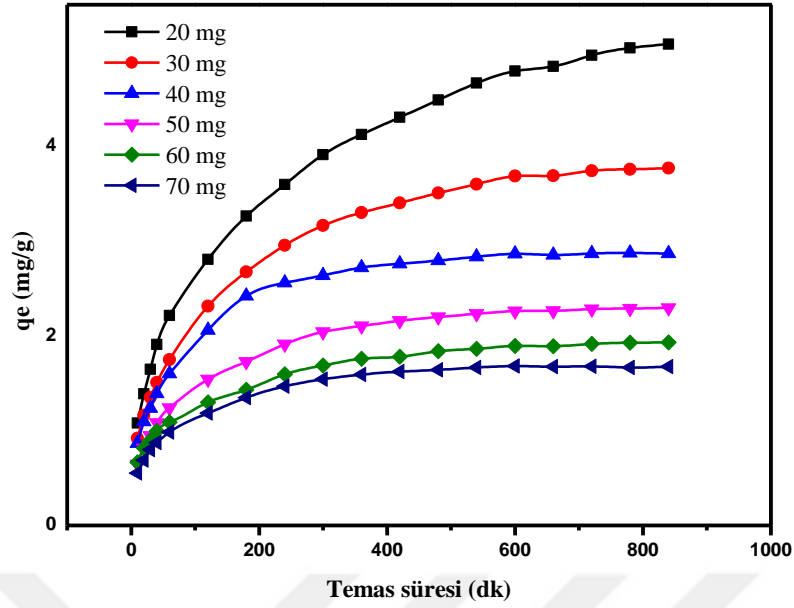
Belirtilen başlangıç konsantrasyonlarında Azure A'nın 700 °C'de modifiye edilmiş vermikülit kili ile 180 dakikalık temas süresi boyunca q_e değerlerinin pek az değiştiği veya hiç değişmediği gözlemlendi. Örneğin 10. dakikada, 15 mg/L başlangıç konsantrasyonunda q_e değeri ile 180. dakikadaki q_e değeri 0,68 mg/g değerinde sabit kalmıştır. Başlangıç derişiminin artmasıyla 700 °C'de modifiye edilmiş vermikülit kili için adsorpsiyonun gerçekleşmediği Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Adsorpsiyonun gerçekleşmemesi vermikülitin 700 °C'ye kadar ısıtılmasında yapısal bozunmaya uğradığını ve bu nedenle de adsorplama işlevini kaybettiğini göstermektedir.



Şekil 4.5. 700 °C'de modifiye edilmiş vermikülit kili yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda konsantrasyonun etkisi

4.2. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla DV, MV1 ve MV2'nin her birisinden 20 ile 70 mg aralığında alınarak, konsantrasyonu 5 mg/L olan 25 mL Azure A boya çözeltileri içinde adsorpsiyon deneyleri yapıldı. 840 dakikalık temas süresince DV miktarının artışıyla elde edilmiş q_e değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. DV yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi

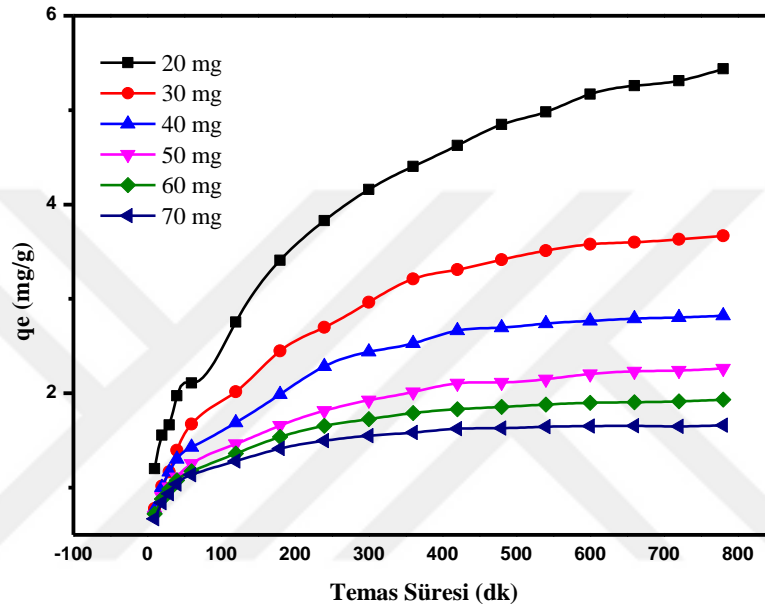
Şekil 4.6'ya bakıldığında Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonu adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 mg'lık adsorban miktarlarında 600. dakika için q_e değerleri sırasıyla 4.8, 3.69, 2.87, 2.26, 1.89 ve 1.68 mg/g olarak belirlendi. Bu durum, adsorban yüzeyinde aktif yerlerin Azure A molekülleri tarafından doldurulmadan kalması ve sonuç olarak daha az boyar madde ile temas etmesine neden olmaktadır.

Şekil 4.6'ya dikkat edilirse adsorban miktarının artmasıyla adsorbanın gramı başına adsorplanan maksimum boyar madde miktarı azalmaktadır. Artan adsorban miktarı ile adsorbanın gramı başına adsorplanan boyar madde miktarının azalması birim adsorpsiyon ile açıklanabilir. Çünkü adsorpsiyon miktarı arttığı için, adsorbanın hesaplanan q_e değeri daha az çıkmaktadır.

Yine Şekil 4.6'dan görüleceği üzere adsorban miktarının fazla olduğu durumlarda, kısa süreli temaslarda ve yüksek bir giderim sonucunda adsorpsiyon dengeye varmaktadır. Ayrıca dengeye ulaşıldıktan sonra da adsorplanan boya miktarı önemli ölçüde değişmemektedir. Örneğin 70 mg'lık adsorban miktarında 600. dakikada %93,14 giderim oranında dengeye ulaşırken, 20 mg'lık adsorban miktarında 840. dakikada %81,22 giderim oranında olduğu ve halen dengeye ulaşamadığı belirlendi. Adsorban miktarının

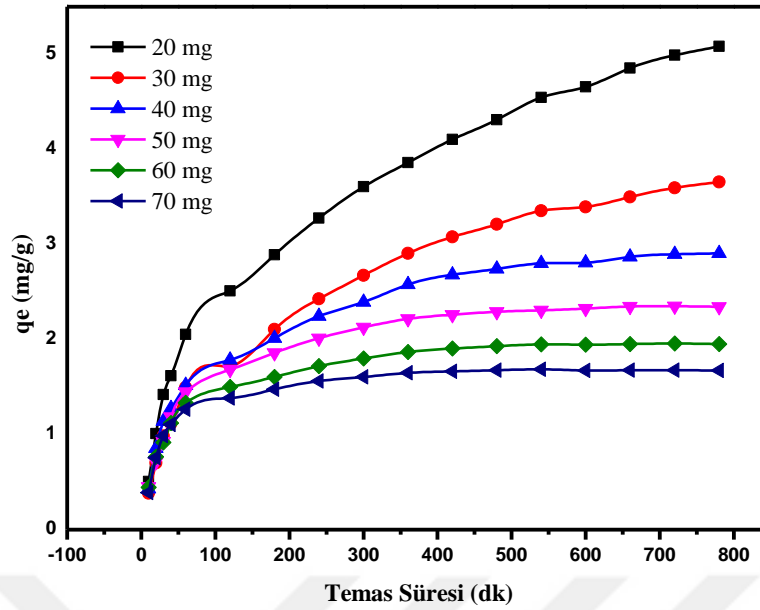
az olduğu durumlarda adsorpsiyon işlemi daha uzun sürelerde dengeye ulaşarak adsorpsiyon tamamlanır. Bu durum adsorpsiyon proseslerinde adsorban miktarının önemli bir etken olduğunu göstermektedir.

780 dakikalık temas süresince MV1 ile yapılan deneye ait MV1 miktarının artışıyla elde edilmiş q_e değerleri Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. MV1 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi

DV ile benzer adsorpsiyon davranışları gösteren MV1 ile yapılan deneyler sonucunda, birbirine yakın temas sürelerinde ve birbirine yakın giderim ile adsorpsiyonun dengeye ulaştığı belirlendi. Örneğin, DV ile yapılan deneyde 70 mg'lık adsorban miktarında 600. dakikada %93,14 giderim oranında dengeye ulaşırken, MV1 ile yapılan deney sonucunda 70 mg'lık adsorban miktarında 660. dakikada %91,75 giderim oranında dengeye ulaştığı belirlendi. 780 dakikalık temas süresince MV2 ile yapılan deneye ait MV2 miktarının artışıyla elde edilmiş q_e değerleri Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. MV2 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi

DV ve MV1 ile benzer adsorpsiyon davranışları gösteren MV2 ile yapılan deneyler sonucunda, DV ve MV1'e göre daha kısa sürede ve daha yüksek giderim ile adsorpsiyonun dengeye ulaştığı gözlemlendi. Örneğin, MV2 ile yapılan deneyde 540. dakikada 70 mg'lık adsorban miktarında 540. dakikada %94 giderim oranında dengeye ulaştığı belirlendi.

4.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla, DV, MV1, MV2 ve MV3'ün her birisinden 0,04 g alınarak, başlangıç boya konsantrasyonları 5 mg/L olan 25 mL Azure A boya çözeltileriyle 300 dakika temas süresince adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Deneylerin tümüne ait deneysel veriler Tablo 4.1 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.

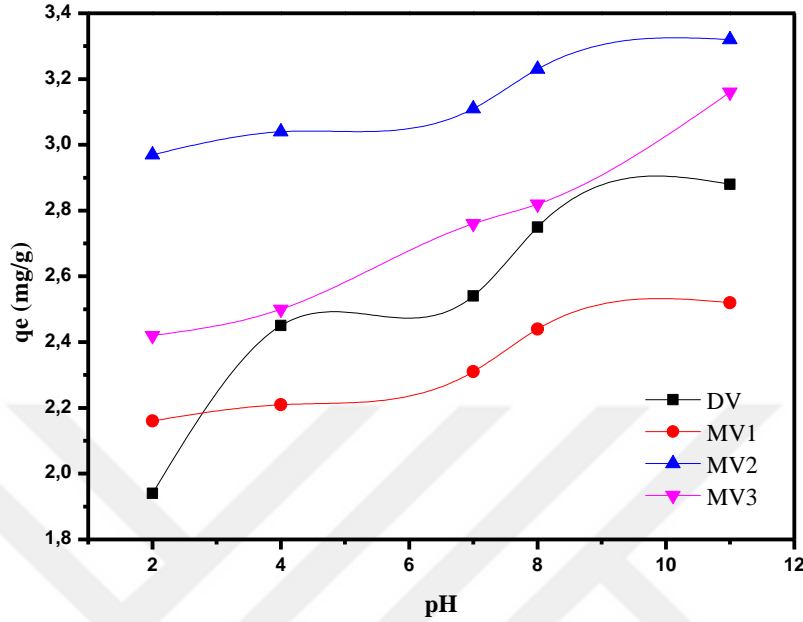
Tablo 4.1. Farklı pH'larda Azure A'nın DV, MV1, MV2 ve MV3 üzerine adsorpsiyonunda elde edilen deneysel veriler

Kil	pH	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% Verim
DV	2	2,38	3,11	1,94	43,44
	4	1,66	3,93	2,45	70,28
	7	1,3	4,07	2,54	75,77
	8	0,91	4,39	2,75	82,79
	11	0,82	4,61	2,88	84,95
MV1	2	2,03	3,45	2,16	63,01
	4	1,91	3,53	2,21	64,94
	7	1,5	3,69	2,31	71,04
	8	1,31	3,9	2,44	74,88
	11	1,35	4,03	2,52	74,9
MV2	2	0,76	4,75	2,97	86,2
	4	0,77	4,87	3,04	86,33
	7	0,71	4,97	3,11	87,55
	8	0,96	5,17	3,23	84,33
	11	0,55	5,31	3,32	90,61
MV3	2	1,68	3,86	2,42	69,74
	4	1,65	4,01	2,5	70,88
	7	1,41	4,43	2,76	75,78
	8	1,19	4,51	2,82	79,11
	11	0,85	5,05	3,16	85,57

Tablo 4.1'e bakıldığında yapılan deneylerin sonucunda her adsorban türü için adsorpsiyon veriminin, pH yükseldikçe arttığı görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon değerlerinin pH 11'de olduğu belirlendi. Bu durum genellikle beklenen bir durumdur.

Tablo 4.1'e bakıldığında DV, MV1, MV2 ve MV3'ün Azure A boyar maddesinin farklı pH'lardaki adsorpsiyonuyla ilişkileri incelendiğinde her adsorban türü için pH'nın artmasıyla adsorpsiyonunda arttığı görülmektedir. Örneğin DV adsorbanı için pH 2, 4, 7, 8 ve 11'de q_e değerleri sırasıyla 1.94, 2.45, 2.54, 2.75 ve 2.88 mg/g olarak belirlendi.

Deneysel veriler Tablo 4.1'da değerlendirilerek Azure A'nın farklı pH değerlerindeki adsorbanın gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. DV, MV1, MV2 ve MV3 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda pH'nın etkisi

Düşük pH'larda ortama daha çok H^+ iyonları salınmaktadır, bu nedenle de adsorban yüzeyi pH 2'de diğer pH değerlerine göre en yüksek oranda pozitif olur. Katyonik olan Azure A'nın molekülleri ile adsorban yüzeyindeki pozitif yükler birbirini iterler. Bu durum adsorplanan Azure A miktarının azalmasına neden olur. pH 2'de adsorpsiyonun en az olması bu durumdan kaynaklanmaktadır. pH arttıkça ortama daha az H^+ iyonları salındığından pozitif yüklü Azure A moleküllerinin adsorban yüzeyindeki pozitif yüklerle olan itme kuvvetleri azalmaktadır, dolayısıyla adsorplanan Azure A miktarı artmaktadır.

4.4. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

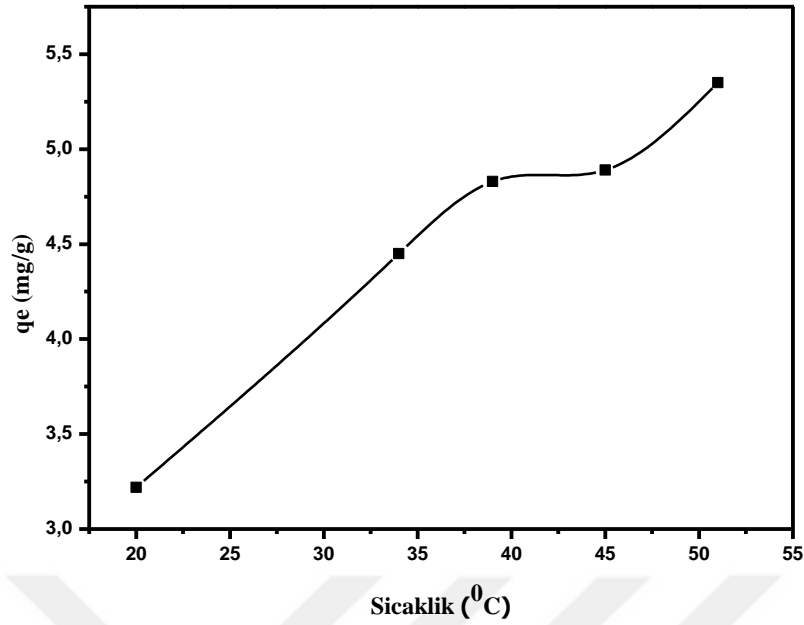
Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla, DV, MV1, MV2 ve MV3'ün her birisinden 0,05 g alınarak, sıcaklıkları; oda sıcaklığı ($25^{\circ}C$), 34, 39, 45 ve $51^{\circ}C$ 'de, başlangıç boya konsantrasyonları 10 mg/L olan 25 mL Azure A boya çözeltileriyle olan adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Deneylerin tümüne ait deneysel veriler Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Farklı sıcaklıklarda Azure A'nın DV, MV1, MV2 ve MV3 üzerine adsorpsiyonunda elde edilen deneysel veriler

Kil	T (°C)	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	% Verim
DV	25	3,54	6,45	3,22	64,54
	34	1,79	8,91	4,45	83,24
	39	1,34	9,66	4,83	87,83
	45	1,37	9,83	4,89	87,76
	51	1,04	10,7	5,35	91,09
MV1	25	2,73	7,09	3,54	72,15
	34	1,85	8,75	4,37	82,54
	39	1,66	9,4	4,7	84,98
	45	1,02	10,4	5,19	91,08
	51	1	11,2	5,6	91,77
MV2	25	2,97	6,85	3,42	69,71
	34	1,16	9,44	4,74	89,04
	39	1,06	10	5	90,46
	45	0,65	10,7	5,37	94,29
	51	0,52	11,7	5,84	95,76
MV3	25	2,03	8,07	4,02	79,93
	34	1,61	9,09	4,52	84,95
	39	0,69	10,41	5,19	93,8
	45	0,61	10,99	5,47	94,72
	51	0,46	11,74	5,89	96,22

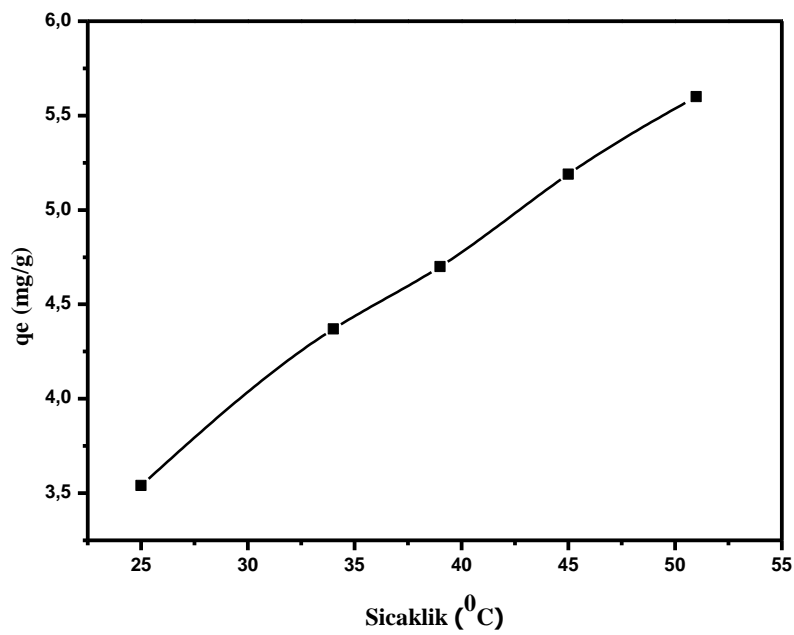
Tablo 4.2'ye bakıldığında 110 ile 210 dakikalık temas süresi aralığında Azure A'nın DV, MV1, MV2 ve MV3 üzerine farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonuyla ilişkileri incelendiğinde, her adsorban türü için sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun da arttığı görülmektedir.

DV ile 200 dakikalık temas süresince yapılan adsorpsiyon deneyinde maksimum adsorpsiyon 200. dakikada, 51 °C'de, %91,09 oranında olduğu ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun da arttığı belirlendi. Azure A'nın farklı sıcaklıklardaki adsorbanın gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları Şekil 4.10'da verilmiştir.



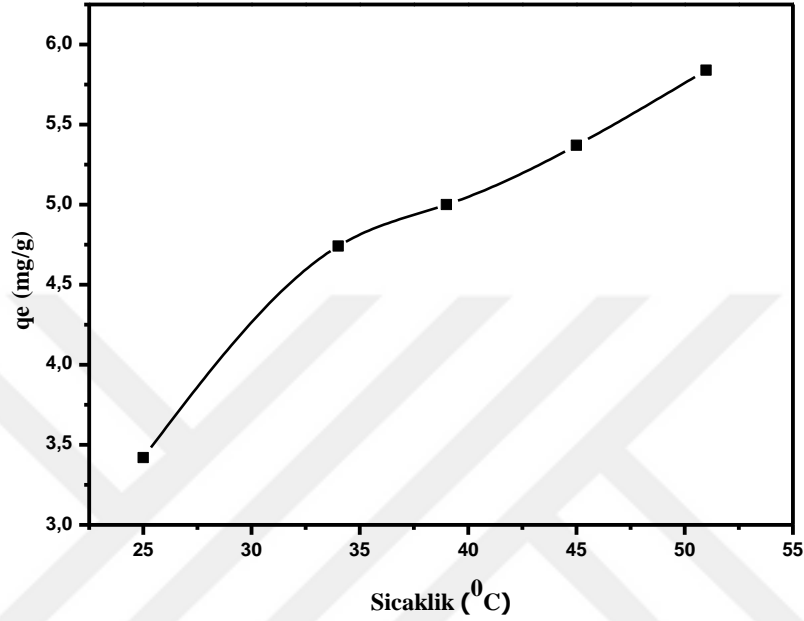
Şekil 4.10. DV yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

MV1 ile 210 dakikalık temas süresince yapılan adsorpsiyon deneyinde maksimum adsorpsiyon 200. dakikada, 51 °C'de, %91,77 oranında olduğu ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun da arttığı belirlendi. Azure A'nın farklı sıcaklıklardaki adsorbanın gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları Şekil 4.11'de verilmiştir.



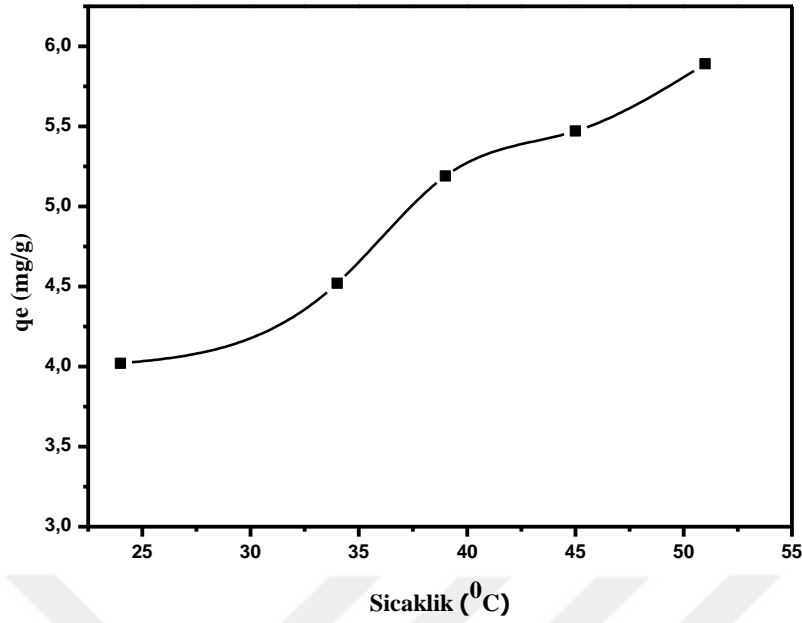
Şekil 4.11. MV1 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

MV2 ile 210 dakikalık temas süresince yapılan adsorpsiyon deneyinde maksimum adsorpsiyon 200. dakikada, 51 °C'de, %95,76 oranında olduğu ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun da arttığı belirlendi. Azure A'nın farklı sıcaklıklardaki adsorbanın gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. MV2 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

MV3 ile 110 dakikalık temas süresince yapılan adsorpsiyon deneyinde maksimum adsorpsiyon 90. dakikada, 51 °C'de, %96,22 oranında olduğu ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun da arttığı belirlendi. Azure A'nın farklı sıcaklıklardaki adsorbanın gramı başına adsorplanan boyar madde miktarları Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. MV3 yüzeyine Azure A'nın adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

Verilen adsorbanlar için sıcaklık arttıkça adsorpsiyonda artma olduğundan dolayı adsorpsiyon endotermiktir denilebilir. Ayrıca adsorpsiyonun seyri parçacık içi difüzyon modeli ile kontrol edildiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışıyla arttığı görülür. Bu durum difüzyon sürecinin endotermik olmasının bir nedenidir (Mane et al. 2007). Nitekim bu çalışmada kinetik incelemeler bölümünde bahsedildiği üzere, adsorpsiyon kinetik yönden incelenerek parçacık içi difüzyon modeliyle uyumlu olduğunu göstermektedir.

4.5. Adsorpsiyon İzoterm İncelemeleri

DV, MV1, MV2 ve MV3 üzerine Azure A'nın adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre farklı başlangıç konsantrasyonlarında (3, 5, 7, 10 ve 15 mg/L) incelendi. Adsorbanların tümü için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

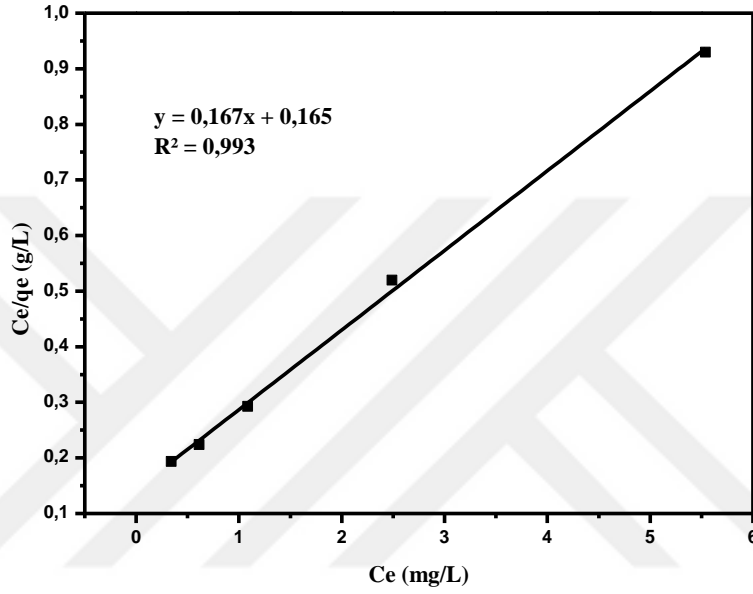
Tablo 4.3. Azure A'nın DV, MV1, MV1 ve MV3 üzerine adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Kil	C_0 (mg/L)	Langmuir İzotermi				Freundlich İzotermi		
		R_L	R^2	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F (L/mg)	n (g/L)
DV	3	0,23	0,993	1,01	5,99	0,847	2,84	2,82
	5	0,16						
	7	0,12						
	10	0,09						
	15	0,06						
MV1	3	0,25	0,986	0,71	6,58	0,979	2,94	3,04
	5	0,18						
	7	0,14						
	10	0,11						
	15	0,09						
MV2	3	0,22	0,988	1,16	7,14	0,831	3,44	2,49
	5	0,15						
	7	0,11						
	10	0,08						
	15	0,05						
MV3	3	0,3	0,994	0,77	6,23	0,989	2,72	2,39
	5	0,2						
	7	0,15						
	10	0,11						
	15	0,08						

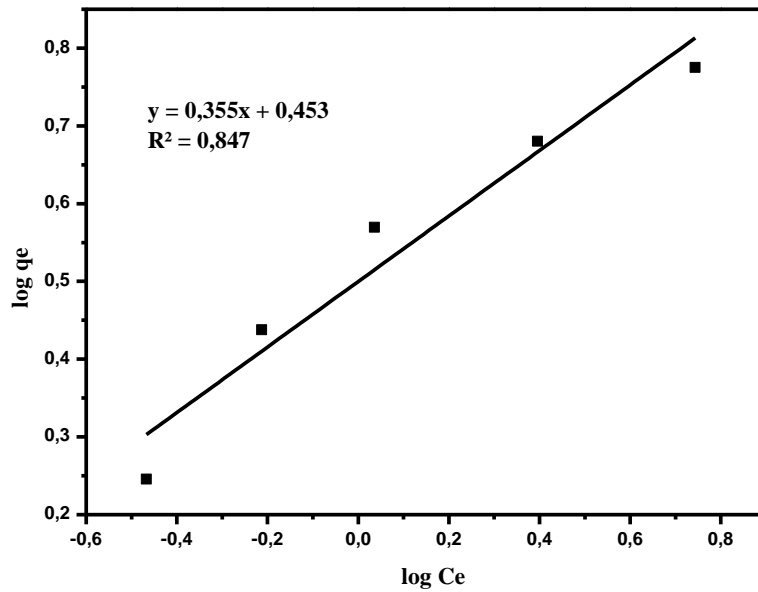
Tablo 4.3'e bakıldığında adsorbanların hepsinde Langmuir izotermi için 0,986 ile 0,994 arasında yüksek korelasyon değerleri belirlendi. Freundlich izotermi için ise 0,831 ile 0,989 arasında olan ve Langmuir izotermine göre daha düşük korelasyon değerleri belirlendi. Langmuir izotermi korelasyon değerlerinin, Freundlich izotermi korelasyon değerlerinden daha büyük olması adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermi ile daha çok uyumlu olduğunu gösterir. Langmuir izotermine uyumdan dolayı Azure A'nın

adsorpsiyonu adsorbanlar üzerindeki spesifik homojen bölgelerinde gerçekleştiği, adsorbanların tek tabaka ile örtülü oldukları ve yüzeyde Azure A moleküllerinin birbirleri ile etkileşimlerinin ihmal edilebilecek kadar az olduğu söylenebilir.

Langmuir izoterminde yüksek korelasyon değerine (0,993) sahip olan DV için izoterm Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te verilmiştir.

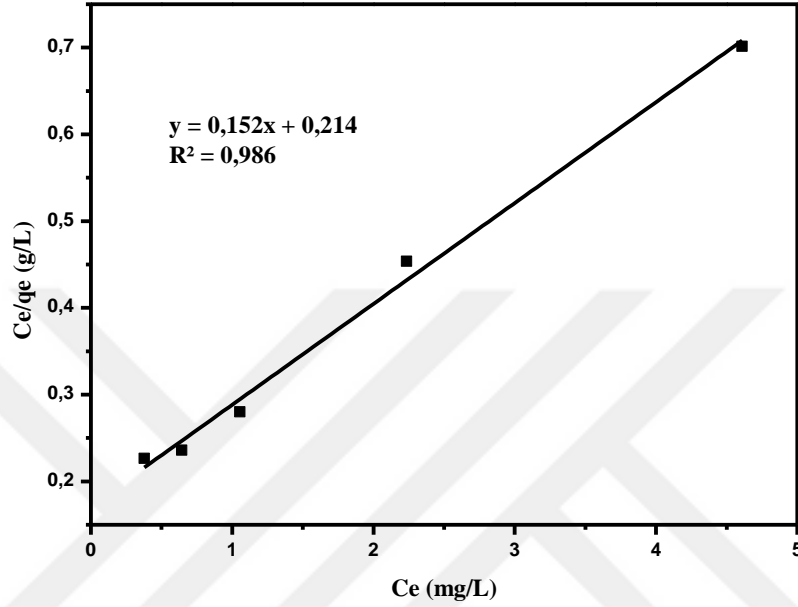


Şekil 4.14. Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

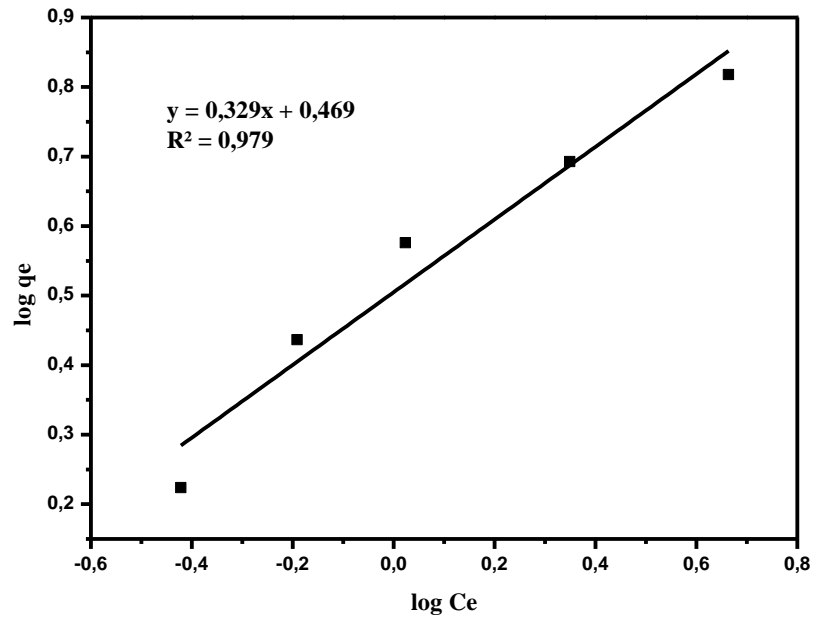


Şekil 4.15. Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Tablo 4.3'e bakıldığında MV1 için yüksek Langmuir izoterm korelasyon değerine (0,986), yüksek q_m değerine (6,58 mg/g), yüksek Freundlich izoterm korelasyon değerine (0,979) ve yüksek K_F değerine (2,94 L/mg) sahip olduğundan dolayı iyi bir adsorban olduğu söylenebilir. MV1 için izotermeler Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir.

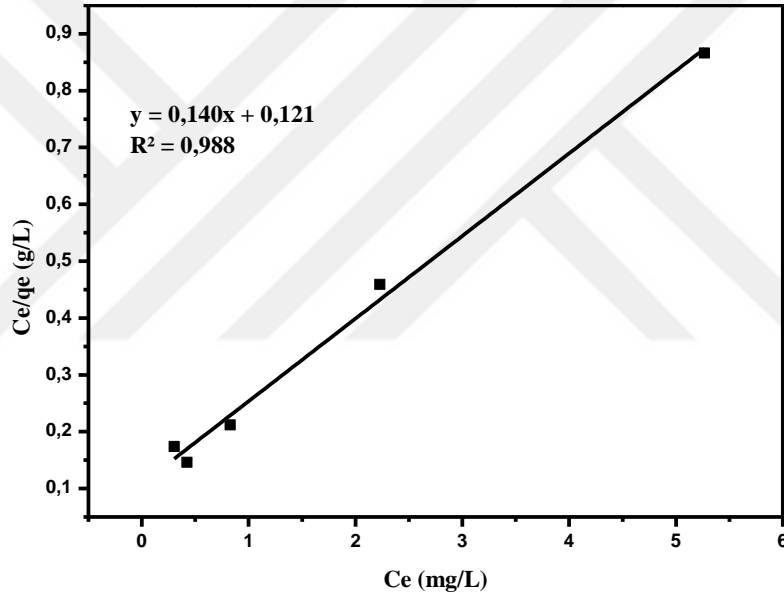


Şekil 4.16. Azure A'nın MV1 üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

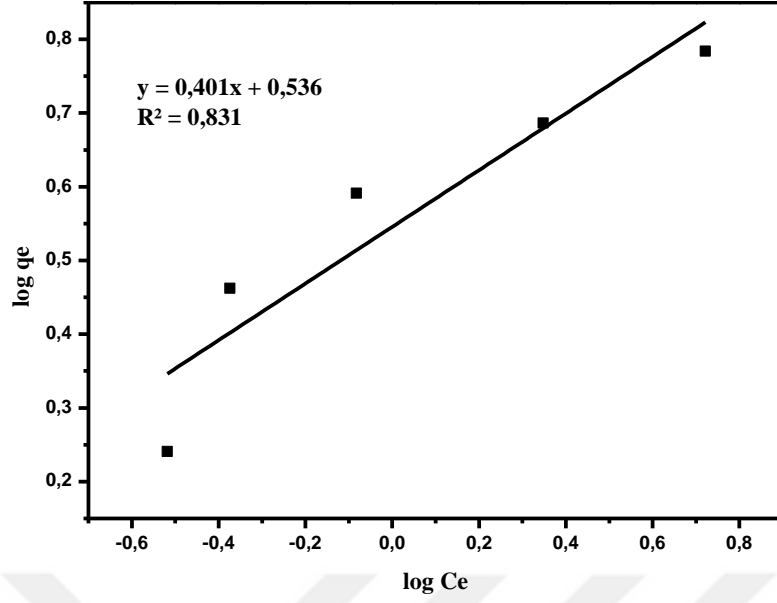


Şekil 4.17. Azure A'nın MV1 üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Tablo 4.3'e bakıldığında MV2 için q_m değeri en yüksek (7,14 mg/g) değerdedir, diğer adsorbanlar için bu değer daha düşük (5,99 ve 6,58 mg/g arasında) ve birbirlerine çok yakındır. K_L değerleri ise MV2 için yine en yüksektir (1,16 L/mg), diğer adsorbanlar için daha düşüktür (0,71 ve 1,01 mg/g arasında). MV2 için q_m ve K_L değerlerinin ikisi de diğer adsorbanların değerlerine göre yüksek olduğundan dolayı Azure A ile adsorpsiyonu için MV2'nin daha uygun adsorban olduğu söylenebilir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da MV2 için izotermler verilmiştir. Ayrıca Langmuir izoterminde yer alan boyutsuz ayırma faktörü (R_L) değerleri Tablo 4.3'de verildiği gibi tüm adsorbanlar için 0 ile 1 arasında belirlendi. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını göstermektedir (Aksu and Yener 2001).

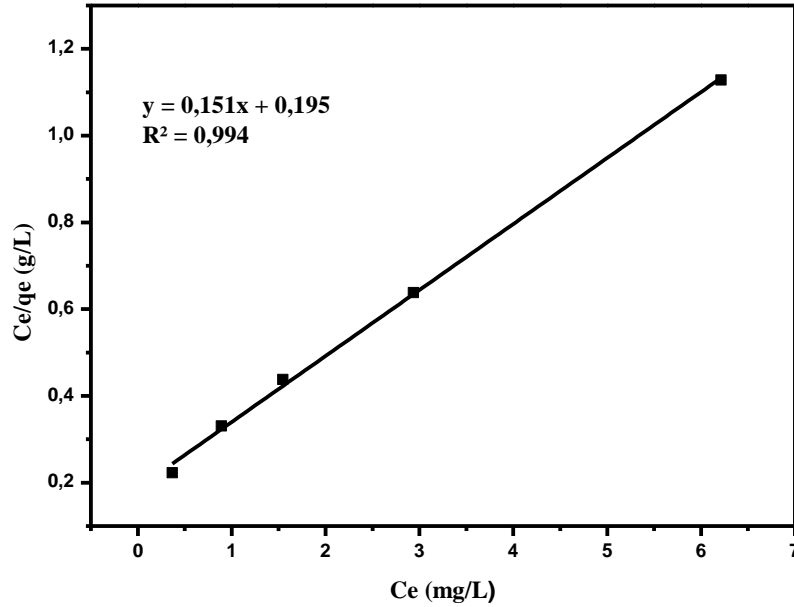


Şekil 4.18. Azure A'nın MV2 üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

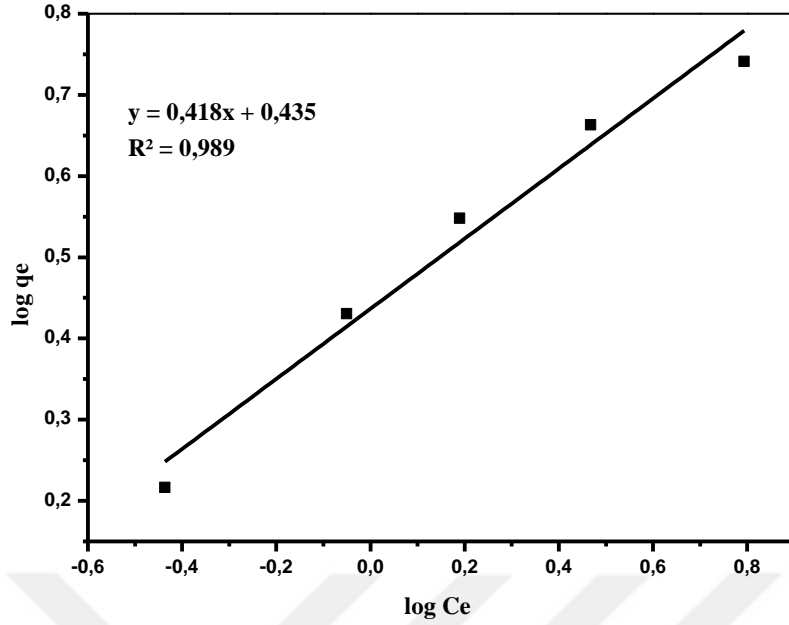


Şekil 4.19. Azure A'nın MV2 üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Freundlich ve Langmuir izotermi için en yüksek korelasyon değerlerine (0,994 ve 0,989) sahip ve dolayısıyla iki izotermin en etkili olduğu MV3 izotermi Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi



Şekil 4.21. Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

4.6. Adsorban Yüzey Alanının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorban yüzey alanının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek amacıyla MV1, MV2 ve MV3'ün Tablo 4.3'de belirlenen q_m değerlerinden faydalanılarak Eşitlik 3.2 kullanılarak adsorbanların yüzey alanları hesaplandı. Hesaplanan yüzey alanı değerleri Tablo 4.4'te verilmiştir. Hesaplanan değerler DV için Tablo 1.1'de belirlenmiş yüzey alanı değeriyle ($3,14 \text{ m}^2/\text{g}$) karşılaştırıldı.

Tablo 4.4. Azure A'nın MV1, MV2 ve MV3 üzerine adsorpsiyonlarında hesaplanan yüzey alanı değerleri

Adsorban	MV1	MV2	MV3
Yüzey alanı (m^2/g)	3,45	3,74	3,27

Tablo 4.4'e bakıldığında MV1, MV2 ve MV3 için yüzey alanı değerleri DV'nin yüzey alanı değerine göre yüksek çıkmıştır. Bu durumda yapılan tüm modifikasyon işlemleri sonucunda yüzey alanının arttırıldığı söylenebilir.

Tablo 4.3'e bakıldığında, yüzey alanının artırılmasıyla MV1, MV2 ve MV3 için belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin (sırasıyla 6.58, 7.14, 6.23 mg/g) DV'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesine (5.99 mg/g) göre daha yüksek olduğu görüldü.

4.7. Adsorpsiyon Kinetikleri

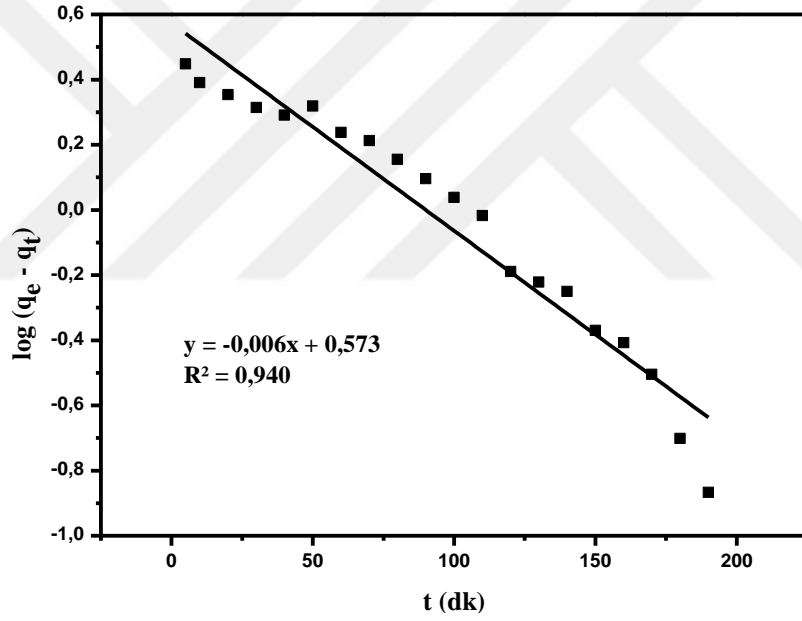
Adsorpsiyon kinetiklerini incelemek amacıyla DV, MV1, MV2 ve MV3'ün her birisinden 0,05 g alınarak, sıcaklıkları; oda sıcaklığı (25 °C), 34, 39, 45 ve 51 °C'de, başlangıç boya konsantrasyonları 10 mg/L olan 25 mL Azure A boya çözeltileriyle adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Verilen her adsorban için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinin uyumluluğu araştırıldı. Bu modellerden faydalanılarak adsorpsiyon mekanizması ve hızı hakkında bilgi elde edildi. En uyumlu model korelasyon değerlerine bakılarak belirlendi. Elde edilen tüm kinetik model denklemlerine ait veriler Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Azure A'nın DV, MV1, MV2 ve MV3 üzerine adsorpsiyonlarında hesaplanan tüm kinetik parametrelere ait sayısal veriler

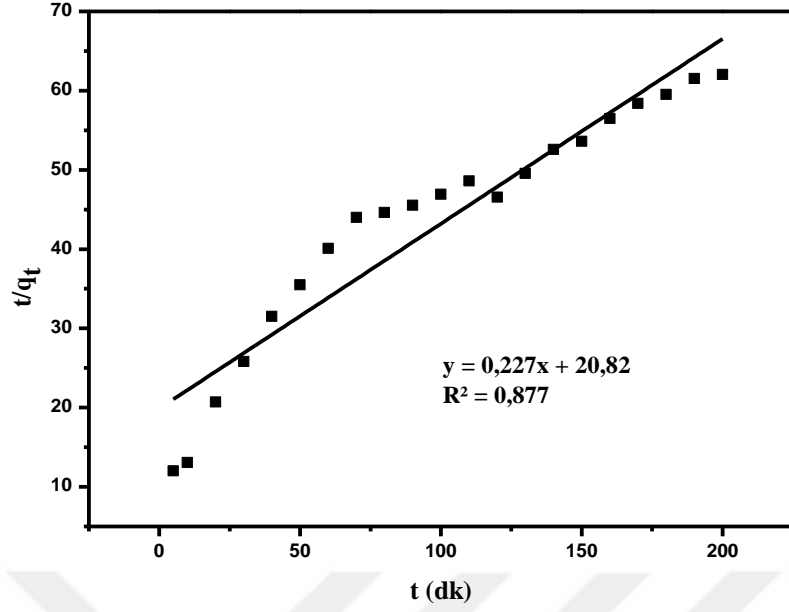
Kil	Yalancı Birinci Derece				Yalancı İkinci Derece			Parçacık İçi Difüzyon		
	R ²	K _{pf}	q _e (hsp)	q _e (dny)	R ²	K _{ps}	q _e (hsp)	R ²	K _{id}	C
DV	0,94	0,0138	3,74	3,22	0,877	0,0025	4,41	0,984	0,24	-0,2
MV1	0,855	0,0138	7,21	3,54	0,976	0,0017	5,26	0,998	0,27	-0,36
MV2	0,914	0,0161	3,99	3,42	0,964	0,0033	4,39	0,996	0,25	-0,04
MV3	0,986	0,0299	3,24	4,02	0,989	0,0123	4,61	0,989	0,36	0,66

Tablo 4.5'de görüldüğü gibi tüm adsorbanlar için korelasyon değerleri parçacık içi difüzyon için en yüksek olarak belirlendi. Bu nedenle Azure A'nın DV, MV1, MV2 ve MV3 üzerine adsorpsiyonları kinetik yönden incelendiğinde en uygun modelin korelasyon değerlerine göre parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir.

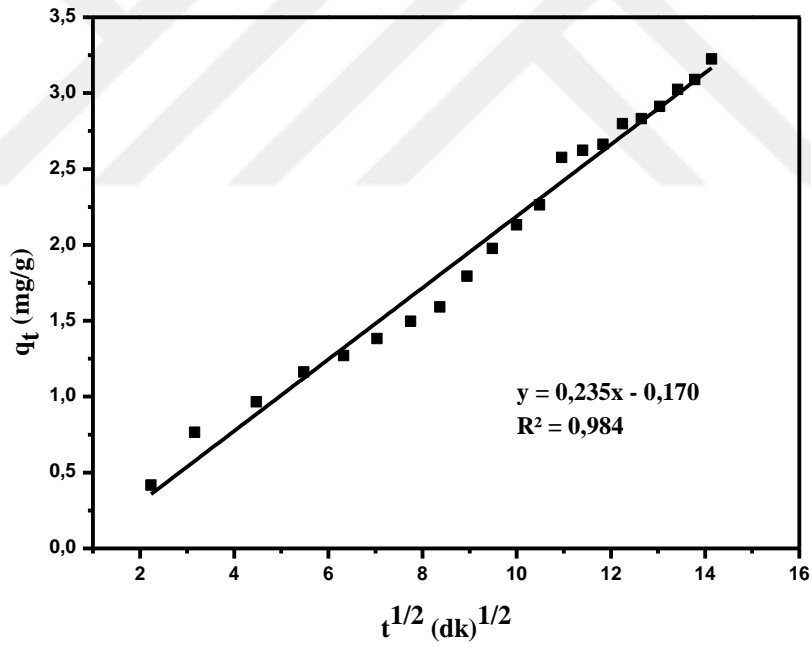
Tablo 4.5'e bakıldığında DV'nin adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik model için korelasyon değeri (0,94) yüksektir. Ayrıca, hesaplanan q_e (hsp) ile deneysel olarak elde edilen q_e (dny) değerleri (3,74 ve 3,22 mg/g) birbirine yakındır. Yalancı ikinci dereceden kinetik model için ise korelasyon değeri (0,877) düşüktür. q_e (hsp) ile q_e (dny) değerleri (4,41 ve 3,22 mg/g) birbirine yakın olmadığından uyum sağlanmamaktadır. DV için kinetik model grafikleri Şekil 4.22 - 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.22. Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model



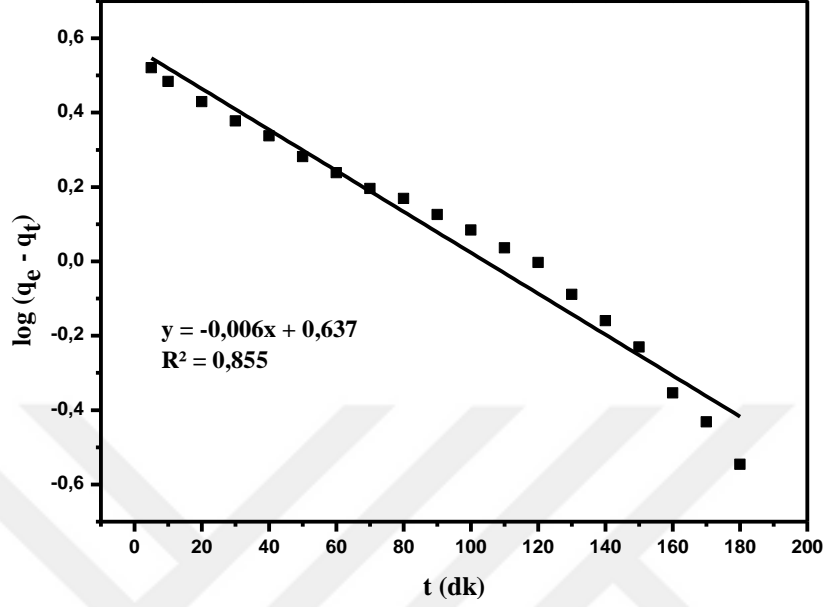
Şekil 4.23. Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model



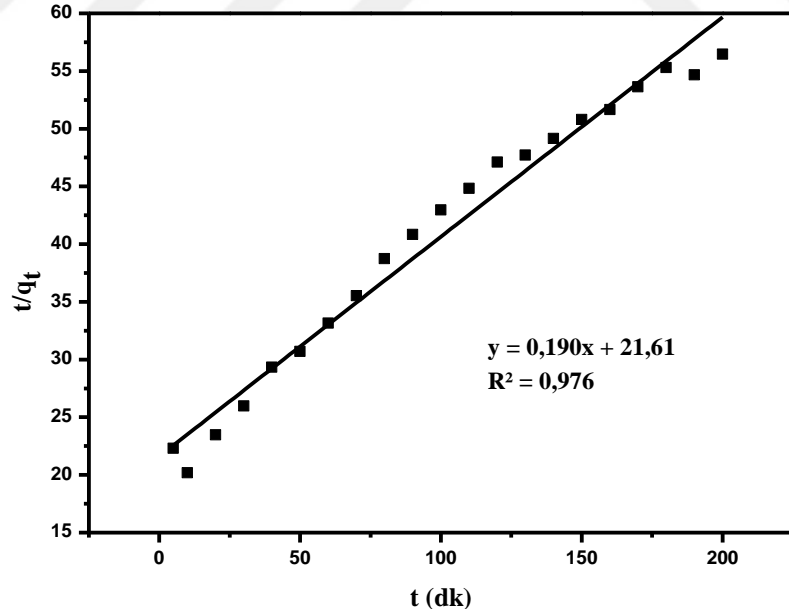
Şekil 4.24. Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model

Tablo 4.5'e bakıldığında MV1'in adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik model için korelasyon değeri (0,855) düşüktür. Ayrıca q_e (hsp) ile q_e (dny) değerleri (7,21 ve 3,54 mg/g) birbirine yakın değildir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model için ise korelasyon değeri (0,976) yüksektir. q_e (hsp) ile q_e (dny) değerleri (5,26 ve 3,54

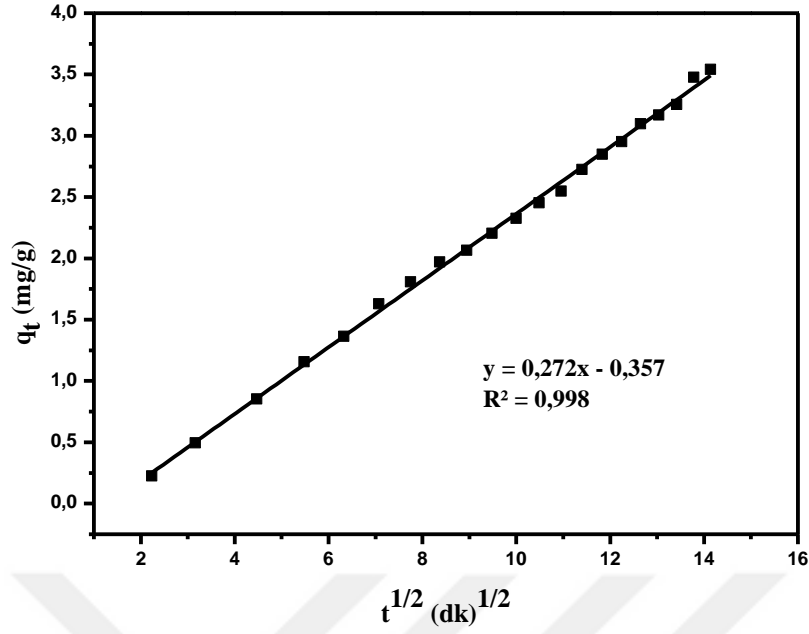
mg/g) birbirine yakın değildir. Şekil 4.25 - 4.27'de MV1 için kinetik model grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.25. Azure A'nın MV1 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model

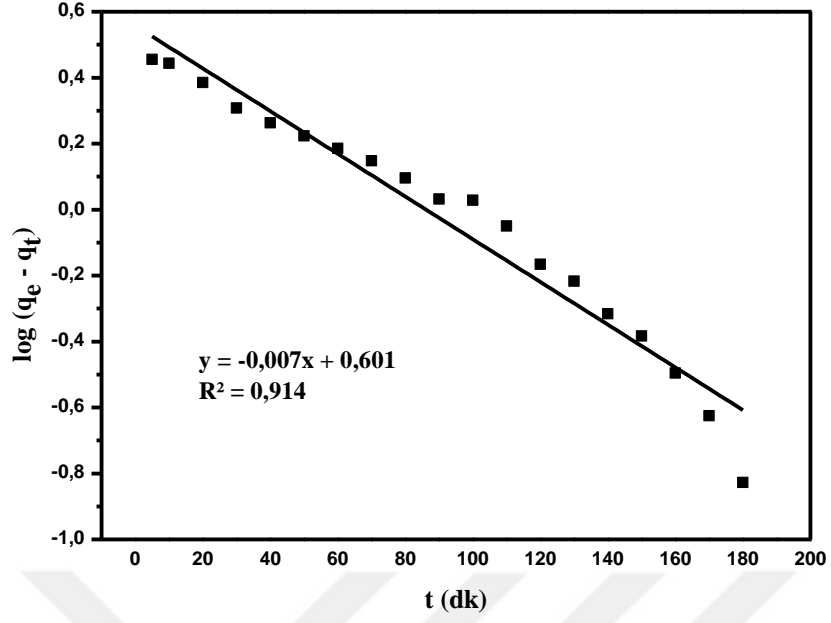


Şekil 4.26. Azure A'nın MV1 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model

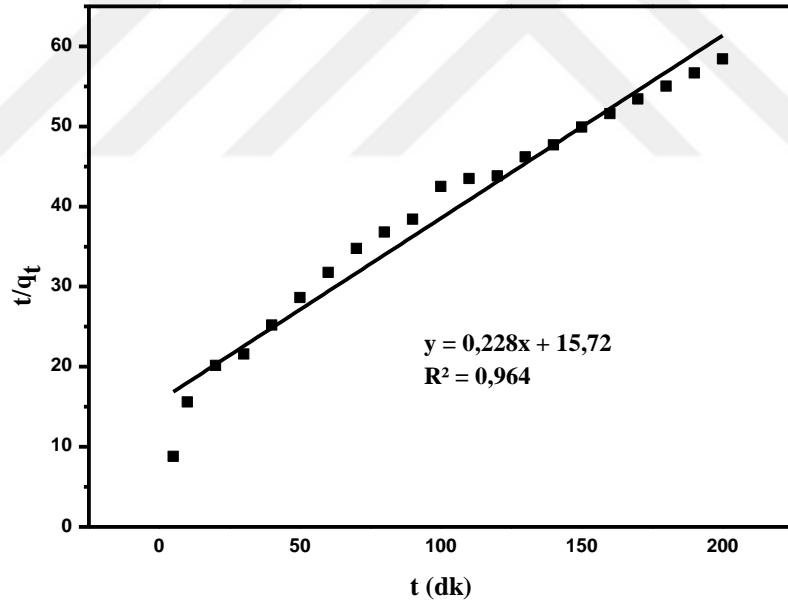


Şekil 4.27. Azure A'nın MV1 üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model

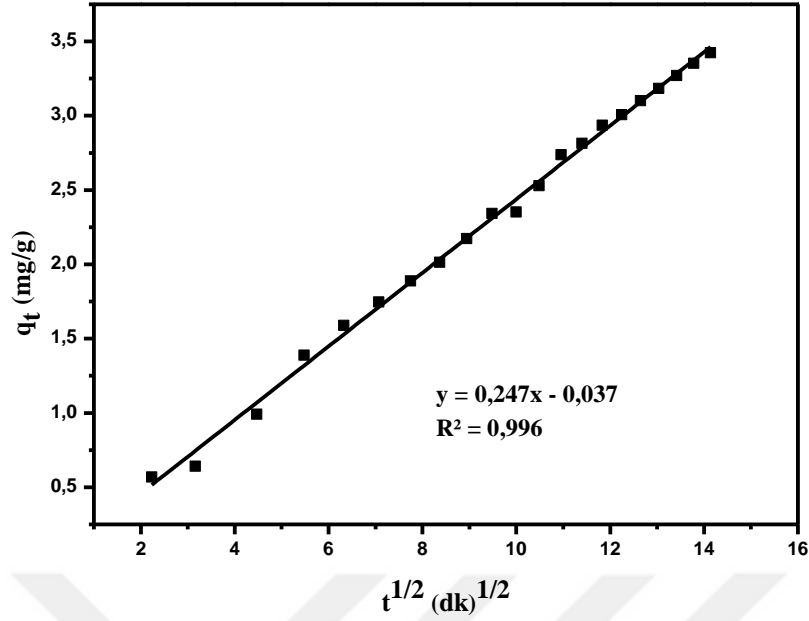
Tablo 4.5'e bakıldığında MV2'nin adsorpsiyonunda yalancı birinciden kinetik model için korelasyon değeri (0,914) diğer modellere göre düşüktür. Ayrıca q_e (hsp) ile q_e (dny) değerleri (3,99 ve 3,42 mg/g) birbirine yakın değildir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model için ise korelasyon değeri (0,964) yüksektir. q_e (hsp) ile q_e (dny) değerleri (4,39 ve 3,42 mg/g) birbirine yakın olmadığından uyum sağlanmamaktadır. Korelasyon değerleri göz önüne alındığında en uygun kinetik modelin parçacık içi difüzyon model olduğu görülmektedir. Şekil 4.28 - 4.30'da MV2 için kinetik model grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.28. Azure A'nın MV2 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model

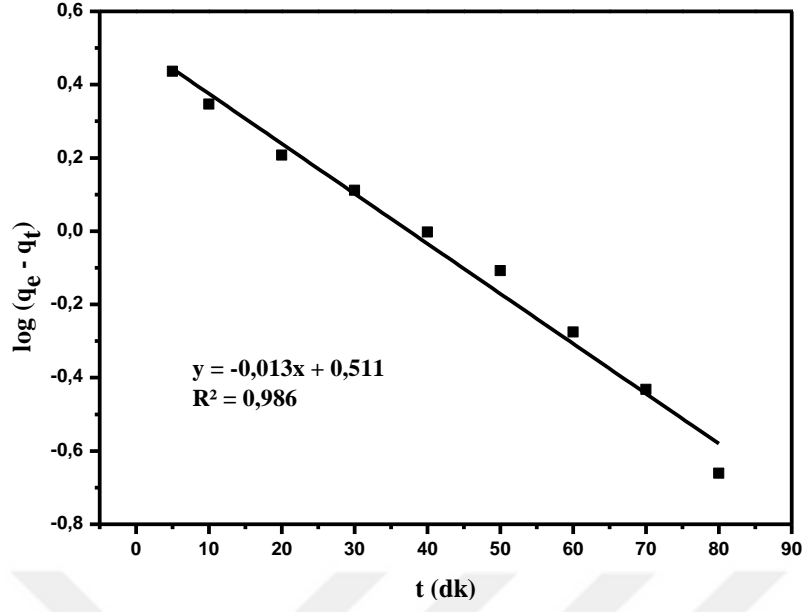


Şekil 4.29. Azure A'nın MV2 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model

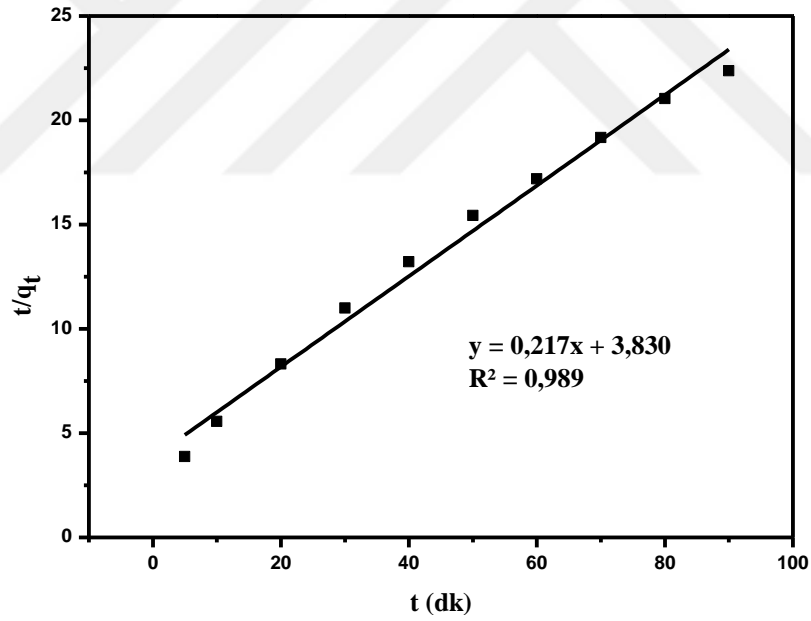


Şekil 4.30. Azure A'nın MV2 üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model

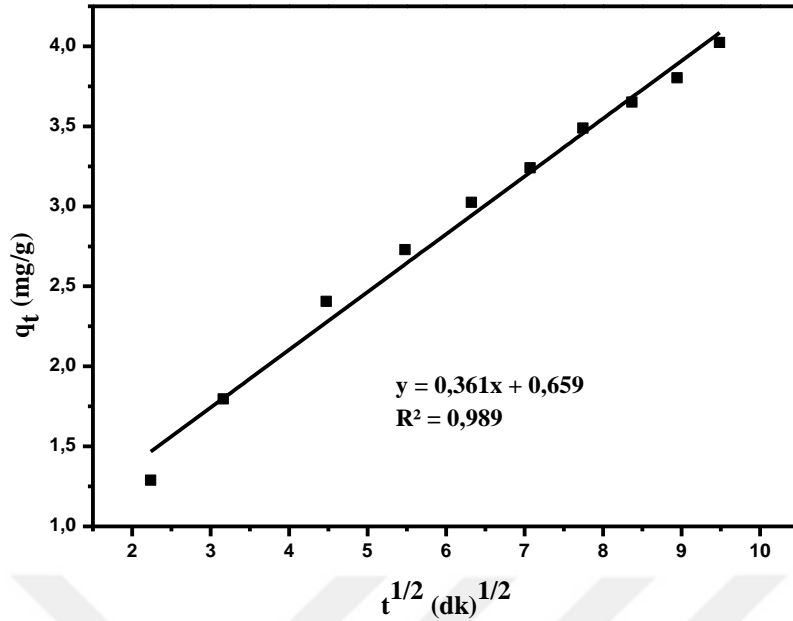
Tablo 4.5'e bakıldığında MV3'ün adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik model için korelasyon değeri (0,986) yüksektir. q_e (hsp) ile q_e (dny) değerleri (3,24 ve 4,02 mg/g) birbirine yakın değildir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model için ise korelasyon değeri (0,989) yüksek ve q_e (hsp) ile q_e (dny) değerleri (4,61 ve 4,02 mg/g) birbirine yakındır. Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonu için en uygun kinetik model parçacık içi difüzyon modeli olduğu görülmektedir. Şekil 4.31 - 4.33'de MV3 için kinetik model grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.31. Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model



Şekil 4.32. Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model



Şekil 4.33. Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model

4.8. Termodinamik İncelemeler

Termodinamik parametreler adsorpsiyon olayının doğasının anlaşılması açısından önemlidir. Adsorpsiyon proseslerinin termodinamik yönden incelenmesi uygulanabilirlik konusunda bilgi verir. Söz konusu bir adsorpsiyonun uygulanabilir olabilmesindeki en önemli parametre Gibbs serbest enerjisidir. Çünkü Gibbs serbest enerjisinin negatif değerler alması adsorpsiyonun dışarıdan bir iş yapılmadan gerçekleşebileceğini gösterir. Yani olayın kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. ΔH^0 'ın pozitif değerleri de adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğuna işaret eder. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı ile çözelti ara yüzeyi arasındaki düzensizliğin arttığı anlamına gelmektedir (Iqbal and Ashiq 2006). Genellikle çözümlerde çözünmüş halde bulunan moleküller entropilerini düşürerek düzensiz sıvı fazdan düzenli katı faza geçerek dolayısıyla da katı yüzeye birikerek adsorbe olmak isterler (Bhattacharyya and Sharma 2004).

ΔH^0 değerlerinin pozitif değeri ve 40 kJ/mol'den yüksek oluşu adsorpsiyon prosesinin kimyasal ve endotermik olduğunu göstermektedir (Koyuncu et al. 2007). Gibbs serbest enerjisi, Bölüm 1.5.5'te anlatıldığı gibi Eşitlik 1.7 - 1.9 kullanılarak hesaplanmıştır.

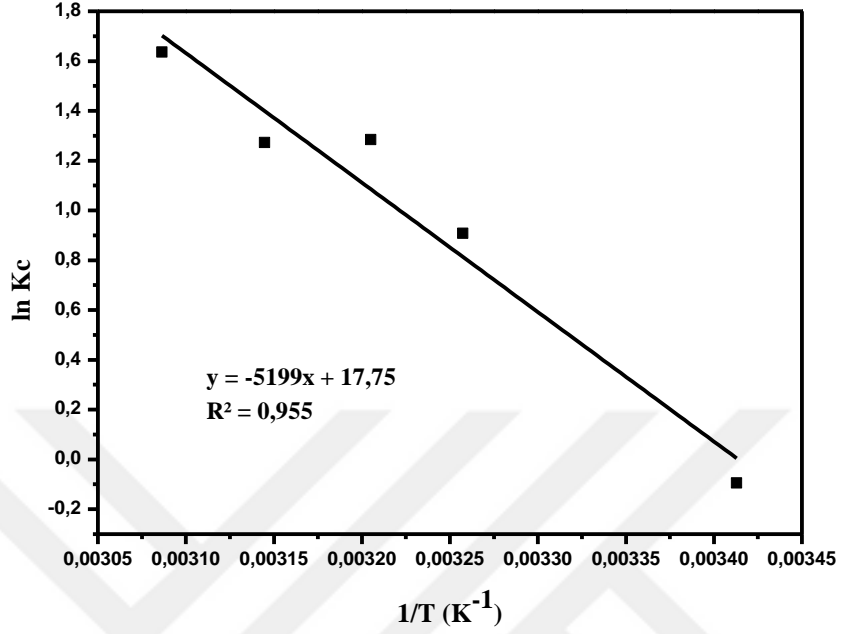
DV'nin 20 °C'deki adsorpsiyonu için Gibbs serbest enerjisi diğer Gibbs serbest enerjilerine oranla küçük bir değerde (-14,55 J/mol) bulunmuştur. Bu durum adsorpsiyonun çok yavaş fakat kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.

Bu çalışmada elde edilen termodinamik parametrelere ait sayısal veriler Tablo 4.6'da verilmiştir.

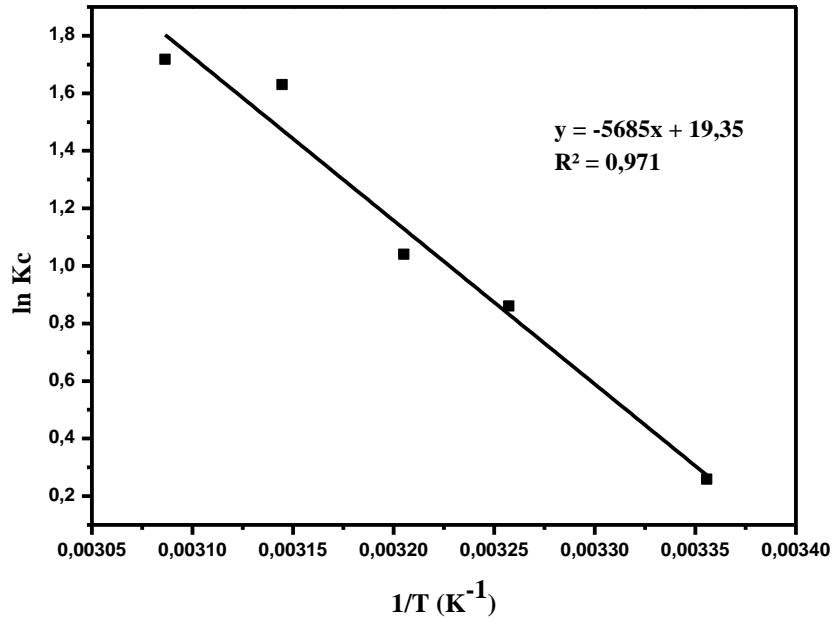
Tablo 4.6. Azure A'nın DV, MV1, MV2 ve MV3 üzerine adsorpsiyonlarında hesaplanan tüm termodinamik parametrelere ait sayısal veriler

Kil	Sıcaklık (°C)	K_c	ΔG^0 (J/mol)	ΔH^0 (J/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
DV	20	0,91	-14,55	43224,49	147,57
	34	2,48	-2080,58		
	39	3,61	-2818,45		
	45	3,57	-3703,89		
	51	5,13	-4589,33		
MV1	25	1,3	-675,93	47265,09	160,88
	34	2,36	-2123,81		
	39	2,83	-2928,19		
	45	5,11	-3893,45		
	51	5,57	-4858,7		
MV2	25	1,15	-779,19	68939,69	233,96
	34	4,08	-2884,79		
	39	4,74	-4054,57		
	45	8,26	-5458,31		
	51	11,3	-6862,04		
MV3	24	1,98	-1468,67	58904,69	203,28
	34	2,81	-3501,44		
	39	7,54	-4517,83		
	45	8,93	-5737,49		
	51	12,8	-6957,16		

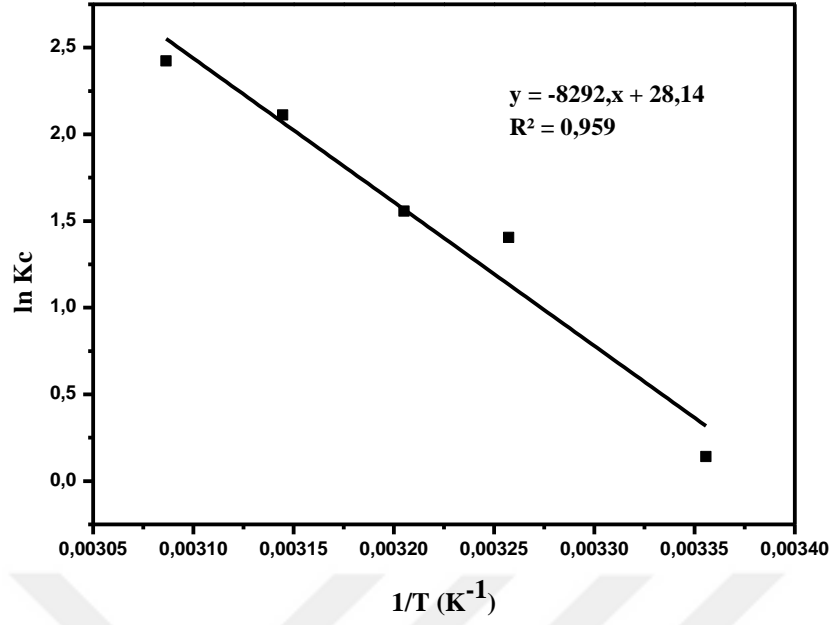
Parametrelerin hesaplanmasında eğim ve kayma değerlerinden faydalanılan $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafikleri Şekil 4.34 - 4.37'de verilmiştir.



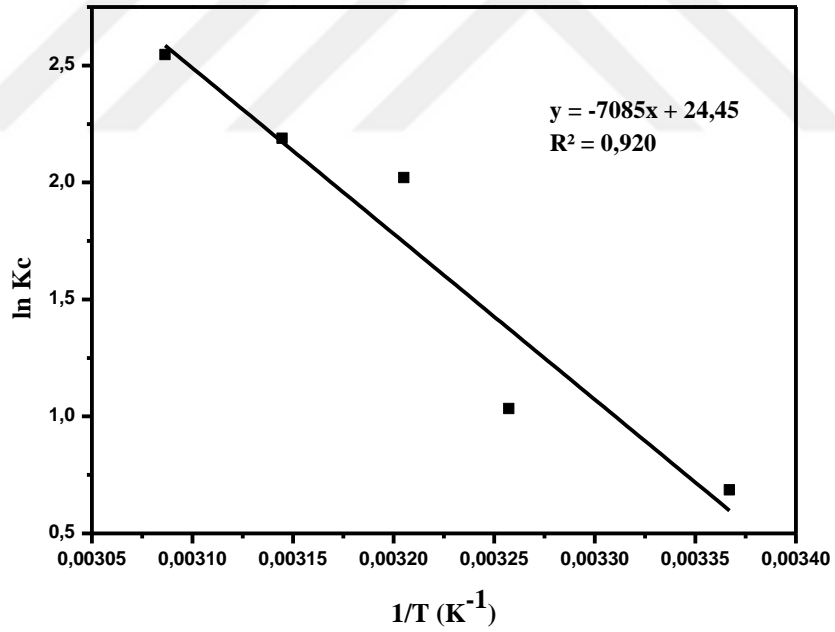
Şekil 4.34. Azure A'nın DV üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri hesaplamada faydalanılan $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği



Şekil 4.35. Azure A'nın MV1 üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri hesaplamada faydalanılan $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği



Şekil 4.36. Azure A'nın MV2 üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri hesaplamada faydalanılan $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği



Şekil 4.37. Azure A'nın MV3 üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri hesaplamada faydalanılan $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Azure A'nın doğal ve modifiye edilmiş vermikülit üzerine adsorpsiyonu için sıcaklık, pH, başlangıç boyar madde ve adsorban miktarları gibi uygun şartlar belirlenmiştir. DV'nin Azure A'yı kaldırma kapasitesi 5,99 mg/g olarak hesaplanmış ve yaklaşık olarak 300. dakikada adsorpsiyon dengeye gelmiştir. DV modifikasyonunda fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmıştır. İlk olarak, DV fiziksel olarak 220 ve 700 °C sıcaklığa tabi tutulmuştur. DV'nin 220 °C'ye kadar ısıtılmasıyla modifiye edilmiş adsorban için (MV1) adsorpsiyon kapasitesi 6,58 mg/g olarak hesaplanmış ve yaklaşık 300. dakikada dengeye gelmiştir. DV'nin 700 °C'ye kadar ısıtılmasıyla modifiye edilmiş adsorban için yapılan çalışmalarda adsorpsiyonun önemsenmeyecek kadar küçük olduğu görülmüştür. İkinci olarak DV sülfürik asit ile modifiye edilmiş (MV2) ve MV2'nin adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak 7,14 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesine 180. dakikada gelmiştir. Üçüncü olarak MV1 sülfürik asit ile kimyasal olarak modifiye edilmiş (MV3) ve MV3 için adsorpsiyon kapasitesi 6,23 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon dengeye 180. dakikada gelmiştir. Sonuç olarak yapılan modifikasyonda MV2'nin adsorpsiyon kapasitesi diğer adsorbanlara göre en yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum MV2'nin yüzey alanının diğer adsorbanlara göre büyük olduğunu göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyonun dengeye gelme süresini de azaltmıştır.

Adsorpsiyon üzerine pH'nın etkisi incelendi ve sonuçlarda pH arttıkça adsorpsiyon miktarlarının tüm adsorbanlar için arttığı görüldü. Bu durum katyonik formda olan Azure A'nın, ortamda pH arttıkça adsorban yüzeyinin daha çok negatif yüklerle çevrilmesine neden olduğu ve dolayısıyla bağlanma miktarının artmasına sebep olmuştur.

Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modellerine göre incelenmiştir. En uygun izoterm korelasyon değerlerine göre önerilmiş ve tüm adsorbanlar için korelasyon değeri en yüksek olarak Langmuir izotermi olduğu bulunmuştur.

Kinetik incelemeler üç farklı model kullanarak yapılmıştır. En uyumlu kinetik modeli belirlemede en yüksek korelasyon değerlerine bakılmıştır. Elde edilen verilerden yalnızca birinci derece kinetik model için korelasyon değerleri 0,855 ile 0,986 arasında, yalnızca ikinci derece kinetik model için korelasyon değerleri 0,877 ile 0,989 arasında ve parçacık içi difüzyon kinetik model için korelasyon değerleri 0,984 ile 0,998 arasında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında tüm adsorbanlar için en uygun modelin difüzyon parçacık içi kinetik model olabileceği önerilmiştir. Difüzyon parçacık içi kinetik modeli adsorpsiyon prosesinin çoklu modellere uygun olabileceği anlamına gelmektedir.

Yapılan termodinamik çalışmalar sonucunda tüm adsorban örnekleri için Gibbs serbest enerjisi negatif değerde olduğu ve bu nedenle adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, ΔH^0 değerlerinin pozitif olduğundan adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu ve ΔS^0 değerlerinin pozitif olduğundan düzensizliğin arttığı belirlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen tüm sonuçlar, Azure A molekülünün atık suların uzaklaştırılması için DV, MV1, MV2 ve MV3'ün adsorban olarak kullanılabilmesini göstermiştir. Ayrıca bu tez çalışması yerli, ucuz ve doğada bol bulunan vermikülitin boyalı atık suların adsorpsiyon proseslerinde kullanılabilmesini ve değişik modifikasyonlarla adsorpsiyon potansiyelinin arttırabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

Acemioğlu B, Alma MH (2001) Equilibrium studies on adsorption of Cu(II) from aqueous solution onto cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science* 243(1): 81–84

Acemioğlu B (2004) Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. *Chemical Engineering Journal* 106: 73–81

Ahelya N, Kanamadi RD, Ramachandra TV (2005) Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electronic Journal of Biotechnology* 8: 258-264

Aksu A, Sađ Y, Nourbakhsm M, Kutsal T (1993) Comparative investigation of removal of copper, Chromium and lead Ions in wastewaters by various microorganisms. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* 19: 285–293

Aksu Z, Yener J (2001) A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management* 21(8): 695–702

Barrera-Diaz C, Urena-Nunez F, Campos E, Palomar-Pardave M, Romero-Romo M (2003) A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiation Physics and Chemistry* 67(5): 657–663

Bayat B (2002) Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II) and zinc(II). *Journal of Hazardous Materials* 95(3): 251-273

Bhattacharyya KG, Sharma A (2004) *Azadirachta indica* leaf powder as an effective biosorbent for dyes: A case study with aqueous congo red solutions. *Journal of Environmental Management* 71: 217–229

Bulut Y, Aydın H (2005) A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 194: 259–267

Brown MA, De Vito SC (1993) Predicting azo dye toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 23(3): 249–324

Cebeci MS, Güler ÜS (2012) Doğal ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur kullanılarak metilen mavisi boyasının biyosorpsiyonu: Denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. DEÜ Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 41(13): 13–28

Chiou MS, Li HY (2002) Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross linked chitosan beads. *Chemosphere* 50: 1095–1105

Choy KKH, McKay G, Porter JF (1999) Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling* 27(1-2): 57–71

Crini G, Badot PM (2008) Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* 33(4): 399–447

Debrassi A, Rodrigues CA (2011) Adsorption of cationic dyes from aqueous solution by termite feces, a non-conventional adsorbent. *Clean Soil Air Water* 39(6): 549–556

Deer WA, Howie RA, Zussman J (1980) An introduction to rock-forming minerals. 12th edition. Longman Scientific and Technical, London

Doğan M, Alkan M (2003) Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere* 50(4): 517–528

Doğan M, Özdemir Y, Alkan M (2007) Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments* 75: 701–713

Erdem E, Karapinar N, Donat R (2004) The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280(2): 309–314

Eslinger E, Pevear DR (1988) Clay minerals for petroleum geologists and engineers. Society for Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, USA. SEPM short course notes, 22

Fan H, Yang JS, Gao TG, Yuan HL (2012) Removal of a low-molecular basic dye (Azure Blue) from aqueous solutions by a native biomass of a newly isolated *Cladosporium* sp.: Kinetics, equilibrium and biosorption simulation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43(3): 386–392

Guo Y, Qi J, Yang S, Yu K, Wang Z, Xu H (2002) Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. *Materials Chemistry and Physics* 78: 132–137

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

Ho YS, Mackay G (1999) Pseudo second order model for sorption process. *Process Biochemistry* 34: 451–465

Hu J, Tong Z, Hu Z, Chen G, Chen T (2012) Adsorption of roxarsone from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science* 377: 355–361

Iqbal MJ, Ashiq MN (2006) Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials B139*: 57–66

Ismadji S, Soetaredjo FE, Ayucitra A (2015) Natural clay minerals as environmental cleaning agents. In: *Clay materials for environmental remediation*. Springer International Publishing Switzerland, pp. 5–37

Jiang YX, Xu HJ, Liang DW, Tong ZF (2008) Adsorption of basic violet 14 from aqueous solution on bentonite. *Comptes Rendus Chimie* 11: 125–129

Koyuncu H, Kul AR, Yıldız N, Çalıklı A, Ceylan H (2007) Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites. *Journal of Hazardous Materials* 141: 128–139

Li Q, Yue QY, Su Y, Gao BY, Li J (2009) Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cation polymer/bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 165: 1170–1178

Liu Y, Zheng Y, Wang A (2010) Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. *Journal of Environmental Sciences* 22(4): 486–493

Mane VS, Mall ID, Srivastava VC (2007) Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. *Dyes and Pigments* 73: 269–278

McKay G, Blair H, Gardiner JR (1984) The adsorption of dyes onto chitin in fixed bed column and batch absorbers. *Journal of Applied Polymer Science* 29: 1499–1514

Metcalf L, Eddy HP (1991) *Wasterwater engineering*. Third edition, McGraw-Hill, Inc., Singapore, 48-126

Ng JCY, Cheung WH, McKay G (2003) Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere* 52: 1021-1030

Okela OF, Odebunmi EO, Ameen OM (2012) Comparison of sorption capacity and surface area of activated carbon prepared from jatropha curcas fruit pericarp and seed coat. *Bulletin of the chemical society of Ethiopia* 26(2): 171–180

Rosales E, Pazos M, Sanroman MA, Tavares T (2012) Application of zeolite-arthrobacter viscosus system for the removal of heavy metal and dye: Chromium and Azure B. *Desalination* 284: 150–156

Sabnis RW (2010) *Handbook of biological dyes and stains: Synthesis and industrial applications*. First edition, John Wiley and Sons, New York, USA

Silva Jr. UG, F.Melo MA, Silva AF, Farias RF (2003) Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. *Journal of Colloid and Interface Science* 260: 302–304

Smith JM (1981) *Chemical engineering kinetics*. Third edition, McGraw-Hill, international editions book company, Auckland

Snowden-Swan LJ (1995) Pollution prevention in textile industries, in *industrial pollution prevention handbook*, edited by. Freeman HM, Incorporated, New York

Tang J, Yang ZF, Yi YJ (2012) Enhanced adsorption of methyl orange by vermiculite modified by cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB). *Procedia Environmental Sciences* 13: 2179–2187

Tekbaş M, Bektaş N, Yatmaz HC (2009) Adsorption studies of aqueous basic dye solutions using sepiolite. *Desalination* 249: 205–211

Toksoy F (1997) Vermikülit: Mineraloji, jeolojik oluşum, endüstriyel kullanım ve Türkiye'deki durumu. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye

Toprak M, Halisdemir E (2015) Removal of pyronin B from aqueous solution using raw and modified vermiculite. *Research on Chemical intermediates* 41: 8289-8306

Wang S, Li H (2007) Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. *Dyes and Pigments* 72(3): 308–314

Wang XS, Li ZZ, Tao SR (2009) Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *Journal of Environmental Management* 90: 721–729

Yener J, Kopac T, Dogu G, Dogu T (2006) Adsorption of basic yellow from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *Journal of Colloid and Interface Science* 294: 255–264

Yu B, Zhang Y, Shukla A, Shukla SS, Dorris KL (2000) The Removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of copper. *Journal of Hazardous Materials* 80(1-3): 33-42

Zhang L, Luo L, Zhang S (2012) Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 406: 84-90

Zhao M, Tang Z, Liu P (2008) Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite. *Journal of Hazardous Materials* 158: 43–51

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Diyarbakır'da doğdu. İlkokulu Tarsus 27 Aralık İlkokulu'nda, ortaokulu Tarsus Emine Boro İlköğretim Okulu'nda, liseyi Tarsus Cumhuriyet Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2008 yılında Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2010 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Ana Bilim Dalı Tezsiz Yüksek Lisans (Kimya Öğretmenliği) Programından mezun oldu. 2014 yılında Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programına kayıt yaptırdı. Evli ve iki çocuk babasıdır.