T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞAL KİLLER KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN BOYAR MADDE GİDERİLMESİ

Sita FAİZY

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 11.07.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Işıl ACAR
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Şahika Sena BAYAZİT
Beykent Üniversitesi
Mühendislik-MimarlıkFakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır..

ÖNSÖZ

"Doğal Killer Kullanılarak Sulu Çözeltiden Boyar Madde Giderilmesi" isimli tez çalışmalarım boyunca hiçbir şekilde yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Tülin Banu İyim'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca destek aldığım, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı saygıdeğer hocalarıma sonsuz teşekkür ediyorum.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana her zaman yardımcı olan Ferda Civan Çavuşoğlu, Nesrin Oğuz, Demet Özaltun, Eren Yıldırım'e anlayışları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Ayrıca bana her zaman destek olan ve hiçbir zaman yalnız bırakmayan hayat arkadaşım, güzel kızlarımın babası Sayed Azam Jamal'a çok içten teşekkür ederim.

Tarih girmek için burayı tıklatın. Sita FAİZY

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **2**
2.1. KİL MİNERALLERİ 2
2.1.1. Kil Minerallerinin Tanımı 2
2.1.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapıları 2
2.1.2.1. Tabaka tipi 1:1 olan yapı 4
2.1.2.2. Tabaka tipi 2:1 olan yapı 5
2.1.3.Kil Minerallerinin Sınıflandırılması 6
2.1.3.1. Kaolinit Grubu 6
2.1.3.2. Montmorillonit/Smektit Grubu 7
*2.*1.3.3*. İllit Grubu* 9
2.1.3.4. Klorit Grubu 10
2.1.3.5. Karışık yatak kil mineralleri 11
2.1.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kil Mineralleri 12
2.1.4.1. Sepiyolit 12
2.1.4.2. Cloisite Na^+ 15
2.1.5. Kil Minerallerinin Karakteristik Özellikleri 16
2.1.5.1. Renk Özelliği 16
2.1.5.2. Plastisite Teorisi 16
2.1.5.3. Kohezyon Özelliği 16
2.1.5.4. Yüzey 16
2.1.5.6. Yük 17
2.1.5.7. Tanecik Boyutu 17

2.1.5.8. Adsorplama Özelliği 17
2.1.5.9. Değişebilir Katyonlar ve Katyon Değiştirme Kapasitesi (CEC) 17
2.1.5.10. Isının Etkisi 18
2.1.5.11. Kil Minerallerinin Şişmesi 18
2.1.6. Kil Minerallerinin Kullanım Alanları 18
2.2. BOYAR MADDELER 19
2.2.1. Renk Giderme Yöntemleri 20
2.2.1.1. Sedimentasyon 21
2.2.1.2. Filtrasyon 21
2.2.1.3. Kimyasal İşlemler 22
2.2.1.4. İyon değişimi 22
2.2.1.5. Oksidasyon 22
2.2.1.6. İleri Oksidasyon Prosesleri 24
2.2.1.7. Biyolojik Yöntemler 24
2.2.1.8. Adsorpsiyon 25
2.3. ADSORPSİYON 25
2.3.1.Adsorbanlar 26
2.3.1.1. Alümina 26
2.3.1.2. Silikajel 26
2.3.1.3. Zeolit 27
2.3.1.4. Aktif Karbon 27
2.3.1.5. Kil 27
2.3.1.6. Biyoadsorbanlar 28
2.3.1.7. Polimerik adsorbanlar ve hidrojeller 28
2.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler 28
2.3.3. Adsorpsiyon Tipleri 29
2.3.4. Adsorpsiyon Kinetiği 30
2.3.4.1.Pseudo birinci dereceden hız modeli: 30
2.3.4.2.Pseudo ikinci dereceden hız modeli: 31
2.3.5. Adsorpsiyon İzotermleri 32
2.3.5.1. Freundlich izotermi 32
2.3.5. 2. Langmuir izotermi 33
2.4. DOĞAL KİLLER KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN BOYAR MADDE GİDERME UYGULAMALARI 35
3. MALZEME VE YÖNTEM 38

3.1. KİMYASAL MADDELER 38
3.1.1.Safranin T 38
3.1.2. Sepiyolit 39
3.1.3. Cloisite Na^+ 39
3.2.CİHAZLAR 40
3.2.1. pH- Metre 40
3.2.2. Terazi 40
3.2.3. Karıştırıcı 40
3.2.4. Görünür Bölge Spektrofotometresi 41
3.2.5. X Işını Kırınım Difraktometresi [XRD] 41
3.3. YÖNTEMLER 42
3.3.1. Boyar madde çözeltisinin hazırlanması 42
3.3.2. Killerin Adsorpsiyon Çalışmaları. 42
3.3.2.1.Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi 42
3.3.2.2.Adsorpsiyon İzotermleri 43
4. BULGULAR 44
4.1. XRD ANALİZLERİ 44
4.2. ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERMLER 46
4.3.BOYAR MADDE ADSORPSİYON KİNETİKLERİ 48
4.4. ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ 51
4.4.1.Pseudo-birinci derece kinetik model 51
4.4.2.Pseudo-ikinci derece kinetik model 54
4.5.ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ 58
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 65
5.1. XRD ANALIZLERI 65
5.2. ADSORPSIYON DENGESI VE İZOTERMLER 65
5.3.ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ 66
KAYNAKLAR 68
ÖZGEÇMİŞ 73

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Tetrahedron ve Oktaherdon yapılı geometrik şekiller. 3

Şekil 2.2: Düzgün dörtyüzlü ve tetrahedral tabaka yapıları. 4

Şekil 2.3: Düzgün sekizyüzlü ve oktahedral tabaka yapıları. 4

Şekil 2.4: Tabaka tipi 1:1. 5

Şekil 2.5: Tabaka tipi 2:1. 5

Şekil 2.6: Kaolinit tabakasının yapısı. 7

Şekil 2.7: Montmorillonit tabaka yapısı. 9

Şekil 2.8: İllit tabaka yapısı. 10

Şekil 2.9: Klorit tabaka yapısı. 11

Şekil 2.10: Karakteristik ortalama büyüklükte sepiyolit fiberin şematik gösterimi. 13

Şekil 3.1: Safranin-T. 38

Şekil 3.2: Safranin-T'nin kimyasal yapısı. 39

Şekil 3.3: Sepiyolit. 39

Şekil 3.4: XRD analiz cihazi. 41

Şekil 4.1: Sepiyolitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD analizi. 45

Şekil 4.2: Cloisite Na^{+}'un adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD analizi. 46

Şekil 4.3: Sepiyolitin denge adsorpsiyon kapasitesinin ST konsantrasyonu ile değişimi. 47

Şekil 4.4: Cloisite Na^{+}'un denge adsorpsiyon kapasitesinin ST konsantrasyonu ile değişimi. 47

Şekil 4.5: Sepiyolitin zamana bağlı olarak ST tutma kapasitesi. 50

Şekil 4.6: Cloisite Na^{+}'un zamana bağlı olarak ST tutma kapasitesi. 50

Şekil 4.7: 100 ppm'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından pseudo birinci derece modele göre adsorpsiyon kinetiği. 52

Şekil 4.8: 500 ppm'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından pseudo birinci derece modele göre adsorpsiyon kinetiği.....52

Şekil 4.13: 100 ppm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından pseudo ikinci derece modele göre adsorpsiyon kinetiği. 57

Şekil 4.14: 500 ppm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından pseudo ikinci derece modele göre adsorpsiyon kinetiği. 57

Şekil 4.15: 100ppm'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından adsorpsiyon için Freundlich izoterm eğrisi.....59

Şekil 4.16:500 pp'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından adsorpsiyonu için Frendlich izoterm eğrisi.....59

Şekil 4.17: 100 ppm'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından adsorpsiyonu için Langmuir izoterm ağrisi. 60

Şekil 4.18:500 ppm'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi. 61

Şekil 4.19: 100 pmm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi.....62

Şekil 4.20:500 ppm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi.....62

Şekil 4.21:100 ppm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi 63

Şekil 4.22:500 ppm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi. 64

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2-1: Tabakalı Silikat Kil Minerallerinin Yapısal Karakteristikleri. 12

Tablo 4-1: ST'nin Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyonunun Pseudo Birinci Dereceden Kinetik Modele Ait Adsorpsiyon Verileri.....51

Tablo 4-2: ST'nin Cloisite Na^+ Tarafından Adsorpsiyonunun Pseudo Birinci Dereceden Kinetik Modeline Ait Adsorpsiyon Verileri.....53

Tablo 4-3: ST'nin Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyonunun Pseudo İkinci Dereceden Kinetik Modele Ait Adsorpsiyon Verileri.....55

Tablo 4-4: ST'nin Cloisite Na^+ Tarafından Adsorpsiyonunun Pseudo İkinci Dereceden Kinetik Modeline Ait Adsorpsiyon Verileri.....56

Tablo 4-5: ST'nin Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyon İzoterminin Freundlich Sabitleri. 58

Tablo 4-6: ST'nin Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyon İzoterminin Langmuir Sabitleri. 60

Tablo 4-7: ST'nin Cloisite Na^+ Tarafından Adsorpsiyon İzoterminin Freundlich Sabitleri.....61

Tablo 4-8: ST'nin Cloisite Na^+ Tarafından Adsorpsiyon İzoterminin Langmuir Sabitleri.....63

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
q_e	: Denge anında adsorbanin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	: Herhangi bir anda adsorbanin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
k_1	: Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1})
t	: Temas süresi (dak)
k_2	: Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg. dak)
k_i	: Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dak^2)
C	: Adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabit
α	: İlk sorpsiyon hız sabiti
β	: Kemisorpsiyon için aktivasyon enerjisi ile ilgili sabit
C_e	: Adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözelti derişimi (mg/L veya mol/L)
q_o	: Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarını gösteren sabit (mg/g)
b	: Adsorpsiyon enerjisini yani adsorban ve adsorplanan madde arasındaki bağlantıyı açıklayan sabit
K_f	: Freundlich adsorpsiyon sabiti (mg/g) (L/mg)n veya (mol/g) (L/mol)n
n	: Freundlich adsorpsiyon şiddeti
1/n	: Heterojenlik faktörü
V	: Adsorpsiyon çözeltisinin hacmi (L)
C_0	: Başlangıçta adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)
C_t	: Herhangi bir anda adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)
T	: Kelvin cinsinden sıcaklık
^oC	: Santigrat derece
nm	: Nanometre
ml	: Mililitre
L	: Litre
g	: Gram
mg	: Miligram
ppm	: Parts per million
W_k	: Kuru adsorban tartımı (g)

Kısaltmalar	Açıklama
ST	: Safranin-T
UV	: Ultraviyole
TDS	: Toplam çözünmüş katılar
TSS	: Toplam askıda katılar
MMT	: Montmorillonit
AOP	: ileri oksidasyon süreçleri
XRD	: X Işını Kırınım Difraktometresi

ÖZET

DOĞAL KİLLER KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN BOYAR MADDE GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sita FAİZY

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

Günümüzde pekçok endüstri kolu ürünlerini renklendirmek için boyarmaddeleri kullanmakta ve aynı zamanda önemli derecede su tüketmektedir. Bunun sonucunda da oldukça yüksek miktarda renkli atık su doğaya karışmaktadır. Suda bulunabilecek çok az miktarda boyarmadde bile oldukça görünür bir kirlilik oluştabilir. Ayrıca, bu boyalarmaddelerin birçoğu zehirli ve kanserojendir. Bu durum çevre ve insan sağlığı açısından ciddi bir tehlike yaratmaktadır. Bu nedenle atık suların geri kazanımı son yıllarda üzerinde çalışılan önemli bir konu haline gelmiştir. Bu amaçla, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, ters ozmoz, ultrafiltrasyon, biyolojik süreçler ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Tez çalışması kapsamında, sulu ortamlardan Safranin-T katyonik boyar maddesinin uzaklaştırılması amacıyla Sepiyolit ve Cloisite Na^+ olmak üzere iki farklı tipte doğal kil kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda; 100 ppm ve 500 ppm konsantrasyonlarında Safranin-T boyar maddesini içeren sulu ortamlardan boyar madde gideriminde bu killerin adsorban olarak kullanımının etkinliği ve karakteristikleri incelenmiştir.

Temmuz 2019, 73. sayfa.

Anahtar kelimeler: Boyar Madde, Giderim, Saftanin-T, Adsorpsiyon, Doğal Kil

SUMMARY

REMOVAL OF DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING NATURAL CLAYS

M.Sc. THESIS

Sita FAİZY

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

Today, many industries use dyes to color their products and also consume significant amounts of water. As a result, a large amount of colored waste water is mixed with the nature. Even very small amounts of dyestuffs in the water can produce highly visible pollution. In addition, many of these dyestuffs are toxic and carcinogenic. This poses a serious danger to the environment and human health. Therefore, recycling of wastewater has become an important topic in recent years. For this purpose, chemical precipitation, ion exchange, solvent extraction, reverse osmosis, ultrafiltration, biological processes and adsorption are used. In order to remove Safranin-T cationic dyestuff from aqueous material, two different types of natural clay were used: Sepiolite and Cloisite Na^+. In the studies; 100 ppm and 500 ppm concentrations of Safranin-T dyestuffs from aqueous material containing dyestuffs in the use of these clays as adsorbent efficiency and characteristics are examined.

June 2016, 73 pages.

Keywords: Dye, Removal, Safranine-T, Adsorption, Natural Clay

1. GİRİŞ

Bu tez çalışması ile doğal killer kullanılarak sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi incelenmiştir. Günümüzün en önemli sorunlarından birisi olan çevre kirliliği bu tez çalışmasının çıkış noktasını oluşturmuştur. Bilindiği gibi günümüzde çok farklı tür endüstri kolları mevcuttur ve dolayısıyla da bu farklı endüstrilerden kaynaklı çok farklı atık türleri bulunmaktadır. Teksil, deri, kağıt, kauçuk, plastik, kozmetik, ilaç ve gıda gibi çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atık sular doğaya ve insan sağlığına gittikçe daha büyük zararlar vermektedir. Bu sular çeşitli tipte organik yapılı boyarmaddeler, kompleks bileşikler, ağır metaller vs gibi atıkları içermektedir. Örneğin bu endüstrilerden sadece birisi olan tekstil endüstrisi, boyama amacıyla kullandığı boyarmaddelerden dolayı büyük bir kirlilik kaynağı oluşturmaktadır. Bu boyarmaddeler; kompleks yapılarından dolayı ısıya, ışığa, çeşitli oksitleyicilere karşı dayanıklıdırlar ve yapıları dolayısıyla biyolojik bozunabilirlikleri de düşük düzeydedir. Çevre ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri nedeniyle bu kirleticileri sulardan uzaklaştırmak araştırıcıların başlıca hedeflerinden birisi haline gelmiştir. Bu amaçla literatürden farklı olarak yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, ters ozmoz, ultrafiltrasyon, biyolojik süreçler ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler zaten kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin içinde adsorpsiyon, hem daha etkin olması ve hem de daha ekonomik bir yöntem olması nedeniyle son yıllarda daha çok tercih edilen bir metot haline gelmiştir. İnce taneli doğal bir hammadde olan kilin adsorpsiyon amacıyla eski yıllardan beri kullanıldığı bilinmektedir. Bu çalışmada da seçilmiş iki doğal kilin adsorpsiyon performansları araştırılmıştır.

Yapılan tez çalışmasında, sulu ortamlardan Safranin-T katyonik boyarmaddesinin uzaklaştırılması amacıyla iki farklı tipte doğal kil (Sepiyolit ve Cloisite Na^{+}) kullanılmış ve giderim yöntemi olarak adsorpsiyon tercih edilmiştir. Bu killerin, iki farklı konsantrasyonda (100 ppm ve 500 ppm) Safranin-T boyarmaddesi içeren sulu ortamlardan boyarmadde gideriminde adsorban olarak kullanımının etkinliği ve karakteristikleri incelenmiştir. Yapılan kaynak araştırmasında, bu çalışmada kullanılan kil ve boyarmadde çiftleri ile atık sulardan boyar madde giderimi ile ilgili bir uygulamaya rastlanmamıştır. Tez çalışması bu yönüyle özgündür.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KİL MİNERALLERİ

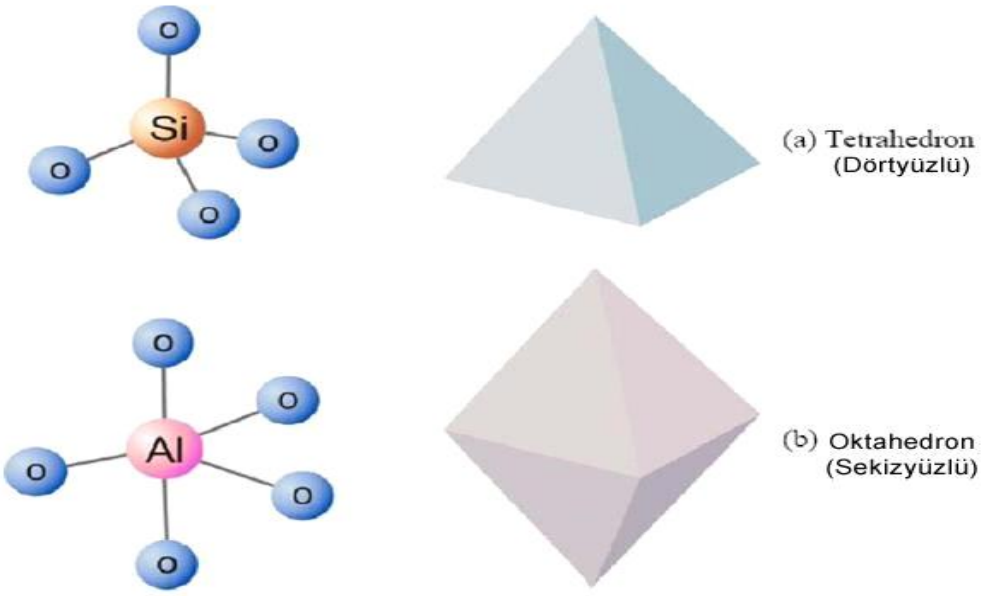
2.1.1. Kil Minerallerinin Tanımı

Killer genellikle tanecik boyutu 2 mikronun altında olan, toprak, tortu, kayalar ve suyun kolloidal bir fraksiyonundan oluşan ve kırmızımtırak, sarımtırak vb. renklerde olabilen sulu alüminosi-likatlardır. Ayrıca ince taneli kil mineralleri ile kuvars, karbonat ve metal oksitler gibi kristallerin karışımlarını bünyelerinde barındırabilirler. Kil, yapısı itibarıyla su çekme özelliğine sahiptir ve genellikle kil terimi, az miktarda su ile karıştırıldığında plastikleşebilen malzemeler için kullanılır. Yapılarında yüzeye tutunan değiştirilebilir katyonlar ve anyonlar içerirler. Kil yüzeyinde bulunan belirgin katyonlar; Ca2+, Mg2+, H+, K+, NH4+, Na+, anyonlar ise SO42-, Cl-, P043-ve NO3- olarak sıralanabilir. Bu iyonlar kil mineralini etkilemeden nispeten kolaylıkla diğer iyonlarla değiştirilebilirler. Killer iyon değiştirme, adsorpsiyon veya her ikisi yoluyla katyonları ve anyon-ları alarak, temizleme görevi görüp çevrede önemli bir rol oynarlar. Kil minerallerinin genel kimyasal yapısı mAl2O3.nSiO2.pH2O formülü ile gösterilebilir. Bu yapıya ek olarak bünyesinde demir, alkali ve toprak alkalileri de içerirler. Son yıllarda, sadece inorganik iyonları değil, aynı zamanda organik molekülleri de adsorbe etme kapasiteleri nedeniyle bentonit, kaolinit, diatomit ve Fuller toprakları gibi kil minerallerinin kullanılmasına artan bir ilgi oluşmuştur. Geniş yüzey alanı, kimyasal ve mekanik kararlılık, katmanlı yapı, yüksek katyon değişim kapasitesi (CEC) gibi sahip oldukları üstün özellikler, killeri mükemmel adsorban malzemeler sınıfına sokmuştur [1].

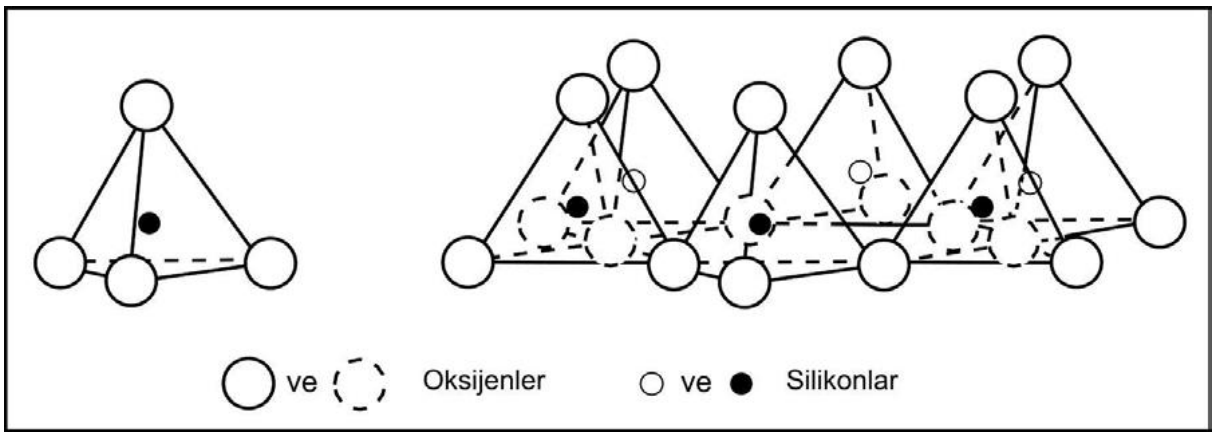
2.1.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapıları

Killerin yapısı, kristal kimyası, mineralojisi ve yüzey kimyası yararlı çevresel ve endüstriyel uygulamalarındaki önemli rollerinden sorumludur. Kil minerallerinin büyük bir kısmı, esas olarak tabaka silikatlar veya fillosilikatlar grubuna ait silika ve alümina tabakaları içeren tabakalardan oluşmaktadır. Bu gruplar, katman yapısının tipine göre bölünebilir. Killer, metalik atomlar, oksijen ve hidroksil içerirler. Temel yapı birimleri silika levhalar ve brusit veya gibbsit tabakalarına ayrılmıştır[2].

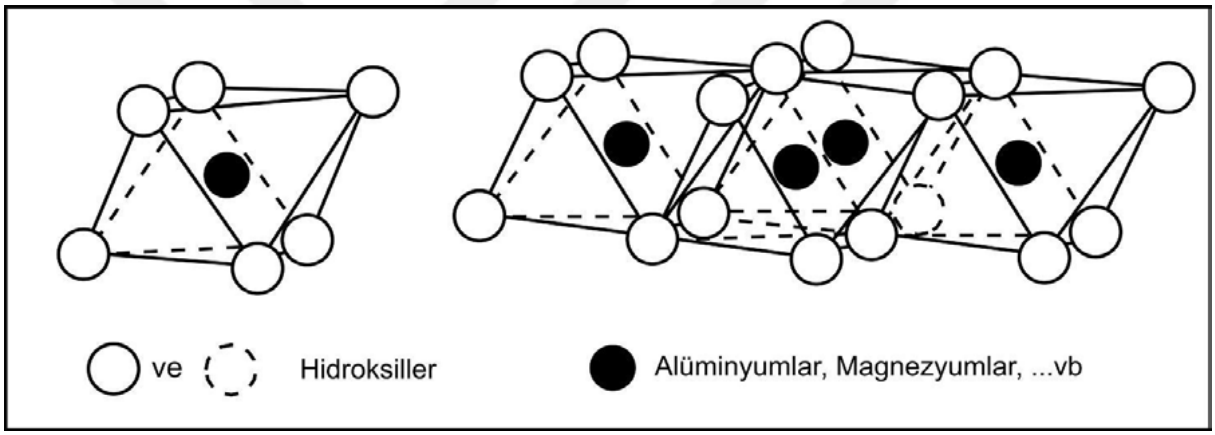
Kil minerallerinin çoğu oktahedral ve tetrahedral atomik kafes sisteminde yer almaktadır. Okta-hedral yapılarda, üçer oksijen veya hidroksilden oluşmuş iki tabaka arasına aluminyum, demir ya da magnezyum gibi bir katyon iyi bir şekilde yerleşmiştir. Tetrahedral yapılarda ise kenarlarda oksijen atomu bulunan bir düzgün dörtyüzlünün ortasına silisyum atomu yerleşmiştir.



Şekil 2.1: Tetrahedron ve Oktaherdon yapılı geometrik şekiller.[3].



Şekil 2.2: Düzgün dörtyüzlü ve tetrahedral tabaka yapıları.[3]

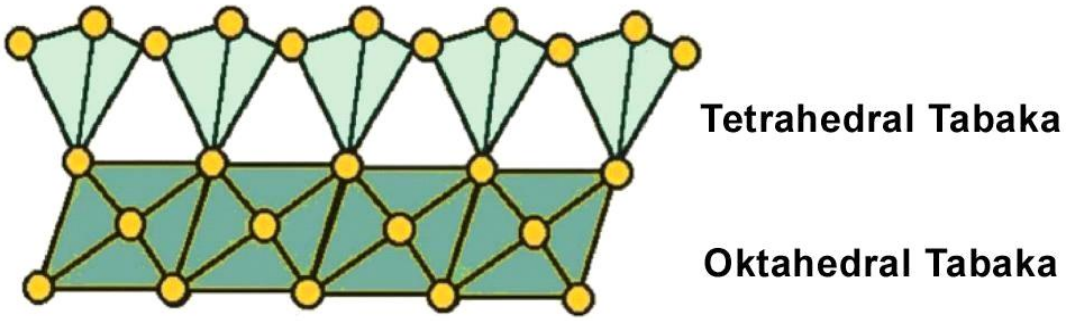


Şekil 2.3: Düzgün sekizyüzlü ve oktahedral tabaka yapıları.[3]

Kil minerallerinin kristal yapılarını yukarıda sözü edilen bu oktahedral ve tetrahedral yapıların çeşitli olasılıklarda üst üste gelerek oluşturdukları örgü tabakaları belirler. Şöyleki oluşan tabakalar; 1:1 tabakalı yapı ve 2:1 tabakalı yapı olarak sınıflandırılabilir.

2.1.2.1. Tabaka tipi 1:1 olan yapı

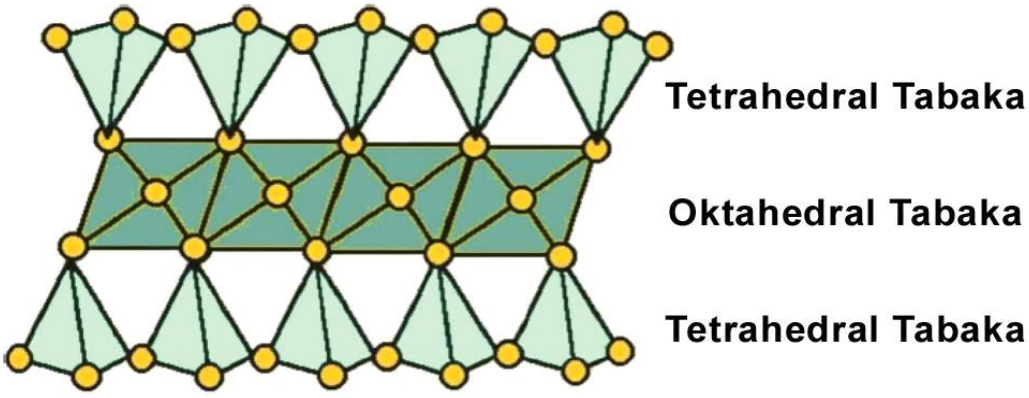
Bu yapıdaki birim kristal tabaka; alumina oktahedral tabaka ile silika tetrahedral tabakanın kombinasyonu ile oluşur ve 15 Fillosilikatlar ailesinin 1:1 Fillosilikatlar grubunu oluşturur. Bu grup Kaolen alt grubu (Kaolen, Hallosit, Dikit, Nakrit) ve Serpantin alt grubu (Krizotil, Antigarit, Lizardit vb.) olarak ikiye ayrılır[4,5].



Şekil 2.4: Tabaka tipi 1:1.[3]

2.1.2.2. Tabaka tipi 2:1 olan yapı

Bu yapıdaki birim kristal tabaka; alumina oktahedral tek tabaka ile iki silika tetrahedral tabakanın kombinasyonu ile oluşur ve 15 Fillosilikatlar ailesinin 2:1 Fillosilikatlar grubunu oluşturur. Bu grup da Talk-Firofillit, Smektit, Vermikülit, Klorit ve Mika olarak beş alt gruba ayrılır[4,5].



Şekil 2.5: Tabaka tipi 2:1.[3]

2.1.3.Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri için çeşitli sınıflandırmalar yapılmıştır. Grimm'e göre yapılan sınıflandırmada kil mineralleri amorf ve kristalin olarak iki gruba ayrılabilir;

1.Amorf

2.Kristalin

(Allophane grubu)

(a) İki katman tipi [birim yapıları silis tetrahedron tabakası ve bir katman alümina oktahedron] Örnekler: Kaolinite grubu ve Haloysit grubu.

(b) Üç katmanlı tipler (iki yapıya sahip levha yapıları silika tetrahedron tabakaları ve bir merkezi dioktahedral veya trioktahedral tabaka) Örnekler: Smektit grubu, Sodyum montmorillonit, Kalsiyum montmorillonit, Beidellit, Vermikülit, İllit.

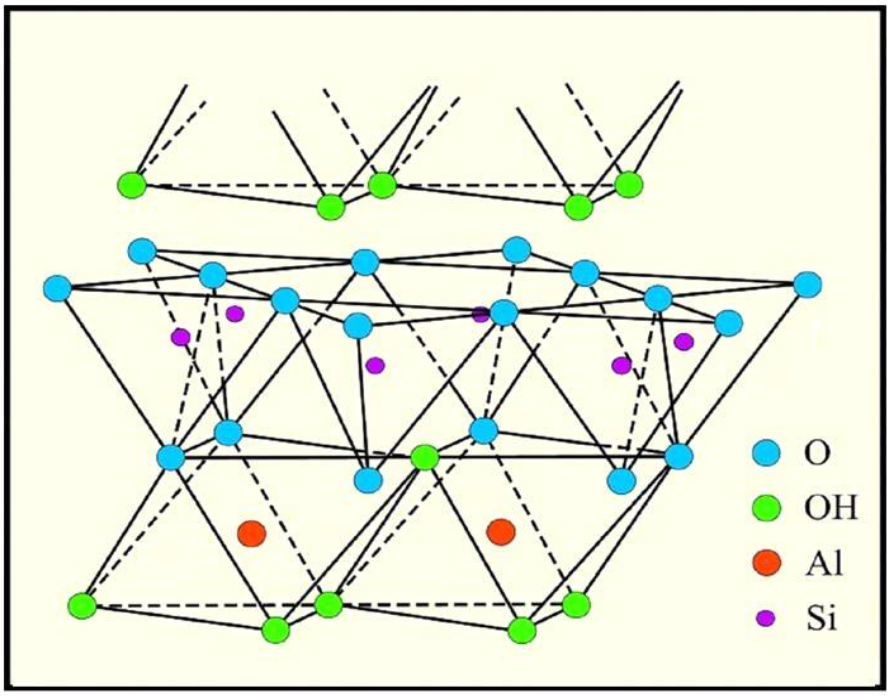
(c) Düzenli karışık katman türleri (farklı tiplerin alternatif tabakaları sıralanmıştır)
Örnek: Klorit grubu.

(d) Zincir yapı tipleri (oksijen ve hidroksil içeren Al ve Mg atomlarının oktahedral gruplarla birbirine bağlanmış silika tetrahedron zincirleri) Örnekler: Sepiyolit, Palygorskite (attapulgite).

Başka bir sınıflandırmaya göre ise kil mineralleri, temel olarak dört ana gruba ayrılabilir; bunlar arasında kaolinit grubu, montmorillonit / smektit grubu, illite grubu ve klorit grubu sayılabilir[6].

2.1.3.1. Kaolinit Grubu

Kaolinit grubunun üyeleri arasında kaolinit, hallosit, nakrit, dikit sayılabilir. 1:1 tabaka yapısına sahip olan Kaolinitin kimyasal formülü $2Al_2O_3.4SiO_2.4H_2O$ şeklinde yazılabilir. Doğada saf olarak bulunmaz. Yapısında genellikle mika, silika vs. gibi safsızlıklar bulunur. Komşu tabakalar arasındaki mesafe dar olduğundan su molekülleri aradaki boşluklara giremez ve bu nedenle şişmeyen türde bir kil mineralidir.



Şekil 2.6: Kaolinit tabakasının yapısı.[3]

2.1.3.2. Montmorillonit/Smektit Grubu

Smektit grubunun üyeleri arasında montmorillonit, hektorit, pirofilit, saponit ve nontronit sayılabilir. Doğal kil minerali montmorillonit olup, bentonit smektit yapısında montmorillonit içerir. Montmorillonitin tabaka yapısı 2:1 dir. Yani bir birim tabaka olarak adlandırılan levha bir veya iki tetrahedral levhanın, bir oktahedral levha ile kombinasyonu şeklindedir. Birim hücre kararlı yapıya sahiptir, çünkü birim hücredeki levhalar kovalent bağlarla birbirine bağlanmışlardır. Tabakalar; Van der Waals kuvvetleri ile ve kafesin köşelerinde yer alan atomların arasında mevcut olan elektriksel yük dengesi ile birarada kalırlar. Kimyasal formülü $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_2$ şeklinde gösterilebilir. Kristal yapı incelenirse şebekenin temelinde ve tepe pozisyonlarında oksijen atomunun bulunduğu görülür. Montmorillonitte tabakalar arasındaki moleküller arası güçler zayıf olduğundan su molekülleri boşluklara rahatlıkla girer ve yapıyı genişletir. Bu nedenle montmorillonit şişebilen türde bir kil mineralidir. Montmorillonit mineralinin saflaştırılmış haline Bentonit denir. Bentonitin 3 ana grubu vardır ve bu gruplar yapıda bulunan sodyum ve kalsiyuma göre değişmektedir[7].

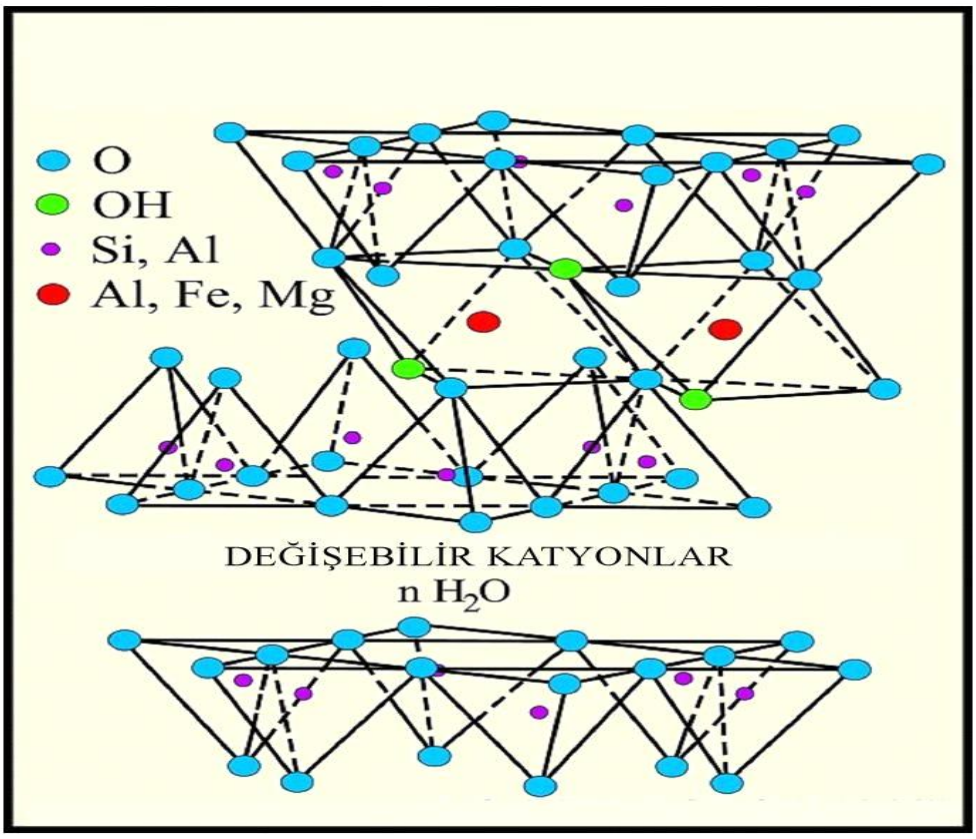
1-sodyum bentonit

2-karışık (sodyum ve kalsiyum içeren) bentonit

3-kalsiyum bentonit

Bu tipler içerisinde en fazla şişebilen tür sodyum bentonitdir. Bu nedenle nanokompozit üretiminde en çok tercih edilen kil türüdür.

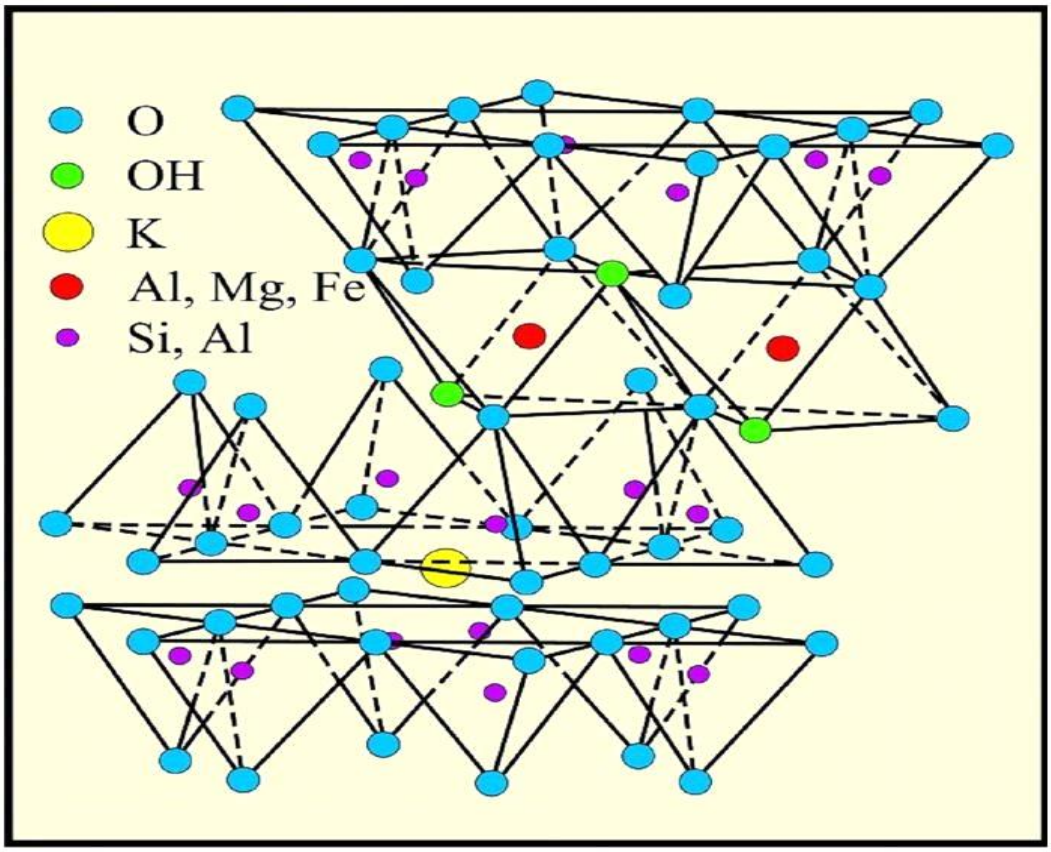
Smektit grubu killer izomorfik sübstitüsyon gösterebilirler. Yani zamanla yapıdaki Si^{+4} iyonu Al^{+3} iyonu ile ya da Al^{+3} iyonu Mg^{+2} veya Li^{+1} iyonları ile yer değiştirebilir. Bu şekilde oluşan pozitif yük eksikliği, tabakaların arasındaki çözeltide bulunan toprak alkali ve alkali iyonların adsorplanması ile dengelenir. Bu nedenle su kolaylıkla tabakalar arasındakı bölgelere girerek şebekenin genişlemesine yol açar. Bu yüzden Montmorillonit genişleyebilen türde bir mineraldir[3].



Şekil 2.7: Montmorillonit tabaka yapısı.[3]

2.1.3.3. İllit Grubu

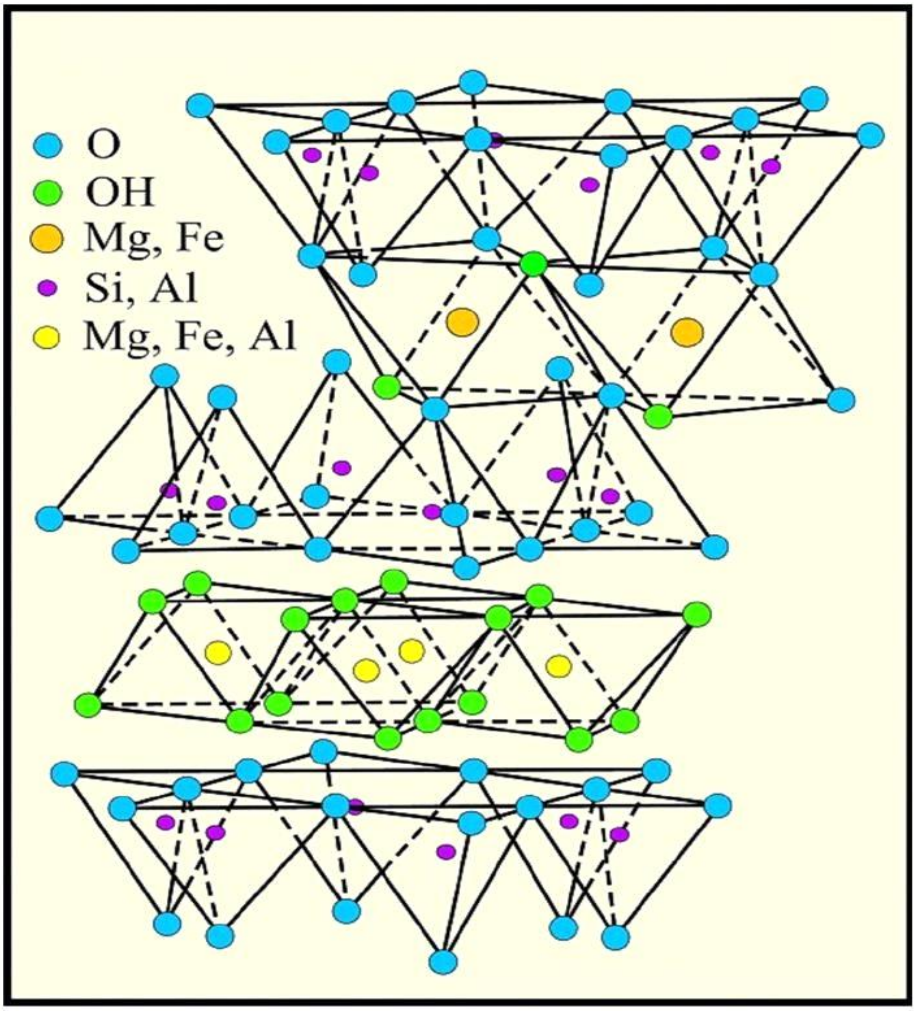
İllit, Fillosilikatlar ailesinin 2:1 Fillosilikatlar grubunda yer alır. Mika alt grubunun bir üyesidir ve hidromika adıyla da anılır. Muskovit ve biotit illitin ana mineralleridir. Teorik formülü $(K,Na,Ca)_m(Al,Fe,Mg)_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$ şeklinde gösterilebilir. Kristal yapısı Montmorillonit ile benzerlik gösterir. Ancak İllitin şebekesinin genişlemesi çok zordur. Negatif yük yüzeye yakın tetrahedral tabakadadır ve bu yüzden K^+ iyonu ile tabakalardaki negatif yük kuvvetli bir elektrostatik çekim oluşturur. Bu kuvvetli çekim dolayısıyla su molekülleri tabakalar arası bölgelere giremez.



Şekil 2.8: İllit tabaka yapısı.[3]

2.1.3.4. Klorit Grubu

Klorit, Fillosilikatlar ailesinin 2:1 Fillosilikatlar grubunda yer alır. Yapısı brusit ve pyrophyllit tabakalarının düzenli yığışımından meydana gelmiştir. Teorik formülü $2(Si,Al)_4(Mg,Fe)_3O_{10}(OH)^+(Mg,Al)_6(OH)_{12}$ şeklinde gösterilebilir. Tetrahedral tabakadaki Si^{4+} iyonunun Al^{3+} ile yer değiştirmesi ile negatif yük oluşur. Al^{3+} iyonu da brusit tabakasında bulunan Mg^{2+} ile yer değiştirir ve sonuç olarak ortaya çıkan pozitif yük ile negatif yük birbirini dengeler. Kloritte genellikle tabakalar arasında su yoktur.



Şekil 2.9: Klorit tabaka yapısı.[3]

2.1.3.5. Karışık yatak kil mineralleri

Karışık yatak kil minerallerinde değişik tipte kil tabakaları aynı kil mineralinde birbiri üzerine kapanmış olarak yığılı halde bulunurlar. Tabakaların sırası genelde gelişigüzeldir ancak seyrek olarak düzenli de olabilir. İllit/MMT, klorit/vermisulit çok bilinen karışık tabaka yapılarına örnektir[5].

Tablo 2-1: Tabakalı Silikat Kil Minerallerinin Yapısal Karakteristikleri.[9]

Kil mineralleri	Tabaka tipi	CEC [mmol/100g kil]	Spesifik yüzey alanı [m^2/g]	Tabakalar arası boşluk [nm]	Tabakalar arası bağlanma durumu	Şişme davranışı
Kaolinit	1:1 şişmeyen tip	3-15	5-20	0,72	güçlü hidrojen bağları	neredeyse hiç
Montmorillonit	2:1 şişen tip	80-150	700-800	0,98-1,8	zayıf Van der Waals	yüksek
İllit	2:1 şişmeyen tip	10-40	50-200	1	güçlü potasyum iyonları	düşük
Klorit	2:1 şişmeyen tip	10-40	-	1,4	güçlü	hiç

2.1.4. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kil Mineralleri

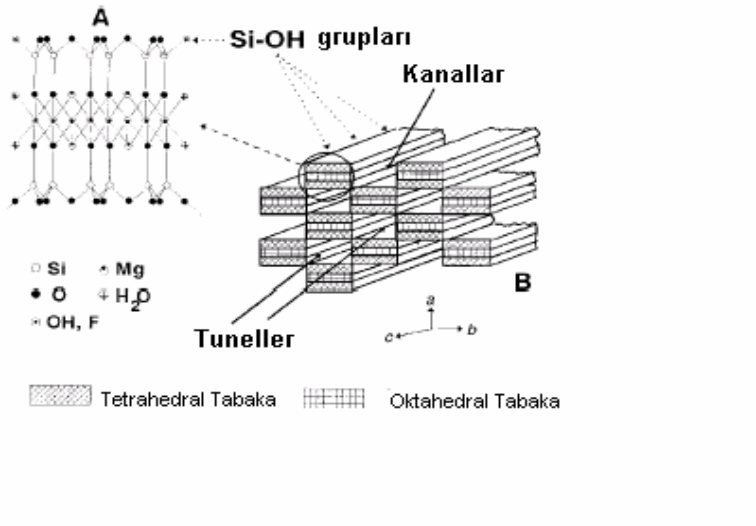
2.1.4.1. Sepiyolit

Önemli bir doğal kil minerali grubunu oluşturan Sepiyolitler, $(Si_{12})(Mg_8)O_{30}(OH)_4(OH_2)_4.8H_2O$ şeklinde birim hücre formülü ile gösterilen, fillosilikatlar yani tabakalı silikatlar grubuna ait mikro-fibröz bir yapıya sahip olan magnezyum hidrosilikatdır ve teorik yüksek yüzey alanına ve yüksek kimyasal ve mekanik stabiliteye sahiptir[6]. Sepiyolit, doğal bir tabakalı silikat mineralidir ve bazı araştırıcılara göre (Grim ve Degens) kristal yapısı zincir şeklinde olan kil mineralleri sınıfında, bazılarına göre ise (Bates ve DaerHowie-Zussman) Attapulgit (Paligorskit)-Sepiyolit grubu kil mineralleri sınıfındadır. İki tetrahedral silika levhası ve arada Mg içeren oktahedral tabakadan oluşan, ancak bir yönde sürekli olarak (c-ekseni) oluşan katmanlı kil minerallerine (yani MMT) yapısal olarak benzeyen bloklardan oluşur (Şekil 2.10).

Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri içerinde önemli bir yere sahip olan fillosilikatlar grubundan bir kil mineralidir. Ancak çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsi yapı) yapısı nedeniyle, aynı grupta yer alan tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden farklıdır.

Şekil 2.10'dan görüleceği gibi sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağıya veya yukarıya doğru yönelmiş Si-O tetrahedronları ile oktehedral tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir. Yapıda tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, X-eksenine paralel uzanan şeritleri oluşturur. Zıt yönde olan tetrahedronlar ise oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda (X-ekseni boyunca) sürekli, dik doğrultuda (Y-ekseni boyunca) ise sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapıyı meydana getirirler. Şeritler üç piroksen zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşan genişliğe sahiptir. Şeritler arasındaki dikdörtken kanallarda ise Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunmaktadır. Yapı formülünde (OH_2) olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktehedral Mg'a koordine durumdadır.

Buna göre sepiyolitin sahip olduğu lifsi yapı, talk ve benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup, iki tabaka silika tetrahedral birimi, oksijen atomları ile, merkezi olarak bulunan bir magnezyumlu oktahedral tabakaya bağlanmaktadır. Böylece tetrahedral silika tabakalar süreklilik gösterirken, her altı tetrahedral birimden sonra bu tabakaların tepe oluşturan yönelimleri tersine dönmektedir. Bu dizilim, lif ekseni boyunca 20 kanal yapısının oluşmasına neden olmaktadır.) [Sepiyolit tez,Alvarez, 1984]. Blokları birbirine bağlayan uç Si-O-Si gruplarının kopması ve oluşan yük fazlalığının, H^+ veya OH iyonlarının bağlanması ile dengelenmesi sonucunda sepiyolit yüzeyinde Si-OH (silanol) grupları oluşur. Bu gruplar organik moleküllerle reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturabilirler [Serratosa, 1979; Akyüz vd., 1991; Galan, 1996].



Şekil 2.10: Karakteristik ortalama büyüklükte sepiyolit fiberin şematik gösterimi.[10]

Şekil 2.10'de uzunlamasına yönde uzanan bloklar ve kanallar gösterilmektedir. Her blok sırasıyla iki tetrahedral silika levhası ve Mg içeren bir merkezi oktahedral tabakadan oluşur. Si-O- Si bağları ile uzunlamasına kenarları boyunca birbirleriyle yapısal olarak daha fazla blok bağlanır.

Sepiyolitler sedimanter tabakalar halinde çökelirler. Çoğunlukla toprağımsı, ince taneli ve kaygan bir görünüme sahiptirler. Bileşimdeki sepiyolit minerali oranı %90'lardan fazladır. Sepiyolitin beraberindeki olası diğer mineraller genellikle dolomit, smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Bu minerallerden farklı olarak kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfat içeren mineraller de sepiyolit içerisinde bulunabilmektedir. Bunların yanı sıra, sepiyolitin koyu renkli olmasına yol açan organik maddeler de genellikle %10'un altındaki çeşitli oranlarda bileşimde yer alabilmektedir.

Sepiyolit, güçlü adsorban özelliklerine ve organik veya inorganik iyonları adsorbe etme yeteneğine sahiptir. Sepiyolit su içeren ve lifli yapıda bir kildir. Tetrahedral tabakalar a ve b yönlerinde genişleyebilirler ve bu şekilde tetrahedral tabakalar başlıca Al^{3+} ve Mg^{2+} katyonları içeren oktahedral tabakalarla bağlı durumda bulunurlar. Sepiyolit yapısında var olan çok sayıdaki boşluk kanalları sayesinde su moleküllerini içine alabilir ve bu durum daha fazla miktarda su adsorplamasına neden olur. Endüstriyel uygulamalarının çoğunu moleküler büyüklükteki kanallarına ve büyük özgül yüzey alanına (200 m^2 / g'den fazla) borçludur**.**

Katalitik ve reolojik özelliklere sahip olup, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüksek yüzey alanı, yüzey aktivitesi, lifli yapısı, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duyarlı süspansiyon oluşturması, porozitesi vs. yüzünden pek çok kullanım alanına sahip bir kildir.

Kozmetik, seramik, deterjan, kağıt ve boya dahil çeşitli endüstriler Sepiyolit minerali kullanır. Sepiolit kullanılarak, ağır metal giderimi ve atıksu arıtımında yüksek kapasiteli değerler gözlenmiştir. Sepiyolit özeliklerinden dolayı adsorban kil şeklinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca sepiyolit diğer killere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olup, su ve yağ adsorbanı olarak da kullanım alanı bulur. Sepiyolit deterjan sanayi, kedi toprağı, hayvan yemi üretimi, kauçuk sanayi, sürtünme malzemeleri üretimi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Sepiyolit rezervlerinin bolluğu ve bulunabilirliği nispeten düşük maliyetli olması sürekli kullanımını mümkün kılar. Dünyanın sepiyolit rezervlerinin çoğu Türkiye'de bulunmaktadır[11].

2.1.4.2. Cloisite Na^+

Cloisite doğal bir bentonittir. Doğal kil minerali montmorillonit olup, smektit yapısında montmorillonit içerir. Montmorillonitin yapısı, yapısal birimi oluşturmak için iki silika tabakası arasına sıkıştırılmış bir gibbsit tabakasıdır. Sübstitüsyonlar oktahedral katmanda (Mg^{2+}, Fe^{2+}) ve silikat katmanında (Al^{3+} / Si^{4+}) şeklindedir. Bilindiği gibi kil minerallerinin kristal yapıları, silika tetrahedral ve alumina oktahedral tabakalardan oluşan bir kombinasyonla oluşturulur. Üç değerlikli Al'un bir kısmı bazı durumlarda iki değerlikli Mg veya Fe ile yer değiştirir. Bu gibi durumlarda ikame, Na ve K gibi alkali metallerin eklenmesi veya yük dengesi sağlamak için Mg ve Ca gibi toprak alkali metallerinin eklenmesi ile birlikte yapılır. Cloisite kili tabakalı kil olarak bilinir. Tabakalar; Van der Waals kuvvetleri ile ve kafesin köşelerinde yer alan atomların arasında mevcut olan elektriksel yük dengesi ile birarada kalırlar. Cloisite kilinin tabakaları arasındaki moleküller arası güçler zayıf olduğundan su molekülleri boşluklara rahatlıkla girer ve yapıyı genişletir. Bu nedenle cloisite kili şişebilen türde bir kil mineralidir. Kalsiyum, potasyum, alüminyum ve sodyum gibi baskın elementlerin varlığına bağlı olarak farklı bentonit tipleri vardır. Esas olarak endüstriyel uygulamalar için kullanılan iki ana bentonit sınıfı, kalsiyum ve sodyum bentonittir. Kalsium bentonit, iyonların sadece çözeltide değil, aynı zamanda yağ ve katı yağlarda da etkili bir adsorbanıdır. Sodyum bentonit suya eklendiğinde kuru kütlesi su içinde bulunduğundan birçok kez emilir ve ıslandığında genleşir, harika kolloidal özellikleri nedeniyle çok önemlidir. Petrol ve gaz kuyuları için çamura sondaj yaparak jeoteknik ve çevresel araştırmalar için kullanılır. İyon değiştirme işlemi ile, kalsiyum bentonit, bir dizi sodyum bentonit özelliğine ulaşmak için sodyum bentonite dönüştürülebilir.

Bentonit, çevre açısından güvenlidir ve fazla miktarda proteini beyaz şaraplardan uzaklaştırmak için şarap yapımında faydalıdır.

Adsorpsiyon özellikleri nedeniyle, kurutucu madde olarak da kullanılır. Ayrıca etkinliği, bulunabilirliği, bolluğu ve ekonomik açıdan faydalı olması nedeniyle boyaların uzaklaştırılmasında da tercih edilen bir adsorbandır[84].

2.1.5. Kil Minerallerinin Karakteristik Özellikleri

2.1.5.1. Renk Özelliği

Killer doğal olarak renklenmiş durumdadırlar, çünkü metal oksitlerle karışık bir şekilde bulunurlar. Kil saf olduğu zaman kaolin adını alır ve beyaz renktedir. Başka durumlarda ise pembe, sarı, mavimsi gri, kırmızımsı, yeşil ve siyahımsıdır. İçindeki maddelere göre kilin rengi değişebilir. Örneğin; demir peroksit bulunduğu zaman rengi kırmızımsı, limonit bulunduğu zaman esmer, manganez dioksit bulunduğu zaman siyah, organik maddeler bulunduğu zaman ise rengi menekşedir. Kilin piştikten sonraki rengi pişmeden önceki renginden farklıdır çünkü oksitler yüksek ısı derecelerinde renk değiştirir[4].

2.1.5.2. Plastisite Teorisi

Kil, şekillendirme özelliğini kolaylaştırmak için ezip uygun miktarda su ile karıştırılırsa kolayca şekillendirilebilir [4].

2.1.5.3. Kohezyon Özelliği

Kohezyon şekil muhafaza etme özelliğidir. Kil şekil aldıktan sonra şeklini muhafaza eder. Eğer kili kum ile hamur yapıp şekil verirsek kuruduktan sonra küçücük bir darbe sonucu dağılabilir. Bu yüzden kum ile kohezyon özelliğine sahip değildir ancak su ile kohezyon özelliği gösterir[4].

2.1.5.4. Yüzey

Kil mineralleri tek Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral veya Tetrahedral-Oktahedral tabakaları arasında iç ve dış kristal yüzeyler içerir. Sahip oldukları geniş yüzey alanı adsorpsiyon çalışmaları için önemlidir.

2.1.5.6. Yük

Pek çok kil mineralinde atomlar arasındaki izomorfik yer değiştirme nedeniyle pozitif yük eksikliği ya da negatif yük fazlalığı vardır. Bu fazlalık Na^{+} ve Ca^{2+} gibi katyonların tabaka yüzeyine adsorpsiyonu ile giderilir.

2.1.5.7. Tanecik Boyutu

Killerin tanecik boyutu değişebilir katyonların türü ve miktarı ile değişir. Ayrıca suda şiştiklerinden dolayı tanecik boyutları yine değişebilir. Tanecik boyutu ufaldıkça yüzey alanı büyür ve kil daha kullanışlı olur.

2.1.5.8. Adsorplama Özelliği

Zayıf Van der Waals bağları ile birbirine bağlı olan tabakaların birim hücreleri arasında boşluk ya da galeriler mevcut olduğundan su molekülleri kolay bir şekilde hücrelerin arasına girebilir**.** Killer izomorfik sübstitüsyon nedeniyle yüzeylerinde negatif kenarlarında ise pozitif yüke sahiptirler. Bu farklanmadan dolayı iyonik karakterde organik çözeltilerle temas ettiklerinde, molekülün ve çözeltinin zıt uçları birbirlerine tutunurlar. Su molekülleri de sahip oldukları dipol moment nedeniyle aynı prensibe göre kil tarafından adsorplanırlar.

2.1.5.9. Değişebilir Katyonlar ve Katyon Değiştirme Kapasitesi (CEC)

Kil mineralleri belirli katyon ve anyonları alabilir ve bu katyonları değişebilir durumda tutabilir. Bu katyonlar sulu çözeltide mevcut olan diğer iyonlarla yer değiştirebilir. Kil minerallerinin yapısında en fazla görülen bu katyonlar; $Ca^{2+} > Mg^{2+} > H^{+} > K^{+} > NH^{4+} > Na^{+}$ ve anyonlar da SO_4^{2-} ,Cl^{-} , PO_4^{3-}, NO_3^{-}'tır. Katyon değiştirme kapasitesi için izomorfik yer değimi önem taşır. Bir kilin katyon değiştirme kapasitesi; 100 gram kuru kilin içerdiği değişebilir katyonların miliekivalenidir.

2.1.5.10. Isının Etkisi

Isının kil mineralleri üzerine etkisi su kaybıyla sonuçlanır. Genellikle hidratlı mineraller düşük sıcaklıklarda tabakalar arası tutulmuş olan suyu kaybederler, yükselen ısı ile birlikte ise yapı suyunu kaybedip bozunmaya uğrarlar.

2.1.5.11. Kil Minerallerinin Şişmesi

Kil mineralleri su veya polar maddeleri adsorpladıklarında şişebilirler. Genellikle tabakalar arası Na^+, Li^+ gibi hidratlı katyonlar içeren kil mineralleri doğal olarak şişebilirler. Tabakalar arası hidratlı olmayan K^+ ve iki değerliğe sahip katyon içeren kil mineralleri ise şişmezler. Bu nedenle kil mineralleri şişen (smektit) ve şişmeyen (mika) olarak iki gruba ayrılırlar.

2.1.6. Kil Minerallerinin Kullanım Alanları

Killerin kullanım şekli içerdiği özelliklerine göre farklanır. Yaygın olarak kozmetikte, inşaatda (ince seramik, seramik, refrakter, porselen) ticaret ürünlerinin imalatında, ev kullanımı için (bina, tuğla üretimi, genişletilmiş kil ve diğerleri), endüstride ve sanat eserlerinde de kullanılabilir [4]. Killerden dermotolojide yararlanılır. Kil vücuttan ölü deriyi uzaklaştırır ve onunla temizlenen saçlar, saç dökülmelerine karşı korunmuş olurlar. Beyaz renkte olan killer bağırsak hastalıklarının tedavisinde, obezitede, saç dökülmesinde ve tırnakları güçlendirmede kullanılır. Kırmızı killer kardiyovasküler sistemde, hipotansiyonda, sinir, varis, endokrin hastalıklarında kullanılır. Sarı killer ise bağırsak, migren, baş ağrısı gibi hastalıklarda kullanılır. Siyah toprak renkli killerden deri ve iç organ iltihabı, vücut yenilenmesinde destek olarak yararlanılır. Mavi renkli killerden ise obezite, hipotiroidizm, kas zayıflığını gidermek, eklemlerin hareketliğini sağlamak, kozmetikde de yağlı cilt tedavisinde yararlanılmaktadır[4,5].

2.2. BOYAR MADDELER

Boyalar; kromoforik grup (NR_2, NHR, NH_2, COOH ve OH) ve oksikromlar (N_2, NO ve NO_2) gibi fonksiyonel grup içeren renkli organik bileşiklerdir[12]. Boya moleküllerinde kromoforlar renk üretiminden sorumludur, oksikromlar ise hem kromoforu takviye ederler ve hem de molekülü suda çözüp liflere daha iyi bir şekilde bağlanmasını sağlarlar. Farklı maddelerin boyanması için farklı boya sınıfları mevcuttur. Boyalar; asidik boyalar, bazik boyalar, dispers boyalar, direkt boyalar, reaktif boyalar, solvent boyalar, sülfür boyalar ve vat boyalar olarak sınıflandırılabilir. Bu kadar geniş sınıflandırmadan anlaşılacağı gibi boyalar ciddi yapısal çeşitlilik gösterirler[13].

Atık su kavramı; evsel, endüstriyel, tarımsal ya da diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri farklanmış sular ile maden ocaklarından, cevher hazırlama tesislerinden gelen sular ve şehir bölgelerinden cadde, otopark vb. alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda gelen suları kapsamaktadır. Ayrıca çok çeşitli organik (kalıntı boyalar) kirleticiler, ilaç endüstrileri, kâğıt ve kâğıt hamuru endüstrileri, tabakhane, ağartma endüstrileri, tekstil endüstrileri, kozmetik, plastik endüstrileri faaliyetleri gibi farklı kaynaklardan farklı su kütlelerine karışmaktadır. Bu endüstriler ürünlerini renklendirmek için boyaları kullanır ve aynı zamanda önemli miktarlarda su tüketir. Sonuç olarak, işlemler sonucu önemli miktarda renkli atık su üretilmiş olur. Ticari olarak mevcut 100.000'den fazla boyarmadde bulunmaktadır ve bunların yaklaşık %70'ini azo boyaları oluşturmakta ve yılda 1 milyon tondan fazla boya üretilmekte olup, bunların % 50'sini de tekstil boyaları oluşturmaktadır. Bir tahmine göre, üretilen boyalar % 2 oranında sulu atık maddelerden boşaltılmakta ve % 10'u renklendirme işleminden sonra kaybolmakta, bu renkli bileşiklerin % 20'si ise atıklarla çevreye karışmaktadır[12]. Suda çok az miktarda bulunan boya bile gözle görülebilir ve bu istenmeyen bir durumdur. Ayrıca, bu boyaların birçoğu da zehirli ve kanserojendir. Bu durum da hem sudaki canlı organizmalar için ve hem de insan sağlığı için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Ülkemizde 31.12.2014 yılından bu yana 25687 no'lu 'Su kirliliği kontrolü yönetmeliği' yürürlüktedir. Bu yönetmelik gereğince atık suyun deşarj edilmesinden önce atıkların uzaklaştırılmaları ve renk giderimi gerekir. Bununla birlikte, boya içeren atık suların işlenmesi çok zordur. Çünkü boyalar, ışık, ısı ve oksitleyici maddelere karşı kararlı olan organik moleküllerdir[15].Ayrıca sahip oldukları karmaşık yapıları biyolojik

bozunurluklarının da düşük olmasına neden olur. Sonuçta bu toksik yapılı maddeler ve onların atıkları çevreyi olumsuz yönde etkilemekte ve giderek artan bir tehdit oluşturmaktadır. Bu tehdidin önlenmesi için farklı kimyasal (fotoliz ve fotokatalitik süreçler), biyolojik (anaerobik ve aerobik bozunma) ve fiziko-kimyasal (elektrokinetik koagülasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon ve membran filtrasyonu) renk giderme teknikleri geliştirilmiştir. Tüm yöntemlerin maliyet, tasarım ve boya ayırma verimliliği ile ilgili belirli limitleri vardır[16]. Ancak adsorpsiyon, teknik olarak suda daha iyi bir alternatif olarak kabul edilir. Kullanım ve tasarım kolaylığı, daha ekonomik olması ve verimlilik gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca yüksek enerji girdisi gerektiren ters ozmoz ve UV sterilizasyonu kullanan ve yeterli elektrik bulunmayan gelişmekte olan ülkeler için de adsorpsiyon iyi bir alternatiftir[17].

2.2.1. Renk Giderme Yöntemleri

Önceki yıllarda, boyaların seçimi, uygulanması, kullanımı ve çevresel etkileriyle ilgili önemli bir değerlendirme yapılmamıştı. Sanayide kullanılan boyaların yarısının kimyasal bileşimlerinin ne olduğunun bile bilinmediği tahmin edilmektedir. İnsan sağlığı ve çevre konularında artan endişeler, insanların boya atıklarına çok daha fazla ilgi göstermeye başlamalarına neden oldu. Böylece, boyarmadde kullanımının çevresel sonuçları hakkında daha fazla bilgi edinildi ve boya üreticileri, kullanıcılar ve hükümetin kendisi, atık su içeren boyaların işlenmesi için önemli önlemler almaya başladı. Atık suyun arıtılması için başlangıçta hiçbir deşarj limiti yoktu ve bu nedenle sadece deşarj edilen suyun pH'sını, toplam çözünmüş katıları (TDS) ve toplam askıda katıları (TSS) belirlemek için sedimantasyon ve dengeleme gibi bazı fiziksel işlemler yapılıyordu. Daha sonra, biyodegradasyon için filtre yataklarının kullanılması ve daha yakın zamanlarda, boya atık suyunun arıtılması için aktif çamur işleminin (aerobik biyodegradasyon) uygulanması gibi ikincil yöntemler kullanıldı.

Normal olarak endüstriyel atıksu arıtma süreçleri Perry ve diğerleri, 1997 aşağıdaki basamaklardan oluşur: Ön arıtma, daha sonra birincil arıtma yapılır ve askıda katı maddeler fiziksel veya kimyasal olarak giderilir. Daha sonra, biyolojik arıtma yapılır. Üçüncü adım fiziksel-kimyasal arıtma veya tersiyer muameledir ve buna dahil olan süreçler adsorpsiyon,

iyon değişimi, sıyırma, kimyasal oksidasyon ve membran ayrımlarıdır. Çamur işleme ve bertarafı son adımdır. Boya atıksuları da aşağı yukarı benzer şekilde işlem görür[13].

Arıtma işlemi için genel olarak kabul edilen metodoloji şöyledir:

1. Fiziksel
2. Kimyasal
3. Biyolojik
4. Akustik, radyasyon ve elektriksel süreçler

2.2.1.1. Sedimentasyon

Sedimantasyon, belediye ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde kullanılan birincil yöntemdir[18]. Askıda parçacıkların yerçekimi çökmesini arttırmak için kullanılan bir dizi işlem seçeneği vardır ve bunlar kimyasal topaklayıcılar, sedimantasyon havzaları ve arıtıcıları içerir.

2.2.1.2. Filtrasyon

Filtrasyon teknolojisi, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz içeren içme suyu ve atıksu arıtma uygulamalarının ayrılmaz bir parçasıdır[19,20]. Bunların arasında mikrofiltrasyonun büyük gözenek büyüklüğünden dolayı atık su arıtımı için çok fazla bir faydası yoktur. Ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon [20,21] teknikleri, tüm boya sınıflarının uzaklaştırılmasında etkili olmasına rağmen, boya moleküllerinin membran gözeneklerinin sık sık tıkanmasına neden olduğu tekstil atık arıtımı için sınırlı kullanıma sahiptir. Yüksek çalışma basınçları, önemli enerji tüketimi, yüksek membran maliyeti ve nispeten kısa zar ömrü bu sistemlerin kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Ters ozmoz, suyu, çoğu kirletici madde için geçirimsiz olan bir zardan basınç altında geçmeye zorlar. Membran, iyonize olmayan zayıf asitleri, bazları, molekül ağırlığı 200'ün altında olan organik molekülleri geçirmez. Bu nedenle ters osmoz [22,23] çeşitli boya atıkları yelpazesine karşı etkili renk giderme ve tuz giderme işlemidir ve geri dönüşüm için başarıyla kullanılmıştır. Ters ozmoz tarafından üretilen su, saf suya yakın olacaktır.

2.2.1.3. Kimyasal İşlemler

Boya atıksularının koagülasyon/flokülasyon vasıtaları ile kimyasal arıtılması [24,25,26] rengi giderme yollarından biridir. Süreç, Al^{3+} , Ca^{2+} veya Fe^{3+} iyonları gibi ajanların boya atıklarına eklenmesi ve flokülasyonu teşvik etmesini içerir. Bazen kombinasyonlar da kullanılabilir. Ancak, sürecin ana dezavantajı nihai ürün büyük miktarlarda üretilen konsantre bir çamurdur ve bunun yanı sıra, giderim pH'a bağlıdır [27,28]. Bu işlem, yüksek çözünürlüğe sahip boyalar için iyi değildir ve sonuç olarak azo, reaktif, asit ve özellikle bazik boyalarda [29,30] genellikle kötü sonuç verir.

2.2.1.4. İyon değişimi

İyon değiştiricilerle boyarmadde giderimi çok yaygın değildir. İyon değiştiricilerle arıtılan boya sınıfının kısıtlı olması bu durumun başlıca nedenidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa ulaşana dek iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilir. Böylece, atık sudaki hem katyonik, hem de anyonik esaslı boyarmaddeler uzaklaştırılır. Yöntemin pahalı olması bir dezavantajtır. Avantajları ise çözünebilir maddelerin etkin olarak giderilebilmesi, rejenasyonla adsorban kaybının olmayışı, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştiribilmesidir[31].

2.2.1.5. Oksidasyon

Oksidasyon, oksitleyici madeler vasıtasıyla atık suyun işlem görmesidir. Kimyasal oksidasyon ve UV yardımlı oksidasyon kullanılarak klor, hidrojen peroksit, fenton reaktifi, ozon veya potasyum permanganat, özellikle sedimantasyondan elde edilen atıkların arıtılması için kullanılır. Düşük miktarlara ve kısa reaksiyon sürelerine ihtiyaç duydukları için, renk giderme işlemleri için en yaygın kullanılan yöntemler arasındadırlar. Bu yöntem boyaları aldehitler, karboksilatlar, sülfatlar ve azot gibi daha düşük moleküler ağırlık türlerine kısmen ya da tamamen indirgemek için kullanılır. Bununla birlikte, boyanın tam oksidasyonu, kompleks molekülleri teorik olarak karbondioksite ve suya indirgeyebilir.

Klor:

Kullanılan güçlü bir oksitleyici ajandır ve kalsiyum hipoklorit ve sodyum hipoklorit olarak da uygulanabilir. Su arıtımında en çok kullanılan dezenfektan olmanın yanı sıra, kağıt hamuru ve tekstil ağartma gibi endüstrilerde renklerin azaltılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Reaktif, asit, direkt ve metal kompleks boyaları suda çözünür ve hipoklorit tarafından kolayca renkleri giderilir, ancak bu işlemde suda çözünmeyen dispers ve vat boyaları, renk gidermeye karşı dirençlidir [32,33].

Hidrojen Peroksit [H_2O_2]:

Güçlü oksitleyici özelliklere sahiptir ve bu nedenle diğer kullanımların yanı sıra kağıtların ağartılması için kullanılan güçlü bir ağartma maddesidir. Dünyada 1994 yılında üretilen hidrojen peroksit üretiminin yaklaşık% 50'si kağıt ve hamur ağartma için kullanılmıştır [34]. Hidrojen peroksit ayrıca boyaların renginin giderilmesi için kullanılan peroksidaz enzimleri yapmak için de kullanılır [35]. Bununla birlikte, süreç pH'a bağımlıdır ve çamur üretir.

Fenton Reaktifi:

Fenton reaktifi boya atık sularını oksitlemek için kullanılan H_2O_2 ve Fe katalizör sistemidir [36,37] ve hidrojen peroksitten daha güçlüdür. Genel olarak, hem çözünür hem de çözünmeyen boyaların [asit, reaktif, direkt, metal kompleks boyalar] renk gideriminde etkilidir [38], vat ve dispers gibi bazı boyalar ise dirençlidir. [39],Bu yöntemle sadece renk ayrımı değil, kimyasal oksijen ihtiyacı (reaktif boyalar hariç), toplam organik karbon ve toksisitenin de azaldığı bilinmektedir. Süreç, yüksek oranda askıda katı konsantrasyonda da uygulanabilir. Ana dezavantajlar, genellikle <3.5 olan dar pH aralığında çalışma gerekliliği[40], çamur oluşumu ve uzaklaştırılması, daha uzun reaksiyon sürelerini gerektirmesidir[41].

2.2.1.6. İleri Oksidasyon Prosesleri

Bazen tek bir oksidasyon sistemi boya giderimi için yeterli olmaz, bu durumda birden fazla oksidasyon sürecinin aynı anda kullanılmasını içeren ileri oksidasyon prosesleri kullanılır. Çok reaktif olan hidroksil serbest radikalinin hızlandırılmış üretimini içeren bu reaksiyonlar, ileri oksidasyon süreçleri (AOP) olarak adlandırılır ve Fenton'un reaktif oksidasyonu, ultra viole (UV) fotoliz ve sonoliz tekniklerini içerir.

2.2.1.7. Biyolojik Yöntemler

Boya atıksu arıtımında en yaygın kullanılan tekniklerden birisidir. Metodoloji, nispeten ucuz olma, düşük işletme maliyetleri ve nihai ürünlerin toksik olmaması gibi önemli avantajlar sunmaktadır. İşlem aerobik (oksijen varlığında), anaerobik (oksijen olmadan) veya kombine aerobik-anaerobik olabilir.

Aerobik yöntemler:

Bakteriler ve mantarlar, boya atıksularını arıtmak için en çok çalışılan iki mikroorganizma grubudur. Aerobik koşullarda, atık sularda bulunan bakteriler tarafından salgılanan enzimler organik bileşikleri parçalar. Kirletici madde konsantrasyonu, boya maddesi konsantrasyonu, ilk pH ve atık su sıcaklığı renk giderme işlemini etkiler. Sentetik boyaların pek çoğu geleneksel bir aerobik proseste aktif çamur ile ayrışmaya duyarlı değildir. Özellikle azo boyarmaddeleri gibi sentetik boyalar aerobik mikrobiyal parçalanmaya dirençlidirler ve bu boyaları içeren tekstil atık sularının renginin giderilmesinde aerobik arıtma yetersizdir[42,43].

***Anaerobik yöntemler*:**

Çok çeşitli sentetik boyaların bozunması için anaerobik arıtma uygulama potansiyeli iyidir[44,45].Yakın geçmişte aerobik şartlar altında boyaların renk giderimi için yapılan bazı başarılı çalışmalar olsa da, geleneksel aerobik sistemlerde çoğu azo boyaların biyolojik olarak bozunmazlığının genel algısı hala devam etmektedir[44]. Bu nedenle boyarmaddelerle yapılan

anaerobik arıtma uygulamalarında, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan, suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler ile ilgili çalışmalara ağırlık verilmiştir. Anaerobik ön işlem[45]. pahalı havalandırmanın ihmal edilmesi ve bloklaşan çamur ile ilgili sorunlardan kaçınılması nedeniyle aerobik sistemlere kıyasla ucuz bir alternatif olabilir.

Kombine aerobik-anaerobik yöntemler:

Tekstil atıklarından renkli bileşiklerin giderilmesi için aerobik ve anaerobik işlemlerin bir kombinasyonu olan kombine aerobik-anaerobik yöntem önerilmektedir. Böyle bir sistemin bir avantajı, farklı organizmaların sinerjik etkisinden dolayı elde edilen tam giderimdir[46].Ayrıca, azo bağının indirgenmesi, anaerobik biyoreaktörlerde [47] indirgeme koşulları altında gerçekleşir ve sonuçta oluşan renksiz aromatik aminler, aerobik koşullar altında [48] mineralleştirilebilir. Bu nedenle, boya atıksularının arıtılması için aerobik son işlemden sonra anaerobik renk giderme tavsiye edilir[49].

2.2.1.8. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atıkların işlenmesi için en önemli endüstriyel ayırma işlemlerinden biridir. Adsorpsiyonun başlangıçtaki maliyeti, tasarım kolaylığı, kullanım kolaylığı, verim ve toksik maddelere karşı duyarsızlığı gibi avantajlarından ötürü diğer tekniklerden daha üstün olduğu bilinmektedir. 2.3.'de Adsorpsiyon hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

2.3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon için çok çeşitli tanımlamalar yapmak mümkündür. Adsorpsiyon terimi, iki faz arasındaki (sıvı-katı arayüz veya gaz-katı arayüz) arayüzde bir maddenin birikimine işaret eder. Bu durum birbiriyle temas halinde bulunan iki fazdan birinde bulunan moleküllerin diğer faza geçmesi olarak da ifade edilebilir. Arayüzde biriken madde, adsorbat olarak adlandırılır ve adsorpsiyonun meydana geldiği katı ise adsorbenttir[50]. Ya da farklı bir tanımlamaya göre de bir solidin ya da bir likidin sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorpsiyon adı verilir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon,

azalışı halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon genellikle sıvı veya gaz molekülleri ile sabit bir yüzey arasında meydana gelir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme adsorplanmış madde [adsorbat], adsorplayan maddeye de adsorban denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanır

Kimyasal, fiziksel, biyolojik işlemlerde önem taşımakta olan adsorpsiyon, hava-gaz saflaştırılması, çözücü geri dönüşümü, baca gazlarından sülfür giderimi uygulamalarında kullanılabildiği gibi, içme suyu arıtımı ve renk gideriminde de sık kullanılan bir prosestir[51].

Tüm katı maddeler adsorplama özelliğine sahiptir. Adsorbanlar doğal katı maddeler ve yapay katı maddeler olarak gruplandırılabilirler.

2.3.1.Adsorbanlar

2.3.1.1. Alümina

Alümina, sentetik gözenekli, yüzey alanına sahip (200 ila 300 m^2/ g arasında değişen miktarlarda) kristalin bir jeldir. Boksit, normalde 25 ila 250 m^2 /g arasında değişen yüzey alanına sahip kaolinit ve demir oksitlerle kirlenmiş doğal olarak oluşan gözenekli kristal alüminadir.

2.3.1.2. Silikajel

Kolloidal silisik asidin pıhtılaşması ile hazırlanan silikajel, farklı boyutlarda gözenekli ve kristalimsi olmayan granüllerin oluşumu ile sonuçlanır. Alümina ile karşılaştırıldığında 250 ila 900 m^2 /g arasında değişen daha yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Yapılan araştırmalar bazik boyaların silika üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olduğunu göstermiştir; ancak silis pahalı bir adsorbandır[52,53,14].

2.3.1.3. Zeolit

Zeolitler, emici uygulamaların gerekli olduğu alanlarda alternatif malzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Zeolitler, önemli mikro gözenekli adsorbanlardır. Doğal olarak bulundukları gibi sentetik olarak da hazırlanabilirler. İyon değişimine uygun kafes yapıları sayesinde, ağır metal iyonları ve fenoller gibi eser miktarda kirleticilerin giderilmesinde uygulanabilirliği nedeniyle yakın zamanda yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Zeolitler ayrıca boyalar için uygun emici maddeler olarak kullanılabilirler[54].

2.3.1.4. Aktif Karbon

Aktif karbon, bilinen en eski adsorbandır ve genellikle iki temel aktivasyon yönteminden birisi (fiziksel ve kimyasal) kullanılarak kömür, hindistan cevizi kabuğu, linyit, odun vb. malzemelerden hazırlanır[55,8,56].

Genel olarak, fiziksel aktivasyon, kimyasal aktivasyona kıyasla daha yüksek bir sıcaklık ve daha uzun aktivasyon süresi gerektirir; ancak, kimyasal aktivasyonda kimyasal ajanların kullanımı nedeniyle derinlemesine bir yıkama gerekir.

Aktif karbon katyonik, mordant ve asit boyarmaddeler için iyi sonuç verir. Dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyarmaddeler için ise renk giderim verimi daha düşüktür[57].

Aktif karbon rejenerasyonunun maliyeti arttırdığı, ayrıca herhangi bir rejenerasyon işleminin karbon kaybına neden olduğu ve rejenere ürünün saf aktif karbon ile karşılaştırıldığında biraz daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olabileceği unutulmamalıdır.

2.3.1.5. Kil

Doğal kil mineralleri, uygarlığın ilk günlerinden itibaren insanoğlu tarafından bilinmektedir. Düşük maliyetleri, dünyanın çoğu kıtasında bulunuşu, yüksek emme özellikleri ve iyon değişimi potansiyeli nedeniyle kil materyalleri adsorban olarak güçlü adaylardır[58].

Kilin adsorpsiyon yeteneği, ince taneli silikat minerallerinin yapısı üzerindeki negatif yükten ileri gelir. Bu negatif yük, boyalar gibi pozitif yüklü katyonların adsorpsiyonu ile nötrleştirilebilir. Ayrıca killerin 800 m^2 / g'ye kadar sahip oldukları geniş yüzey alanları yüksek adsorpsiyon kapasitesine katkıda bulunan diğer bir faktördür.

2.3.1.6. Biyoadsorbanlar

Sulu çözeltilerdeki kirleticilerin biyolojik materyaller üzerinde birikimi biyosorpsiyon olarak adlandırılır. Kitin, kitosan, turba, maya, mantar veya bakteri biyokütlesi gibi biyolojik maddeler, boyaları çözeltilerden uzaklaştırmak için şelatlayıcı ve kompleksleştirici maddeler olarak kullanılır. Biyosorbentler genellikle geleneksel iyon değişim reçinelerinden ve ticari aktif karbonlardan çok daha seçicidir ve boya konsantrasyonunu ppb seviyelerine düşürebilir[58]

2.3.1.7. Polimerik adsorbanlar ve hidrojeller

Son yıllarda polimerik jeller (hidrojeller) üzerine yoğun çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Hidrojeller, bir sıvı ve bir katı arasındaki ara durumları nedeniyle özel özelliklere sahiptir. Su ve su çözeltilerini emme ve saklama kabiliyeti, hidrojelleri çeşitli uygulamalar için eşsiz malzemeler haline getirir. Hidrojellerde adsorpsiyon hidrojeli oluşturan monomerlerin iyonlaşabilen fonksiyonel grupları üzerinden gerçekleşir. Bu fonksiyonler gruplar, çözeltilerde mevcut olan boyar madde veya ağır metalleri adsorplayabilirler. Bazik yapılı hidrojeller ile asidik boyar maddeler, asidik yapılı hidrojeller ile de bazik boyar maddeler adsorplanmaktadır. Büyük miktarlarda su emebilen çapraz bağlanmış polimerler, biyomühendislikte yaygın uygulamalar bulmakla birlikte biyomedikal, gıda endüstrisi ve su arıtma ve ayırma işlemlerinde de pek çok uyulamaları bulunmaltadır[59].

2.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorpsiyonun büyüklüğü adsorbanın yüzey alanına bağlıdır ve yüzey alanı ne kadar büyükse adsorpsiyon da o kadar fazladır. Adsorpsiyon dengesi için önemli bir diğer faktör ortamda çözünen maddenin çözünürlüğüdür. Adsorbatın çözeltideki konsantrasyonunun artışına paralel olarak yüzeyde tutulan miktarı da artış gösterir. Adsorbanın gözenek büyüklüğü ile ayni büyüklükte olan molekül daha iyi adsorplanır.

Nötral maddeler iyonize olmuş maddelerden daha fazla adsorplanırlar, iyonize olmuş maddelerdeki adsorplama kapasitesi düşüklüğü pH'nın değişmesiyle bu grupların iyonlaşması

ve çözeltiyle daha fazla etkileşimde olmasından kaynaklanır. pH değeri bilhassa kimyasal ve iyonik adsorpsiyonda önem taşır[60].

Adsorbe olan madde miktarı, adsorbanın gözenekli yapıda olması, tanecik boyutunun küçük olması ve yüzey alanının büyük olması ile orantılı olarak artar.

Adsorpsiyon olayı ekzotermik bir proses olduğundan sıcaklık arttığında adsorpsiyon azalır. Sıcaklık artışı ile kimyasal bağın kırılması için yeterli enerjiyi sağlanır ve bu da desorpsiyona sebep olur.

Ortamda adsorban ve adsorbattan başka iyonik halde inorganik tuzlar mevcutsa, adsorbanın iyonlaşabilen grupları, tuzlar ile daha kolay etkileşime girer ve buna bağlı olarak adsorpsiyon miktarında azalma meydana gelir.

Ortamın pH değeri, gerçekleşen adsorpsiyonun tipine ve adsorban ile adsorbatın türüne göre farklı değerler alır. pH değişimi, iyonizasyonu etkilediği için adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimi de etkiler. Özellikle kimyasal ve iyonik adsorpsiyonda ortamın pH değeri önem taşımaktadır. Asidik pH ' da iyonizasyon meydana gelmediği için adsorplanma ya olmaz ya da çok düşük düzeyde olur[61].

2.3.3. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorpsiyonun üç tipi vardır. Bunlar iyon değişimi, kimyasal ve fiziksel (elektrostatik) adsorpsiyon[51].

• İyon değişim türü: bu tür adsorpsiyonda adsorbandaki iyonlaşabilen gruplar adsorbat ile yer değiştirir ve bu adsorpsiyonda adsorban ile adsorbatın iyonik güçleri önem taşır. Eş yüklü iyonlar durumunda genellikle daha küçük yüke sahip olan yüzeyde adsorplanır.

• Kimyasal adsorpsiyon türü: bu tür adsorpsiyonda adsorbat ile adsorban arasında kimyasal bir bağ oluşumu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir ve tek tabakalıdır. Tek tabaka dolduktan sonra daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmez ve belirli bir konsantrasyonun

üzerinde adsorplanan madde miktarı değişmez[62].Adsorpsiyonda açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyük olduğu için ekzotermiktir.

• Fiziksel (Elektrostatik) adsorpsiyon türü: bu tür adsorpsiyon adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki fiziksel kuvvetler sonucu oluşur. Bu adsorpsiyonda zayıf Van der Waals kuvvetleri etkilidir. Bağ enerjisi de kimyasal adsorpsiyona göre daha azdır. Burada adsorplanan madde yüzeyde rahatlıkla hareket edebilir.

2.3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorbanın çözeltiden katı madde alım hızı hesaplanarak adsorpsiyon hızı daha iyi açıklanabilir. Adsorpsiyon olayı esnasında boyarmadde ile adsorban arasında gerçeleşen adsorpsiyonun hız ve mekanizması çeşitli kinetik modeller vasıtasıyla belirlenir. Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için deneysel verilere yalancı birinci derece (Pseudo-first order) ve yalancı ikinci derece (Pseudo- second order) kinetik modelleri uygulanmaktadır[51].

2.3.4.1.Pseudo birinci dereceden hız modeli:

Bu model için reaksiyon denklemi Lagergren tarafından geliştirilmiş ve eşitlik [2.1] ile ifade edilmiştir[63,64].

$$dq_t/dt = k_1 [q_e - q_t] \qquad [2.1]$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı [mg/g]

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı [mg/g]

k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti [dk^{-1}]

t : Süre [dk]

Pseudo birinci dereceden hız denkleminin integrali alınırsa eşitlik [2.2] elde edilir.

$$\ln [q_e / q_e - q_t] = k_1 t \qquad [2.2]$$

Yukarıdaki denklem lineer hale getirildiğinde ise eşitlik [2.3] elde edilmiş olur.

$$\ln [q_e - q_t] = \ln q_e - k_1 t \qquad [2.3]$$

Yukarıdaki denklemin pseudo birinci dereceden hız denklemine uygun olması için ln [qe-qt] ile t arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve teorik q_e değerleri ile deneysel olarak hesaplanan q_e değerlerinin birbirine uyumlu olması gereklidir.

2.3.4.2.Pseudo ikinci dereceden hız modeli:

Pseudo ikinci dereceden hız denklemi Ho ve Mckay isimli araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir ve Pseudo ikinci dereceden hız denklemine göre difüzyon hızı, adsorbat konsantrasyonuna değil katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlıdır.Reaksiyon denklemi eşitlik [2.4]'de verilmiştir[64,65].

$$dq_t / dt = k_2 [q_e - q_t]^2 \qquad [2.4]$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı [mg/g]

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı [mg/g]

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti [g/mg dk^{-1}]

t : Süre [dk]

Pseudo ikinci dereceden hız denkleminin integrali alınırsa eşitlik [2.5] elde edilir.

$$1/ [q_e - q_t] = 1/ q_e + k_2 t \qquad [2.5]$$

Yukarıdaki denklemin lineer şekli aşağıdaki gibidir:

$$t / q_t = 1 / q_e\, t + 1 / k_2 q_e^2 \qquad [2.6]$$

Yukarıdakı denklemin pseudo iknci dereceden hız denklemine uygun olması için t/q_t ile t arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve teorik q_e değerleri ile deneysel olarak hesaplanan q_e değerlerinin birbirine uyumlu olması gereklidir.

2.3.5. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da konsantrasyonu arasındaki bağıntı olarak ifade edilir. İzotermler ile adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasındaki denge bulunmaya çalışılır. Adsorpsiyon izotermini elde etmek için sabit sıcaklıkta belirli miktardaki adsorban ile farklı konsantrasyonlardaki adsorbat çözeltileri dengeye getirilir. Adsorpsiyon sonunda, adsorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonları ölçülür ve buradan adsorban yüzeyinde tutulan madde miktarı tespit edilir. En çok kullanılan izoterm modelleri 'Langmuir' ve 'Freundlich' izotermleridir[65,67,68].

2.3.5.1. Freundlich izotermi

1894 yılında Küster ve Freundlich tamamen ampirik bir denklem olan Freundlich adsorpsiyon izotermi eşitliğini geliştirmişlerdir. Bu izoterme göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir ve yüzeye adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.

Freundlich izoterm denklemi eşitlik [2.8]’ de verilmiştir.

$$q_e = k_f . C_e^{1/n} \qquad [2.8]$$

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı [mg/g]

C_e : Adsorpsiyon dengeye geldiğinde çözelti konsantrasyonu [mg/L veya mol/L]

k_f : Freundlich adsorpsiyon sabiti [mg/g][L/mg]^n veya [mol/g][L/mol]^n

n : Freundlich adsorpsiyon şiddeti

Heterojenlik faktörü olarak bilinan 1/n'nin değeri 0 ile 1 arasındadır. Bu değerin sıfıra yaklaşması adsorban yüzeyinin heterojenliğinin arttığını gösterir.

Yukarıdakı denklemin uygulamalarda kullanılan şekli aşağıdaki gibidir:

$$\ln q_e = 1/n \ln C_e + \ln k_f \qquad [2.9]$$

ln q_e ile ln C_e arasında çizilen grafiğin kesim noktasından ln k_f değeri, doğrunun eğiminden ise 1/n değeri hesaplanır[60].

2.3.5. 2. Langmuir izotermi

1916 yılında Irwing Langmuir tarafından geliştirilmiş olan yarı ampirik bir denklemdir [67,69]. Langmuir izotermi homojen adsorpsiyonu tanımlar. Bu izoterm modeline göre adsorban yüzeyinde yer alan adsorpsiyon merkezleri yalnızca tek bir molekül adsorplayabilir ve böylece oluşan adsorpsiyon tabakası bir molekül kalınlığında olur. Ayrıca, tüm adsorpsiyon merkezleri adsorbat moleküllerine karşı eşit oranda çekim uyguladığı için, adsorbe olan bir molekülün bitişik adsorpsiyon merkezindeki bir başka molekülle etkileşimi söz konusu değildir.

Langmuir izotermine göre adsorpsiyon, adsorbatın başlangıç konsantrasyonunun artması ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasına ulaşıldığında, yüzey tek tabaka nile kaplanır ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi homojendir. Adsorpsiyonun hızı, adsorbatın konsantrasyonu ve yüzey üzerinde yer alan boş adsorpsiyon merkezleri ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır[70].
Langmuir izoterminin eğrisel şekli aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o b} + \frac{C_e}{q_o} \qquad [2.10]$$

q_e : Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktari [mg/g]

C_e : Adsorpsiyon dengeye geldiğinde çözelti konsantrasyonu [mg/L]

q_o : Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarını gösteren sabit [mg/g]

b : Adsorpsiyon enerjisini başka bir ifadeyle adsorban ve adsorplanan madde arasındaki ilgiyi gösteren sabit

Langmuir izotermine göre b değeri düşerse başka bir deyişle sıfıra yaklaşırsa adsorban ve adsorplanan madde arasındaki eğilim artar.

C_e ile C_e/q_e değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve önemli bir parametre olan R_L dağılma sabitinin [$R_L=1/(1+bC_o)$] hesaplanan değerlerinin 0 ile 1 değerleri arasında olması adsorpsiyon davranışının Langmuir izotermine uyduğunu gösterir.

2.4. DOĞAL KİLLER KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN BOYAR MADDE GİDERME UYGULAMALARI

Kumar ve ark.[71] atık sulardan boyar maddeleri düşük maliyetle uzaklaştırabilmek için bir araştırma yapmışlardır. Bunun için düşük maliyetli bir adsorban kullanmışlardır. Bu amaçla Ulusal Termik Santralde üretilen uçucu kül toplanarak düşük maliyetli bir adsorban haline dönüştürülmüş ve adsorpsiyon çalışmaları farklı sıcaklıklar, parçacık boyutları, pH'lar ve adsorbent dozları için gerçekleştirilmiştir.

Duu-Jong Lee ve ark.[72] yaptıkları bir çalışmada sulu çözeltilerden boyaların adsorbe edilmesi için adsorban olarak düşük maliyetli muz ve portakal kabuğu kullanmışlardır. Bu araştırmada boya konsantrasyonu ve pH değiştirilerek çalışılmış ve adsorpsiyon kapasitesine dayanarak, muz kabuğunun portakal kabuğundan daha etkili olduğu gösterilmiştir.

K.Santhy ve ark. [73] yaptıkları bir çalışmada, harçtan hazırlanan aktive edilmiş karbonun, tekstil endüstrisinde oldukça kullanılan üç reaktif boyanın gideriminde kullanımını araştırmışlardır. Toplu deneyler, kontak süresinin ve karbon dozunun artmasıyla boyaların adsorpsiyonunun arttığını göstermiştir. Boya için gerçekleştirilen yatak derinliği servis süresi (BDST) analizi, yatak derinliği ile servis süresi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiş ve biten karbonun tamamen yenilenebilir ve 1.0 M NaOH ile elüsyon yapılarak tekrar tekrar kullanılabilir olduğu bulunmuştur.

Malik [74] maun ağacı talaşından etkili bir karbon adsorbanı geliştirmiştir. Bu çalışmada direkt boyaların talaş karbonuna adsorpsiyonu için en ideal pH değerinin 3 ve altında olduğu bulunmuştur. Sonuçlar, maun talaşının boya gideriminde ticari aktifleştirilmiş karbona düşük maliyetli bir alternatif olarak kullanılabileceğini gösterilmiştir.

Degsa ve ark.[75] aktif karbonun çeşitli reaktif boyalar için (Reaktif Mavi 2, Reaktif Kırmızı 4, Reaktif Sarı 2) adsorpsiyon kapasitesini çeşitli deney koşulları altında incelemişler ve

nispeten yüksek bir adsorpsiyon değeri bulmuşlardır. Bu sistemler için belirlenen serbest enerjinin negatif değerleri reaktif boyaların adsorpsiyonunun araştırılan sıcaklıklarda spontan olduğunu göstermiştir.

Gupta ve ark. [76] yaptıkları bir araştırmada atık maddeler, aktifleştirilmiş karbon ve aktive edilmiş pirinç kabuğu kullanarak, atıksuyun renk çıkarımı için adsorbent olarak kullanılabilecek ucuz alternatifler geliştirmeyi hedeflemişlerdir.

Gupta ve ark. [77] belediye katı atık yakma fırını (MSWI) taban külünü , alizarin sarısı, rapid green ve metil morunun atık sudan uzaklaştırılması için karakterize edilen düşük maliyetli bir adsorban haline dönüştürdü. Adsorpsiyon proseslerinin üç boyanın tamamı için film difüzyon kontrollü olduğu bulundu. Çalışmada boya-taban külü sistemlerinin adsorpsiyonu için serbest enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametreleri de değerlendirildi.

Kumar ve ark. [66] yaptıkları çalışmada formaldehit ile muamele edilmiş ve sülfürik asitle işlemden geçirilmiş testere tozu kullanmıştır. Malahit yeşili adsorpsiyonu için değişen boya konsantrasyonu, adsorbe edici doz, pH ve ajitasyon süreleri incelenmiş ve sonuçları karşılaştırmak için aktif karbon ile benzer deneyler yapılmıştır.

Öngen ve ark.[78] yaptıkları bir çalışmada seyreltik çözeltilerden Astrazon Blue FGRL boyarmaddesinin sepiyolite olan adsorpsiyonunu farklı başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, temas süresi ve çözelti pH'sı için incelemişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda denge zamanı 90 dakika, optimum pH 7 ve sıcaklık da 293^{o}K olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeline, adsorpsiyon kinetiğinin ise pseudo ikinci dereceden modele uygun olduğu ve sepiyolitin boyarmadde giderimi için ucuz bir adsorban olabileceği tespit edilmiştir.

İyim ve ark.[79] doğal kil kullanarak, seyreltik çözeltilerden bazik boyarmaddeler olan Brillant Krezil Mavisi (BCB) ve Nil Mavisi (NB)'nin farklı başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametrelere bağlı olarak giderimini incelemişlerdir. Kilin BCB boyarmaddesini NB'den daha fazla adsorpladığını tespit etmişlerdir.

Nazmiye Gölcür [80] endüstriyel tesislerden ve madencilik çalışmalarından atık sulara karışan siyanürlü bileşiklerin $Fe(CN_6)^{-3}$ sepiyolit ile giderilmesi araştırılmıştır. Bu tezde Eskişehir-Sivrihisar yöresinin sepiyoliti kullanılmıştır. En iyi verimi sağlayacak şekilde uygulama koşulları araştırılmıştır. Adsorpsiyon denemeleri sepiyolit ham, asit aktivasyon koşulları, ısıl aktivasyon, kansantrasyon, bekleme süresi gibi faktörlere dikkat edilmiştir. Ham sepiyolit Fe^{+3} ve CN^- iyonlarının gideriminde etkili olmuştur ama asit işlem görmüş sepiyolitin adsorpsiyonu daha etkili olmüştür. Fe^{+3} ve CN^- ' da Langmuir izotermi etkin olmuştur. Fe^{+3} giderimi %96, CN^- giderimi % 73 olarak bulunmuştur. $Fe(CN_6)^{-3}$ sepiyolit ile giderilebilir.

Gupta ve ark [81] Ni (II) iyonunun sulu ortamda adsorptif etkileşimlerini araştırdılar. Bunun için kaolinit ve montmorillonit ve onların poli (okso zirkonyum) ve tetrabutilamonyum türevlerinin etkileşimini araştırdılar. Çeşitli Ni (II) konsantrasyonları, toplu adsorpsion çalışmaları, pH, kil adsorban miktarı, sıcaklık ve çalkalama süresini araştırdılar. Bu çalışmada kaolinit ve montmorillonit ve bunların (okso zirkonyum) ve tetrabutilmonyum türevlerinin Ni (II)' nin sulu ortamdan adsorpsiyonu etkili oluğu gösterilmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

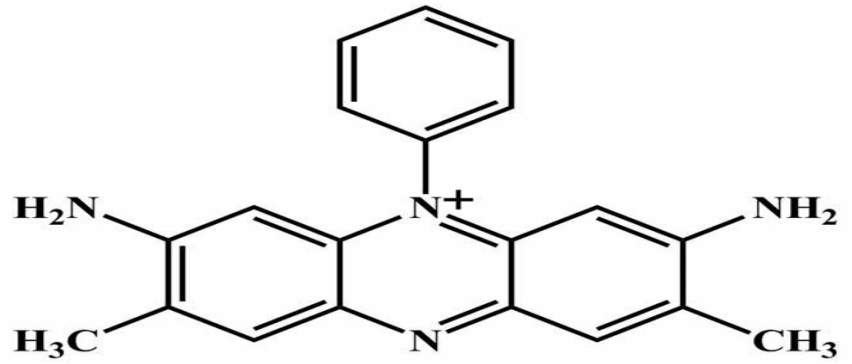
Denemelerde kullanılan Safranin T (ST) bazik bir boyar madde olup Merck ürünüdür. Adsorban olarak kullanılan killerden birisi, kedi kumu olarak bilinen Sepiyolit olup, ticari bir üründür. Kullanılan diğer adsorban kil olan Cloisite Na^+ ise Merck ürünüdür. Tüm denemelerde destile su kullanılmıştır.

3.1.1.Safranin T

Adsorpsiyon denemelerinde $C_{20}H_{19}N_4$ kapalı formülüne sahip olan Safranin T (Şekil 3.1) kullanılmıştır. Safranin T suda çözünebilen bir boyar madde olup molar kütlesi 350.85gmol-1 dir. Kimyasal yapısı (Şekil 3.2)'de verilmiştir[82].



Şekil 3.1: Safranin-T.



Şekil 3.2: Safranin-T'nın kimyasal yapısı.

3.1.2. Sepiyolit

Sepiyolit beyaz, gri, krem, pembe renklerde olup, ince tanelere sahiptir. Deneysel çalışmalarda sepiyolit olarak bilinen ticari bir ürün olan Litiere Minirale kedi kumu kullanılmıştır[83].



Şekil 3.3: Sepiyolit.

3.1.3. Cloisite Na^+

Cloisite Na^+ doğal bir bentonittir. Kokusuz, beyaz renkli, suda çözünmeyen toz şeklindedir. Plastiklerin çeşitli fiziksel özelliklerini geliştirmek için kullanılan bir katkı maddesidir[84].

Tipik Özellikleri:

Nem: 4-9%

Tipik kuru partikül büyüklüğü: < 25 µm

Renk: beyaz

Bulk Yoğunluğu: 568g/L

Yoğunluk: 2,86g/cm^3

3.2.CİHAZLAR

3.2.1. pH- Metre

Denemelerde pH ölçümleri için Hanna Marka, ±0,01 derece hassasiyetle ölçüm yapabilen pH cihazı kullanılmıştır.

3.2.2. Terazi

Bu çalışmada 10-220 mg aralığında ölçüm yapabilen RADWAG (AS 220/c/2) marka hassas terazi kullanılmıştır.

3.2.3. Karıştırıcı

Denemelerde 230V-50/60Hz'de çalışan Wisestir marka karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2.4. Görünür Bölge Spektrofotometresi

Sulu çözeltide kalan boyar madde miktarını belirlemek için görünür bölge spektrofotometresi olarak OPTİMA SP-300 kullanılmıştır.

3.2.5. X Işını Kırınım Difraktometresi [XRD]

Örneklerin XRD analizleri RİGAKU D/Max-2200/PC marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Işın kaynağı CuK α radyasyonudur (λ= 1,5405 nm).



Şekil 3.4: XRD analiz cihazi.

3.3. YÖNTEMLER

3.3.1. Boyar madde çözeltisinin hazırlanması

Boyar madde adsorpsiyon çalışmaları için iki farklı konsantrasyonda boyar madde çözeltisi kullanılmıştır. Bunun için gerekli ST tartılarak destile suda çözülmüş, 100 mg/L ve 500 mg/L çözelti konsantrasyonu sağlanacak şekilde destile su ile seyreltilerek boyar maddenin iki ayrı konsantrasyona sahip çözeltisi hazırlanmıştır.

3.3.2. Killerin Adsorpsiyon Çalışmaları.

Bu tez çalışmasında adsorpsiyon denemeleri; adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izoterm çalışmaları olarak iki grup altında yürütülmüştür.

3.3.2.1.Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Kinetik çalışmaları için 0,1g tartımlı kil örnekleri 100 mg/L konsantrasyonundaki ST çözeltisinin 50mL'si içerisine koyulmuş ve 150 rpm hızla karıştırılması sağlanmıştır. 5 dakikadan 72 saate kadar belirli aralıklarla örnek alınarak, çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde miktarı görünür alan spektrometresi ile (dalga boyu= 518 nm) tayin edilmiştir.

Aynı işlemler bir de diğer çalışma konsantrasyonu olan 500 mg/L konsantrasyonundaki ST çözeltisi için yapılmıştır.

Sonuçlar [2.7] ve [2.10] eşitliklerine göre hesaplanmış ve elde edilen değerlere göre adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modellerinden hangisine uygun olduğu belirlenmiştir.

3.3.2.2.Adsorpsiyon İzotermleri

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisini belirlemek için 0,1g tartımlı kil örnekleri 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ppm konsantrasyonlarında hazırlanmış boyar madde çözeltilerinin (ST) 50mL'si içerisine koyulmuş, oda sıcaklığında 72 saat bekletilmiş ve bu süre sonunda çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan boyar madde miktarları görünür alan spektrofotometresi ile (dalga boyu= 518 nm) tayin edilmiştir. Aynı oranda seyreltilmiş standart çözeltilerin adsorpsiyonu da spektrofotometrede okunmuş ve sonra her iki değer arasındaki farktan adsorplanan boyarmadde miktarı aşağıdaki [3.2] eşitliğe göre hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak boyar madde çözeltisinin denge konsantrasyonu ile tutulan boyarmadde miktarı arasındaki ilişkinin Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir.

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{W_k} \qquad [3.2]$$

q_e : Denge halinde birim adsorban tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg boyar madde/g adsorban)

V : Adsorpsiyon çözeltisinin hacmi (L)

C_0 : Başlangıçta adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Denge halinde adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)

W_k : Kuru adsorban tartımı (g)

4. BULGULAR

4.1. XRD ANALİZLERİ

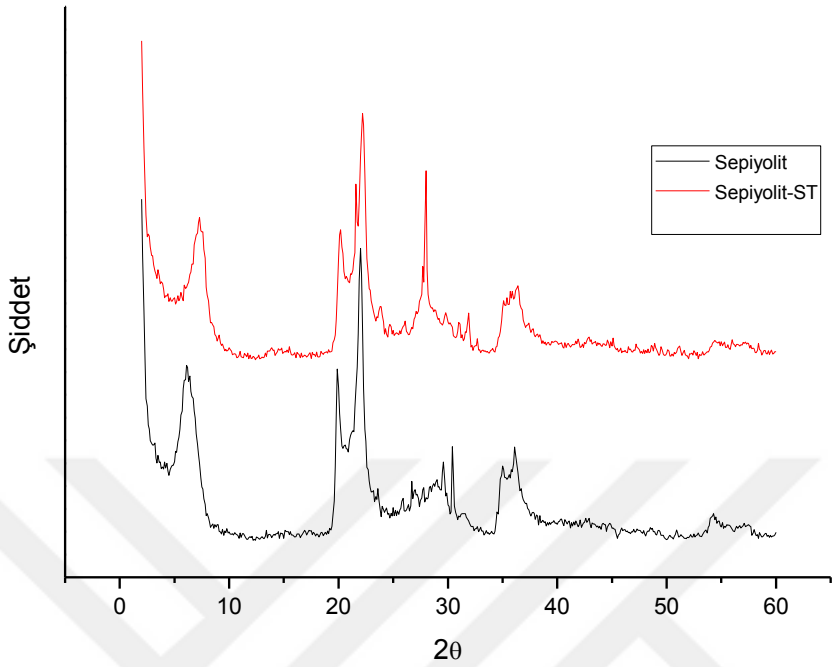
Şekil 4.1 ve 4.2'de Sepiyolit ve Cloisite Na^+ killerinin boyar madde adsorpsiyonu öncesi ve sonrasına ait XRD spektrumları verilmiştir. XRD analizleri Rigaku D/Max-2200/PC marka cihaz ile yapılmış olup cihazın ışın kaynağı CuK α radyasyonludur ve dalga sayısı λ=1,5405 Ao' dur.

Şekil 4.1 incelendiğinde ST adsorpsiyonu öncesi Sepiyolite ait karakteristik pikin 2θ= 6,1o de ve tabakalar arası uzaklığı gösteren d mesafesinin ise 14,4 Ao olduğu görülmektedir. Sepiyolite ait diğer karakteristik pik ise 2θ= 19,9 o ve d= 4,45 Ao'da gözlenmiştir. Bu değerler 75-1597 numaralı JCPDS kartından elde edilen değerlerle ve literatürle uyumludur.

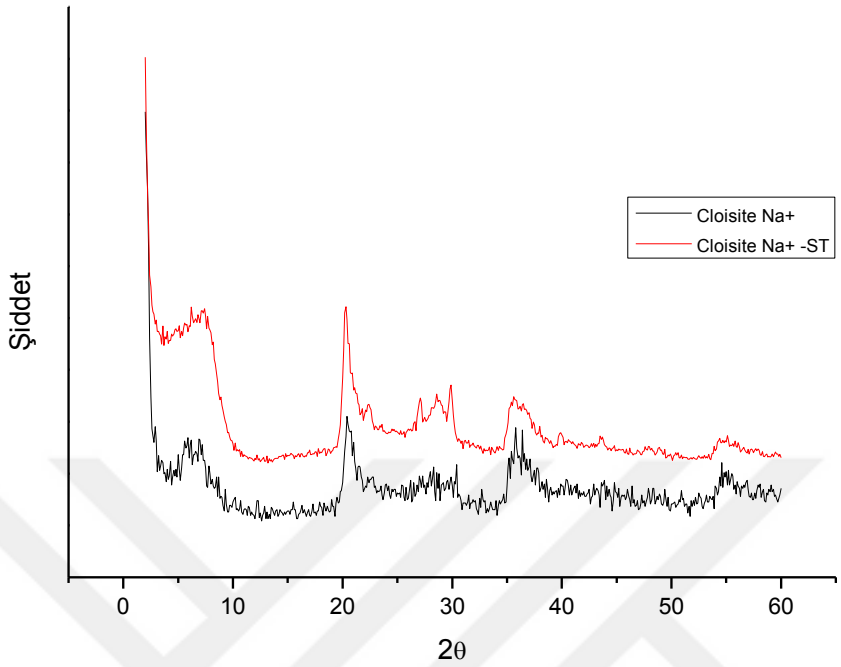
Adsorpsiyon sonrasında ise 2θ = 7,3o ve d mesafesi ise 12 Ao olarak ölçülmüştür. XRD spektrumu incelenecek olursa adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki spektrumların birbirine çok benzediği, 2θ derecesinde önemli derecede bir kayma olmadığı, d mesafeleri arasında çok önemli bir fark oluşmadığı ve yine aynı şekilde pik şiddetlerinde de kayda değer derecede değişme olmadığı gözlenmiştir.

Şekil 4.2 incelendiğinde ST adsorpsiyonu öncesi Cloisite Na^+'a ait karakteristik pikin 2θ= 7,1o'de ve tabakalar arası uzaklığı gösteren d mesafesinin ise 12,44 Ao olduğu görülmektedir. Bu değer literatürle uyumludur[85]. Adsorpsiyon sonrasında ise 2θ = 7,4o ve d mesafesi ise 11,94 Ao olarak ölçülmüştür.Yine XRD spektrumu incelendiğinde adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki spektrumların birbirine benzediği, gerek 2θ dereceleri gerekse de d mesafeleri arasında önemli bir fark olmadığı ve yine aynı şekilde pik şiddetlerinin kayda değer derecede değişmediği gözlenmiştir.

XRD spektrumları toplu olarak değerlendirildiğinde adsorpsiyon sonrasında her iki kilin de kristal yapısında herhangi bir değişim olmadığını söylemek mümkündür.



Şekil 4.1: Sepiyolitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD analizi.

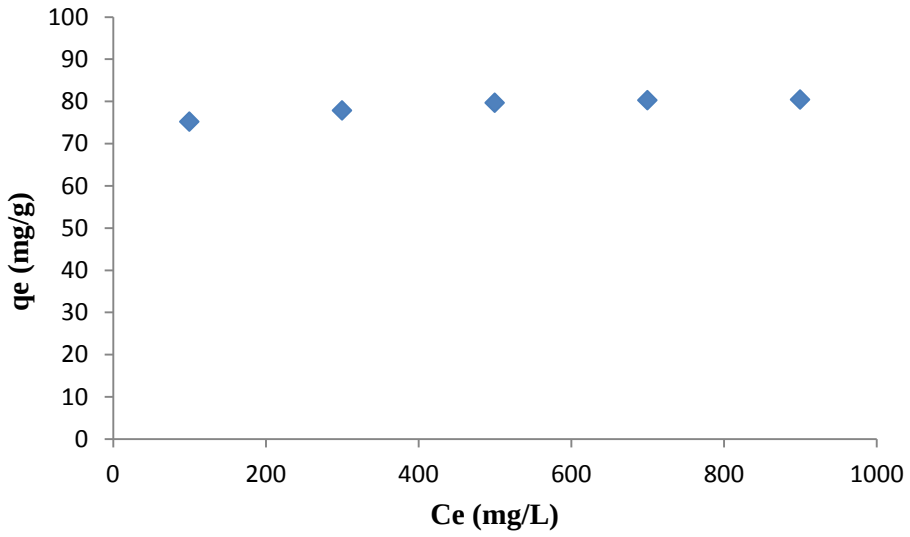


Şekil 4.2: Cloisite Na^+'un adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD analizi.

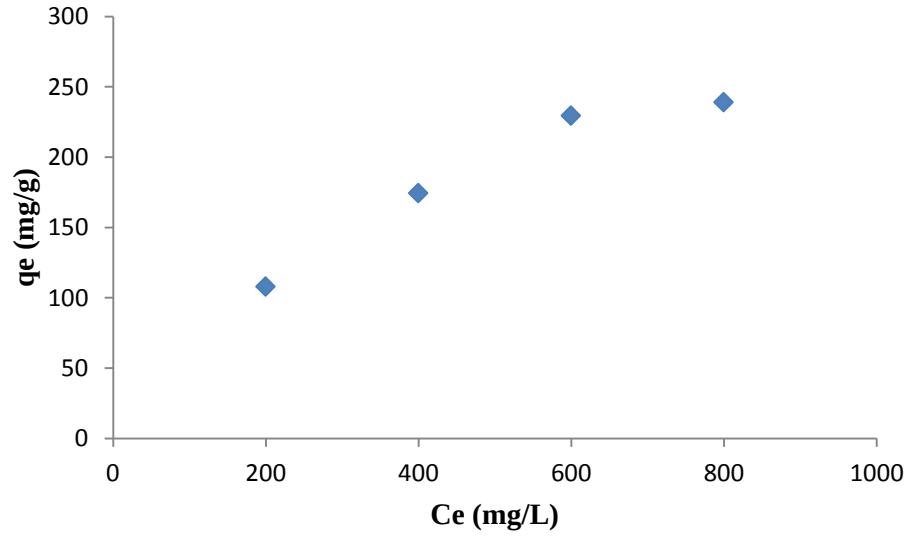
4.2. ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERMLER

Sabit sıcaklıkta belirli miktardaki adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltileri dengeye ulaştırılarak adsorpsiyonun dengesi belirlenir. Sabit sıcaklıkta bir adsorbanın adsorpladığı madde miktarı ile denge basıncı ya da konsantrasyonu arasında mevcut olan ilişkiye 'adsorpsiyon izotermi' adı verilir. Adsorpsiyon izotermleri ile bir yüzeye adsorbe olan adsorbatın denge şartları belirlenir. Adsorpsiyon izotermlerini belirlemek bir adsorpsiyon sisteminin modellenmesi için temel şarttır. Böylece adsorbanın kapasitesi ve giderilecek maddenin birim kütlesini çözelti ortamından uzaklaştırmak için gerekli adsorban kütlesi tespit edilebilir. Bu tez çalışması kapsamında adsorpsiyon denge verilerini inceleyebilmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Bu şekilde sulu çözeltiden ST uzaklaştırılmasında farklı iki kilin adsorpsiyon davranışını açıklayan en uygun modelin belirlenmesine çalışılmıştır.

Bu amaçla Sepiyolit kili farklı konsantrasyonlaraki ST çözeltilerinin içerisinde 72 saat süreyle Cloisite Na^+ kili ise yine farklı konsantrasyonlaraki ST çözeltilerinin içerisinde 48 saaat süreyle bekletilmiş ve bu sürelerin sonunda çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan boyar madde miktarları belirlenmiştir. Elde edilen denge değerlerine ait veriler Şekil 4.3 ve 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.3: Sepiyolitin denge adsorpsiyon kapasitesinin ST konsantrasyonu ile değişimi.



Şekil 4.4: Cloisite Na^+'un denge adsorpsiyon kapasitesinin ST konsantrasyonu ile değişimi.

Şekil 4.3'den incelenen konsantrasyon aralığında (100-1000 ppm) Sepiyolit kilinin adsorpsiyonuna boyar madde konsantrasyonunun etkisinin fazla olmadığı görülmektedir. Şekil 4.4 incelendiğinde ise Cloisite Na^+ kilinin tek bileşenli adsorpsiyon davranışına sahip olduğu ve boyarmadde çözelti konsantrasyonu artışına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.4'dan görüldüğü gibi Cloisite Na^+ kilinin adsorpsiyon kapasitesi Sepiyolite oranla çok daha fazladır. Sepiyolit ve Cloisite Na^+ için dengedeki qe değerleri sırasıyla 80,43 mg/g ve 238,92 mg/g'dır. Bu durumun Sepiyolit ve Cloisite Na^+un sahip olduğu yapısal farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. 2.1.4.1. kısmında ayrıntılarıyla anlatıldığı gibi Sepiyolit çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsi) bir yapıya sahiptir ve bu yapı nedeniyle aynı grupta yer alan tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden farklıdır. Yapıda tetrahedral silika tabakalar süreklilik gösterirken, her altı tetrahedral birimden sonra bu tabakaların tepe oluşturan yönelimleri tersine dönmektedir. Bu dizilim, lif ekseni boyunca kanal yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Bu kanallar nedeniyle boyar madde molekülünün içeriye giremeyip yüzeysel olarak adsorbe olduğu düşünülmektedir. Cloisite Na^+ kilinin ise sahip olduğu Na^+ iyonlarının kolaylıkla iyonize olması nedeniyle negatif yüklendiği ve bu negatif yüke boyar madde molekülünde bulunan pozitif kısmın yaklaşmasıyla aralarında bir elektrostatik etkileşim oluştuğu ve adsorpsiyon kapasitesindeki artışın bu durumdan kaynaklandığı söylenebilir.

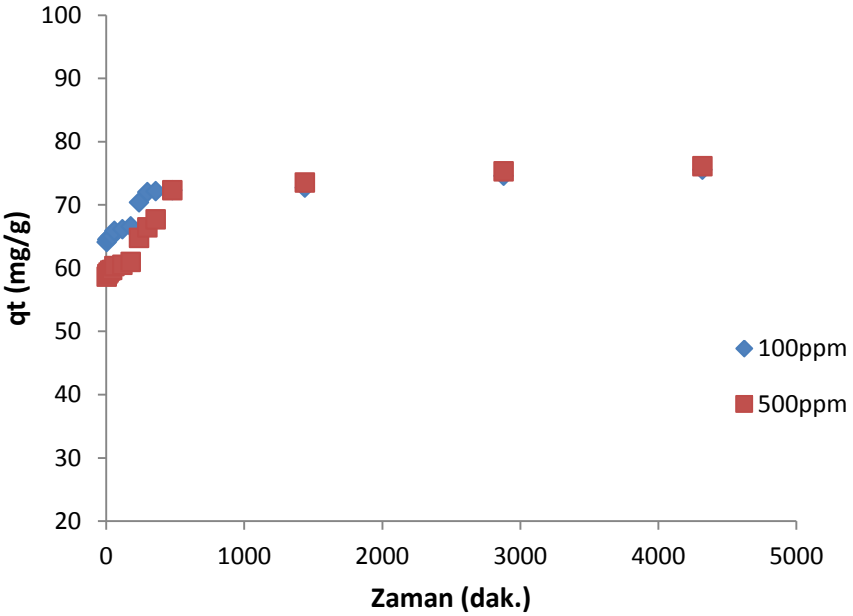
4.3.BOYAR MADDE ADSORPSİYON KİNETİKLERİ

Tez çalışması kapsamında adsorban olarak kullanılabilirliği incelenen Sepiyolit ve Cloisite Na^+ killerinin ST çözeltisi içindeki adsorpsiyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca zamanla adsorpsiyon kapasitesi değişimleri de belirlenerek zamanın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi de araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.5 ve 4.6'de verilmiştir.

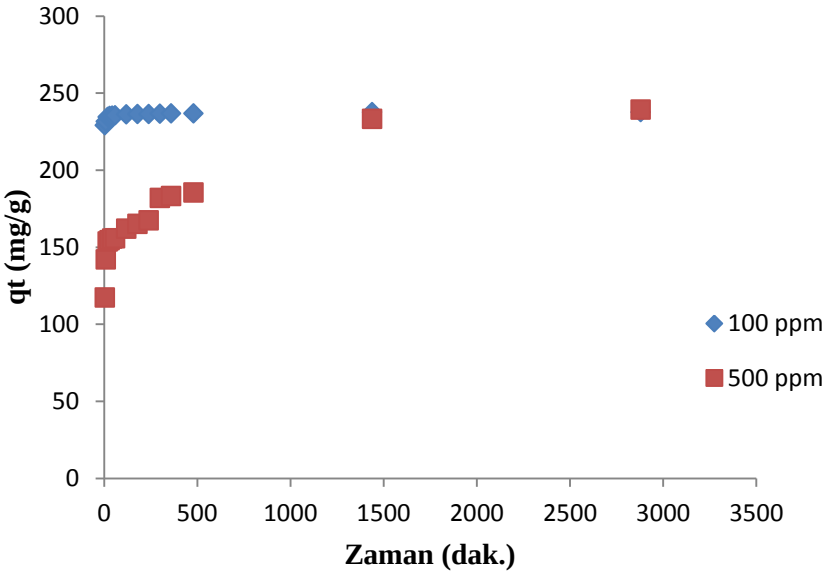
Şekil 4.5 Sepiyolitin zamana bağlı ST adsorpsiyon kapasitesi grafiğini göstermektedir. Şekil 4.5'den görüleceği gibi incelenen konsantrasyon aralığında Sepiyolit kili için zamanla adsorpsiyon kapasitesi değişimi konsantrasyondan fazla etkilenmemektedir. Grafik incelendiğinde ilk 8 saatte hem 100 ppm ve hem de 500 ppm ST çözelti konsantrasyonu için

oldukça hızlı bir adsorpsiyonun gerçekleştiği, 8 saatten 72 saate kadar adsorpsiyonun yavaşlayarak denge değerine ulaştığı görülmektedir. İlk 8 saatte Sepiyolitin adsorpsiyon kapasiteleri 100 ppm için 72,32 mg/g ve 500 ppm için 72,33 mg/g olup 72 saatin sonunda bu değerler sırasıyla 75,58 mg/g ve 76,12 mg/g'dır.

Şekil 4.6 ise Cloisite Na^+ kilinin zamana bağlı ST adsorpsiyon kapasitesi grafiğini göstermektedir. Şekil 4.6'den görüleceği gibi Cloisite Na^+ ilk 5 dakikada çok hızlı bir adsorpsiyon yaparak 100 ppm konsantrasyonundaki ST çözeltisi için 229,03 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşmış, ancak daha sonra 48 saate kadar adsorpsiyon hemen hemen aynı hızla devam etmiş ve 48. saatin sonunda bu değer 237,42 mg/g olmuştur. Yine Şekil 4.6'den görüleceği gibi 500 ppm konsantrasyonundaki ST çözeltisi için Cloisite Na^+'un adsorpsiyonu ilk 5 dakika için 117,11 mg/g olmuş ve 8 saate kadar 100 ppm'lik ST çözeltisine oranla adsorpsiyon artarak devam etmiştir. Adsorpsiyon 48 saatte denge değerine ulaşmıştır ve dengede bu değer 239,09 mg/g olmuştur. Elde edilen verilerden Cloisite Na^+ kilinin 100 ppm ve 500 ppm konsantrasyonlarındaki ST çözeltilerini adsorbe etme hızları farklı olsa da dengede adsorplanan boyar madde miktarlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5: Sepiyolitin zamana bağlı olarak ST tutma kapasitesi.



Şekil 4.6: Cloisite Na^{+}'un zamana bağlı olarak ST tutma kapasitesi.

4.4. ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ

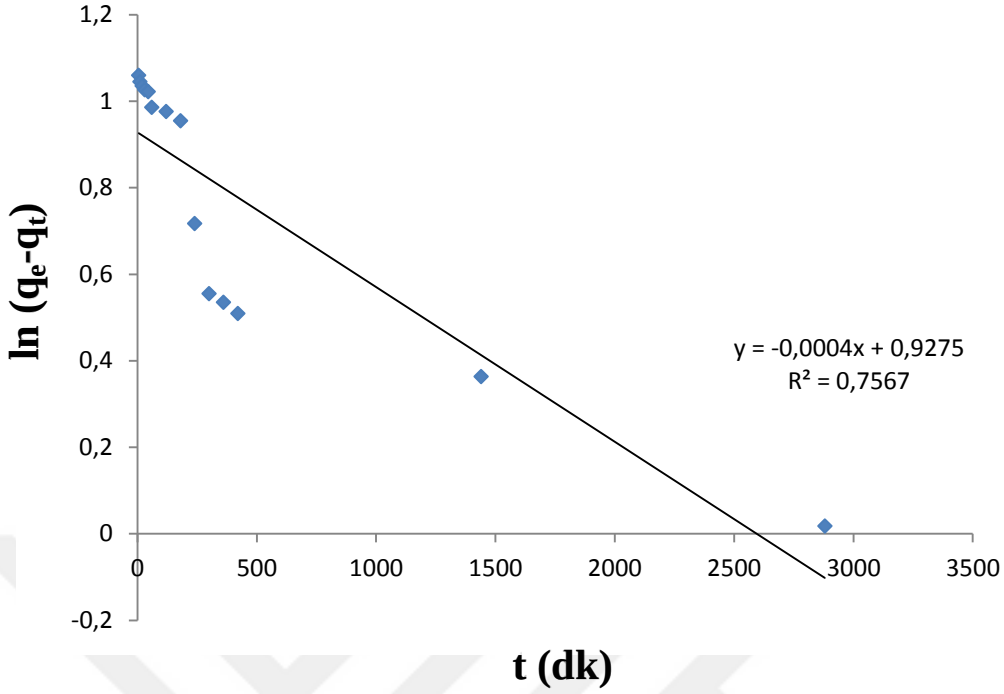
Tez çalışması kapsamında Sepiyolit ve Cloisite Na^+ killerinin boyar madde tutma kapasitelerini belirlemek için zamana bağlı boyar madde tutma çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sonuçların adsorpsiyon kinetik modellerine uyarlanması ile elde edilen ilgili katsayılar, sabitler ve grafikler Tablo 4.1-4, Şekil 4.9-16'da verilmiştir.

4.4.1.Pseudo-birinci derece kinetik model

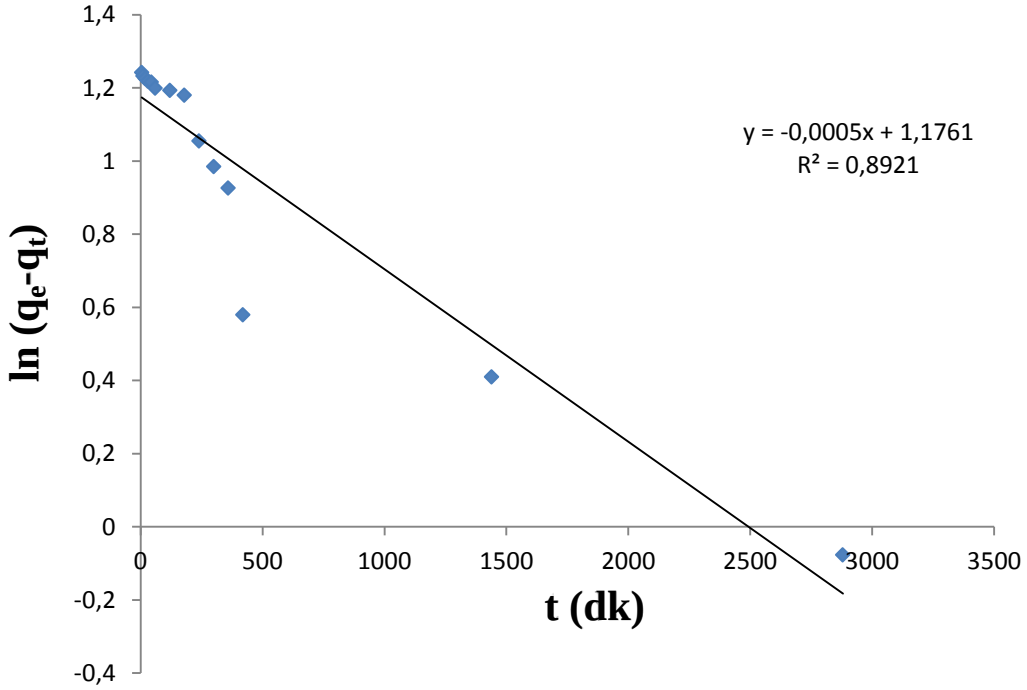
Tablo 4.1-4.2 ve Şekil 4.7-4.10 incelendiğinde, Sepiyolitin ve Cloisit Na^+'un 100 ppm ve 500 ppm konsantrasyonlarında ST adsorpsiyonu için pseudo-birinci derece hız denklemine ait regresyon değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra söz konusu hız denklemi verileri ile hesaplanan teorik adsorpsiyon denge miktarı (q_{max}) ile deneysel çalışmalarda belirlenmiş adsorpsiyon denge miktarlarının ($q_{deneysel}$) birbiriyle uyumsuz olduğu görülmektedir. Bu nedenle Sepiyolitin ST adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde bu hız denkleminin uygun olmadığı anlaşılmıştır.

Tablo 4-1: ST'nin Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyonunun Pseudo Birinci Dereceden Kinetik Modele Ait Adsorpsiyon Verileri

PSEUDO BİRİNCİ DERECE MODEL							
100 ppm ST				**500 ppm ST**			
q_e [denesel] mg/g	**k_1 1/dk**	**q_e [teori]**	**R^2**	**q_e [deneysel] mg/g**	**k_1 1/dk**	**q_e [teori]**	**R^2**
75.58	$1{,}73 \times 10^{-4}$	2.5281	0.7567	76.1233	0.000217	3.2417	0.8921



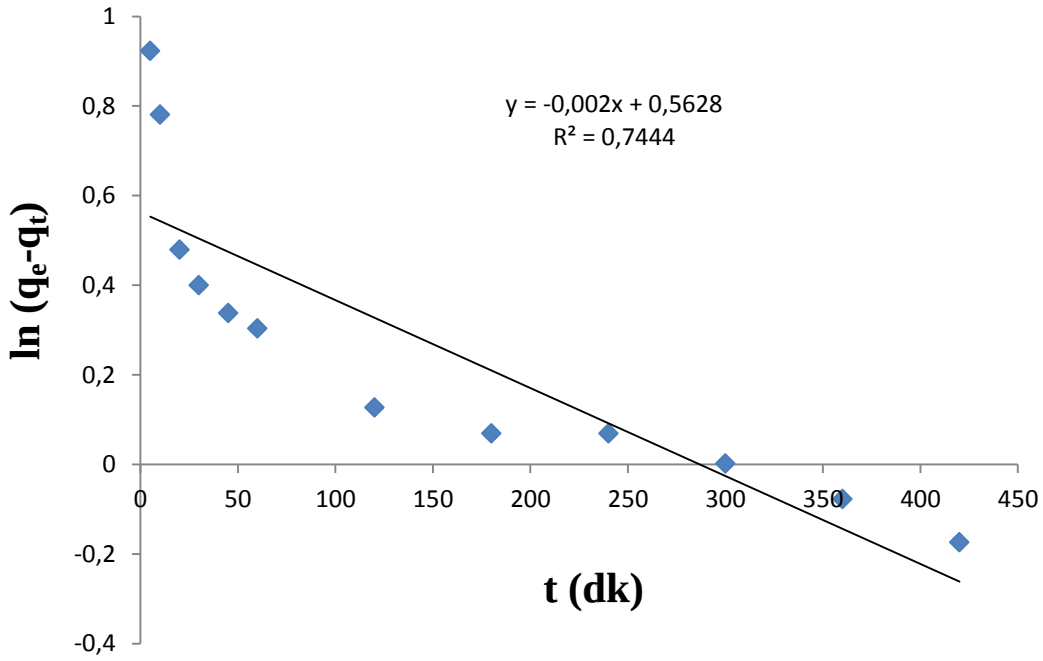
Şekil 4.7: 100 ppm'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından pseudo birinci derece modele göre adsorpsiyon kinetiği.



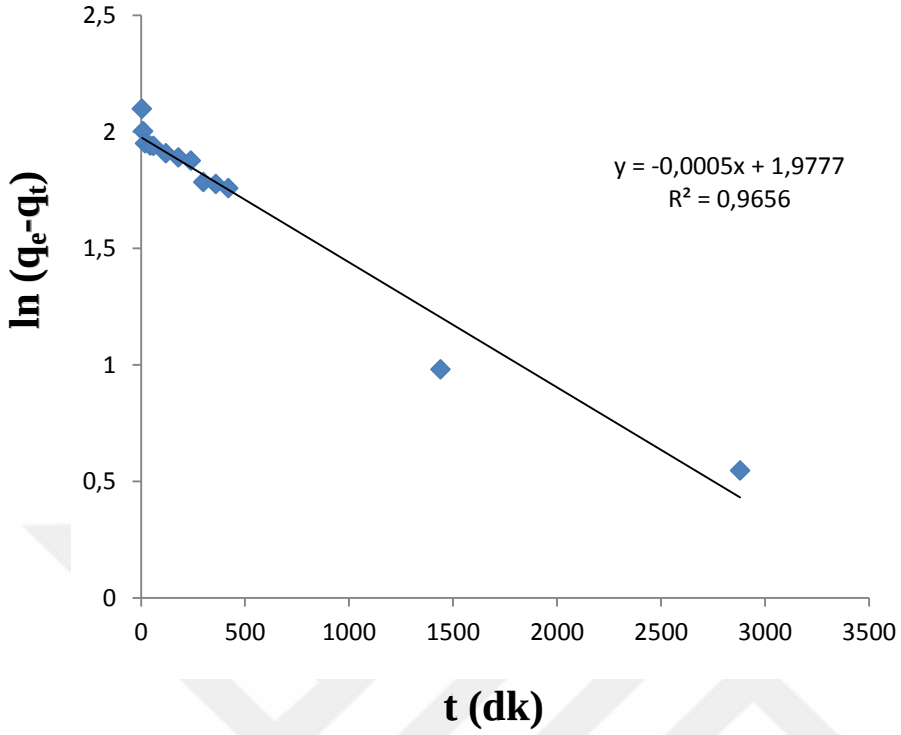
Şekil 4.8: 500 ppm'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından pseudo birinci derece modele göre adsorpsiyon kinetiği

Tablo 4-2: ST'nin Cloisite Na^+ Tarafından Adsorpsiyonunun Pseudo Birinci Dereceden Kinetik Modeline Ait Adsorpsiyon Verileri.

PSEUDO BİRİNCİ DERECE MODEL							
100 ppm ST				**500 ppm ST**			
q_e [deneysel] mg/g	**k_1 1/dk**	**q_e [teori]**	**R^2**	**q_e [deneysel] mg/g**	**k_1 1/dk**	**q_e [teori]**	**R^2**
239.933	0.00086	1.7555	0.7444	242.612	0.00021	7.2261	0.9656



Şekil 4.9: 100 ppm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından pseudo birinci derece modele göre adsorpsiyon kinetiği.



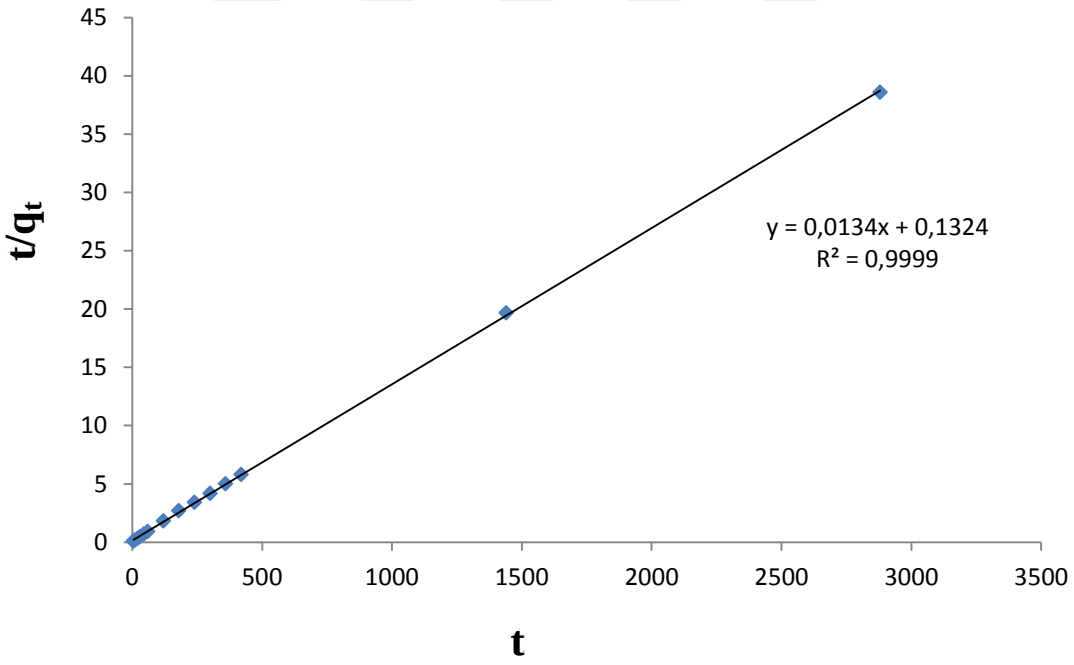
Şekil 4.10: 500 ppm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından pseudo birinci derece modele göre adsorpsiyon kinetiği.

4.4.2.Pseudo-ikinci derece kinetik model

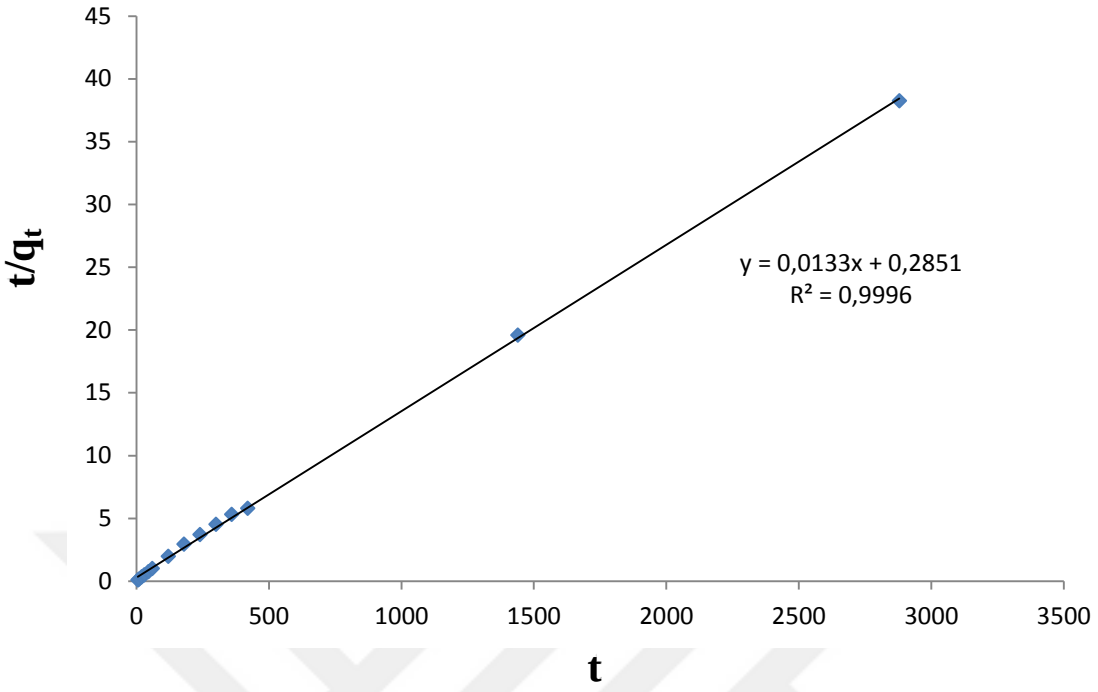
Tablo 4.3-4.4 ve Şekil 4.11-4.14 incelendiğinde ise Sepiyolitin ve Cloisite $Na^{+'}$un 100 ppm ve 500 ppm konsantrasyonlarında ST adsorpsiyonu için pseudo-ikinci derece hız denklemine ait regresyon değerlerinin oldukça yüksek olduğu ($R^2 \geq 0,99$) görülmektedir. Ayrıca teorik olarak hesaplanan adsorpsiyon denge değerleri ile deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon denge değerleri birbirleriyle oldukça uyumludur. Bu nedenle Sepiyolitin ST adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde bu hız denkleminin uygun olduğu sonucuna varılmıştır ve bu sonuç literatürle de uyumludur.

Tablo 4-3: ST'nin Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyonunun Pseudo İkinci Dereceden Kinetik Modele Ait Adsorpsiyon Verileri

PSEUDO İKİNCİ DERECE MODEL							
100 ppm ST				**500 ppm ST**			
q_e [deneysel] mg/g	**k_2 g/mg.dk**	**q_e [teory] mg/g**	**R^2**	**q_e [deneysel] mg/g**	**k_2 g/mg.dk**	**q_e [teory] mg/g**	**R^2**
75.58	0.0012	74.62	0.9999	76.1233	0.00059	75.18	0.9996



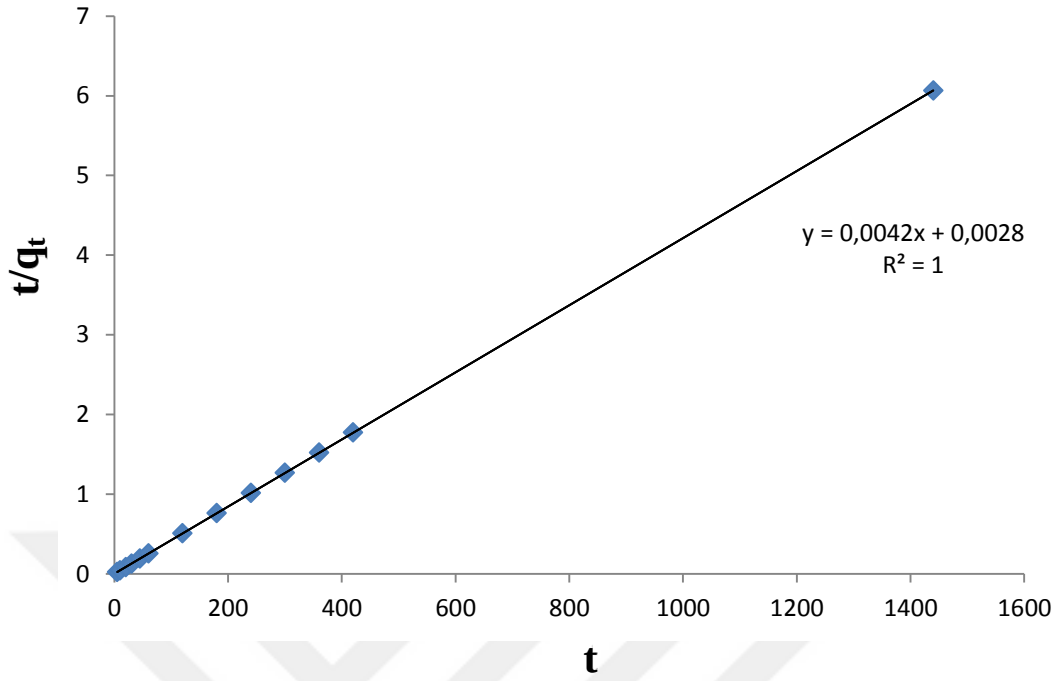
Şekil 4.11: 100 ppm'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından pseudo ikinci derece modele göre adsorpsiyon kinetiği.



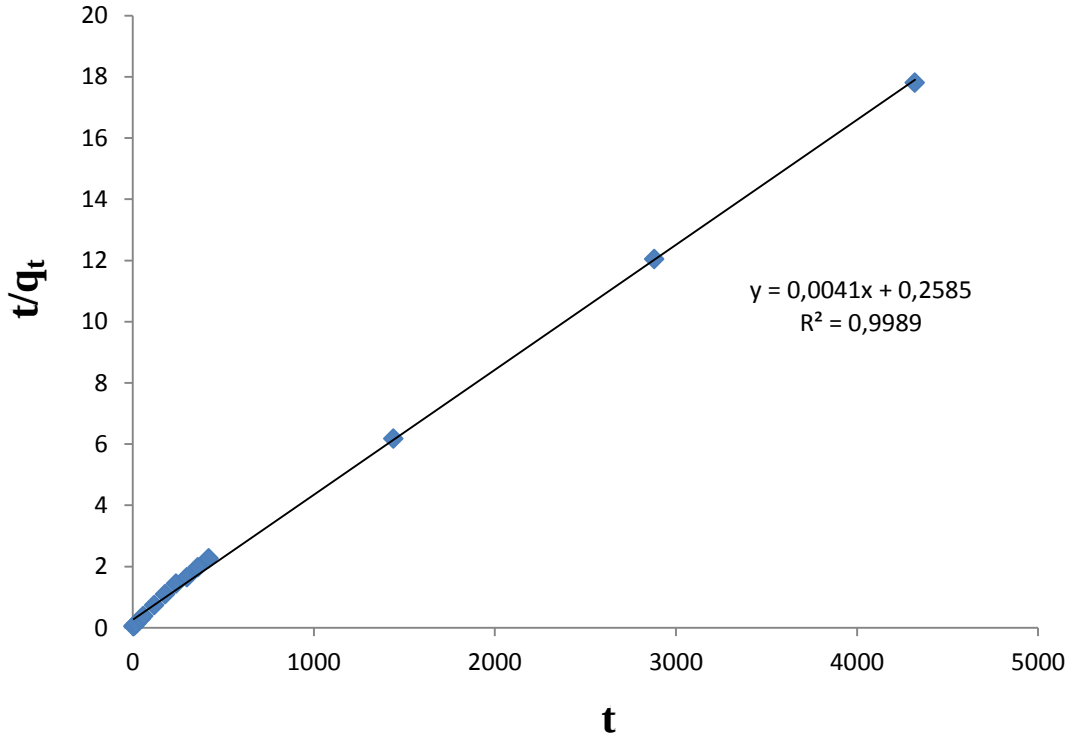
Şekil 4.12: 500 ppm'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından pseudo ikinci derece modele göre adsorpsiyon kinetiği.

Tablo 4-4: ST'nin Cloisite Na^+ Tarafından Adsorpsiyonunun Pseudo İkinci Dereceden Kinetik Modeline Ait Adsorpsiyon Verileri.

PSEUDO İKİNCİ DERECE MODEL							
100 ppm ST				**500 ppm ST**			
q_e [deneysel] mg/g	**k_2 g/mg.dk**	**q_e [teory] mg/g**	**R^2**	**q_e [deneysel] mg/g**	**k_2 g/mg.dk**	**q_e [teory] mg/g**	**R^2**
239.933	0.0063	238.09	1	242.612	0.0000065	243.90	0.9989



Şekil 4.9: 100 ppm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından pseudo ikinci derece modele göre adsorpsiyon kinetiği.



Şekil 4.10: 500 ppm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından pseudo ikinci derece modele göre adsorpsiyon kinetiği.

4.5.ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ

Tez çalışması kapsamında Sepiyolit ve Cloisite Na^+ killerinin boyar madde adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon davranışını açıklayabilmek için denge verileri tespit edilmeye çalışılmış ve bunun için de çeşitli izoterm modelleri kullanılarak en uygun izoterm modeli belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların adsorpsiyon izoterm modellerine uyarlanması ile elde edilen ilgili katsayılar, sabitler ve grafikler Tablo 4.5-8, Şekil 4.15-20'de verilmiştir.

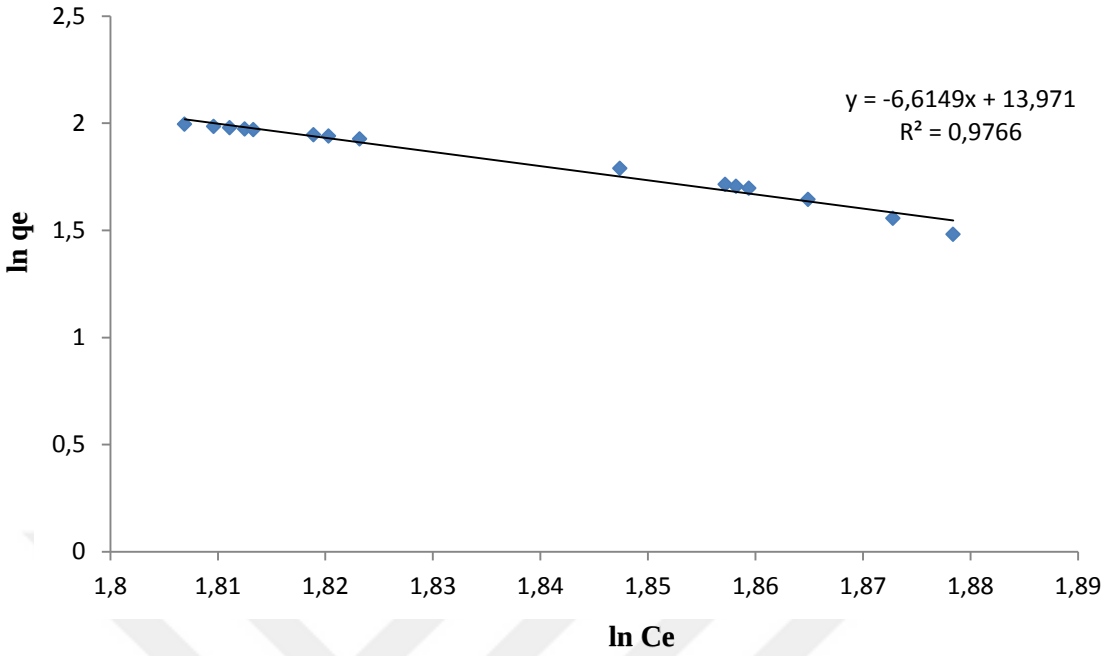
Tablo 4.5-4.7 ve Şekil 4.15-4.16-4.19-4.20 incelendiğinde 100 ppm ve 500 ppm'lik ST boyar maddesinin gerek Sepiyolit ve gerekse de Cloisite Na^+ killeri tarafından adsorpsiyonu için hem düşük regresyon değerleri vermesi ve hem de adsorpsiyon prosesinin uygunluğunu gösteren n sabitinin 1'in altında olması nedeniyle, Freundlich izoterm modelinin bu adsorpsiyon prosesinin açıklanmasında uygun bir model olmadığı görülmektedir.

Tablo 4.6-4.8 ve Şekil 4.17-4.18-4.21-4.22 incelendiğinde ise 100 ppm ve 500 ppm'lik ST boyar maddesinin gerek Sepiyolit ve gerekse de Cloisite Na^+ killeri tarafından adsorpsiyonu için oldukça yüksek regresyon değerleri veren Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon karakteristiklerini belirlemek için en uygun model olduğu görülmüştür.

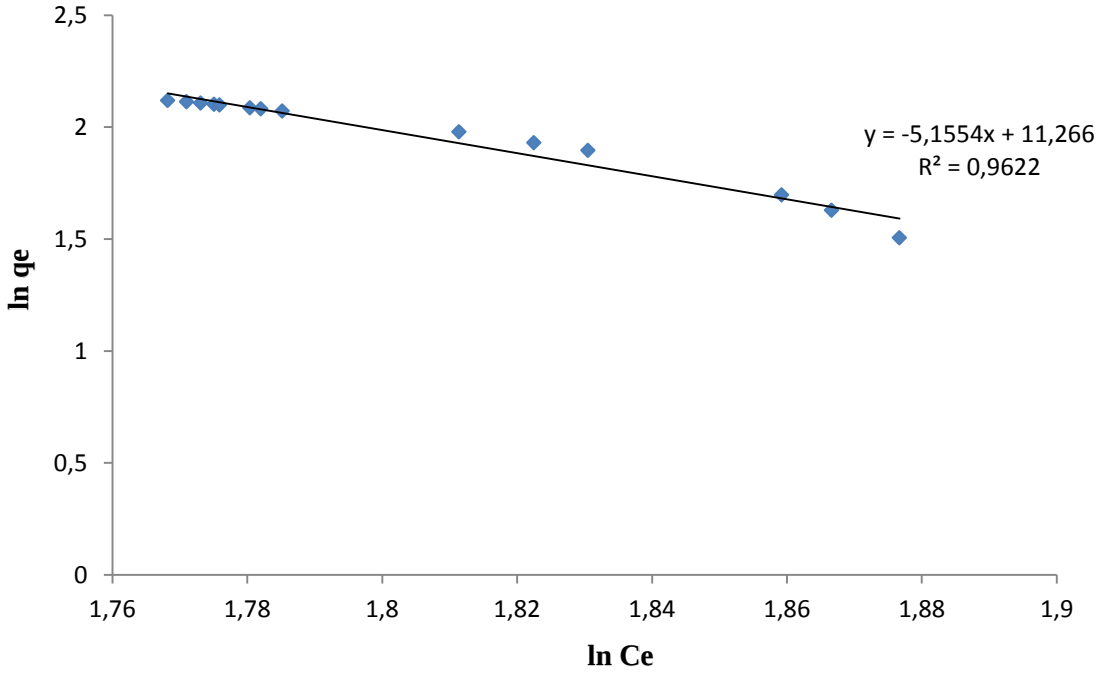
Tablo 4-5: ST'nin Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyon İzoterminin Freundlich Sabitleri.

FREUNDLICH İZOTERMİ

100 ppm ST			**500 ppm ST**		
K_f mg/g	**n**	**R^2**	**K_f mg/g**	**n**	**R^2**
2.6369	0.1511	0.9766	2.4217	0.193	0.9622



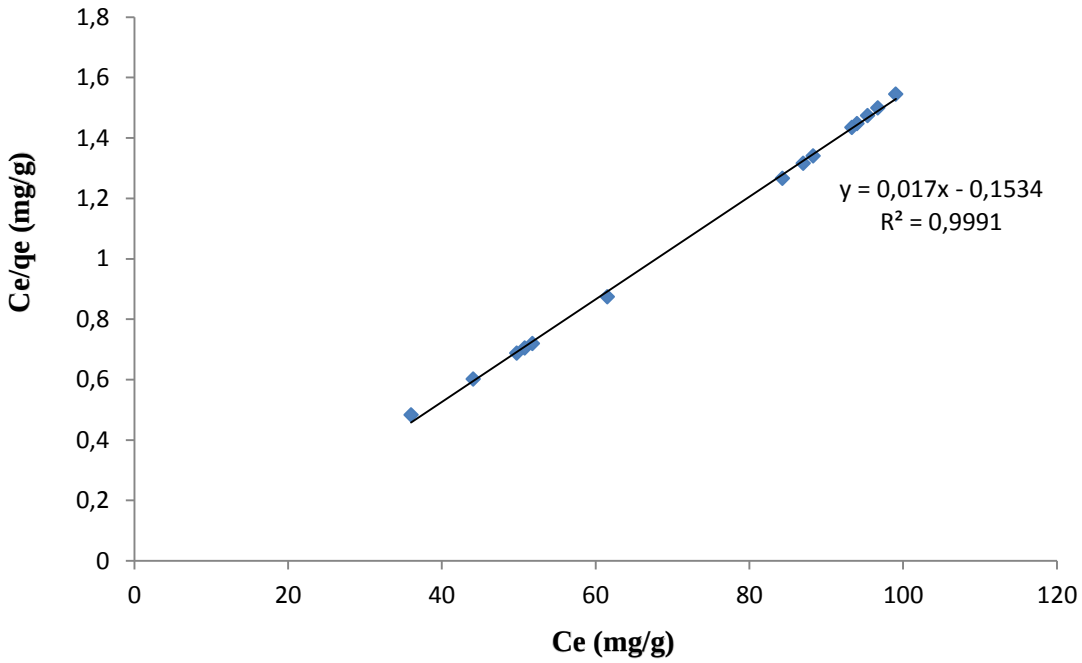
Şekil 4.11: 100ppm'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından adsorpsiyon için Freundlich izoterm eğrisi.



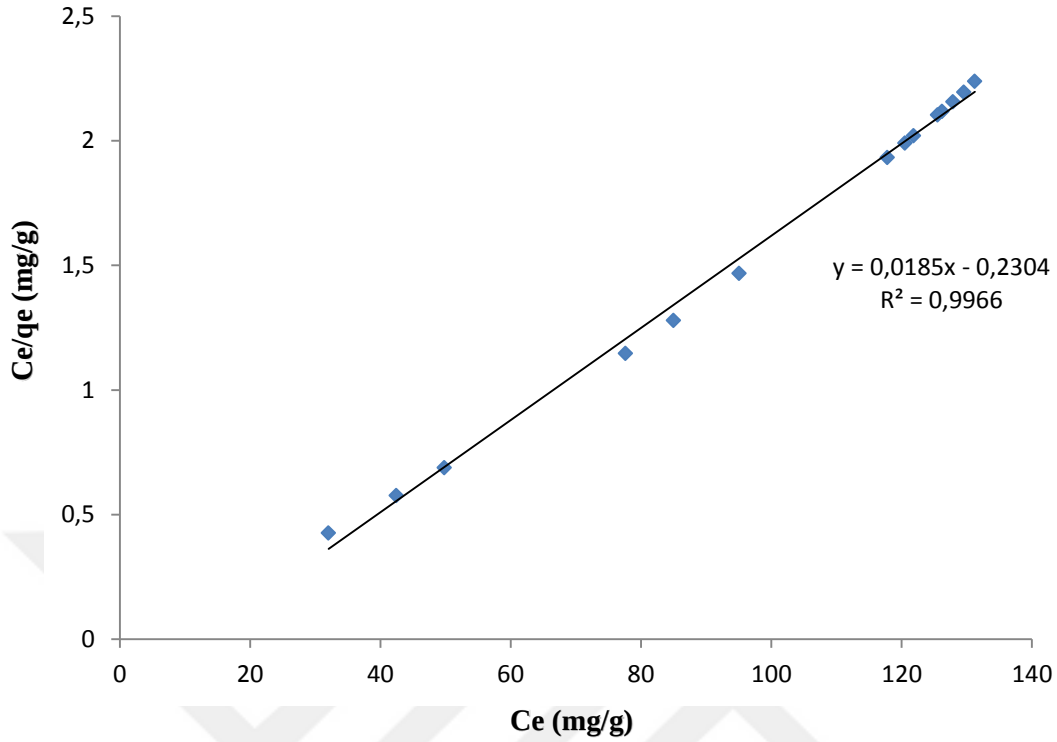
Şekil 4.12:500 pp'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından adsorpsiyonu için Frendlich izoterm eğrisi.

Tablo 4-6: ST'nin Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyon İzoterminin Langmuir Sabitleri.

LANGMUİR İZOTERMİ							
100 ppm ST				**500 ppm ST**			
b l/mg	**q_o mg/g**	**$1/q_o$ mg/g**	**R^2**	**b l/mg**	**q_o mg/g**	**$1/q_o$ mg/g**	**R^2**
0.11	58.82	0.017	0.9991	0.08	54.054	0.0185	0.9966



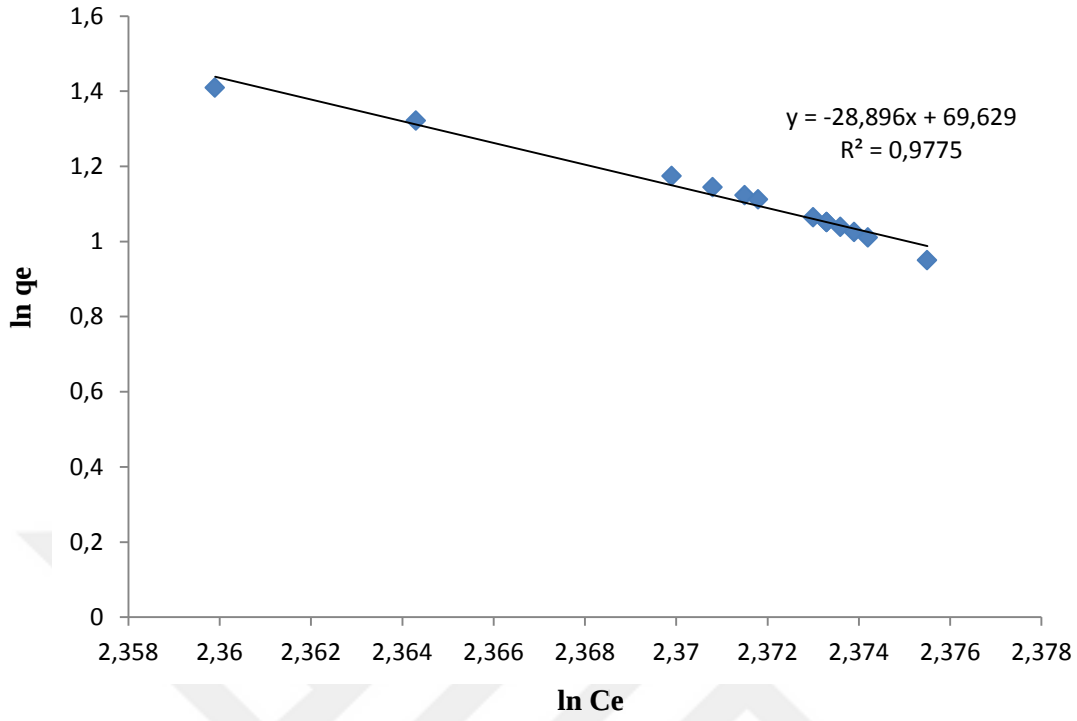
Şekil 4.13: 100 ppm'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından adsorpsiyonu için Langmuir izoterm ağrisi.



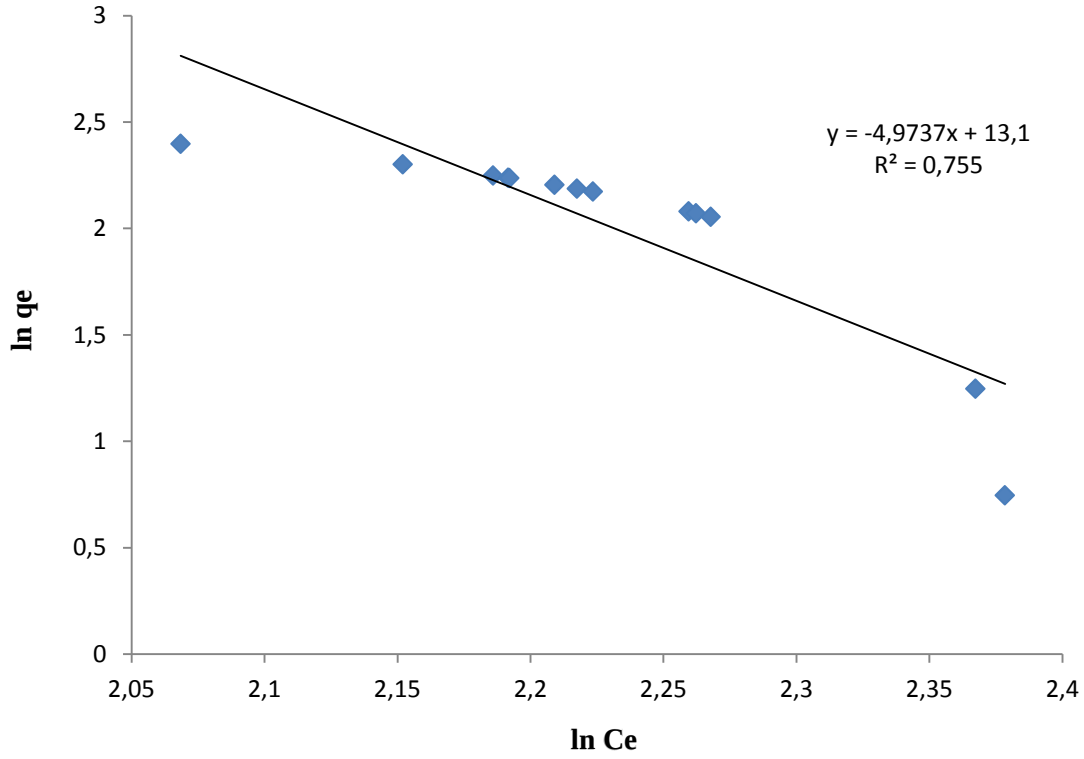
Şekil 4.14:500 ppm'lik ST boyar maddesinin Sepiyolit tarafından adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi.

Tablo 4-7: ST'nin Cloisite Na^+ Tarafından Adsorpsiyon İzoterminin Freundlich Sabitleri.

FREUNDLİCH İZOTERMİ					
100 ppm ST			**500 ppm ST**		
K_f Mg/g	**n**	**R^2**	**K_f Mg/g**	**n**	**R^2**
4.243	0.034	0.9775	2.572	0.201	0.755



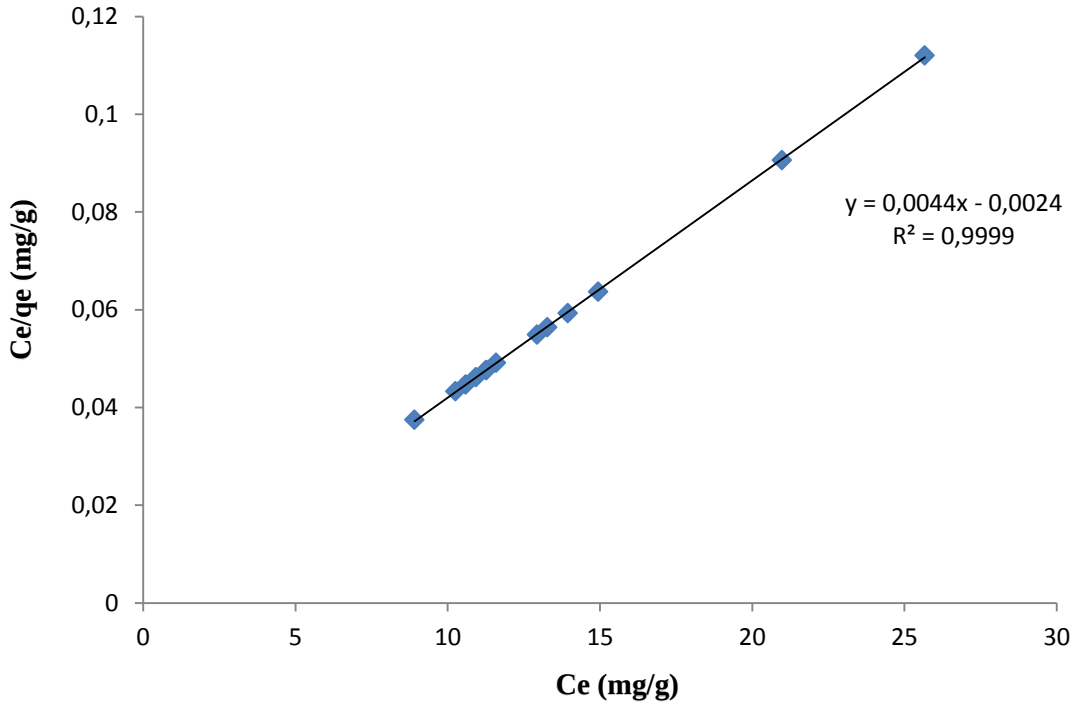
Şekil 4.15: 100 pmm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi.



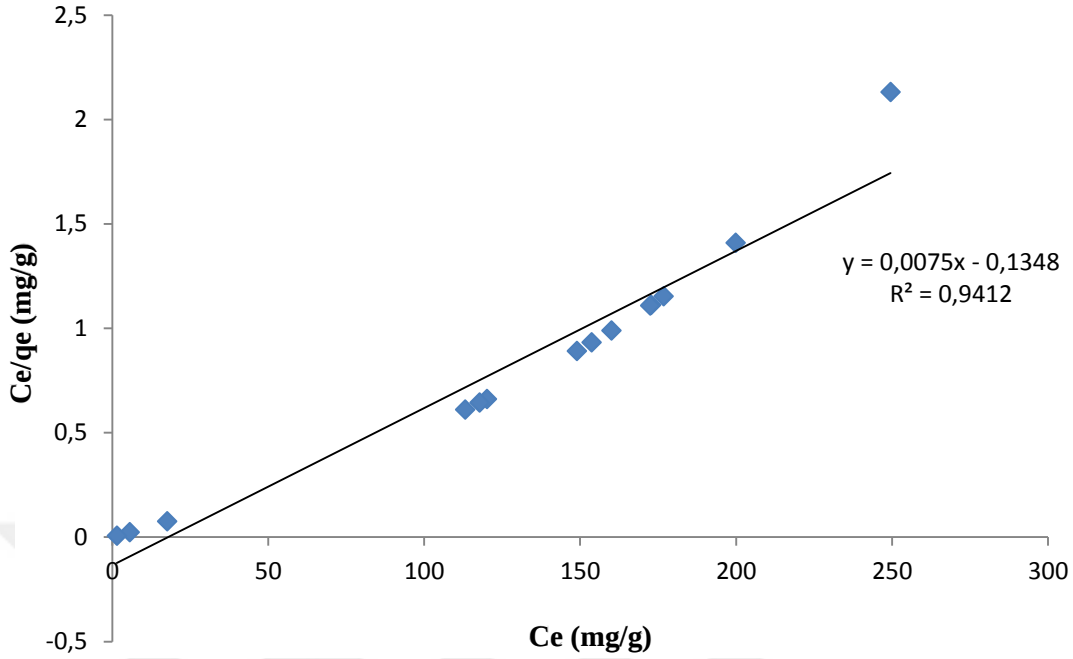
Şekil 4.16:500 ppm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından adsorpsiyonu için Freundlich izoterm eğrisi.

Tablo 4-8: ST'nin Cloisite Na^+ Tarafından Adsorpsiyon İzoterminin Langmuir Sabitleri.

LANGMUİR İZOTERMİ							
100 ppm ST				**500 ppm ST**			
b l/mg	**q_o mg/g**	**$1/q_o$ mg/g**	**R^2**	**b l/mg**	**q_o mg/g**	**$1/q_o$ mg/g**	**R^2**
1.833	227.27	0.0044	0.9999	0.055	133.33	0.0075	0.9412



Şekil 4.17:100 ppm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi



Şekil 4.18:500 ppm'lik ST boyar maddesinin Cloisite Na^+ tarafından adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrisi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, doğal killer olan Sepiyolit ve Cloisite Na^+'un sulu ortamlardan katyonik bir boyar madde olan Safranin-T'nin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımı incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda; 100 ppm ve 500 ppm olarak iki farklı konsantrasyonda çalışılmış ve Safranin-T'nin sulu ortamlardan gideriminde bu iki farklı kilin adsorban olarak kullanımının etkinliği ve karakteristikleri incelenmiştir.

Bu amaçla adsorban killerin, zamanla boyar madde tutma kapasiteleri belirlenerek adsorpsiyon kinetik denemeleri, farklı başlangıç konsantrasyonlarında boyar madde tutma kapasiteleri belirlenerek adsorpsiyon izoterm denemeleri gerçekleştirilmiş ve bu şekilde adsorban killer ile Safranin T arasında gerçekleşen adsorpsiyon prosesinin karakteristikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Tez çalışması aşağıdaki başlıklar altında gruplandırılarak incelenebilir;

5.1. XRD ANALIZLERI

Tez çalışmasında adsorban olarak kullanılan Sepiyolit ve Cloisite Na^+ killerinin boyar madde adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında XRD analizleri yapılmıştır. XRD spektrumları incelendiğinde adsorpsiyon sonrasında her iki kilin de kristal yapısında herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür.

5.2. ADSORPSIYON DENGESI VE İZOTERMLER

Bu tez çalışması kapsamında adsorpsiyon denge verilerini inceleyebilmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Bu amaçla Sepiyolit kili farklı konsantrasyonlaraki ST çözeltilerinin içerisinde 72 saat süreyle, Cloisite Na^+ kili ise yine farklı konsantrasyonlaraki ST çözeltilerinin içerisinde 48 saaat süreyle bekletilmiş ve bu

sürelerin sonunda çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan boyar madde miktarları görünür alan spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Bu şekilde sulu çözeltiden ST uzaklaştırılmasında iki farklı kilin adsorpsiyon davranışını açıklayan en uygun modelin belirlenmesine çalışılmıştır.

Elde edilen veriler incelenen konsantrasyon aralığı (100-1000 ppm) için Sepiyolit kilinin adsorpsiyonunda boyar madde konsantrasyonunun etkili olmadığını göstermiştir. Cloisite Na^+ kilinin ise tek bileşenli adsorpsiyon davranışına sahip olduğu ve boyarmadde çözelti konsantrasyonu artışına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Ayrıca veriler incelendiğinde Cloisite Na^+ kilinin adsorpsiyon kapasitesinin (238,92 mg/g) Sepiyolitin adsorpsiyon kapasitesine (80,43 mg/g) göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun Sepiyolit ve Cloisite Na^+un sahip olduğu yapısal farklılıktan kaynaklandığı ve Sepiyolitin sahip olduğu çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsi) yapısı nedeniyle lif ekseni boyunca kanal yapısının oluştuğu ve bu kanallar nedeniyle boyar madde molekülünün içeriye giremeyip sadece yüzeysel olarak adsorbe olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Cloisite Na^+ kilinin ise sahip olduğu Na^+ iyonlarının kolaylıkla iyonize olabilmesi nedeniyle negatif yüklendiği ve bu negatif yüke boyar madde molekülünde bulunan pozitif kısmın (N^+) yaklaşmasıyla aralarında bir elektrostatik etkileşim oluştuğu ve bu etkileşim nedeniyle de adsorpsiyon kapasitesinin arttığı düşünülmüştür.

İzoterm verileri incelendiğinde 100 ppm ve 500 ppm'lik ST boyar maddesinin gerek Sepiyolit ve gerekse de Cloisite Na^+ killeri tarafından adsorpsiyonu için yüksek regresyon değerleri veren Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon karakteristiklerini belirlemek için en uygun model olduğu görülmüştür.

5.3.ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ

Tez çalışması kapsamında Sepiyolit ve Cloisite Na^+ killerinin boyar madde tutma kapasitelerini belirlemek için zamana bağlı boyar madde tutma çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerin adsorpsiyon kinetik modellerine uyarlanması ile adsorpsiyon kinetiğinin hangi modelle uyumlu olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır.

Sepiyolitin ve Cloisite $Na^{+'}$un 100 ppm ve 500 ppm konsantrasyonlarında ST adsorpsiyonu için pseudo-ikinci derece hız denklemine ait oldukça yüksek ($R^2 \geq 0,99$) regresyon değerleri

verdiği görülmüştür. Ayrıca teorik olarak hesaplanan adsorpsiyon denge değerleri ile deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon denge değerleri birbirleriyle oldukça uyumludur. Bu nedenle Sepiyolitin ve Cloisite $Na^{+'}$un ST adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde bu hız denkleminin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu tez çalışması ile elde edilen sonuçlar; doğal killer olan Sepiyolit ve Cloisit Na^{+}'un sulu çözeltilerden bazik bir boyar madde olan Safranin T'nin gideriminde diğer adsorbanlara bir alternatif olabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Abdel-Azim, A. A. A., Farahat, M. S., Atta, A. M., & Abdel-Fattah, A. A. 1998, Preparation and properties of two-component hydrogels based on 2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid. *Polymers for Advanced Technologies*, 9(5), 282-289.
2. Uddin, M. K. 2017, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
3. Al-Ani, T., & Sarapää, O. 2008, *Clay and clay mineralogy*. Physical-chemical Properties and Industrial Uses.
4. Bailey, S. W. 1980, Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. *American Mineralogist*, 65(1-2), 1-7.
5. Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y. S., Frank-Kamenetskii, V. A., Gottardi, G., Guggenheim, S., & Robert, J. L. 1998, Nomenclature of the micas. *Clays and clay minerals*, 46(5), 586-595.
6. 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(3), 701-713.
7. Asadet hocanın not dersi
8. Carrott, P. J. M., Carrott, M. R., Mourao, P. A. M., & Lima, R. P. 2003, Preparation of activated carbons from cork by physical activation in carbon dioxide. *Adsorption Science & Technology*, 21(7), 669-681.
9. Karagöz. T., 2009, *Poliolefin-kil nanokompozitler için modifiye organo killerin sentezi ve karakterizasyonu,* yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
10. Tekin, G. 2016, Perlit ve sepiyolit'in amonyumheptamolibdat ile modifikasyonu ve elektrokinetik özellikleri. Balıkesir *Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(2), 35-49.
11. Bilotti, E., Fischer, H. R., & Peijs, T. 2008, Polymer nanocomposites based on needle-like sepiolite clays: Effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(2), 1116-1123.
12. Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Bhatti, H. N., & Nouren, S. 2018, Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395-407.
13. Gupta, V. K. 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal–a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.
14. Ho, Y. S., & McKay, G. 1999, Competitive sorption of copper and nickel ions from aqueous solution using peat. *Adsorption*, 5(4), 409-417.
15. Qiu, M., Qian, C., Xu, J., Wu, J., & Wang, G. 2009, Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite. *Desalination*, 243(1-3), 286-292
16. Saritha, V., Maruthi, Y. A., & Mukkanti, K. 2010, Biological decolourization of higher concentrations of synthetic lignin by native fungi. J. *Environ. Resour. Manag*, 1, 1-4.
17. Karadağ, E., Saraydin, D., Çetinkaya, S., & Güven, O. 1996, In vitro swelling studies and preliminary biocompatibility evaluation of acrylamide-based hydrogels. *Biomaterials*, 17(1), 67-70.
18. Cheremisinoff, N. P. 2002, Handbook of air pollution prevention and control.

Elsevier.
19. Avlonitis, S.A., Poulios, I., Sotiriou, D., Pappas, M., Moutesidis, K., 2008, Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. Desalination 221,259–267.
20. Cheremisinoff, N.P., 2002, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies.Butterworth-Heinemann, *Boston*.
21. Marmagne, O., & Coste, C. 1996, Color removal from textile plant effluents. *American Dyestuff Reporter*, 85(4), 6.
22. Al-Bastaki, N. 2004, Removal of methyl orange dye and Na2SO4 salt from synthetic waste water using reverse osmosis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(12), 1561-1567.
23. Šostar-Turk, S., Simonič, M., & Petrinić, I. 2005, Wastewater treatment after reactive printing. *Dyes and Pigments*, 64(2), 147-152.
24. Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, C., & Tang, H. 2007, Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of hazardous materials*, 143(1-2), 567-574.
25. Wang, M., Li, H., Wu, J., Huo, Y., Guo, G., & Cao, F. 2006, Flocculant for purification of printing and dyeing wastewater. *Univ Shanghai Normal.*
26. Zhou, Y., Liang, Z., & Wang, Y. 2008, Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. *Desalination*, 225(1-3), 301-311.
27. Kace, J. S., & Linford, H. B. 1975, Reduced cost flocculation of a textile dyeing wastewater. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1971-1977.
28. Lee, J. W., Choi, S. P., Thiruvenkatachari, R., Shim, W. G., & Moon, H. 2006, Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and pigments*, 69(3), 196-203.
29. Hai, F. I., Yamamoto, K., & Fukushi, K. 2007, Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(4), 315-377.
30. Raghavacharya, C., 1997, Colour removal from industrial effluents a comparative review of available technologies. *Chemical Eng*. *World* 32, 53–54.
31. Gupta, P., Vermani, K., & Garg, S. 2002, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. *Drug discovery today*, 7(10), 569-579.
32. Namboodri, C.G., Perkins, W.S., Walsh, W.K., 1994a, Decolorizing dyes with chlorin and ozone: Part I. Am. *Dyestuff Rep*. 83, 17–22.
33. Namboodri, C.G., Perkins, W.S., Walsh, W.K., 1994b, Decolorizing dyes with chlorin and ozone: Part II. Am. *Dyestuff Rep*. 83, 17–26.
34. Hage, R., Lienke, A., 2006, Applications of transition-metal catalysts to textile and wood-pulp bleaching. Angew. *Chem., Int. Ed*. 45, 206–222.
35. Morita, M., Ito, R., Kamidate, T.,Watanabe, H., 1996, Kinetics of peroxidase catalyzed decoloration of Orange II with hydrogen peroxide. *Text. Res. J*. 66, 470–473.
36. Meric, S., Kaptan, D., Tunay, C., 2003, Removal of color and COD from a mixture of four reactive azo dyes using Fenton oxidation process. J. Environ. Sci. *Health Part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng*. 38, 2241–2250.
37. Wang, S., 2008, A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes Pigments* 76, 714–720.
38. Kim, T.H., Park, C., Yang, J.M., Kim, S., 2004, Comparison of disperse and reactive

dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. J. *Hazard. Mater*. 112,95–103.

39. Gregor, K.H., 1992, Oxidative decolourisation of textile waste water with advanced oxidation proceses. In: Eckenfelder, W.W., Bowers, A.R., Roth, J.A. (Eds.),Chemical Oxidation – Technologies for the Nineties: *Proceedings of the First International Symposium, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee*, February 20–22, 1991. *Technomic, Lancaster*, PA, pp. 161–193.
40. Cheng, M.M., Ma, W.H., Li, J., Huang, Y.P., Zhao, J.C., 2004, Visible-light-assisted degradation of dye pollutants over Fe(III)-loaded resin in the presence of H2O2 at neutral pH values. *Environ. Sci. Technol*. 38, 1569–1575.
41. Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., & Walker, G. M. 2008, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and pigments*, 77(1), 16-23.
42. Naimabadi, A., Attar, H. M., & Shahsavani, A. 2009, Decolorization and biological degradation of azo dye reactive Red2 by anaerobic/aerobic sequential process. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 6(2), 67-72.
43. Stolz, A., 2001, Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes.*Appl. Microbiol. Biotechnol*. 56, 69–80.
44. Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P., Banerjee, U.C., 2005,Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35, 219–238.
45. Delee, W., O'Neill, C., Hawkes, F.R., Pinheiro, H.M., 1998, Anaerobic treatment of textile effluents: a review. J. Chem. *Technol. Biotechnol.* 73, 323–335.
46. Brown, D., Laboureur, P., 1983b, The degradation of dyestuffs: part I. Primary biodegradation under anaerobic conditions. *Chemosphere* 12, 397–404.
47. Brown, D., Laboureur, P., 1983a, The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. *Chemosphere* 12, 405–414.
48. Brown, D., Hamburger, B., 1987, The degradation of dye stuffs. Part III. Investigations of their ultimate degradability. *Chemosphere* 16, 1539–1553.
49. KARADAĞ, E., & SARAYDIN, D. 2002, Swelling of superabsorbent acrylamide/sodium acrylate hydrogels prepared using multifunctional crosslinkers. *Turkish Journal of Chemistry*, 26(6), 863-876.
50. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. 2014, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
51. Hidrojeller, Ö. B. S. D. K. 2009 ile Sulardan Boyar *Madde ve Ağır Metal Uzaklaştırılması* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi).
52. Alexander, F., & McKay, G. 1977, KINETICS OF REMOVAL OF BASIC DYE FROM EFFLUENT USING SILICA-. 1. *Chemical Engineer-London*, (319), 243-246.
53. Allingham, M. M., Cullen, J. M., Giles, C. H., Jain, S. K., & Woods, J. S. 1958, Adsorption at inorganic surfaces. II. Adsorption of dyes and related compounds by silica. *Journal of Applied Chemistry*, 8(2), 108-116.
54. Crini, G. 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 9789), 1061-1085.

55. Bansal, R. C., Donnet, J. B., & Stoeckli, F. 1988, *Active carbon*.

56. Snoeyink, V. L., & Weber, W. J. 1967, The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups. *Environmental Science & Technology*, 1(3), 228-234.

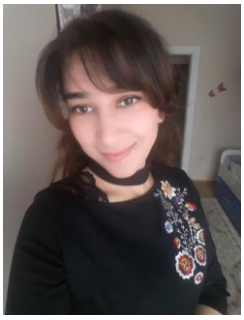
57. Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., & Walker, G. M. 2008, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and pigments*, *77*(1), 16-23.
58. Crini, G. 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
59. Saraydin, D., Karadağ, E., & Güven, O. 1996, Adsorption of some basic dyes by acrylamide-maleic acid hydrogels. *Separation science and technology*, 31(3), 423-434.
60. Dargaville, T. R., George, G. A., Hill, D. J., & Whittaker, A. K. 2003, High energy radiation grafting of fluoropolymers. *Progress in Polymer Science*, 28(9), 1355-1376.
61. Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P. M., & Crini, G. 2008, Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 157(1), 34-46.
62. Benefield, L. D., Judkins, J. F., & Weand, B. L. 1982, *Process chemistry for water and wastewater treatment.* Prentice Hall Inc.
63. YS, H., Egghe, L., VAN RAAN, A. F. J., Glanzel, W., MOED, H., Glanzel, W., & BORNER, K. 2004, Citation review of lagergren kinetic rate equation on. *Scientometrics*, 59(1), 171-177.
64. Ho, Y. S., & Chiang, C. C. 2001, Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. *Adsorption*, 7(2), 139-147.
65. Gong, R., Sun, Y., Chen, J., Liu, H., & Yang, C. 2005, Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. *Dyes and pigments*, 67(3), 175-181.

66. Garg, V. K., Gupta, R., Yadav, A. B., & Kumar, R. 2003, Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bior*

67. Yilmaz, Z., Akkas, P. K., Sen, M., & Guven, O. 2006, Removal of nitrite ions from aqueous solutions by poly (N, N-dimethylamino ethylmethacrylate) hydrogels. *Journal of applied polymer science*, 102(6), 6023-6027
68. Bulut, Y., Gözübenli, N., & Aydın, H. 2007, Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. *Journal of hazardous materials*, 144(1-2), 300-306.
69. İLERİ, R., & ÇAKIR, G. 2006, Bakır İyonlarının (Cu) Sıvı Ortamdan Biyosorpsiyonla Gideriminin İzoterm Sabitlerinin Matlab Programı İle Belirlenmesi. Ekoloji, 15(59), 8-17.
70. Yilmaz, Z., Akkas, P. K., Sen, M., & Guven, O. 2006, Removal of nitrite ions from aqueous solutions by poly (N, N-dimethylamino ethylmethacrylate) hydrogels. *Journal of applied polymer science*, 102(6), 6023-6027.
71. Mohan, D., Singh, K. P., Singh, G., & Kumar, K. 2002, Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(15), 3688-3695.
72. Annadurai, G., Juang, R. S., & Lee, D. J. 2002, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 92(3), 263-274.

73. Santhy, K., & Selvapathy, P. 2006, Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresource Technology*, 97(11), 1329-1336.
74. Malik, P. K. 2004, Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 113(1-3), 81-88.
75. Karadağ, E., & Saraydın, D. 2002, Swelling studies of super water retainer acrylamide/crotonic acid hydrogels crosslinked by trimethylolpropane triacrylate and 1, 4-butanediol dimethacrylate. *Polymer Bulletin*, 48(3), 299-307.
76. Gupta, V. K., Mittal, A., Jain, R., Mathur, M., & Sikarwar, S. 2006, Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials—activated carbon and activated rice husks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(1), 80-86.
77. Gupta, V. K., Ali, I., Saini, V. K., Van Gerven, T., Van der Bruggen, B., & Vandecasteele, C. 2005, Removal of dyes from wastewater using bottom ash. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(10), 3655-3664.
78. Ongen, A., Ozcan, H. K., Ozbas, E. E., & Balkaya, N. 2012, Adsorption of Astrazon Blue FGRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 40(1-3), 129-136
79. İyim, T. B., & Güçlü, G. 2009, Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay. *Desalination*, 249(3), 1377-1379.
80. Gölcür, N. 2007, *Sulu çözeltideki demir siyanür kompleksinin sepiyolit ile adsorplanabilirliği* (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
81. Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. 2006, Adsorption of Ni (II) on clays. *Journal of colloid and interface science*, 295(1), 21-32.
82. Zaghbani, N., Hafiane, A., & Dhahbi, M. 2008, Removal of Safranin T from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration. *Desalination*, 222(1-3), 348-356.
83. Tekin, G. 2016, Perlit ve sepiyolit'in amonyumheptamolibdat ile modifikasyonu ve elektrokinetik özellikleri. Balıkesir *Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 6(2), 35-49.
84. Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Bhatti, H. N., & Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395-407.
85. Mallakpour, S., & Dinari, M. (2011). Preparation and characterization of new organoclays using natural amino acids and Cloisite Na+. *Applied Clay Science*, *51*(3), 353-359.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Sita FAİZY
Doğum Yeri	Kabil
Doğum Tarihi	23.12.1989
Uyruğu	❒ T.C. ☑ Diğer: Afgan
Telefon	05050600786
E-Posta Adresi	Seetafayzy@hotmail.com
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri Lisans	
Üniversite	Jawzjan[Afganistan]
Fakülte	Jawzjan Bilim Yurti
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2014

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler

Makale ve Bildiriler