



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞABAZİT MİNERALİ (ZEOLİT) İLE SENTETİK BOYALARIN SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI

Funda ÇUFADAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ŞABAZİT MİNERALİ (ZEOLİT) İLE SENTETİK BOYALARIN SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI

Funda ÇUFADAR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

2020, 62 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI
Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ
Prof. Dr. Necati KARAKAYA

Bu yüksek lisans tezinde şabazitin sulu çözeltilerden sentetik boyaların gideriminde kullanılabilirliği incelenmiştir. Metilen mavisi (MM), Malahit yeşili (MY) ve Kongo kırmızısı (KK) model boyalar olarak seçilmişlerdir. Kinetik, termodinamik ve denge çalışmalarının yürütüldüğü tez kapsamında ayrıca çeşitli değişkenlerin süreç verimine etkileri araştırılmıştır. Çözelti pH değeri süreç verimine önemli ölçüde tesir etmemiştir. Anyonik boya (KK) için en yüksek adsorpsiyon verimi çözeltinin doğal pH değerinde (pH=7,3) elde edilmiştir. Katyonik boyalar (MM ve MY) için ise pH=6,9 değerinde en yüksek verim elde edilmesine rağmen doğal pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon verimi arasındaki fark ihmal edilebilir seviyelerdedir. Kinetik çalışmalar sistemin MY için 180 dk'da, MM ve KK için ise 240 dk'da dengeye ulaştığını göstermiştir. Ayrıca kinetik verilerin görünür ikinci derece kinetik modeli izlediği gözlenmiştir. MM ve MY için sıcaklıkla birlikte verim düşmüş ve $\Delta H°$ bu boyalar için pozitif değerlere sahip olmuştur. Buradan sürecin endotermik olduğu anlaşılmıştır. Öteki taraftan, KK için sıcaklık arttıkça verim azalmış ve $\Delta H°$ negatif değere sahip olmuştur. Bu da sürecin ekzotermik doğaya sahip olduğunu göstermiştir. Ayırma veriminin şabazit dozu ile arttığı ve boya derişimi ile birlikte azaldığı görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi KK, MM ve MY için sırasıyla 24,206, 10,317 ve 9,587 mg/g olmuştur. En yüksek ayırma verimleri ise aynı boyalar için sırasıyla %85,3, %98,9 ve %95,8 olmuştur. Katyonik boyalar, MM ve MY ile elde edilen denge verileri Langmuir izoterm modeli ile uyum içinde olmuştur. Anyonik boya, KK için ise en yüksek R^2 değerine Freundlich izoterm modeli ile ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Kongo kırmızısı, Malahit yeşili, Metilen mavisi, Şabazit, Zeolit

ABSTRACT

MS THESIS

REMOVAL OF SYNTHETIC DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH CHABAZITE MINERAL (ZEOLITE)

Funda ÇUFADAR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE CHEMISTRY ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

2020, 62 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI
Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ
Prof. Dr. Necati KARAKAYA

In this MS thesis, usability of chabazite for the removal of synthetic dyes from aqueous solutions was investigated. Methylene blue (MB), Congo red (CR) and Malachite green (MG) were selected as the model dyes. Influences of various parameters on the process efficiency were probed while kinetic, thermodynamic, and equilibrium studies were executed. The solution pH didn't significantly impact the process efficiency. The highest separation efficiency for the anionic dye (CR) was obtained at the natural pH of the solution (pH=7.3). For cationic dyes (MB and MG), although the highest yields were obtained at pH=6.9, the differences between adsorption efficiencies obtained at natural pH values were negligible. Kinetic studies showed that the system reached the equilibrium by 180 min for MG and 240 min for MB and CR. In addition, it was observed that the kinetic data followed the pseudo second order kinetic model. The efficiency decreased with the temperature for MB and MG and $\Delta H°$ had a positive value for these dyes. The process was found to be endothermic from these results. On the other hand, the efficiency reduced with the temperature, $\Delta H°$ had a negative value for CR. This shows that the process had an exothermic nature. Separation efficiency was seen to increase with the chabazite dose and decrease with the dye concentration. The highest adsorption capacities were 24.206, 10.317 ve 9.587 mg/g for CR, MB and MG, respectively. The maximum separation efficiencies were 85,3%, 98,9% ve 95,8% for the same dyes, respectively. The equilibrium data obtained with the cationic dyes MB and MG were in agreement with the Langmuir isotherm model. The highest R^2 value was reached with the Freundlich isotherm model for the anionic dye, CR.

Keywords: Adsorption, Congo red, Malachite green, Methylene blue, Chabazite, Zeolite.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin başlangıcında yüce gönüllülük göstererek beni ekibine kabul eden, tüm çalışmam boyunca bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren, tecrübesini paylaşan, değerli zamanını bize ayıran, mesleki anlamda kendimi daha fazla geliştirmemde öğrenmenin yaşı olmadığını bir kez daha anlamamı sağlayan çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI'ya bana gösterdiği ilgi ve yardımlarından dolayı sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda gerek bilgilerini benimle paylaşan gerekse de malzeme temininde desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen, değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Muazzez Çelik Karakaya ve Sayın Prof. Dr. Necati Karakaya'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmamda değerli danışman hocam liderliğindeki ekip arkadaşlarımın, kardeşlerimin yardımlarını da unutamam. Deneysel çalışmalarda ve tez yazımı aşamasında yardımlarını esirgemeyen Hani ZEİDAN arkadaşımıza özellikle teşekkürlerimi sunarım. Yaptığım çalışmalarda fikir alışverişi yaptığım ve bana çok yardımcı olan başta Omar AL-TAIE olmak üzere, Aybikenur ERDAŞ, Aylin GÜLER, Nurdan FIRAT BİRADERLER ve tüm ekip arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Ve tüm çalışmalarım boyunca bu yaşta Yüksek Lisans yapamazsın demeden sabırla ve azimle bana katlanan, destekleyen Canım Eşim Aykut ÇUFADAR'a, yaşam varlıklarım oğullarım Kutay ÇUFADAR ve Berkay ÇUFADAR'a çok çok teşekkür ederim.

Funda ÇUFADAR
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **ix**

ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Zeolitler 2
1.2. Şabazit 5
1.3. Boyar Maddeler 7
1.4. Boyar Maddelerin Arıtım Teknikleri 9
1.5. Adsorpsiyon 10
1.5.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler 12
1.5.1.1. Adsorban yüzeyi 12
1.5.1.2. Adsorbat ve özellikleri 12
1.5.1.3. Temas süresi 12
1.5.1.4. Sulu faz pH 13
1.5.1.5. Sıcaklık 13
1.5.1.6. Boya derişimi ve adsorban dozu 13
1.5.2. Adsorpsiyon izotermleri 14
1.5.3. Adsorpsiyon kinetiği 16
1.5.4. Adsorpsiyon termodinamiği 19

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **20**

2.1. Adsorpsiyon İşlemlerinde Şabazit Kullanımı 21
2.1.1. Boya gideriminde şabazit kullanımı 21
2.1.2. Kimyasal ve metal gideriminde şabazit kullanımı 22
2.2. Zeolitler İle Boya Giderim Çalışmaları 23

3. MATERYAL VE YÖNTEM **26**

3.1. Materyal 26
3.2. Karakterizasyon 27
3.3. Yöntem 28
3.3.1. Boya çözeltilerinin hazırlanması 28
3.3.2. Analizler ve hesaplamalar 28
3.3.3. Sulu faz pH değeri etkisi 29

3.3.4. Kinetik çalışmalar 29
3.3.5. Termodinamik çalışmalar 30
3.3.6. Denge çalışmaları 30

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 31

4.1. Karakterizasyon 31
4.2. Sulu Faz pH Değeri Etkisi 33
4.3. Denge Süresinin Belirlenmesi ve Kinetik Modeller 34
4.4. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Analiz 36
4.5. Başlangıç Boya Derişimi ve Şabazit Dozu Etkisi 39
4.6. Adsorpsiyon İzotermleri 42

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 44

KAYNAKLAR 46

EKLER 55

ÖZGEÇMİŞ 62

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Kafes veya bal peteği görünümündeki zeolitlerin yapısı (Demir ve Polat, 2003)……..3
Şekil 1.2. Zeolitin kafes yapısı (Peskov ve ark., 2012)…….....4
Şekil 1.3. Zeolit kanal sistemi (Peskov ve ark., 2012)…….……4
Şekil 1.4. Bazaltik kayaçlar içerisindeki boşluklarda kristallenen beyaz ve yarı şeffaf şabazit mineralleri (Şahin, 2013)……...6
Şekil 1.5. Şabazit kafes yapısı (Thomas ve Harris, 2016)…….…6
Şekil 1.6. Metilen mavisinin molekül yapısı……8
Şekil 1.7. Malahit yeşilinin molekül yapısı……...8
Şekil 1.8. Kongo kırmızısının molekül yapısı……..……...……...…..9
Şekil 1.9. Adsorpsiyon işleminin basit gösterimi (Worch, 2012)……..……10
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan şabazit ……...……26
Şekil 3.2. Şabazit karakterizasyonunda kullanılan cihazlar a) FTIR b) SEM & EDX…28
Şekil 4.1. Şabazit numunesinin adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası SEM görüntüleri: a) İşlem öncesi b) MM adsorpsiyonu sonrası c) KK adsorpsiyonu sonrası d) MY adsorpsiyonu sonrası…….....31
Şekil 4.2. Şabazit numunesinin adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası FTIR spektrumu: a) Saf şabazit b) MM-şabazit c) KK-şabazit d) MY-şabazit…….....….32
Şekil 4.3. Çözelti pH değerinin MM, KK ve MY adsorpsiyon verimlerine etkisi…….33
Şekil 4.4. Şabazit ile KK, MM, MY adsorpsiyonuna ait denge sürelerinin belirlenmesi……...……..34
Şekil 4.5. Sıcaklığın şabazit ile Kongo kırmızısı adsorpsiyonuna etkisi……..…..37
Şekil 4.6. Sıcaklığın şabazit ile Metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi…….....…37
Şekil 4.7. Sıcaklığın şabazit ile Malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisi…….....37
Şekil 4.8. Metilen mavisinin şabazit ile adsorpsiyonu için izoterm eğrileri……..40
Şekil 4.9. Kongo kırmızısının şabazit ile adsorpsiyonu için izoterm eğrileri …....……41
Şekil 4.10. Malahit yeşilinin şabazit ile adsorpsiyonu için izoterm eğrileri……...……41
Şekil 4.11. Metilen mavisinin adsorpsiyonuna şabazit dozu ve başlangıç boya derişimi etkisi……...……...41
Şekil 4.12. Kongo kırmızısının adsorpsiyonuna şabazit dozu ve başlangıç boya derişimi etkisi…….…42
Şekil 4.13. Malahit yeşilinin adsorpsiyonuna şabazit dozu ve başlangıç boya derişimi etkisi……..….. 42
Şekil Ek 1.1. Sentetik boyaların şabazit ile adsorpsiyonu için görünür birinci derece kinetik model grafiği……...…55
Şekil Ek 1.2. Sentetik boyaların şabazit ile adsorpsiyonu için görünür ikinci derece kinetik model grafiği……...……...55
Şekil Ek 1.3. Sentetik boyaların şabazit ile adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği.....…56
Şekil Ek 1.4. Sentetik boyaların şabazit ile adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon model grafiği……...…….56
Şekil Ek 2.1. Şabazit ile Kongo kırmızısı adsorpsiyonu için 1/T-lnK_L grafiği…….....57
Şekil Ek 2.2. Şabazit ile Metilen mavisi adsorpsiyonu için 1/T-lnK_L grafiği…….…....57
Şekil Ek 2.3. Şabazit ile Malahit yeşili adsorpsiyonu için 1/T-lnK_L grafiği……...…58
Şekil Ek 3.1. Şabazit ile sentetik boyaların adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model grafiği……..….59
Şekil Ek 3.2. Şabazit ile sentetik boyaların adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model grafiği……...59

Şekil Ek 3.3. Şabazit ile sentetik boyaların adsorpsiyonu için Temkin izoterm model grafiği……...60
Şekil Ek 4.1. Metilen mavisi derişim analizi için kalibrasyon eğrisi……..…..61
Şekil Ek 4.2. Kongo kırmızısı derişim analizi için kalibrasyon eğrisi……..…...…..61
Şekil Ek 4.3. Malahit yeşili derişim analizi için kalibrasyon eğrisi……..…….61

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. Volkanik kayalardaki temel zeolitlerin özellikleri (Ersoy, 2000; Cejka ve van Bekkum, 2005a)…….……5
Çizelge 1.2. Sanayi atık sularının arıtma teknikleri……...…….10
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan sentetik boyaların özellikleri…..……...27
Çizelge 4.1. Sentetik boyaların şabazit ile adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri ve R^2 değerleri…….35
Çizelge 4.2. Sentetik boyaların şabazit ile adsorpsiyonu için termodinamik parametreler …….39
Çizelge 4.3. Şabazit ile sentetik boyaların adsorpsiyonları için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin parametreleri ve R^2 değerleri (T=298 K)…… 43
Çizelge 4.4. Sentetik boyaların adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli boyutsuz ayırma faktörü (R_L) değerleri……..……..….43

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

B_1	Adsorpsiyon ısısına bağlı Temkin sabiti (J/mol)
C_0	Başlangıç derişimi (mol/L)
C_e	Denge derişimi (mol/L)
C	Adsorplanan miktar (mol/L)
C_s	Numune derişimi (mg/dm^3)
K_f	Freundlich izoterm sabiti (L/mg)
k_{id}	Parçacık içi dağılım sabiti ($mg/g/dk^{0.5}$)
K_L	Langmuir denge sabiti (L/mg)
K_T	Temkin denge bağlanma sabiti (L/mg)
k_1	Görünür birinci derece kinetik model hız sabiti (1/dk)
k_2	Görünür ikinci derece kinetik model hız sahibi (g/mg/dk)
l	Absorbans ortamı kalınlığı (1 cm)
M	Adsorban kütlesi (g)
n	Freundlich yoğunluk katsayısı
q_e	Denge anında tutulan madde miktarı (mg/g)
q_m	Teorik tek tabaka doyma kapasitesi (mg/g)
q_{max}	Maksimum tutulan miktar (mg/g)
q_t	Herhangi bir anda adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol·K)
R^2	Belirlilik değeri
T	Sıcaklık (^oC veya K)
t	Zaman (dk)
V	Hacim (mL)
α	Elovich modeli başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g/dk)
β	Elovich modeli desorpsiyon sabiti (g/mg)
Ɛ	Molar absorbans katyasısı ($dm^3 \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$)
ΔH°	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Standart entropi değişimi (kJ/Mol/K)

Kısaltmalar

AV	Adsorpsiyon verimi
KK	Kongo kırmızısı
MM	Metilen mavisi
MY	Malahit yeşili

1. GİRİŞ

20. yüzyılın başlarından itibaren endüstri hızla gelişmekte olup özellikle istihdamın artmasında önemli rol üstlenen sektörler, teknolojinin de gelişmesiyle ürün çeşitlerini artırmaktadır. Ürün çeşitliliği ile birlikte boyama ve baskı işlemlerinin hacmi de artmış ve dolayısıyla ortaya çıkan atık su miktarı da artmıştır. Boyar maddelerin en çok kullanıldığı sektörler tekstil, deri ve gıda olarak sıralanabilir (Sivamani ve Leena, 2009; Uçar, 2009; Hmd, 2011; Abbad ve Lounis, 2014).

Ülkemizde gelişen endüstri ve artan üretim ile birlikte atık miktarları da önemli ölçüde artmıştır. Bu tür atık sularda çözünmüş veya kolloidal yapıda olabilen renklerin başlıca nedeni ve kaynağı işlemlerde kullanılan boyar maddelerdir. Derişimleri 1 mg/L seviyelerinden bile düşük olsa dahi gözle görülebilen boyar maddeler alıcı ortamlarda istenmeyen durumlara yol açmaktadır (Ip ve ark., 2009; Ip, 2009; Pathiraja, 2014; Sangeetha ve Ajitha, 2017). Boyar maddeler kimyasal yapılarından dolayı toksik etkilere neden olmalarının yanı sıra alıcı ortamlara güneş ışığının geçişini önleyerek canlı hayatına zarar vermektedirler (Gulnaz ve ark., 2006; Baran, 2012; Singh ve Pal Singh, 2015; Fatiha ve Belkacem, 2016).

Dünyada yüz binin üzerinde ticari boya çeşidi bulunmakta olup her yıl bir milyon ton üzerinde boyar madde üretilmektedir (dos Santos ve ark., 2007; Hmd, 2011; Solisio ve Aliakbarian, 2017). Atık sularda karşılaşılan en büyük problemlerden biri de kolay kolay bozunmayan ve yüksek derişimlere sahip kimyasallar ve boyar maddeler içermesidir (Barredo-Damas ve ark., 2010; Yaldız, 2017). Atık sular ile birlikte alıcı ortamlara bırakılan boyar maddelerin oranı yaklaşık %10-15 civarındadır (Pathiraja, 2014; Pilatin ve Kunduhoğlu, 2016). Bu renkli atıklar, deniz, göl ve akarsulara bırakıldığında içme suyuna karışabilmekte ve kirletebilmektedirler. Temas edilmesi halinde ise deride tahriş, kanser, mutasyon ve bazı alerjik durumların meydana gelmesine yardımcı olmaktadırlar (Acemioğlu, 2004; Bayraktar, 2005).

Atık sulardaki zehirli atıkların giderimi için birçok yöntem denenmiş ve uygulanmıştır (dos Santos ve ark., 2007). Adsorpsiyon son yıllarda en çok tercih edilen ayırma yöntemlerinden biri olmuştur. Adsorpsiyon yöntemi diğer yöntemlere göre ucuz, yüksek verimli ve kolay işletilebilir olması nedeniyle cazip hale gelmiştir (Chatterjee ve ark., 2010). İşlemde kullanılan adsorbanların seçimi büyük önem taşımaktadır. Sentetik ve doğal olarak bulunabilen adsorbanlar için en önemli özellikler düşük maliyet, geri kazanım, yüksek verim ve çokça bulunabilmeleridir. Sentetik adsorbanların

maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle genellikle adsorpsiyon işlemlerinde doğal olarak bulunabilen adsorbanlar tercih edilmektedir (Can, 2018).

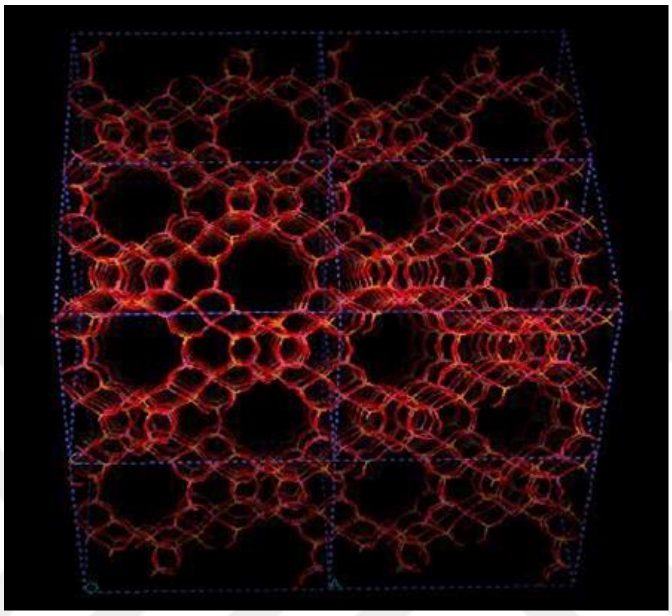
Doğada çokça bulunabilen, maliyetleri düşük ve yüksek verimli zeolitler son zamanlarda ayırma ve saflaştırma işlemlerinde çokça tercih edilen adsorbanlardan biri olmuştur. Zeolitleri düşük maliyetleri dışında diğer adsorbanlardan farklı kılan en önemli özellik kanallı, boşluklu ve gözenekli yapıları olmuştur (Karakaya, 1994). Bu özellikleri sayesinde zeolitler ile adsorpsiyon ve iyon değiştirme işlemleri yüksek verimlere ulaşabilmektedirler. Sulu bir alümina silikat minerali olan şabazit, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde en çok tercih edilen zeolit türlerinden biridir (Masters ve Maschmeyer, 2011). Nötral kafes yapısına sahiptir ve boşlukları sayesinde adsorpsiyon işlemine son derece uygundur. Ayrıca şabazit doğada büyük miktarda bulunan minerallerden biridir (Gottardi ve Galli, 1985; Şahin, 2013).

Bu tez çalışmasında sentetik boyaların sulu çözeltilerinden adsorpsiyon yöntemi ile giderimi sırasında doğal bir mineral olan şabazitin kullanımı araştırılmıştır. Çalışmada anyonik bir boya olan Kongo kırmızısının (KK) ve iki katyonik boyanın, Metilen mavisinin (MM) ve Malahit yeşilinin (MY) sulu çözeltileri kullanılmıştır. Tez bünyesinde çözelti pH değeri, temas süresi, adsorban dozu, başlangıç boya derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin süreç verimine etkileri incelenmiştir. Her üç boya için deneysel çalışmalarla birlikte teorik kinetik, termodinamik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

1.1. Zeolitler

Zeolit ilk kez 1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronsdedt tarafından mineral olarak tanımlanmıştır. Yeni bulunan mineralin ısıtma etkisiyle patlaması ve köpürerek parçalara ayrılmasından ötürü eski Yunancada “kaynayan taş” anlamına gelen zeolit adı verilmiştir. Aynı şekilde zeolitler de ısıtıldıkları zaman bünyelerindeki suyu kaybedip kaynıyor gibi görünürler (Gottardi ve Galli, 1985; Karakaya, 1994; Özdemir, 1999; Masters ve Maschmeyer, 2011). Keşiflerinden ancak iki yüzyıl sonra kimyacı Weigel ve Steinhoff tarafından gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda kullanımları ile ilgili ilk bilgiler elde edilmiştir (Sand ve Mumpton, 1978; Karakaya, 1994). Çalışmalar suyu giderilmiş zeolitlerin büyük molekülleri adsorplamadığını fakat küçük molekülleri adsorpladıklarını göstermiştir. Bu sebeple 1932 yılında J. W. Mc Brain tarafından zeolitlere bu özelliklerine dayanılarak

“moleküler elek” adı verilmiştir (Karakaya, 1994; Ersoy, 2000). Yaklaşık iki yüz yıl boyunca, zeolitlerin %45 ile %52 arasında değişen silika içerikli bazalt kayalıkların boşluk ve oyuklarında oluşan mineraller olduğu kabul edilmiştir (Cejka ve van Bekkum, 2005b).

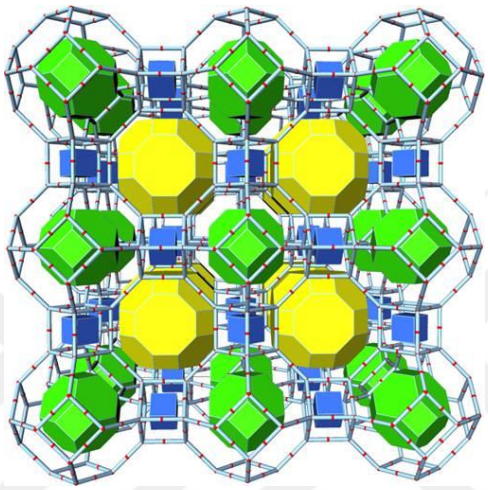


Şekil 1.1. Kafes veya bal peteği görünümündeki zeolitlerin yapısı (Demir ve Polat, 2003)

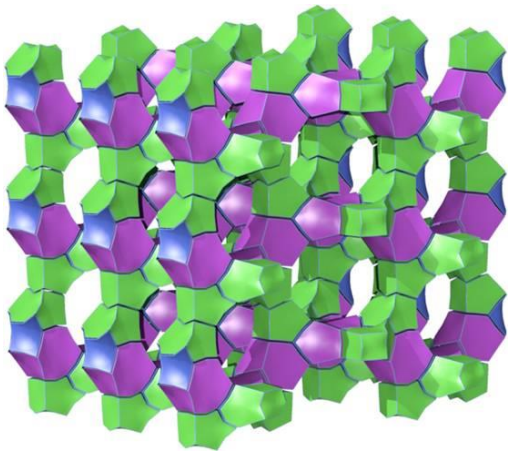
Zeolitler genel anlamda içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır. Yapılarında SiO_4 ve AlO_4 tetrahederal tabakalarının oluşturdukları zincirlerden barındırırlar. Bu zincirler birbirlerine sodyum, potasyum, kalsiyum ve baryum iyonlarıyla bağlanarak ortası kanal gibi açık bir yapı oluşturmaktadırlar (Karakaya Çelik ve Karakaya, 1998; Ersoy, 2000). Zeolitlerde kanala benzer boşlukların bulunması, zeolitleri diğer adsorbanlardan farklı kılan en önemli özelliktir. Zeolitlerin gözenek boyutları içerdikleri katyonlara ve kristal yapılarına göre şekillenmektedir (Karakaya Çelik ve Karakaya, 1998).

Zeolitik bir yapının temel birimi dörtyüzlü yapıdaki TO_4 şeklinde olup, T silisyum veya alüminyumdur $[SiO_4]_4^-$ ve $[AlO_4]_5^-$ (Dyer, 1988; Ersoy, 2000). Zeolit yapısı boşluklar şeklinde olup bal peteği veya kafes görünümündedir (Şekil 1.1-1.3). Genellikle boşluklarında alkali ve toprak alkali metaller olan katyonlar ile su bulunabilmektedir. Katyonlar zeolite zayıf bağlarla bağlı olduklarından, iyonlarını kolaylıkla değiştirebilmekte, bu nedenle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilmektedirler. Volkanik kayaçlardaki zeolitlerin endüstriyel kullanım için

yetersiz kalması sebebiyle 1948 yılından itibaren bilim adamları yapay (sentetik) zeolit üretimi için harekete geçmişlerdir. İlk üretilen sentetik zeolit Zeolit A olarak isimlendirilmiştir (Karakaya, 1994). Böylece zeolitler, doğal ve sentetik olmak üzere iki ana gruba ayrılmıştır (Flanigen ve ark., 1991; Ersoy, 2000). Şu ana kadar bilinen 50 kadar doğal zeolit ve 200 kadar sentetik zeolit minerali vardır (Gottardi ve Galli, 1985; Ersoy, 2000).



Şekil 1.2. Zeolitin kafesli yapısı (Peskov ve ark., 2012)



Şekil 1.3. Zeolit kanal sistemi (Peskov ve ark., 2012)

Farklı jeolojik çevrelerde bulunabilen doğal zeolitlerin en önemlilerine örnek olarak analsim, şabazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, ferrierit, höylandit, lömontit ve filipsit verilebilir (Sand ve Mumpton, 1978). Ticari öneme sahip bazı doğal zeolitlerin

özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir (Ersoy, 2000; Cejka ve van Bekkum, 2005b). Bugün en çok kullanılan zeolitler, klinoptilolit ve şabazittir. Dünya çapında yaklaşık 4 milyon ton zeolit üretimi gerçekleşmektedir (Masters ve Maschmeyer, 2011).

Çizelge 1.1. Volkanik kayalardaki temel zeolitlerin özellikleri (Ersoy, 2000; Cejka ve van Bekkum, 2005a)

Zeolit Türleri	Katyonlar	Kanal Açıklığı Å	Boş Hacim cm^3 su/cm^3 kristal	Katyon Değiştirme Kapasitesi mg/g
Analsim	Na	1,6 x 4,2	0,18	3,57-5,26
Şabazit	Ca, Na, K	3,8	0,48	2,49-4,66
Klinoptilolit	Na, K, Ca	3,1 x 7,5	0,34	2,04-2,60
Erionit	K, Na, Ca	3,6 x 5,1	0,36	2,68-3,42
Fajusit	Ca, Na, Mg	7,4	0,53	2,98-3,42
Ferrierit	Ca	4,2 x 5,4	0,24	2,09-2,30
Lömontit	Mg, K, Na	4,0 x 5,3	0,35	3,82-4,31
Mordenit	Na, Ca	6,5 x 7,0	0,26	2,05-2,43
Fillipsit	K, Na, Ca	3,8	0,30	2,92-5,64

Klinoptilolitlerin genel tüketim alanı yapı, tarım-hayvancılık ve arıtım sektörleridir. Doğal zeolitlerin tüketimi son yıllarda sürekli artmaktadır (Öz ve ark., 2003; Polat ve ark., 2004). Özellikle adsorban ve iyon değiştirici olarak kullanımları büyük artış göstermektedir. Ayrıca zeolitler, katalizör ve nötralizasyon ajanı olarak da kullanılmaktadırlar. Benzer şekilde gazları kurutmak ve saflaştırmak, nükleer atıkları temizlemek, kokuları emmek ve hatta büyük açık yaralara uygulanan kanın pıhtılaşması için de zeolitler kullanılmaktadırlar (Fischer, 2014).

1.2. Şabazit

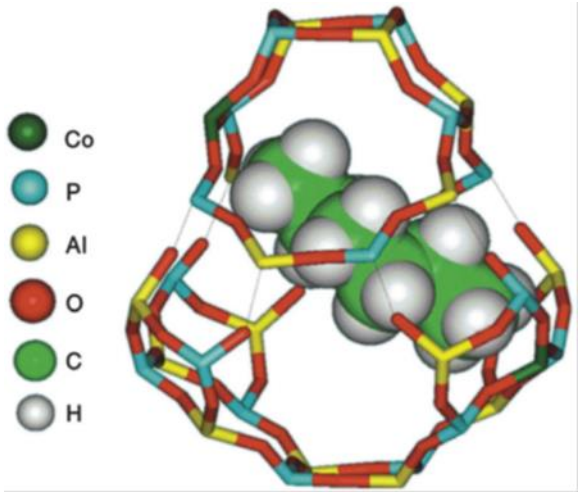
Şabazit, zeolit grubu mineralleri içerisinde yer alan ve kalsiyum (Ca), sodyum (Na) ve potasyum (K) elementlerinin baskın olduğu sulu bir alüminyum silikat [$(Ca_{0,5},Na,K)_4[Al_4Si_8O_{24}]$ $12H_2O$] mineralidir (Şekil 1.4). Bazen stronsiyum (Sr) ve magnezyumun (Mg) da katıldığı bileşiminde Baryum (Ba) çok daha nadiren yer almaktadır. Şekil 1.4'te yarı şeffaf şabazit mineralleri gösterilmiştir (Şahin, 2013). En

yaygın kullanılan zeolitlerden biri olan şabazitin 0,5 nm'den daha küçük gözeneklere sahip olduğu tespit edilmiştir (Masters ve Maschmeyer, 2011).



Şekil 1.4. Bazaltik kayaçlar içerisindeki boşluklarda kristallenen beyaz ve yarı şeffaf şabazit mineralleri (Şahin, 2013)

Şabazit zeolit minerali doğal olarak meydana gelen ve ekonomik olarak önem taşıyan hammadde kaynaklarından biridir (Şahin, 2013). İlk kez mineral olarak Born (1772) tarafından tanımlanmış olan şabazit "küp kristalli İzlanda zeoliti" olarak da adlandırılmıştır. Şabazitin başlıca türleri, Ca-şabazit, Na-şabazit ve K-şabazittir. Bu şabazit türleri tekil kafes yapısında ve içerisinde en bol bulunan mineral türüne göre isimlendirilmektedir.



Şekil 1.5. Şabazit kafes yapısı (Thomas ve Harris, 2016)

Silis bakımından zengin olan şabazitler, küçük gözenekli zeolitler içinde kimyasal olarak en basit formu oluşturmaktadırlar. Bu malzemeler birim hücrelerinde 36[SiO_4/2] tetrahedri içerirler ve nötral bir kafes yapısına sahiptirler. Şabazit, Gottardi ve Galli (1985) tarafından zeolit sınıflama şemasında 6-halkalı zeolit grubuna dahil

edilmiştir (Şekil 1.2 ve 1.3). Şabazit, ortak 8'li halkalar boyunca boşlukların bağlanarak üç boyutlu bir kanal sistemi oluşturduğu kafes yapısı şeklindedir (Şekil 1.5).

1.3. Boyar Maddeler

Boyar maddeler genellikle iki ana gruptan oluşan bileşenlerdir: 1) Renk veren kromofor ve 2) Boyayı bağlayan fonksiyonel gruplar. Doymamış karakterdeki gruplara renk veren anlamına gelen 'kromofor', diğerine renk artırıcı anlamına gelen 'oksokrom', bu grupları taşıyan bileşiklere de 'kromojen' adı verilmektedir (Başer ve İnanıcı, 1990; Waring ve Hallas, 2013; Gürses ve ark., 2016). Boyama işleminin gerçekleşmesinde boyar madde genellikle cismin yüzeyi ile kimyasal veya fiziko-kimyasal bir ilişkiye girerek birleşir. Boyar maddeler renk verecekleri yüzeye Van der Waals, elektrostatik, hidrojen bağları veya koordinasyon bağları gibi fiziksel bağlarla bağlanırlar. Bazı durumlarda ise kovalent bağlarla kimyasal olarak da bağlanabilmektedirler (Seyitoğlu, 2011). Boyama işleminin gerçekleşme derecesi, boyanın kullanılacağı malzeme üzerine tutunabilme becerisine, malzemeye ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Gupta ve Suhas, 2009).

Boyalar, kimyasal yapı, renk, çözünürlük, uygulama yöntemi, saflık derecesi, üreticisi, sentezleme yöntemi, bulunma tarihi gibi birçok parametreye göre sınıflandırılabilmektedir (Clark, 2011). Boyalar ve pigmentler ayrıca "Renk İndeksi" sistemi ile numaralandırılarak sınıflandırılmaktadır. Renk İndeksinde de kimyasal yapı ve uygulama alanları dikkate alınmaktadır (Hunger, 2007; Clark, 2011).

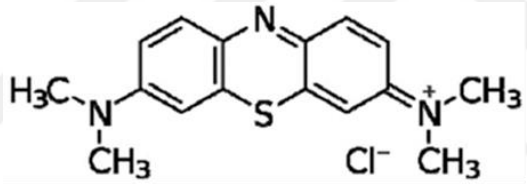
Bazik veya katyonik boyalar isimlerini boya moleküllerinin katyon kısmı renkli kısmında taşımasından almaktadırlar. Bu boyalar yüksek parlaklığa ve renk yoğunluğuna sahiptirler. Suda fazla çözünmezler ve 65°C'yi aşan sıcaklıklarda ayrışabilmektedirler. Çoğu fiberde bazik boyaların renk solması düşüktür. Bununla birlikte akrilik elyaflarda katyonik boyalar, bazı kovalent bağlardan kaynaklanan nispeten iyi renk dayanımı sergilerler (Considine ve Considine, 2013). Bazik boyar maddeler pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içermektedirler (Başer ve İnanıcı, 1990; Bozkan, 2012; Seyitoğlu, 2011; Gürses ve ark., 2016).

Asit boyar maddelerinin genel formülleri, Bm – SO_3- Na^+ (Bm: Boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilir. Molekülde bir veya birden fazla – SO_3 – sülfonik asit veya –COOH karboksilik asit grubu bulunmaktadır. Bu boyar maddeler öncelikle ipek, yün, poliyamid ile deri, kağıt ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Bu

boyar maddelere asit boyar maddeleri denmesinin sebebi uygulamanın asit banyolarında yapılması ve organik asit tuzlarının oluşmasındandır. Ayrıca boya molekülünün renkli kısmı anyoniktir (Başer ve İnanıcı, 1990; Hunger, 2007; Considine ve Considine, 2013; Gürses ve ark., 2016).

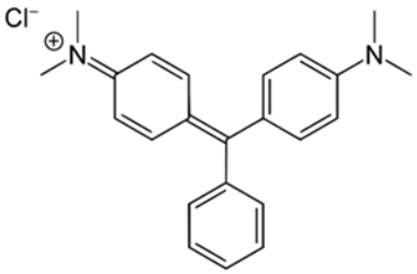
Bu tez çalışmasında üç farklı boyar maddenin (Metilen mavisi, Kongo kırmızısı ve Malahit yeşili) sulu çözeltilerden giderimi çalışılmıştır. Metilen mavisi ve Malahit yeşili katyonik veya bazik boya sınıfındandır. Kongo kırmızısı ise anyonik yani asidik boya sınıfındandır.

Molekül formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ olan Metilen mavisi (MM) katyonik bir boyadır (Şekil 1.6). Metilen mavisi çoğunlukla ipek, ahşap ve pamuk boyamalarında kullanılır. İnsan ve hayvanların gözlerinde kalıcı yaralanmalara neden olabilmektedir. Aynı zamanda solunduğunda zor nefes alma ve ağızdan alınması durumunda kusmaya, bulantıya, zihinsel karışıklığa ve bol terlemeye neden olabilmektedir (Rafatullah ve ark., 2010).



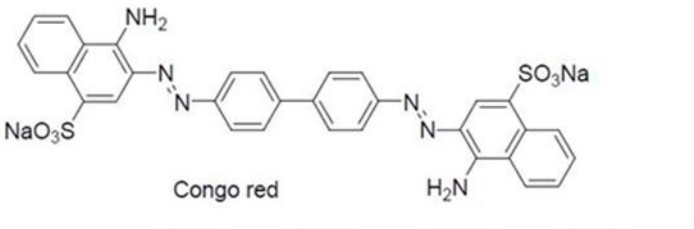
Şekil 1.6. Metilen mavisinin molekül yapısı

Malahit yeşili (MY) katyonik bir boyadır ve molekül formülü $C_{23}H_{25}ClN_2$'dir. Malahit yeşili (veya anilin yeşili, elmas yeşili B, Victoria yeşili B) zehirli bir kimyasaldır. En yaygın olarak pamuk, ipek, kâğıt, deri boyamalarında ve baskı mürekkeplerinin imalatında kullanılmaktadır. Şekil 1.7'de malahit yeşili boyar maddesinin molekül yapısı verilmiştir (Samiey ve Toosi, 2010; Chowdhury ve ark., 2011).



Şekil 1.7. Malahit yeşilinin molekül yapısı

Molekül formülü $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ olan Kongo kırmızısı anyonik bir boyadır (Şekil 1.8). Tekstil endüstrisinde yaygın şekilde kullanılan Kongo kırmızısı, zararlı etkileri nedeniyle, en tehlikeli boyalardan biri olarak gösterilmektedir. Suda çözünme özelliği olan KK, etanol gibi organik çözücülerde daha iyi çözünmektedir. Kongo kırmızısı ayrıca biyokimyada ve histolojide mikroskobik ortamların boyanmasında da kullanılmaktadır (Afkhami ve Moosavi, 2010).



Şekil 1.8. Kongo kırmızısının molekül yapısı

1.4. Boyar Maddelerin Arıtım Teknikleri

Endüstride açığa çıkan atık suların çevre problemlerine sebep olmamaları için Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirtilen ölçütleri sağlayacak şekilde arıtılmaları gerekmektedir. Atık suların içeriğindeki toksik madde, organik madde, besin maddesi ve askıda katı maddelerin uygun arıtma yöntemleriyle belirlenen miktarlara düşürülmesi bahsi geçen suyun geri kazanımı açısından büyük önem taşımaktadır. Dünya çapında geri kazanılan atık suyun yaklaşık % 25'i endüstride tekrar kullanılmaktadır (Metcalf, 2003; Kılıç ve Kestioğlu, 2008; Qasaimeh ve ark., 2015).

Atık sulardan boyaların renginin giderilmesinde en çok kullanılan yöntemler, kimyasal ve fiziksel yöntemlerdir. Son zamanlarda literatürde ve endüstride radyasyon teknolojisine ve biyolojik yöntemlere yönelmeler de gözlenmektedir (Hmd, 2011). Sanayi atık sularının özelliklerine göre arıtma yöntemleri değişebilmektedir. Genel olarak arıtma teknikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç ana başlık altında toplanmaktadır (Çizelge 1.2). Bu yöntemler arasından adsorpsiyon yöntemi, yüksek verim, düşük maliyet ve süreç basitliği gibi önemli avantajları ile öne çıkmaktadır.

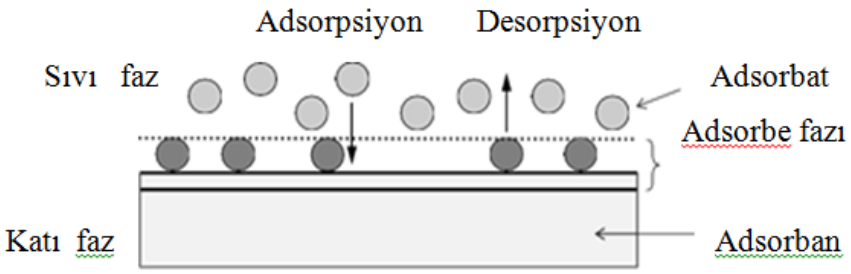
Çizelge 1.2. Sanayi atık sularının arıtma teknikleri

Fiziksel	Kimyasal	Biyolojik
Adsorpsiyon Sedimentasyon Flotasyon Koagulasyon Membran filtrasyon Radyasyon	H_2O_2 Oksidasyon Fenton Oksidasyon Ozon Klorinasyon Fotokimyasal Oksidasyon Elektrokoagulasyon	Bakteriyal aerobik Bakteriyal anaeorobik

1.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, katı bir yüzey üzerinde gaz ve sıvı fazda olan hedef maddenin tutunması, birikmesi veya miktarının artması olayıdır. Tutunan hedef maddeye adsorbat, yüzeyinde tutunma işlemi yapılan katı maddeye adsorban adı verilir. İşlemin başarısı adsorbat ve adsorban arasındaki ilişki türü ve çekim kuvvetine bağlıdır. Çözelti veya gaz karışımı içinde bulunan çözünmüş moleküller adsorban-akışkan arasındaki yüzeye doğru hareket eder ve çözücünün yüzey gerilimi azalarak adsorban yüzeyi ıslanır. Bunun sonucu olarak süreç esnasında adsorban yüzeyinde bir film tabakası oluşur.

Adsorpsiyon, boya-adsorban etkileşimi, yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok parametreden etkilenmektedir (Worch, 2012). Dirençli kimyasal kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Crini ve Peindy, 2006). Adsorpsiyon işleminin basit olarak gösterimine Şekil 1.9'da yer verilmiştir.



Şekil 1.9. Adsorpsiyon işleminin basit gösterimi (Worch, 2012)

Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan adsorban aktif karbondur. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordan ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için nispeten daha az renk giderimi elde edildiği bilinmektedir. Boyar maddenin yapısına bağlı olarak verimin değişmesi, dispers ve vat boyaların gideriminde etkisiz olması, çok pahalı bir adsorban olması, rejenerasyon işleminin yüksek maliyeti, aktif karbonun önemli dezavantajları olarak literatürde vurgulanmaktadır (Ramakrisha ve Viraraghavan, 1997; Babel ve Kurniawan, 2003). Adsorban ve adsorbat yüzeyi arasındaki çekim kuvvetine bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Akkaya, 2005; Kaya, 2011).

a) ***Fiziksel adsorpsiyon*****:** Çözeltideki boyar madde molekülleri ile adsorban arasındaki çekim kuvvetleri sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyon süreci düşük sıcaklık aralıklarında gerçekleşir. Van der Waals kuvvetlerinin etkin olması sebebiyle etkileşim zayıf ve süreç tersinirdir. Bu sebeple fiziksel adsorpsiyon işleminden sonra adsorbatın yeniden kazanımı mümkündür.

b) ***Kimyasal adsorpsiyon*****:** İşlemde adsorban ve adsorbat arasında kovalent bağ kurulur. Adsorpsiyon süreci esnasında yüzeyde tek bir tabaka oluşur. Adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyinde bağlanabileceği aktif sitelerin tamamı dolunca adsorpsiyon süreci durur. Fiziksel adsorpsiyona kıyasla kimyasal adsorpsiyon esnasında açığa çıkan veya gereken enerji çok daha yüksektir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir (Clark and Lykins, 1989).

c) ***İyonik adsorpsiyon*****:** Hedef madde iyonik formdadır ve adsorban yüzeyine tutunması elektrostatik çekim kuvvetleri sonucu gerçekleşir. Adsorban üzerindeki iyonik fonksiyonel grupların ve elektrolit bir çözelti içindeki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişiminde çözeltiden uzaklaşan her iyon aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir (Demir ve Yalçın, 2014).

1.5.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

1.5.1.1. Adsorban yüzeyi

Adsorpsiyon işlemlerinde her katı adsorban olarak kabul edilse de genellikle tanecikli, gözenekli, toz ve granüllü adsorbanlar daha çok tercih edilmektedir. Adsorpsiyon işlemi yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi yüzey alanı yani gözenek yüzey alanı ile doğru orantılıdır (Weber, 1972). Özellikle adsorbanın gözenek yapısı adsorpsiyon performansı için kritik öneme sahiptir. (Do, 1998). Bir adsorbanın ayırma işlemlerinde kullanılması için fiziksel olarak sağlam olması, çokça bulunabilmesi ve maliyetinin düşük olması gerekmektedir. Malzemenin işlem sonrasında geri kazanılarak tekrar kullanılabilmesi, kimyasal tepkimelere girmemesi ve hedef maddeye karşı eğiliminin olmaması da arzu edilen diğer önemli özelliklerdir (Alpay, 2013).

1.5.1.2. Adsorbat ve özellikleri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birisi de adsorbatın akışkan içindeki çözünürlüğüdür. Adsorpsiyon işlemi gerçekleşmeden önce çözücü ile çözünen madde arasındaki bağların kırılması önemlidir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki etkileşim o kadar kuvvetli ve adsorplanan miktar da o kadar düşük olmaktadır (Sencan, 2001; Keleş, 2008). Çözeltideki adsorbatın molekül büyüklüğü de adsorpsiyon işlemini etkilemektedir. Adsorbat molekül büyüklüğü adsorbanın gözenek boyutundan büyük olduğu durumlarda gözenekler kapanacak ve adsorpsiyon veriminde düşüş yaşanacaktır. Molekül boyutu büyük olan adsorbatlar adsorbanın gözeneklerini kapatabilir (Baran, 2012).

1.5.1.3. Temas süresi

Temas süresi, adsorpsiyon hızına ve miktarına etki eden en önemli faktörlerden biridir. Başlangıçta yüzeydeki siteler boş olacağı için adsorpsiyon hızı da yüksek olacaktır. Süreç ilerledikçe yüzey alanı ve adsorbat miktarı da azalacağı için adsorplama hızı ve verimi azalacaktır. Doygunluğa ulaşıldığında adsorplama dış yüzeyden gözeneklere doğru gerçekleşir. Gözeneksiz adsorbanlarla sistem dengeye daha kısa

sürede ulaşır ve adsorpsiyon hızı da zamanla çok daha fazla düşer. Gözenek boyutu büyük olan adsorbanlarla adsorpsiyon işlemleri ise denge noktasına daha uzun sürede ulaşır (Zhang ve ark., 2017).

1.5.1.4. Sulu faz pH

Adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerden bir diğeri de çözelti pH değeridir. İşlemin gerçekleşeceği ortamın asidik veya bazik olması adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunacakları için hedef iyonların adsorban yüzeyine tutunması çözelti pH değerinden etkilenmektedir. Anyonik iyonlar düşük pH değerlerinde daha iyi adsorplanırken katyonik iyonlar yüksek pH'larda daha iyi tutunurlar (Acemioğlu, 2004; Kayacan, 2007; Humelnicu ve ark., 2017).

1.5.1.5. Sıcaklık

Sıcaklık değişimi adsorban ile adsorbat arasındaki ilişkiyi etkileyeceği gibi adsorbatın akışkan ile ilişkisini de etkiler. Bu sebeple sıcaklık adsorpsiyon işleminin denge kapasitesini de etkilemektedir. Adsorpsiyon işlemi sıcaklığa bağlı olarak ekzotermik veya endotermik olabilir. Genel olarak endotermik sistemlerde sıcaklık artışı ile verim artar. Ekzotermik sistemlerde ise süreç bunun tersidir. Adsorpsiyon işleminde sıcaklık önemli bir kriter olup adsorpsiyon hızı ve kapasitesini etkiler (Wang, 2007).

1.5.1.6. Boya derişimi ve adsorban dozu

Çözelti içerisinde bulunan adsorbat derişimi adsorplama miktarı ve hızını etkilemektedir. Derişik boya derişimi ve adsorban dozunda birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceği için buna bağlı olarak adsorban tarafından adsorplanan miktar da değişecektir. Adsorpsiyon ilerledikçe çözelti içerisindeki işlem için elverişli adsorbat veya site sayısı azalacağı için adsorpsiyon dengeye ulaşacak ve süreç tamamlanacaktır.

1.5.2. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için izoterm modellerden yararlanılır. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir (Orbak, 2009). Bu sebeple izoterm grafiği aynı zamanda sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafiğidir. Bir adsorpsiyon işleminde bağlanmanın türü ve şeklinin anlaşılmasında izoterm modellerinden yararlanılmaktadır. Adsorban tarafından tutulan maddenin miktarı, adsorbat derişiminin ve sıcaklığının birer fonksiyonudur. Adsorpsiyon yoğunluğunu (birim adsorban ağırlığı başına tutulan boyar madde miktarı) maddenin çözelti fazındaki denge derişimiyle ilişkilendiren Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermleri en bilinen adsorpsiyon izoterm modelleridir (Corda ve Kini, 2018; Raghuvir ve ark., 2018).

a) Langmuir izotermi

Literatürde en çok kullanılan adsorpsiyon denklemlerinden biri olan Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon süreçleri için türetilmiştir. Genellikle homojen yüzeylerdeki adsorpsiyon işlemlerinin tanımlanmasında kullanılmaktadır (Langmuir, 1916). Bu izoterm modeli ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi hakkında da bilgi sahibi olunabilir. Langmuir izoterm modeli varsayımları aşağıda verilmiştir:

1. Adsorpsiyon yüzeyinde doygun tek tabaka film oluşumu ve aktif sitelerde homojen enerjinin varlığı kabul edilmektedir.
2. Adsorplanan moleküllerin yüzey üzerinde hareket etmediği yani adsorpsiyonun bölgesel olduğu kabul edilmektedir.
3. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim olmadığı ve bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisinin olmadığı kabul edilmiştir.
4. Gaz veya sıvı faz moleküllerinin yüzeyde adsorpsiyon siteleri olarak adlandırılan farklı bölgelerde adsorplandığı ve her bir sitenin sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygun olduğu kabul edilmektedir.

Langmuir izoterm modeli ilişkisine Eşitlik 1.1'de, ilişkinin doğrusal formuna ise Eşitlik 1.2'de yer verilmiştir.

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(K_L . q_{max})} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \quad (1.2)$$

Denklemde C_e sulu faz denge derişimini, q_e dengede adsorpsiyon kapasitesini, q_{max} maksimum denge kapasitesini, K_L Langmuir sabitini ifade etmektedir. Langmuir izoterm modelinin önemli sabitlerinden biri de boyutsuz bir sayı olan ayırma faktörüdür (R_L). R_L sabitinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyon işleminin uygun, 1'den büyük olması işlemin uygun olmadığını, 1'e eşit olması işlemin doğrusal ve 0'a eşit olması işlemin tersinmez olduğunu göstermektedir. R_L değeri Eşitlik 1.3 ile hesaplanmıştır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (1.3)$$

b) Freundlich izotermi

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından geliştirilen heterojen katı yüzeylerdeki çok tabakalı adsorpsiyon işlemleri için geliştirilen izoterm modelidir. Pek çok sistem Langmuir denkleminden sapmalar göstermektedir. Bunun sebebi çoğunlukla yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasındaki etkileşimlerdir (Freundlich, 1907). Bu izoterm modelinde adsorpsiyon enerjisi her sitede eşit değildir. Freundlich izotermi, çok sayıda adsorpsiyon verisini tanımlayan, empirik bir eşitlik olarak ifade edilmektedir. Bu izoterm modeli heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığını ve oluşan filmin çok tabakalı olduğuna işaret etmektedir. Freundlich izoterm modeli Eşitlik 1.4 ile ifade edilir. Denklemin doğrusal versiyonu ise Eşitlik 1.5'de verilmiştir.

$$q_e = K_f (Ce)^{1/n} \quad (1.4)$$

$$\log q_e = K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (1.5)$$

Denklemde K_f Freundlich adsorpsiyon kapasitesini ve n ise adsorpsiyon şiddetini göstermektedir (Walker, 2000).

c) Temkin izotermi

Temkin izoterm modeli adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimleri ve moleküllerin adsorpsiyon ısıları dikkate alınarak geliştirilmiş bir modeldir. Temkin modeline göre süreç ilerledikçe ve adsorban yüzeyindeki aktif siteler dolmaya başladıkça yani yüzeyin adsorbat tarafından örtülmesiyle birlikte adsorpsiyon ısısının doğrusal azalma eğiliminde olacağı varsayılmıştır (Temkin, 1940). Temkin izoterm modeline ait ilişki Eşitlik 1.6 ile ve ilişkinin doğrusal hali ise Eşitlik 1.7'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{B} \cdot \ln (K_T \cdot C_e) \quad (1.6)$$

$$q_e = B_1 \cdot \ln(K_T) + B_1 \cdot \ln C_e \quad (1.7)$$

B_1 (J/mol) değeri adsorpsiyon ısısıyla ilgili Temkin sabitidir. K_T (L/mg) ise denge bağlanma sabiti, T (K) mutlak sıcaklık ve R ise ideal gaz sabitidir.

1.5.3. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon sürecinin kinetik analizinde çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanları a) Görünür birinci derece kinetik modeli, b) Görünür ikinci derece kinetik modeli, c) Elovich modeli ve d) Parçacık içi difüzyon modelidir. Bu modellere ait ayrıntılar aşağıda verilmiştir.

a) Görünür birinci derece kinetik modeli (Lagergren Denklemi)

Lagergren eşitliği adsorpsiyon oranını adsorpsiyon kapasitesine göre değerlendiren birinci derece bir eşitliktir (Erkurt ve Balcı, 2015). Lagergren eşitliğinin "k_1" değeri başlangıç adsorbat derişimine bağlı olarak değişmektedir. Bu modele göre adsorpsiyon süreci sadece belirli bölgelerde gerçekleşmekte ve adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmamaktadır. Adsorpsiyon enerjisi yüzey kaplamasına

bağlı değildir ve maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki adsorbatların doymuş tek tabakasına karşılık gelmektedir (Largitte ve Pasquier, 2016). Görünür birinci derece hız denklemi, Eşitlik 1.8'de verilmiştir. Doğrusal denklem ise Eşitlik 1.9'da gösterilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \tag{1.8}$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \tag{1.9}$$

Bu denklemde k_1 görünür birinci derece hız sabitini (1/dk), t temas süresini vermektedir.

b) Görünür ikinci derece kinetik modeli

Görünür ikinci derece kinetik denklemi hızın adsorbat derişiminden bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğunu göstermektedir (Ho ve McKay, 1999; Erkurt ve Balcı, 2015). Görünür ikinci derece kinetik denklemine göre adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki elektron ortak kullanımı veya transferi sonucunda adsorban yüzeyi üzerinde kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Seyitoğlu, 2011). Ayrıca bu kinetik modele göre adsorpsiyon süreci Langmuir izoterm modeline uygunluk göstermektedir (Qiu ve ark., 2009; Can, 2018). Görünür ikinci derece kinetik denklemi Eşitlik 1.10'da verilmiştir. Doğrusal denklem ise Eşitlik 1.11'da gösterilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \tag{1.10}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 . q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \tag{1.11}$$

Denklemde k_2, görünür ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg/dk).

c) Elovich kinetik modeli

Elovich hız modeli, katı yüzeyler üzerine çeşitli inorganik adsorbatların adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerini belirler. Genellikle gazların katı yüzeyler üzerine kimyasal adsorpsiyonunu ifade etmek için kullanılmakla birlikte pek çok araştırmacı sulu sistemler için de bu modeli başarıyla kullanmıştır (Erkurt ve Balcı, 2015; Can, 2018). Elovich denklemi, Eşitlik 1.12'de gösterilmiştir. Denklemin doğrusal ifadesi Eşitlik 1.13'de verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot q_t) \quad (1.12)$$

$$q_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \cdot \ln(t) \quad (1.13)$$

α (mg/g/dk) başlangıç adsorpsiyon hızını; β (g/mg) ise desorpsiyon sabitini ifade etmektedir.

d) Parçacık içi difüzyon modeli

Parçacık içi difüzyon modeline göre adsorbat madde molekülleri adsorban gözenek yüzeyine tutunmaktadır. Parçacık içi difüzyon modelinin ilişkisi Eşitlik 1.14'de verilmiştir:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + I \quad (1.14)$$

I, adsorpsiyon sürecindeki sınır tabakasının kalınlığını ve k_{id} parçacık içi difüzyon sabitini ($mg/g/dk^{0.5}$) ifade eder. I ne kadar büyürse sınır tabakasının etkisi de o kadar büyük olur.

1.5.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiğinin anlaşılabilmesi ve tanımlanabilmesi için, Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) ve entropisindeki (ΔS°) değişimin hesaplanması gerekmektedir. Bunun için Eşitlik 1.15-1.17 kullanılmaktadır.

$$\Delta G^{o} = - R \cdot T \cdot \ln K_{ads} \quad (1.15)$$

$$\ln K_L = - [\Delta H^{\circ}_{ads}/(R \cdot T)] + (\Delta S^{\circ}_{ads}/R) \quad (1.16)$$

$$\ln K_L = - \left(\frac{\Delta H^{\circ}ads}{R.T}\right) + \left(\frac{\Delta S^{\circ}ads}{R}\right) \quad (1.17)$$

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Günümüzde insan sağlığını etkileyen problemlerin başında çevre kirliliği yer almaktadır. Endüstriyel süreçler neticesinde oluşan kirleticiler canlı hayatı ve doğamızı tehdit etmektedir. İnsanların ve gelecek nesillerin hiç şüphesiz en vazgeçilmez ihtiyacı ve yaşam kaynağı sudur. Ancak gelişen teknoloji ile birlikte üretim süreçlerinde ortaya çıkan ve doğaya bırakılan atık suların miktarı her geçen gün artmaktadır (Seyitoğlu, 2011). Atık sulardaki kirliliklerin bertaraf edilmesi insan sağlığı ve çevrenin korunması açısından oldukça önemlidir.

Boyar maddeler de endüstriyel atık sulardaki kirliliklerden biridir. Bu malzemelerin atık sulardan giderimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Adsorpsiyon yöntemi, kolay uygulanabilirliği, düşük maliyeti ve yüksek verimi sebebiyle uzun bir süredir araştırılan ve kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Aktif karbon ve sentetik reçineler atık sulardan kimyasal atıkların gideriminde en çok önerilen absorbanlardır. Fakat yüksek maliyetleri bu adsorbanların en önemli dezavantajıdır. Bu sebeple ekonomik ve düşük maliyetli yeni alternatiflere ihtiyaç duyulmaktadır. Doğada bulunan malzemelerin, zehirli atıkların sulu akımlardan veya çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde kullanılmaya başlanması ile birlikte bu işlemde çok büyük aşamalar kaydedilmiştir. Genellikle tehlikesiz olan bu adsorbanlar daha çok ucuz veya bedava olmaları nedeniyle tercih edilirken, yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar sayesinde spesifik olarak bazı moleküllerin tutunması için de çeşitli avantajlara sahip olabilmektedirler (Pagnanelli ve ark., 2003).

Literatürde bulunan birçok araştırmada farklı adsorbanlar kullanılarak farklı boyaların adsorpsiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda çitosan (Yoshida ve ark., 1993; Wu ve ark., 2001; Chiou ve Li, 2003), uçucu kül (Gupta ve ark., 1990; Nollet ve ark., 2003), turba (Allen ve ark., 1989b; Ho ve McKay, 1998), tahta talaşı (Wang ve ark., 1995; Rafatullah ve ark., 2010), meyve artıkları (El-Geundi, 1997; Ramachandra ve ark., 2005), şeker pancarı ezmesi (Bousher ve ark., 1997), zeytin işleme ürünleri (Gharaibeh ve ark., 1998), kuru aktif çamur (Aksu, 2001), nano-ölçekli modifiye silika (Wu ve ark., 1997), diyatoma silikası (Al-Qodah ve ark., 2007), montmorillonit (Rytwo ve ark., 2000; Wang ve ark., 2004), zeolit (Çiçek ve ark., 2008), sepiyolit (Arbeloa ve ark., 1997; Rytwo ve ark., 2000), bentonit (Özcan ve ark., 2004; Özcan ve Özcan, 2004) ve diğer doğal mineraller (El-Geundi, 1997) renk giderme çalışmalarında adsorban olarak kullanılmıştır.

2.1. Adsorpsiyon İşlemlerinde Şabazit Kullanımı

2.1.1. Boya gideriminde şabazit kullanımı

Aysan vd. (2016) Metilen mavisi gideriminde doğal bir zeolit olan şabazit mineralini kullanmışlardır. Çözelti pH, başlangıç derişimi, karıştırma hızı ve temas süresi gibi değişkenlerin adsorpsiyon verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çözelti pH etkisi çalışmaları 40 mg/L başlangıç boya derişimi, 0,04 g/30 mL adsorban dozu, 298 K sıcaklıkta ve 3 saat temas süresi boyunca gerçekleştirilmiştir. En uygun pH değerinin çözeltinin doğal pH değeri olan pH=5 olduğu tespit edilmiştir. İzoterm çalışmalarında üç farklı izoterm modeli incelenmiş ve Metilen mavisinin şabazit ile adsorpsiyonu için en uygun modelin Langmuir izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar görünür ikinci derece kinetik modelin kinetik veriler ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Sonuçlar şabazitin boyar madde gideriminde verimli bir adsorban olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur (Aysan ve ark., 2016).

Bir başka çalışmada Solisio ve Aliakbarian (2017) Metilen mavisinin sulu fazlardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak saf ve asitle muamele edilmiş şabazit kullanmışlardır. Adsorban SEM ve XRD ile karakterize edilmiştir. Çözelti pH ve boya derişiminin etkisinin incelendiği çalışmada ayrıca kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Saf şabazit ile pH=4'de adsorpsiyon kapasitesi ve verimi sırasıyla 7,7 mg/g ve %61,9 iken pH=8'de bu değerler sırasıyla 12,3 mg/g ve %98,6'a çıkmıştır. Kinetik deneylerde sürecin ilk 50 dakikasında adsorpsiyon işleminin çok hızlı olduğu ve fazların 100 dakika içinde dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Saf şabazit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinde adsorpsiyon kapasitesi 25 mg/L ve 40 mg/L başlangıç asit derişimlerinde sırasıyla 12,3 mg/g ve 16,4 mg/g olarak bulunmuştur. Daha yüksek boya derişimlerinde ise adsorpsiyon kapasitesinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bu azalma mevcut adsorban gözeneklerinin doygunluğu şeklinde ifade edilmiştir. Asitle işlem görmüş şabazit ile yapılan deneylerde en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 60 mg/L başlangıç boya derişiminde 15,2 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalar saf şabazitin asitle işlem görmüş olan şabazite göre daha verimli olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon işleminin görünür ikinci derece kinetik model ile uygunluğunu tespit eden araştırmacılar denge verilerinin de Langmuir izoterm modeli ile açıklanabileceğini eklemişlerdir (Solisio ve Aliakbarian, 2017).

2.1.2. Kimyasal ve metal gideriminde şabazit kullanımı

Saxton vd. (2010) sentetik olarak üretilen şabazit zeoliti kullanarak Ksenon (Xe) adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. İşlemde K-, Ca-, Li-, Rb- ve Cs-şabazit türlerini kullanan araştırmacılar deneyleri düşük sıcaklık ve basınçta yapmışlardır. Ksenon adsorpsiyon kapasitesi şabazit içindeki katyon konumları ve yapısına göre değişmiştir. Bulgular Ca-şabazit ile en yüksek, Cs-şabazit ile en düşük verim değerlerine ulaşıldığını göstermiştir. Ayrıca Ca-şabazit ve K-şabazit adsorpsiyon izotermlerinin çok benzer olduğu bulunmuştur. Şabazit ile benzer bir yapıya sahip olan bir alüminofosfat ve bir silikoalüminofosfat ile Xe adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve şabazit ile karşılaştırılmıştır. Her iki malzeme ile de Ca-şabazitten çok daha düşük verim değerlerine ulaşılmıştır (Saxton ve ark., 2010).

Aysan (2014) yüksek lisans tezinde şabazit minerali ile sulu çözeltilerden Nikel(II) ve Krom(VI) metallerinin giderimini çalışmıştır. Tez bünyesinde adsorban miktarı, pH, sıcaklık, temas süresi ve metal derişimlerinin etkileri incelenmiştir. Her iki sistemin de 2 saatte dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Adsorban miktarının etkisi incelendiğinde 20 g/L şabazit dozunda Cr(VI) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4,59 mg/g ve giderim verimi %72; 15 g/L şabazit dozu ile ise Ni(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 3,71 mg/g, giderim verimi ise %68 olarak bulunmuştur. Çözelti pH etkisi pH=3-11 aralığında araştırılmış ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi Cr(VI) için pH=3 ve Ni(II) için pH=8'de elde edilmiştir. Adsorpsiyon işleminde sıcaklığın metal giderimine çok fazla etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Bulgular ışığında her iki sistem için de en uygun izoterm modelinin Freundlich modeli olduğu belirlenmiştir. Kinetik çalışmalarda ise her iki metal iyonu için de görünür ikinci derece kinetik modelin uygunluğu tespit edilmiştir. Sonuçlar şabazitin sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde kullanılabileceğini ortaya koymuştur (Aysan, 2014).

Lin vd. (2015) domuz gübresinden amonyum adsorpsiyonu için şabazit mineralini ve granül aktif karbon kullanmış; kinetik, denge ve termodinamik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Deneylerde 40 mL sıvı domuz gübresi ile 3 g zeolit kullanılmıştır. Çözelti pH değerleri pH=5 ile pH=9; sıcaklık ise T=298 K ile T=328 K arasında irdelenmiştir. Başlangıç çözelti pH=5 değerinde adsorpsiyon verimi %53, pH=9 değerinde ise %61 olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin görünür ikinci derece kinetik model ve Langmuir izoterm modeli ile açıklanabileceği belirtilmiştir. 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde maksimum adsorpsiyon kapasitesi 35,3 mg/g

olarak bulunmuştur. Termodinamik çalışmalarda ise adsorpsiyon sürecinin ekzotermik ve kendiliğinden gelişen bir süreç olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda şabazit kullanılarak sıvı domuz gübresinden amonyumun uzaklaştırılabileceği ve ortamda oluşan malzemenin yavaş salımlı azotlu gübre olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Lin ve ark., 2016).

2.2. Zeolitler İle Boya Giderim Çalışmaları

Fakı (2007) yüksek lisans tezi çalışmasında zeolit (klinoptilolit) yataklı kolon reaktörde gerçekleştirdiği deneylerde, tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde kullanılan Everzol Sarı 3 RS H/C reaktif azo boyarmaddesini sulu çözeltilerden gidermeye çalışmıştır. Doğal zeolitin yüzeyi adsorpsiyon kabiliyetini artırmak için dördüncül aminlerle modifiye edilmiştir. Optimum zeolit miktarı tayininde 0,2-2 g/50 mL aralığında çalışılmış ve optimum dozun 0,8 g/50 mL olduğuna karar verilmiştir. Çalışmada başlangıç boya derişiminin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın 295 K'den 303 K'e çıkarılması ile adsorpsiyon kapasitelerinin kayda değer ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Bu da sürecin endotermik yapısı hakkında ipucu vermiştir. İzoterm çalışmalarında sürecin Freundlich izoterm modeli ile daha iyi açıklanabileceği gösterilmiştir. Sonuçta doğal ve modifiye zeolitlerin reaktif tekstil boyar maddelerinin atık sulardan gideriminde kullanılabileceği gösterilmiştir (Fakı, 2007).

Şişmanoğlu vd. (2010) 298 K sıcaklıkta klinoptilolit doğal zeoliti ile Reaktif Kırmızı 195 (RK195) ve Reaktif Mavi 21 (RM21) boyalarının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Reaktif boyaların tekli ve ikili adsorpsiyonu çeşitli parametrelerin de etkileri izlenerek çalışılmıştır. Boyaların başlangıç derişimleri tekli ve ikili sistemlerde 50-100-150 mg/L olarak alınmıştır. Deneysel sonuçlara göre adsorpsiyon denge süresinin 90 dakika olduğu bulunmuştur. Tekli sistemde RM21 boyar maddesi ile yapılan çalışmalarda tespit edilen adsorpsiyon verimi 50-150 mg/L başlangıç derişimleri için %49 ile %57 arasında değişmiştir. Tekli sistemde RK195 ile yapılan çalışmalarda ise aynı başlangıç derişim aralığında elde edilen verimler %3,3 ile %10 arasında değişmiştir. İkili sistemlerde RM21 ve RK195 boyar maddelerinin derişimleri 50+50-100+100-150+150 mg/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon verimlerinin sırasıyla %31-%14-%11 olduğu bulunmuştur. Deneysel verilerin tek bileşenli sistemlerde Langmuir izoterm modeline uyduğu gözlenmiştir. Buna göre

RM21 ve RK195 boyaları için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 9,652 ve 3,186 mg/g olarak hesaplanmıştır. İkili sistem için denge adsorpsiyonunun genişletilmiş Langmuir modeline uyduğu belirtilmiştir. Langmuir ayırma faktörü RK195 ve RM21 için hesaplanmış ve sırasıyla 0,721 ve 0,123 olarak bulunmuştur. Kinetik çalışmalar hem tekli hem de ikili boya sistemlerinde sürecin görünür ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermiştir (Sismanoglu ve ark., 2010).

Baran (2012) endüstriyel atık sularda bulunan Rodamin B ve Malahit yeşili boyar maddelerinin gideriminde adsorban olarak zeolit (klinoptilolit) kullanmış ve zeolitin adsorpsiyon kapasitesini belirlemiştir. Gerçekleştirdiği çalışmada temas süresi, boyar madde derişimi, sıcaklık, pH gibi parametreleri incelemiş ayrıca kinetik ve termodinamik çalışmalar yapmıştır. Yapılan deney sonuçlarında her iki boya için de düşük derişimlerde adsorpsiyonun kısa sürede tamamlanarak %99'a ulaştığı fakat yüksek derişimlerde ise daha uzun sürdüğü ve %60-87 oranında adsorpsiyon verimi elde edildiği belirtilmiştir. Artan başlangıç boyar madde derişimi ve çözelti sıcaklığı ile adsorpsiyon veriminin arttığı belirtilmiştir. Malahit yeşili için pH ile birlikte süreç verimi artarken Rodamin B için zıt bir eğilim gözlenmiştir. İzoterm incelemelerine göre tekli ve ikili sistemde Langmuir ve Redlich-Peterson izoterm modellerine uyum sağlandığı görülmüştür. Tekli ve ikili sistemde Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla, Rodamin B için 46,08 mg/g ve 31,85 mg/g olduğu, Malahit yeşili için ise 43,29 mg/g ve 31,64 mg/g olduğu belirlenmiştir. İkili sistemde adsorpsiyon veriminin tekli sisteme göre yaklaşık %20-30 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Kinetik incelemeler sonucu tekli ve ikili sistemde gerçekleşen adsorpsiyon süreçlerinin görünür ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu not edilmiştir (Baran, 2012).

Özdemir vd. (2012) sulu çözeltilerden atık boyar maddelerin giderimi için düşük maliyetli bir adsorban olan doğal zeoliti, farklı şekillerde aktifleştirerek Metilen mavisinin adsorpsiyonu için kullanmışlardır. KOH, NaOH, HCl, saf su, H_3PO_4 ve H_3BO_3 ile aktifleştirilen doğal zeolitlerin adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon dengesine erişmek için 2 saatlik sürenin yeterli olduğuna karar verilmiştir. Saf suyla yıkanmış zeolitin adsorban olarak kullanılması durumunda adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Çalışmada yüksek pH değerlerinde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı bulunmuştur (Özdemir ve ark., 2012).

Humelnicu vd. (2017) Bazik Mavi 41 tekstil boyar maddesini doğal zeolitik tüf kullanılan adsorpsiyon işlemiyle uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Kinetik ve termodinamik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Boya derişimi, pH, sıcaklık ve temas

süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Çözelti pH=3-10 aralığında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda en yüksek verim pH=8 değerinde %95,7 olarak elde edilmiştir. Çalışmada elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 323 K ve pH=5 çalışma koşullarında 192,31 mg/g olduğu bildirilmiştir. İncelenen modeller arasında en uygun izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu tespit edilmiştir (Humelnicu ve ark., 2017).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Zeolit grubunun tektosilikat minerallerinden olan şabazit, geniş yüzey alanına sahip gözenekli doğal zeolitlerden biridir (Şahin, 2013; Thomas ve Harris, 2016). Şabazitin kafes yapısı ortak 8'li halkalar boyunca boşlukların bağlanmasıyla üç boyutlu bir kanal sistemi oluşturmaktadır. Dünya çapında önemli miktarda şabazit bulunmaktadır (Cejka ve van Bekkum, 2005a). Bu özelliklerinden dolayı şabazit, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi ayırma yöntemlerinde hedef maddelerin ayrılmasında kullanılabilmektedir. Çalışmada kullanılan şabazit, Prof. Dr. Muazzez Ç. KARAKAYA ve Prof. Dr. Necati KARAKAYA tarafından Ankara'nın güneydoğusundan temin edilmiştir. Çok yüksek saflığa sahip olan şabazit, çalışmalarda hiçbir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır (Karakaya ve ark., 2015). Deneylerde kullanılan şabazit numunesi Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan şabazit

Yüksek lisans tezinin deneysel çalışmalarında Metilen mavisi, Kongo kırmızısı ve Malahit yeşili boyaları kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilen bu sentetik boyaların genel özellikleri Çizelge 3.1'de paylaşılmıştır. Boyar maddelerin sulu çözeltileri Millipore Direct-Q cihazından temin edilen ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca sulu fazların pH değerleri Merck firmasından temin edilen NaOH ve HCl kimyasalları kullanılarak hazırlanan çözeltiler ile ayarlanmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan sentetik boyaların özellikleri

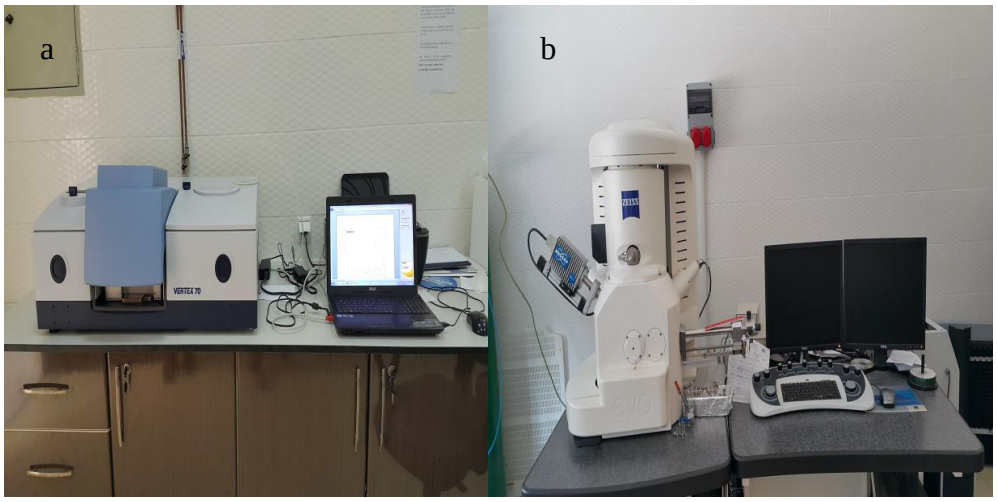
Özellik \ Boya	KK	MM	MY
Kimyasal yapı	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Molekül ağırlığı	696.663 g/mol	319.851 g/mol	364.911 g/mol
Erime noktası	36°C	100 -110°C	112°C
Çözünebilirlik	3,3 g/100 mL (25°C)	3,55 g/100 mL (25°C)	6 g/100 mL (25°C)
İyonizasyon sabiti	4,1	2,6-11,2	6,90

Deneylerde adsorban ve adsorbat tartımları HR-250AZ marka hassas teraziyle, boyar madde çözeltilerinin karıştırılması ise MS300HS marka manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fazlar Jeio-Tech BS-21 marka çalkalamalı su banyosu kullanılarak temas ettirilmiştir. Çözeltilerin pH değerleri ise WTW pH330i marka pH metre kullanılarak belirlenmiştir. Sıvı ve katı fazların birbirlerinden ayrılması için VMR marka santrifüj kullanılmıştır. Sulu fazlardaki boyaların derişimleri ise Shimadzu UVmini-1240 marka spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

3.2. Karakterizasyon

Toz halindeki şabazit numunesinin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sahibi olabilmek için FTIR cihazından yararlanılmıştır (FTIR, Vertex70v). Ayrıca yüzey ve içerik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji-dağılımlı X-ışını Spektroskopisi cihazları ile de incelenmiştir (SEM & EDX, Bruker EVO/LS10).

Bu analiz sırasında şabazit örneği bir kaplama makinesi kullanılarak altınla kaplanmıştır. Daha sonra ilgili bilgisayar programı kullanılarak numune karakterize edilmiştir. Karakterizasyon cihazlarının resimleri Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Şabazit karakterizasyonunda kullanılan cihazlar: a) FTIR b) SEM & EDX

3.3. Yöntem

3.3.1. Boya çözeltilerinin hazırlanması

Deneylerde kullanılan sentetik boya çözeltileri stok çözeltilerden hazırlanmıştır. Boya çözeltilerinin homojen olması için karışımlar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu stok çözeltiler kullanılarak her bir boya (Metilen mavisi, Kongo kırmızısı, Malahit yeşili) için farklı derişimlere -25, 50, 100, 250 ve 500 mg/L- sahip sulu çözeltiler hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

3.3.2. Analizler ve hesaplamalar

Sulu fazlardaki boya derişimi, UV–Vis Spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Metilen mavisi, Malahit yeşili ve Kongo kırmızısı için maksimum (λ_{max}) absorbansın elde edildiği dalga boylarının sırasıyla 661, 620 ve 486 nm olduğu tespit edilmiştir. Çözeltideki absorbans ölçümleri bu değerler temel alınarak yapılmıştır. Sulu fazların başlangıç ve son derişimleri Beer-Lambert formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1) (Al-Ghouti ve ark., 2003).

$$\text{Absorbans} = \varepsilon \cdot C_s \cdot l \qquad (3.1)$$

Formülde Ɛ molar absorbans katsayısını ($dm^3 \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$), C_s numune derişimini (mg/dm^3), l ise absorbans ortamı kalınlığını (1 cm) ifade etmektedir.

Başlangıç ve çözeltide kalan boya derişimlerinin ve giderim verimlerinin hesaplanabilmesi için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve derişimler kalibrasyon eğrilerinden okunarak hesaplanmıştır. Boya çözeltilerinin kalibrasyon eğrileri Şekil Ek 4.1-4.3'de verilmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve adsorpsiyon verimi (%AV) Eşitlik 3.2 ve 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \tag{3.2}$$

$$\% \, AV = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \tag{3.3}$$

Denklemlerde C_0 ve C_e (mg/L) boyaların sulu çözeltideki ilk ve denge derişimini, m (g) şabazit miktarını ve V (L) sulu faz hacmini göstermektedir.

3.3.3. Sulu faz pH değeri etkisi

Sulu çözeltinin pH değeri adsorpsiyon verimine etki eden en önemli parametrelerden biridir. Deneyler 100 mg/L derişime sahip boya çözeltileri ile farklı pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH değerlerinin ayarlanabilmesi için HCl ve NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti pH değeri ayarlanan boya çözeltilerinden 10 mL alınmış ve 0,1 gr şabazit ile çalkalamalı su banyosunda 240 dakika boyunca, 150 rpm hızda ve 298 K sıcaklıkta adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda sulu fazdaki boya derişimi UV–Vis Spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

3.3.4. Kinetik çalışmalar

Kinetik deneylerde de her bir boyanın 100 mg/L derişime sahip sulu çözeltileri kullanılmıştır. 0,1 gr şabazit ve 10 mL boya çözeltisi içeren adsorpsiyon sistemleri çalkalamalı su banyosunda 15 ile 300 dakika arasında değişen farklı zaman dilimlerinde 150 rpm çalkalama hızı ve 298 K sıcaklıkta temas ettirilmişlerdir. Bu sayede denge süreleri belirlenmiş ve sistemlerin kinetik analizleri gerçekleştirilebilmiştir.

3.3.5. Termodinamik çalışmalar

Termodinamik çalışmalar, sıcaklığın adsorpsiyon sürecine etkisinin incelenmesi ve termodinamik değişkenlerin hesaplanması amacıyla yürütülmüştür. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini anlayabilmek için süreç üç farklı sıcaklıkta 25°C (298 K), 45°C (318 K), 65°C (338 K) incelenmiştir. Deneyler sabit adsorban dozunda (10 g/L) ve farklı boya başlangıç derişimlerinde (25, 50, 100, 250, 500 mg/L) yürütülmüştür. Fazlar farklı sıcaklıklarda 240 dakika boyunca temas ettirilmiştir. Sıcaklık etkisi deneyleri sonucunda elde edilen verilerden yararlanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

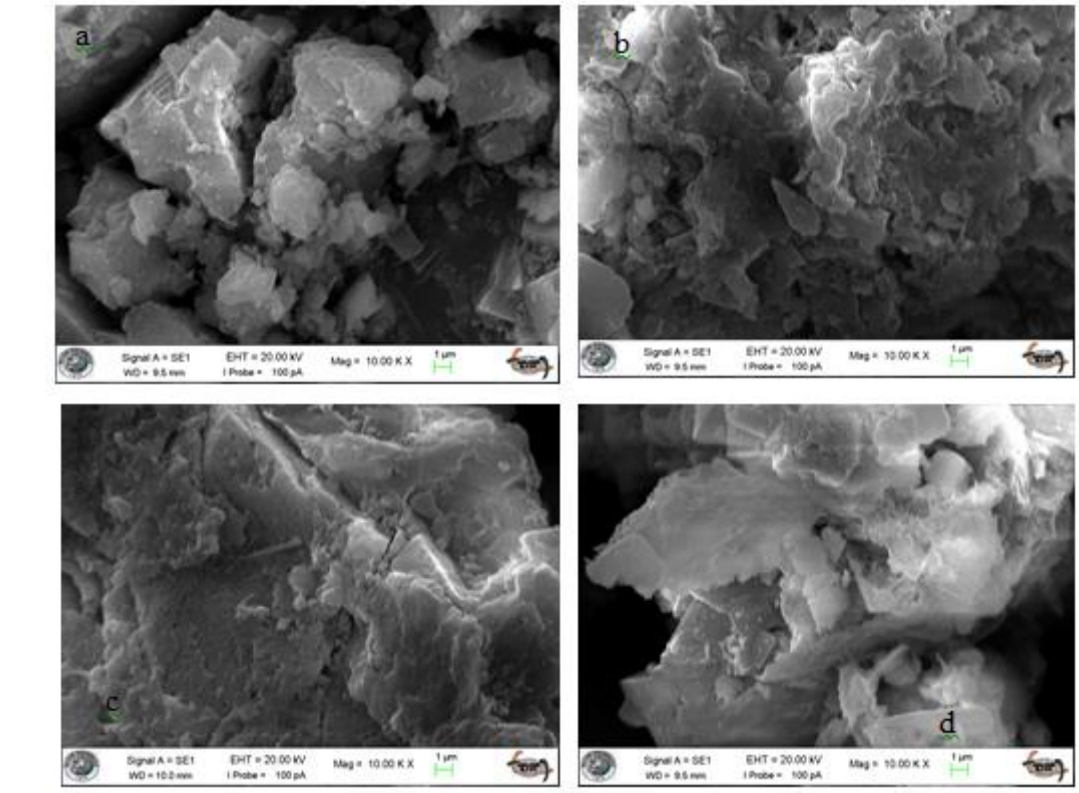
3.3.6. Denge çalışmaları

Denge deneyleri kapsamında boyar madde derişimlerinin ve adsorban dozunun sürece etkileri incelenmiştir. Öncelikle her üç boya için farklı derişimlere (25, 50, 100, 250, 500 mg/L) sahip boya çözeltileri hazırlanmıştır. Adsorban dozları ise 0,1 ile 0,5 gr/10 mL arasında değiştirilmiştir. Çözeltiler ve şabazit yukarıda belirlenen dozlarda 50 mL'lik şilif kapaklı erlenlere alınıp çalkalamalı su banyosunda 240 dk boyunca adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Deneyler 150 rpm hız ve 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Dengeye ulaşan numunelerde sıvı faz, çözeltide kalan boya miktarı için analiz edilmiştir. Deney sonuçları adsorpsiyon verimine boya derişimi ve şabazit miktarının etkilerinin incelenmesinde ve izoterm modellerinin (Langmuir, Freundlich ve Temkin) grafiklerinin çizilmesinde kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada çeşitli boyar maddelerin sulu çözeltilerden doğal bir mineral zeolit olan şabazit kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi üzerine çalışılmıştır. Çalışmada Metilen mavisi (MM), Malahit yeşili (MY) ve Kongo kırmızısı (KK) boyar maddelerinin sulu çözeltileri kullanılmıştır. Yüksek lisans tezinde kinetik, termodinamik ve denge çalışmaları yürütülmüştür. Çeşitli parametrelerin etkileri karşılaştırmalar yapılarak incelenirken çeşitli modeller yardımıyla süreçlerin mekanizmaları hakkında fikir sahibi olunmaya çalışılmıştır.

4.1. Karakterizasyon

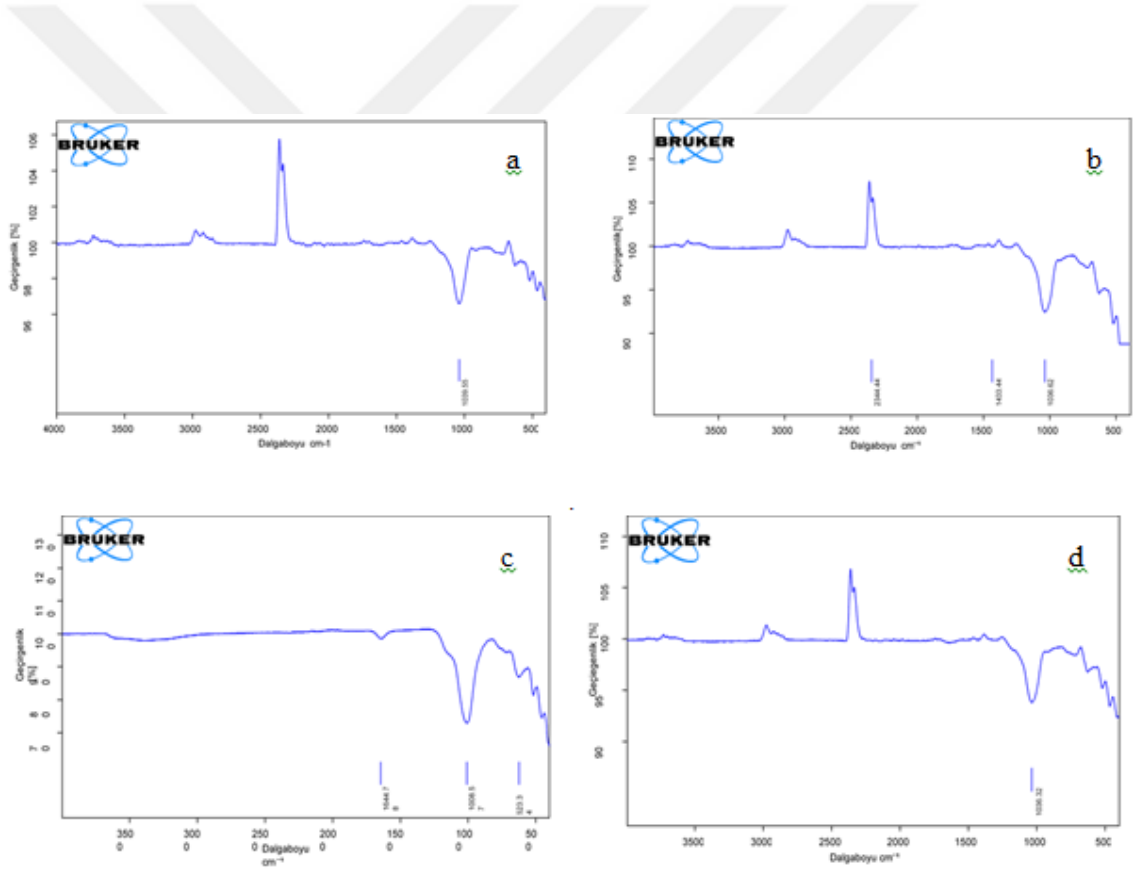


Şekil 4.1 Şabazit numunesinin adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası SEM görüntüleri:
a) İşlem öncesi b) MM adsorpsiyonu sonrası c) KK adsorpsiyonu sonrası d) MY adsorpsiyonu sonrası

Çalışmada adsorban olarak kullanılan şabazitin yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilmesi için çeşitli karakterizasyon cihazlarından yararlanılmıştır. Şekil 4.1'de şabazitin adsorpsiyon işlemlerinden önce ve sonrasına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.1a'da şabazit yüzeyinin gözenekli yapısı ve dış yüzeyinde yer yer oyuklara sahip

olduğu görülmektedir (Sakizci ve Özer, 2019). Şabazitin bu yapısal özelliği adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilirliği açısından çok önemlidir. Çünkü yüzey alanının artması ile birlikte adsorbat ile temas halinde olan aktif alan da artacak ve bu da adsorpsiyon veriminin artmasına sebep olacaktır (Ali, 2016). Şekil 4.1b,c ve d'de de görüleceği gibi şabazit yüzeyinde gözlemlenen gözenekler ve boşluklar boyar madde adsorpsiyonu sonrasında kaybolmuş yani adsorbat malzemenin tutunması ile bu oyuklar dolmuştur.

Şekil 4.2 şabazitin adsorpsiyon işlemlerinden önce ve sonrasına ait FTIR analizi sonuçlarını göstermektedir. Analiz 400-4000 cm^{-1} bandında incelenmiştir. 400 ve 1039 cm^{-1} bandındaki titreşimler şabazitin varlığını, 2200-3000 cm^{-1} arasındaki bantlar ise sırasıyla H bağlı OH gerilme titreşimlerini göstermektedir (Aysan ve ark., 2016; Sakizci ve Özer, 2019).

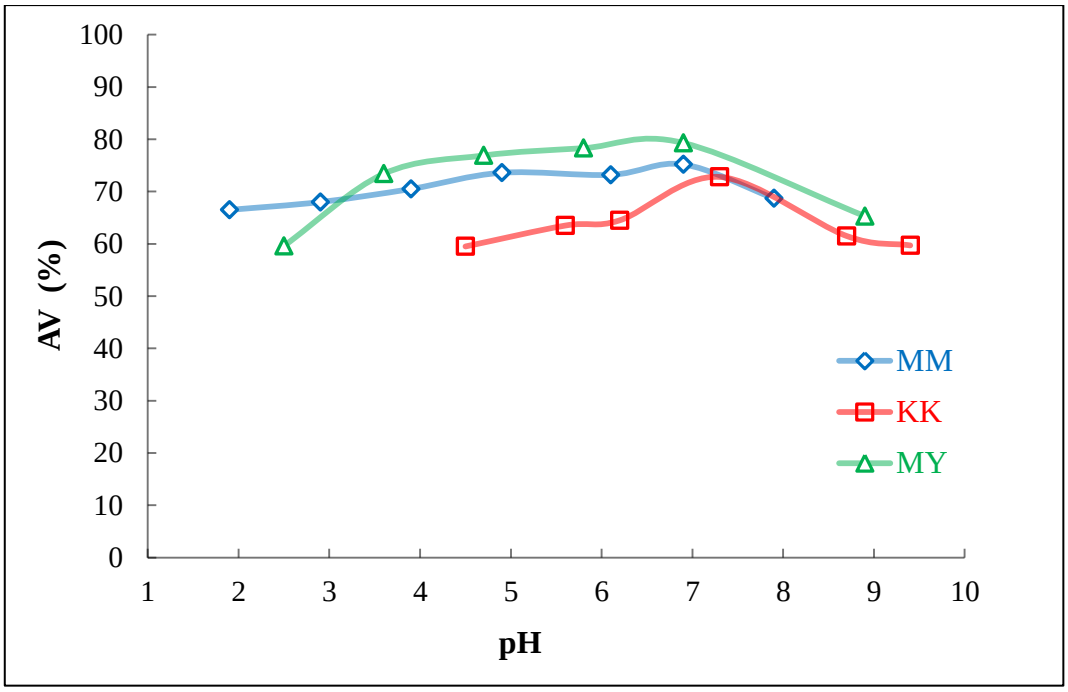


Şekil 4.2. Şabazit numunesinin adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası FTIR spektrumu: a) Saf şabazit b) MM- şabazit c) KK- şabazit d) MY- şabazit

4.2. Sulu Faz pH Değeri Etkisi

Boya çözeltisinin başlangıç pH değeri çözelti içindeki kimyasalların ve adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların yüklerine etki edebileceği için sorpsiyon işlemleri için önemli bir role sahiptir. Adsorpsiyon yüzeyindeki yükler, katyonik boyalarda bulunan H^+ iyonlarıyla; anyonik boyalarda ise yüzeydeki OH^- iyonları ile rekabet edebilirler. Pozitif yüklü asidik boyar maddeler düşük pH değerlerinde, negatif yüklü bazik boyar maddeler yüksek pH değerlerinde daha etkili adsorpsiyon gerçekleştirecektir (Fakı, 2007; Weng ve Pan, 2007).

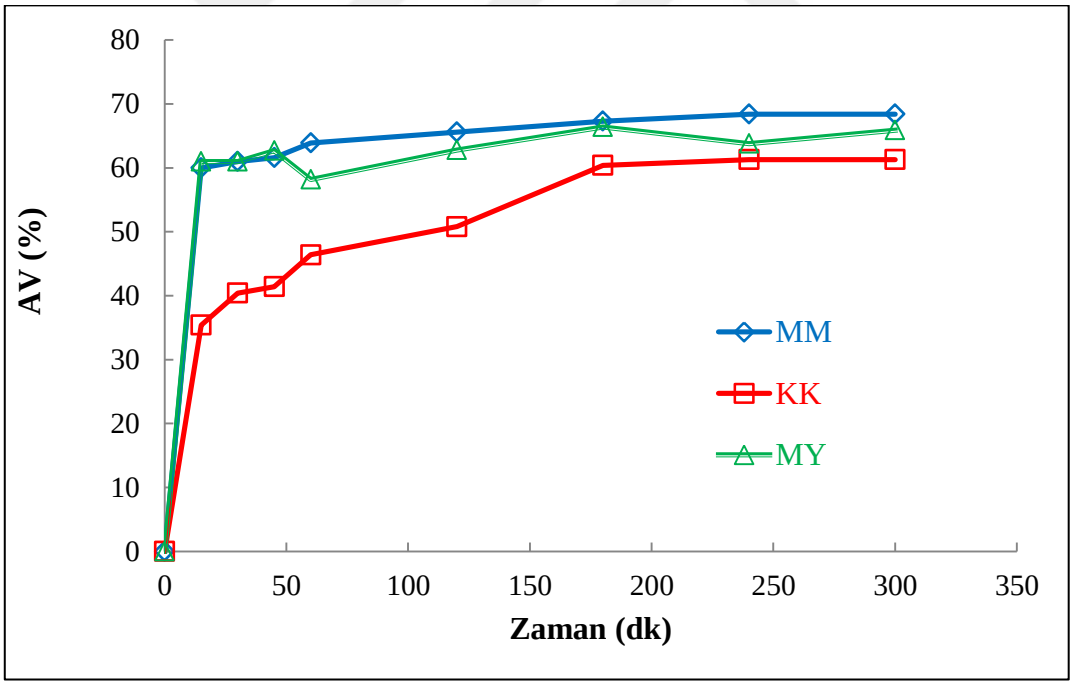
Yüksek lisans tezinde sulu faz pH etkisinin incelendiği deneyler 100 mg/L boya başlangıç derişimi ve 10 g/L şabazit dozu şartlarında yürütülmüştür. Çalışmada kullanılan sulu fazların pH değerleri MM için pH=1,9-7,9; MY için pH=2,5-8,9 ve KK için pH=4,5-9,4 arasında değiştirilmiştir. Yukarıda bahsedilen derişime sahip boyar maddelerin sulu fazlarının doğal pH değerlerinin MM için pH=4,9, KK için pH=7,3 ve MY için pH=3,6 olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.3'de bu çalışmalara ait sonuçlar görülmektedir.



Şekil 4.3. Çözelti pH değerinin MM, KK ve MY adsorpsiyon verimlerine etkisi

Şekil 4.3'e göre MM ile en yüksek adsorpsiyon verimine pH=6,9'da (%75,2) ulaşılmış ve onu pH=4,9'da (%73,6) elde edilen değer takip etmiştir. Malahit Yeşili ile yapılan çalışmada en yüksek verim pH=6,9'da (%79,3) elde edilmiştir. Bunun katyonik yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çözelti pH=3,6 değerinde bile verimin %73,4 olduğu görülmüştür. Kongo Kırmızısı anyonik bir boyadır. En yüksek adsorpsiyon yüzdesine (%72,8) çözeltinin doğal pH değerinde (pH=7,3) ulaşılmıştır. Bu sebeple KK adsorpsiyonuna diğer etkenlerin incelendiği çalışmalarda KK çözeltilerinin pH değeri değiştirilmemiştir. Metilen mavisi ve Malahit yeşili ile pH=6,9'da elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitelerinin, doğal pH değerlerinde elde edilenlerden çok yüksek olmaması sebebiyle bu boyar maddelerle gerçekleştirilen çalışmalar da çözeltilerin doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

4.3. Denge Süresinin Belirlenmesi ve Kinetik Modeller



Şekil 4.4. Şabazit ile KK, MM, MY adsorpsiyonuna ait denge sürelerinin belirlenmesi

Bu çalışmada, boyar maddelerin adsorpsiyon işlemi için denge süresinin belirlenmesi amacıyla fazlar 300 dakika boyunca temas ettirilmişlerdir. Numuneler 15. dakikadan itibaren çalkalamalı su banyosundan alınmış ve boya derişimi için analiz edilmişlerdir. Deneylerde başlangıç boya derişimi 100 mg/L iken şabazit dozu 0,1 g/10 mL olmuştur. 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları Şekil 4.4'de

verilmiştir. Sonuçlar sistemin MM ve KK için 240 dakikada MY ile ise 180 dakikada dengeye ulaştığını göstermektedir.

Kinetik verilerde görüleceği üzere, katyonik boyalar için sistemin ilk 15 dakikasının çok hızlı olduğu görülmektedir. Aynı oran ve hıza KK ile yaklaşık 60 dakikada ulaşılabilmiştir. Bu aşamada şabazit yüzeyinde adsorpsiyon için serbest alan sayısı fazla olduğu için boyar madde molekülleri çok hızlı bir şekilde bu bölgelere tutunmuşlardır. Adsorbanın yüzeyi doldukça moleküller adsorbanın dış yüzeyinden iç yüzeyine doğru taşınmakta, boyar madde tutma oranı azalmaya başlamakta ve adsorpsiyon yavaş yavaş dengeye gelmektedir. Bu aşama sistem dengeye ulaşıncaya kadar devam etmiştir.

Çizelge 4.1. Sentetik boyaların şabazit ile adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri ve R^2 değerleri

Kinetik Modeller	Değişken Parametreler	MM	KK	MY
Elovich Kinetik Modeli	α (mg/g/dk)	$1{,}1 \times 10^{7}$	2,303	$7{,}7 \times 10^{13}$
	β (g/mg)	0,3132	0,9642	0,1741
	R^2	0,9708	0,9613	0,5050
Görünür Birinci Derece Kinetik Model	q_e (mg/g)	1,0590	1,8770	0,5750
	k_1 (dk^{-1})	0,0122	0,0179	0,0032
	R^2	0,9837	0,8732	0,1516
Görünür İkinci Derece Kinetik Model	q_e (mg/g)	6,9490	6,6533	6,3570
	k_2 (dk^{-1})	0,0311	0,0068	0,0420
	R^2	0,9998	0,9955	0,9989
Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modeli	k_{id} ($mg/g/dk^{0.5}$)	0,0674	0,2081	0,0401
	I (mg/g)	5,7854	2,9026	5,6236
	R^2	0,9617	0,9577	0,5735
	q_e (mg/g)	6,855	6,185	6,133

Kinetik modeller adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimi zamanın fonksiyonu olarak ele alan modellerdir (Kayacan, 2007; Can, 2018) ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasında kullanılır. Bir çözeltide bulunan maddenin adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır:

1. Sulu çözeltideki adsorbat moleküllerinin adsorban etrafında film tabakası oluşturması
2. Film tabakasına gelen adsorbat moleküllerinin gözeneklere doğru hareket etmesi
3. Adsorbat moleküllerinin gözenek içine doğru hareket etmesi

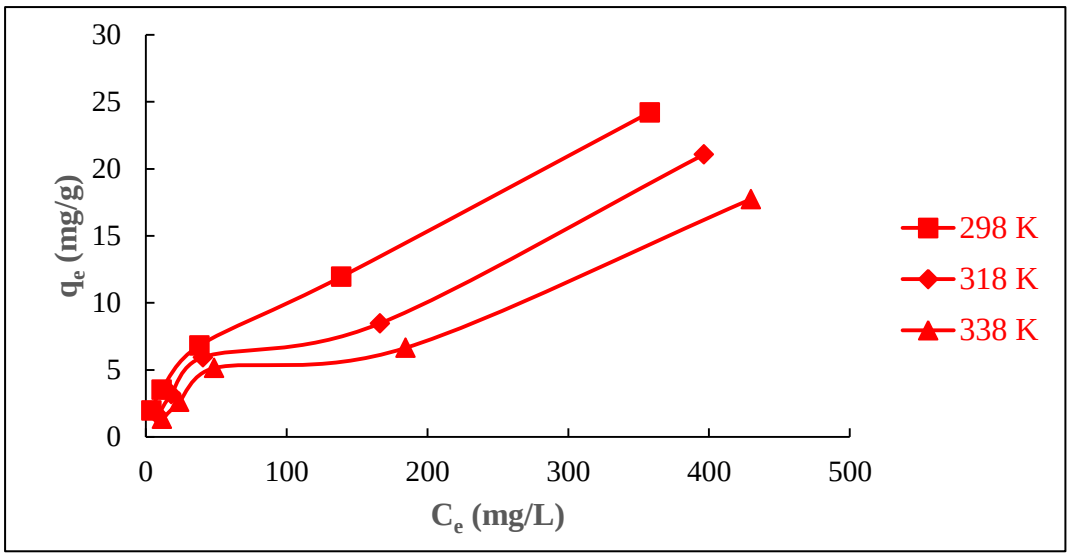
4. Adsorbat moleküllerinin adsorban gözenek yüzeyine adsorpsiyonu (Kayacan, 2007; Worch, 2012).

Tez çalışmasında sentetik boyaların sulu çözeltilerden şabazit ile giderimi için dört farklı kinetik modelin uygunluğu, ilgili modellerin grafikleri çizilerek incelenmiştir (Şekil Ek 1.1-1.4): Görünür birinci derece-, Görünür ikinci derece-, Elovich kinetik modelleri ve Parçacık içi difüzyon modeli. En uyumlu modelin belirlenmesi için R^2 değerleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar ışığında en yüksek R^2 değerlerine görünür ikinci derece kinetik model ile ulaşıldığı görülmüştür. Çizelge 4.1'de tüm kinetik modellere ait parametrelerin sonuçları verilmiştir.

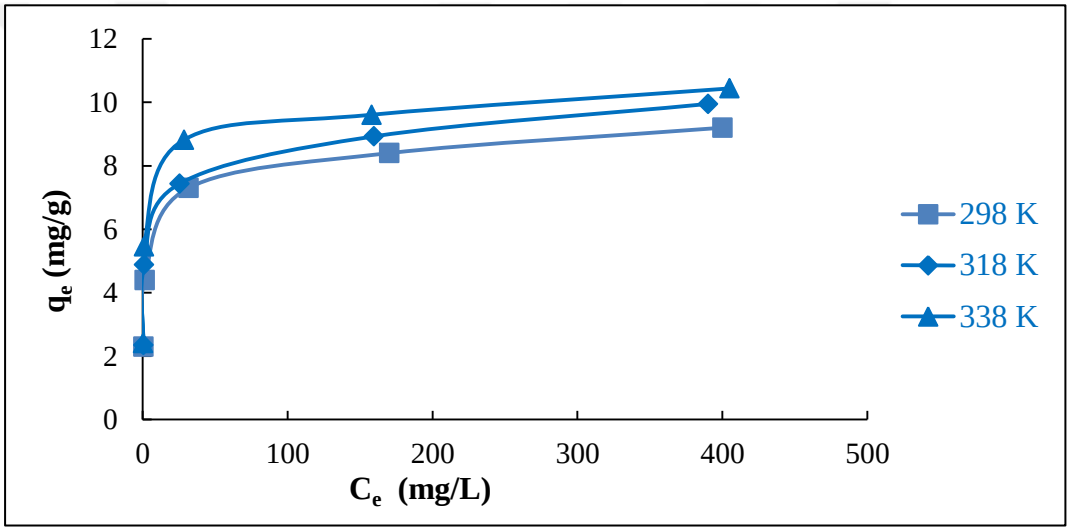
Boyar maddenin şabazit üzerine adsorpsiyonu kinetik olarak çeşitli basamaklar aracılığıyla gerçekleşmektedir. Sulu çözeltideki boyar madde iyonları adsorban yüzeyine doğru harekete geçer. Bu basamak, Lagergren görünür birinci dereceden hız basamağı ile açıklanabilmekte ve çok hızlı gerçekleşmektedir. Yüzeye gelen boyar madde molekülleri adsorbanın durgun kısmından geçerek gözenek boşluklarına doğru harekete geçer. Bu basamak görünür ikinci derece hız basamağıdır ve çalışmamızda etkili olan basamaktır. Son basamak ise, parçacık içi difüzyon olayının meydana geldiği basamaktır ve burada adsorbat, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunmaktadır. Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği ortam hareketsiz ise birinci basamak yavaş şekilde meydana gelmekte ve belirleyici basamak olabilmektedir. Akışkan hareket ettirildiğinde (karıştırıldığında), yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından adsorpsiyon hızı da artma eğiliminde olacaktır. Çalışmada fazlar 150 rpm çalkalama hızında temas ettirilmişlerdir. Bu sebeple ikinci basamak süreçte hız belirleyici basamak olmuş olabilir. Sonuçların literatürdeki diğer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir (Vimonses ve ark., 2009; Özdemir ve ark., 2012; Abbad B ve ark., 2013; Yu ve ark., 2017).

4.4. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Analiz

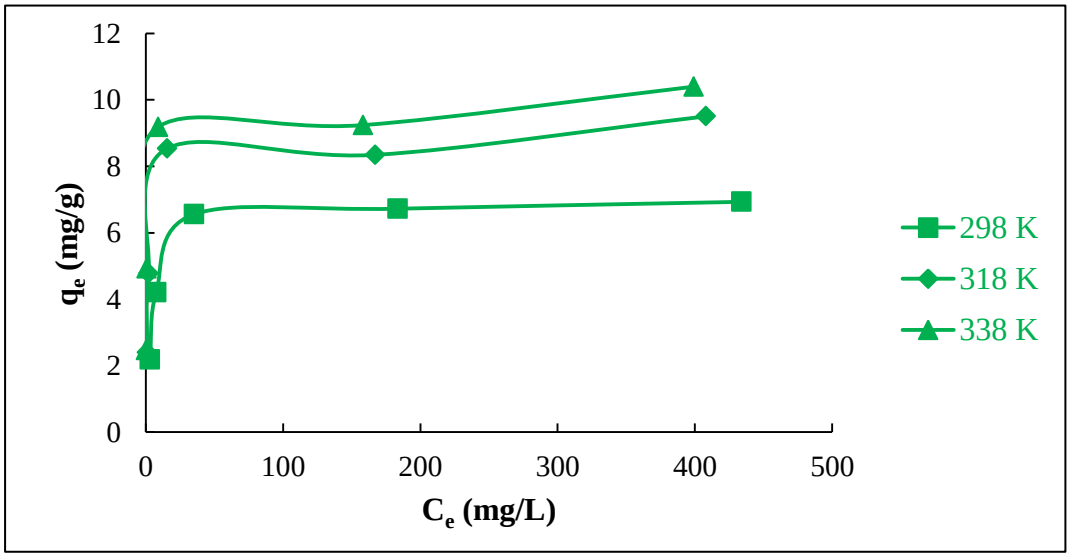
Adsorpsiyon süreci üzerine sıcaklığın etkisinin anlaşılması için, farklı başlangıç boya derişimlerinde (25, 50, 100, 250, 500 mg/L) ve 10 g/L şabazit dozunda farklı sıcaklıklarda 25°C (298 K), 45°C (318 K) ve 65°C (338 K) deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça şabazit üzerinde KK birikimi azalmıştır. Şekil 4.6 ve 4.7'de ise MM ve MY için KK'dakinin tam tersi bir eğilim ve sonuç çıkmıştır.



Şekil 4.5. Sıcaklığın şabazit ile kongo kırmızısı adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 4.6. Sıcaklığın şabazit ile metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 4.7. Sıcaklığın şabazit ile malahit yeşili adsorpsiyonuna etkisi

KK adsorpsiyonu için sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesindeki düşüş sürecin ekzotermik olmasına bağlanabilir. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu düşüş aynı zamanda boyar maddelerin çözünürlüğünün yüksek sıcaklıklarda artması ile adsorban ile arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklanabilir. Yüksek sıcaklıklarda karşılaşılan adsorpsiyon kapasitesindeki azalma, anyonik boyar madde iyonları ile şabazit üzerindeki aktif bölgeler arasındaki etkileşimin ve kuvvetlerin azalmasına da bağlanabilir (Namasivayam ve Kavitha, 2002; Vimonses ve ark., 2009). MM ve MY adsorpsiyon süreçlerindeki adsorpsiyon kapasitesi artışı ise sürecin endotermik yapısı ile açıklanabilir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte kimyasal adsorpsiyon meydana gelme olasılığı da beraberinde artmaktadır. Ayrıca bu durum, boyarmaddelerin sülfonik (SO_3) ve/veya amin (NH_2) gruplarının zeolit yüzeyindeki asidik oksit sitelerle reaksiyona girebileceğini göstermektedir (Karasavvidis ve ark., 2013; Yu ve ark., 2017). Bunlar adsorpsiyon kapasitesini artırmış olabilir.

Her bir boya için ln K_L değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi $\Delta H°$ ve kesişim noktası da ΔS^o değerlerini vermektedir. Grafikler Şekil Ek 2.1-Ek 2.3'de verilmiştir. İlgili grafikler ve denklemler aracılığı ile hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 4.2'de paylaşılmıştır.

Literatürde ΔG^o değerlerinin -20 ile 0 kJ/mol arasında olması durumunda işlemin fiziksel adsorpsiyon, -80 ile -400 kJ/mol aralığında olması durumunda ise kimyasal adsorpsiyon olduğu kabul edilmektedir (Ruthven, 1984; Wu, 2007). Ayrıca Ruthven (1984) fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon işlemleri için ΔH^o değerlerinin de sırasıyla 5-25 kJ/mol ve 50-500 kJ/mol aralığında değiştiğini belirtmiştir (Ruthven, 1984).

Çizelge 4.2 ΔG^o değerlerinin tüm boyalar için pozitif değerlere sahip olduğunu ve adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisinde bir artışa yol açtığını göstermektedir. Ayrıca buradan sürecin kendiliğinden gerçekleşmediği anlaşılmıştır. ΔH^o değerlerinin MM ve MY için pozitif, KK için negatif değerler alması da sıcaklık etkisiyle görülen eğilimlerin ve sürecin MM ve MY için endotermik, KK için ekzotermik olduğu tahminini doğrulamıştır. MM ve MY katyonik boyaları için ΔS^o değerinin pozitif oluşu katı-çözelti ara yüzeyinde rastgeleliğin arttığını göstermektedir. KK adsorpsiyonunda ise durum farklıdır ve süreç ilerledikçe şabazit-çözelti ara yüzeyinin nispeten daha düzenli bir hal aldığı söylenebilir. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon belirli bir dereceye kadar entalpi değişiminin büyüklüğü ile sınıflandırılabilmektedir. Elde

edilen verilere göre her üç boya için gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinin fiziksel olaylar olduğu söylenebilir (Wu, 2007; Cottet ve ark., 2014; Chinoune ve ark., 2016).

Çizelge 4.2. Sentetik boyaların şabazit ile adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Boya	T (K)	K_L (L/mg)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/ mol· K)
MM	298	0,1752	4,315	5,786	4.373
	318	0,1640	4,779		
	338	0,2331	4,092		
KK	298	0,0095	11,523	-16,865	-95.453
	318	0,0058	13,615		
	338	0,0042	15,325		
MY	298	0,1918	4,091	6,094	6.173
	318	0,1820	4,504		
	338	0,2589	3,797		

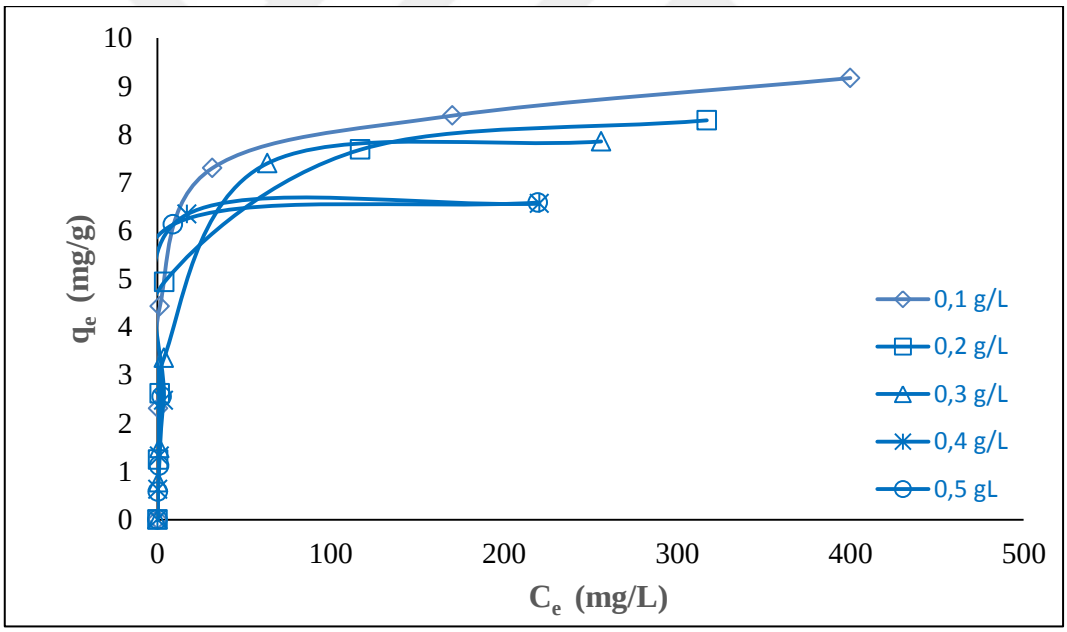
4.5. Başlangıç Boya Derişimi ve Şabazit Dozu Etkisi

Bu aşamada boyaların başlangıç derişimlerinin (MM, KK ve MY) ve şabazit dozunun adsorpsiyon işlemi üzerine etkileri incelenmiştir. Deneyler ilk derişimleri 25, 50, 100, 250 ve 500 mg/L olan sulu çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Şabazit dozu ise 10 ile 50 g/L arasında değiştirilmiştir. Deneyler 298 K ve 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8-4.10 şabazit ile her bir boyanın adsorpsiyonu için çizilmiş izoterm grafiklerini göstermektedir. İncelenen tüm boyaların denge verilerinin Tip 1 (Langmuir) ile uygunluğu tespit edilmiştir. Buna göre şabazit yüzeyinde tek tabakalı boya adsorpsiyonu gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Ayrıca buna ek olarak adsorbanın olası mikro gözenekli yapısı hakkında da bilgi vermektedir (Can, 2018). Tüm boyalar ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 500 mg/L sulu çözeltiler ve 10 g/L şabazit dozu seviyesinde elde edilmiştir. Bu değerler MM, KK ve MY için sırasıyla 9,171, 24,206, 6,932 mg/g olarak bulunmuştur. Buradan da görülebileceği gibi çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesine anyonik yapıdaki boya olan KK ile erişilmiştir.

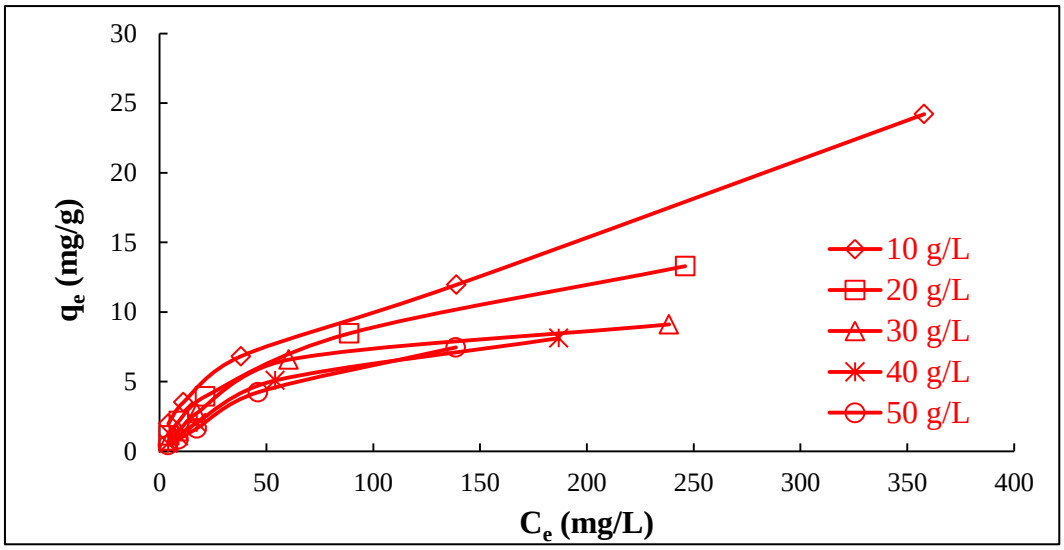
Şekil 4.11-4.13'de her bir boyanın adsorpsiyonu için başlangıç boya derişimi ve reçine dozu etkileri görülmektedir. Grafiklerde de görülebileceği gibi reçine dozu ile artan süreç verimi başlangıç boya derişimi ile birlikte azalmıştır. Diğer taraftan sistemin doygunluğa ulaştığı durumlar haricinde şabazit miktarı genellikle ayırma verimini

olumlu yönde etkilemiştir. En yüksek ayırma verimine genellikle 50 g/L şabazit dozunda ve 25 mg/L boya çözeltisi ile ulaşılmıştır. Bu şartlarda elde edilen adsorpsiyon verimleri MM, KK ve MY için sırasıyla %98,9, %85,3 ve %95,8 olarak bulunmuştur.

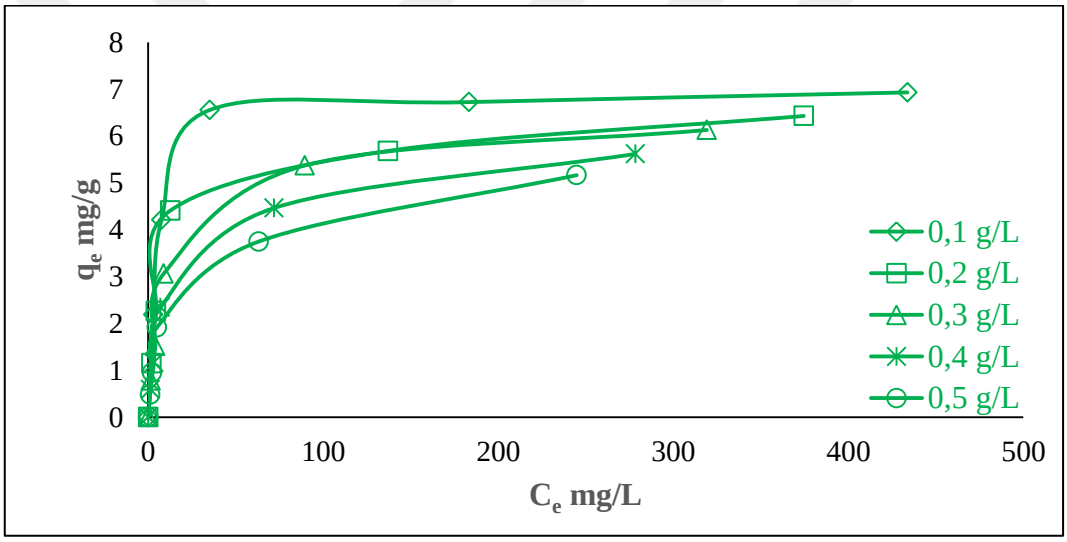
Sonuçlar bu tezde incelenen sentetik boyalar arasında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi değerlerinin anyonik boya, KK ile elde edildiğini göstermiştir. Bu boyayı sırasıyla MM ve MY takip etmiştir. Katyonik boyalarda elde edilen sonuçların birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Değerler arasındaki farkların boyaların iyonik durum molekül boyutları, yük dengesi ve fonksiyonel grup farklılığından kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir (Allen ve ark., 1989a; Vimonses ve ark., 2009; Chowdhury ve ark., 2011; Abbad ve Lounis, 2014; Aysan ve ark., 2016; Solisio ve Aliakbarian, 2017).



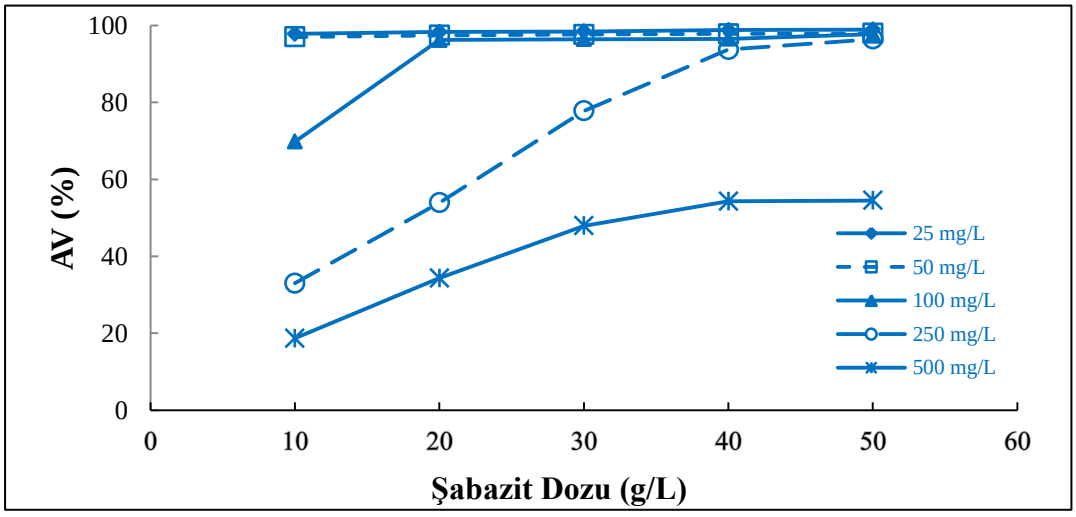
Şekil 4.8. Metilen mavisinin şabazit ile adsorpsiyonu için izoterm eğrileri



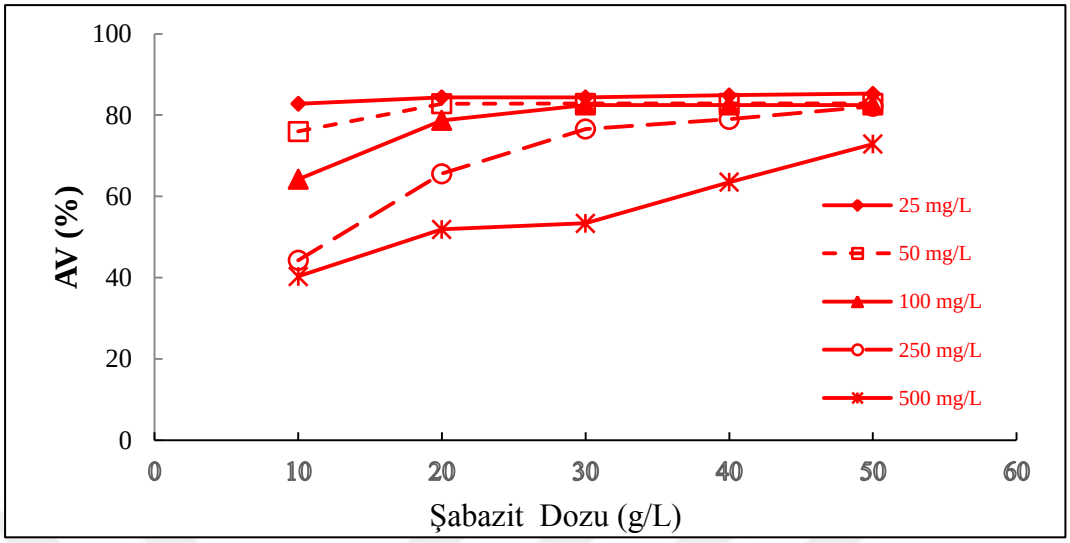
Şekil 4.9. Kongo kırmızısının şabazit ile adsorpsiyonu için izoterm eğrileri



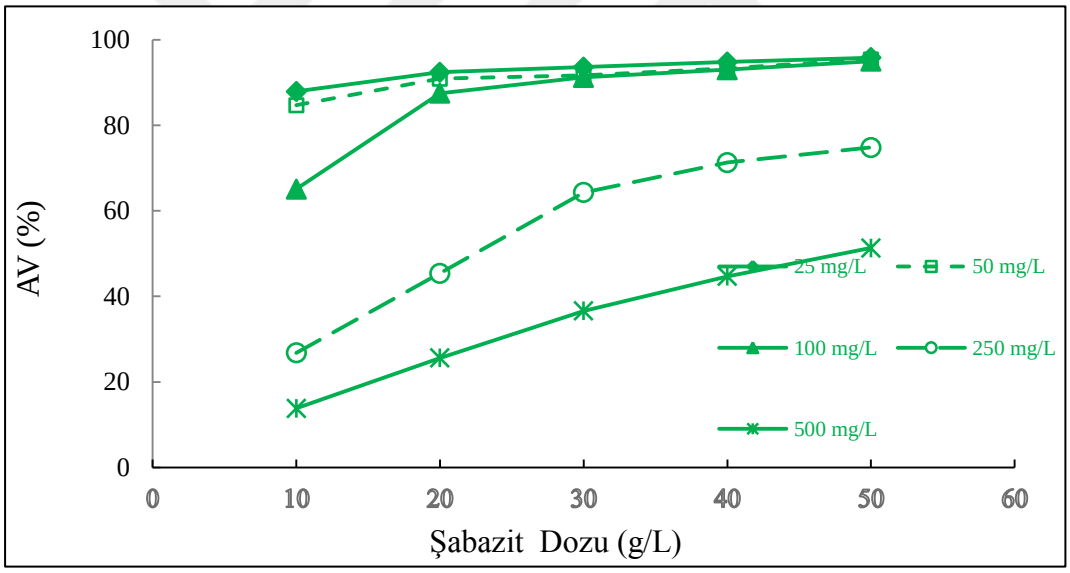
Şekil 4.10. Malahit yeşilinin şabazit ile adsorpsiyonu için izoterm eğrileri



Şekil 4.11. Metilen mavisinin adsorpsiyonuna şabazit dozu ve başlangıç boya derişimi etkisi



Şekil 4.12. Kongo kırmızısının adsorpsiyonuna şabazit dozu ve başlangıç boya derişimi etkisi



Şekil 4.13. Malahit yeşilinin adsorpsiyonuna şabazit dozu ve başlangıç boya derişimi etkisi

4.6. Adsorpsiyon İzotermleri

Deney sonuçlarından elde edilen denge verileri kullanılarak izoterm analizi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon izoterm modellerinin belirlenmesi adsorbat moleküllerinin katı adsorban yüzeyindeki dağılımı hakkında bilgi vermeleri sebebiyle çok önemlidir (Wang ve Zhu, 2006; Almeida ve ark., 2009; Dada ve ark., 2012). Bu

çalışmada adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçların grafikleri Şekil Ek 3.1- Ek 3.3'de sunulmuştur. Grafikler kullanılarak elde edilen model sabitleri ve R^2 değerleri ise Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 şabazit ile MM ve MY adsorpsiyonu için en uygun izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğunu göstermektedir. Bu model ile bu boyalar için R^2 değerleri sırasıyla 0,9985 ve 0,9999 olmuştur. Buna karşın KK için en yüksek R^2 değerine (0,9947) Freundlich izoterm modeli ile ulaşılmıştır. Sonuçlar ışığında şabazit ile katyonik boyaların adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli, anyonik boyanın adsorpsiyonunun ise Freundlich izoterm modeli ile en doğru ve sağlıklı şekilde açıklanabileceği söylenebilir. Sonuçlar katyonik boya moleküllerinin şabazit yüzeyinde tek bir tabaka oluşturduğunu fakat anyonik boya moleküllerinin yüzeyde heterojen bir dağılıma sahip olduklarına işaret etmektedir. Sonuçlar literatürdeki bulgular ile tutarlılık göstermektir (Namasivayam ve Kavitha, 2002; Vimonses ve ark., 2009; Abbad B ve ark., 2013; Karasavvidis ve ark., 2013; Raghuvir ve ark., 2018).

Bu verilere ek olarak tez çalışmalarında Langmuir ayırma faktörü, R_L değerleri hesaplanmıştır. R_L değerlerinin üç boya için de 0-1 aralığında değiştiği gözlenmiştir (Çizelge 4.4). Bu da sürecin elverişli (favorable) olduğunu göstermektedir (Almeida ve ark., 2009; Can, 2018).

Çizelge 4.3. Şabazit ile sentetik boyaların adsorpsiyonları için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin parametreleri ve R^2 değerleri(T=298 K)

Boya	**Langmuir parametreleri**			**Freundlich parametreleri**			**Temkin parametreleri**		
	q_{max} (mg/g)	**K_L (L/mg)**	**R^2**	**n**	**K_f (L/mg)**	**R^2**	**B_1**	**K_T (L/mg)**	**R^2**
MM	9,191	0,1752	0,9985	5,390	3,330	0,8953	0,9687	39,559	0,9743
KK	26,525	0,0095	0,8716	1,840	0,9293	0,9947	4,5728	0,2150	0,8560
MY	7,0028	0,1918	0,9999	4,831	2,3270	0,7642	0,9049	9,8485	0,8326

Çizelge 4.4. Sentetik boyaların adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli boyutsuz ayırma faktörü (R_L) değerleri

Boya Derişimi ($mg \cdot L^{-1}$)	**R_L**		
	MM	**KK**	**MY**
25	0,1947	0,8135	0,1730
50	0,1110	0,6929	0,0948
100	0,0052	0,4962	0,0492
250	0,0219	0,2883	0,0203
500	0,0114	0,1485	0,0102

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ucuz ve kolay bulunabilen bir zeolit olan şabazit kullanılarak sulu çözeltilerden Metilen mavisi (MM), Kongo kırmızısı (KK) ve Malahit yeşili (MY) sentetik boyalarının adsorpsiyon işlemi ile giderimi incelenmiştir. Yüksek lisans tezinde ulaşılan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Şabazit ile MM, KK ve MY adsorpsiyonlarının çözelti pH değerinden önemli ölçüde etkilenmediği gözlenmiştir. En yüksek KK giderim verimine çözeltinin doğal pH değerinde (pH=7,3) ulaşılmıştır. MM ve MY için ise en yüksek verime pH=6,9'da erişilmiştir. Fakat çözeltilerin doğal pH değerlerinde elde edilenler ve pH=6,9'dakiler arasında çok fark olmadığı için deneyler çözeltilerin doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.
2. Kinetik veriler sistemin MM ve KK ile 240 dakikada, MY ile ise 180 dakikada dengeye ulaştığını göstermektedir.
3. Kinetik analiz her üç boyanın adsorpsiyonu için de en uygun modelin görünür ikinci derece kinetik model olduğunu göstermiştir.
4. Sıcaklık ile birlikte MM ve MY adsorpsiyon verimlerinin arttığı fakat KK adsorpsiyon veriminin ise azaldığı görülmüştür. Buradan sürecin katyonik boyalar için endotermik anyonik boya için ise ekzotermik doğaya sahip olduğu tahmin edilmiştir.
5. Termodinamik parametreler sürecin kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermiştir.
6. Sonuçlar ayırma veriminin şabazit dozu ile birlikte arttığını ve boya derişimi ile birlikte azaldığını göstermiştir. Çalışmada ulaşılan en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri MM, KK ve MY için sırasıyla 9,171, 24,206, 6,932 mg/g olmuştur. En yüksek geri kazanım verimlerinin yine aynı boyalar için sırasıyla %98,9, %85,3 ve %95,8 olduğu tespit edilmiştir.
7. İzoterm analizleri Metilen mavisi ve Malahit yeşili adsorpsiyonlarının Langmuir, Kongo Kırmızısı adsorpsiyonunun ise Freundlich izoterm modeli ile en sağlıklı şekilde açıklanabileceğini göstermiştir.
8. Langmuir ayırma faktörü değerlerinin çalışılan tüm boyalar için 0-1 aralığında değiştiği görülmüştür. Bu da adsorpsiyon süreçlerinin elverişli olduğu manasına gelmektedir.

9. Şabazitin sentetik boyaların sulu çözeltilerden gideriminde kullanılabileceği gösterilmiştir. Takip eden çalışmalarda şabazitin çeşitli kimyasal yöntemlerle modifiye edilerek adsorpsiyon işlemlerinde kullanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Abbad, B. ve Lounis, A., 2014, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption onto ZnAPSO-34 nanoporous material, *Desalination and Water Treatment*, 52 (40-42), 7766-7775.

Abbad B, A., L., K, T. ve M, A., 2013, Removal of Methylene Blue from Coloured Effluents by Adsorption onto ZnAPSO-34 Nanoporous Material, *Material Science & Engineering*, 2 (3), 1-6.

Acemioğlu, B., 2004, Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 (2), 371-379.

Afkhami, A. ve Moosavi, R., 2010, Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3), 398-403.

Akkaya, G., 2005, Supranol Red 3BW (Acid Red 2749) Boyasının Dicranella varia'ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi*, Mersin.

Aksu, Z., 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, *Biochemical Engineering Journal*, 7 (1), 79-84.

Al-Ghouti, M., Khraisheh, M., Allen, S. ve Ahmad, M., 2003, The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *Journal of Environmental Management*, 69 (3), 229-238.

Al-Qodah, Z., Lafi, W. K., Al-Anber, Z., Al-Shannag, M. ve Harahsheh, A., 2007, Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica, *Desalination*, 217 (1), 212-224.

Ali, K., 2016, Zeytin prinası ile sentetik boyaların sulu çözeltilerden giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Allen, S. J., McKay, G. ve Khader, K., 1989a, Equilibrium adsorption isotherms for basic dyes onto lignite, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 45 (4), 291-302.

Allen, S. J., McKay, G. ve Khader, K. Y. H., 1989b, Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat, *Environmental Pollution*, 56 (1), 39-50.

Almeida, C., Debacher, N., Downs, A., Cottet, L. ve Mello, C., 2009, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332 (1), 46-53.

Arafat, H. A., 2007, Simple Physical Treatment For The Reuse Of Wastewater From Textile Industry In The Middle East, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6 (1), 115-122.

Arbeloa, F. L., Arbeloa, T. L. ve Arbeloa, I. L., 1997, Spectroscopy Of Rhodamine 6g Adsorbed On Sepiolite Aqueous Suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 187 (1), 105-112.

Aysan, H., 2014, Doğal mineral (Şabazit) kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile sudan krom (VI) ve nikel giderimi, Yüksek Lisans, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Aysan, H., Edebali, S., Ozdemir, C., Celik Karakaya, M. ve Karakaya, N., 2016, Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 235, 78-86.

Babel, S. ve Kurniawan, T. A., 2003, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 97 (1-3), 219-243.

Baran, E., 2012, Tekli Ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green Ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araşıırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi*, Kilis.

Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M. I., Bes-Piá, A., Iborra-Clar, M. I., Iborra-Clar, A. ve Mendoza-Roca, J. A., 2010, Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration, *Desalination*, 250 (2), 623-628.

Başer, İ. ve İnanıcı, Y., 1990, Boyar Madde Kimyası, 482, *İstanbul*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, p. 7-196.

Bayraktar, T., 2005, Tekstil Ve Konfeksiyon Sektöründe Ekoloji Ve Ekolojik Etiketler, *İtkib Ar&Ge Ve Mevzuat Şubesi*.

Bigda, R. J., 1995, Consider Fentons chemistry for wastewater treatment, *Chemical Engineering Progress*, 91 (12), 62-66.

Bousher, A., Shen, X. ve Edyvean, R. G. J., 1997, Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials, *Water Research*, 31 (8), 2084-2092.

Bozkan, H., 2012, Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Can, C. E., 2018, İtakonik Asidin Anyonik Reçineler Kullanılarak Sulu Fazlardan Ayrımı, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Castanha, N., da Matta Junior, M. D. ve Augusto, P. E. D., 2017, Potato Starch Modification Using The Ozone Technology, *Food hydrocolloids*, 66, 343-356.

Cejka, J. ve van Bekkum, H., 2005a, Zeolites And Ordered Mesoporous Materials: Progress And Prospects: the 1st FEZA School on Zeolites, Prague, Czech Republic, August 20-21, 2005, 157, Gulf Professional Publishing, p. 13-40.

Cejka, J. ve van Bekkum, H., 2005b, Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects: the 1st FEZA School on Zeolites, Prague, Czech Republic, August 20-21, 2005, 157, Gulf Professional Publishing, p. 1-9.

Chan, H. T., Bhat, R. ve Karim, A. A., 2009, Physicochemical and functional properties of ozone-oxidized starch, *Journal of agricultural and food chemistry*, 57 (13), 5965-5970.

Chatterjee, S., Lee, M. W. ve Woo, S. H., 2010, Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes, *Bioresource Technology*, 101 (6), 1800-1806.

Chinoune, K., Bentaleb, K., Bouberka, Z., Nadim, A. ve Maschke, U., 2016, Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite, *Applied Clay Science*, 123, 64-75.

Chiou, M. S. ve Li, H. Y., 2003, Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, *Chemosphere*, 50 (8), 1095-1105.

Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P. ve Kushwaha, P., 2011, Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, *Desalination*, 265 (1) (1-3), 159-168.

Clark, M., 2011, Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes, *UK*, Woodhead Publishing, p. 8-11.

Considine, D. M. ve Considine, G. D., 2013, Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, *USA*, Springer Science & Business Media, p. 1010.

Corda, N. C. ve Kini, M. S., 2018, A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon, *MATEC Web of Conferences*, 1-16.

Correia, V. M., Stephenson, T. ve Judd, S. J., 1994, Characterisation of textile wastewaters - a review, *Environmental Technology*, 15 (10), 917-929.

Coşkun, B., 2012, İnsan İdrarından Nütrientlerin Konsantre Edilmesi Ve Geri Kazanılmasında Kullanılmak Üzere Klinoptilolitlerin İşletme Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Cottet, L., Almeida, C., Naidek, N., Viante, M., Lopes, M. ve Debacher, N., 2014, Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media, *Applied Clay Science*, 95, 25-31.

Crini, G. ve Peindy, H. N., 2006, Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups, *Dyes and Pigments*, 70 (3), 204-211.

Çiçek, E., Cojocaru, C., Zakrzewska-Trznadel, G., Jaworska, A. ve Harasimowicz, M., 2008, Response surface methodology for cobalt removal from aqueous solutions using Isparta pumice and zeolite 4A adsorbents, *Nukleonika*, 53.

Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A. ve Dada, O., 2012, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn2+ unto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3 (1), 38-45.

Demir, E. ve Yalçın, H., 2014, Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2), 70-79.

Demir, H. ve Polat, E., 2003, Zeolit (Klinoptilolit) Ve Tarımda Kullanımı, *Hasad*, 221, 54-59.

Do, D. D., 1998, Adsorption analysis: equilibria and kinetics, 2, Imperial college press London, p. 1-7.

dos Santos, A. B., Cervantes, F. J. ve van Lier, J. B., 2007, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource Technology*, 98 (12), 2369-2385.

Dyer, A., 1988, An introduction to zeolite molecular sieves, *United States*, New York, NY; John Wiley and Sons Inc., p.

El-Geundi, M. S., 1997, Adsorbents for Industrial Pollution Control, *Adsorption Science & Technology*, 15 (10), 777-787.

Erkurt, F. E. ve Balcı, B., 2015, Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik ve Adsorpsiyon Modelleri Kullanılarak İncelenmesi, *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*, 30 (1), 257-269.

Ersoy, B., 2000, Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvılardaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.

Esenli, F., 1999, Tekirdağ Bölgesi (Trakya) Alkali Bazaltları İçerisindeki Peridotitik Ksenolitler, *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 121 (121).

Fakı, A., 2007, Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu İle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, 181.

Fatiha, M. ve Belkacem, B., 2016, Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using natural clay, *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(1), 285-292.

Fischer, R. X., 2014, Naturel zeolites- A treasure in zeolite science. Zeolite 2014 – 9th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Aleksandra Daković, M. T. a. A. L. Belgrade, Serbia.

Flanigen, E. M., Jansen, J. ve van Bekkum, H., 1991, Introduction to Zeolite Science and Practice, In, Eds: Elsevier, p. 13-35.

Freundlich, H., 1907, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57 (1), 385-470.

Gharaibeh, S., Wa'il, Y. ve Al-Kofahi, M., 1998, Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products, *Water Research*, 32 (2), 498-502.

Gottardi, G. ve Galli, E., 1985, Zeolites of the heulandite group, In: Natural Zeolites, Eds: Springer, p. 256-305.

Gulnaz, O., Kaya, A. ve Dincer, S., 2006, The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye, *J Hazard Mater*, 134 (1-3), 190-196.

Gupta, G. S., Prasad, G. ve Singh, V. N., 1990, Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: Fly ash and coal, *Water Research*, 24 (1), 45-50.

Gupta, V. K. ve Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review, *J Environ Manage*, 90 (8), 2313-2342.

Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A. ve Agarwal, S., 2012, Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview, *Rsc Advances*, 2 (16), 6380-6388.

Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K. ve Gürses, M. S., 2016, Dyes and Pigments, SpringerBriefs in Molecular Science, p. 31-80.

Hmd, R. F. K., 2011, Degradation of some textile dyes using biological and physical treatments, Microbiology Department Faculty of Science Ain-Shams University 231.

Ho, Y.-S. ve McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34 (5), 451-465.

Ho, Y. S. ve McKay, G., 1998, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70 (2), 115-124.

Humelnicu, I., Băiceanu, A., Ignat, M.-E. ve Dulman, V., 2017, The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics, *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 274-287.

Hunger, K., Mischke, P., Rieper, W., Raue, R., Kunde, K. ve Engel, A., 2005, Azo dyes, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*.

Hunger, K., 2007, Industrial dyes: Chemistry, Properties, Applications, John Wiley & Sons, p. 1-35.

Ip, A. W. M., Barford, J. P. ve McKay, G., 2009, Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area, *Journal of Colloid and Interface Science*, 337 (1), 32-38.

Ip, W. M., 2009, Enhanced Biodegradation and Adsorption for Treating Dye-Containing Effluents, Ph.D.Thesis, *Hong Kong University of Science and Technology*.

Kang, Y. W. ve Hwang, K.-Y., 2000, Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Research*, 34 (10), 2786-2790.

Karakaya Çelik, M. ve Karakaya, N., 1998, Sistematik Mineraloji, *Bizim Büro Basımevi, Konya*, 71-72.

Karakaya, M. Ç., Karakaya, N. ve Yavuz, F., 2015, Geology And Conditions Of Formation Of The Zeolite-Bearing Deposits Southeast Of Ankara (Central Turkey), *Clays and Clay Minerals*, 63 (2), 85-109.

Karakaya, N., 1994, Doğal Zeolitler, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Semineri, Konya*.

Karasavvidis, C., Ioannou, Z. ve Dimirkou, A., 2013, Removal Of Methylene Blue From Aqueous Solutions Using Modified Zeolite And Activated Carbon Under Semi-Batch And Batch Operations. Proceedings of the 13th International Conference of Environmental Science and Technology. Athens, Greece.

Karcher, S., Kornmüller, A. ve Jekel, M., 2001, Cucurbituril for water treatment. Part I:: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes, *Water Research*, 35 (14), 3309-3316.

Kaya, R. H., 2011, Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Ni (II)nin giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi*, Eskişehir.

Kayacan, S., 2007, Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklastırılması, Yüksek Lisans, *Ankara Üniversitesi*, Ankara

Keleş, E., 2008, Kimyasal Bileşimi Farklı Üç Fosfat Kayasi İle Kurşun(II) İyonunun Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi*, Erzurum.

Kılıç, M. Y. ve Kestioğlu, K., 2008, Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması, *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 13 (1), 67-80.

Kocaer, F. O. ve Alkan, U., 2002, Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7 (1), 47-55.

Kumar, V., Wati, L., Singh-Nee Nigam, P., Banat, I., McMullan, G., Singh, D. ve Marchant, R., 1997, Microbial decolorization and bioremediation of anaerobically digested molasses spent wash effluent by aerobic bacterial cultures, *Microbios*, 89 (359), 81-90.

Langella, A., Cappelletti, P. ve Gennaro, R. d., 2001, Zeolites in Closed Hydrologic Systems, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45 (1), 235-260.

Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American chemical society*, 38 (11), 2221-2295.

Largitte, L. ve Pasquier, R., 2016, A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495-504.

Lee, C.-G., Alvarez, P. J. J., Nam, A., Park, S.-J., Do, T., Choi, U.-S. ve Lee, S.-H., 2017, Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: Kinetic, equilibrium, and regeneration studies, *Journal of Hazardous Materials*, 325, 223-229.

Liang, H.-W., Wang, L., Chen, P.-Y., Lin, H.-T., Chen, L.-F., He, D. ve Yu, S.-H., 2010, Carbonaceous Nanofiber Membranes for Selective Filtration and Separation of Nanoparticles, *Advanced Materials*, 22 (42), 4691-4695.

Lin, H., Wu, X. ve Zhu, J., 2016, Kinetics, equilibrium, and thermodynamics of ammonium sorption from swine manure by natural chabazite, *Separation Science and Technology*, 51 (2), 202-213.

Machenbach, I., 1998, Membrane technology for dyehouse effluent treatment, *Membrane Technology*, 96 (1998), 7-10.

Manu, B. ve Chaudhari, S., 2002, Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes, *Bioresource Technology*, 82 (3), 225-231.

Masters, A. F. ve Maschmeyer, T., 2011, Zeolites – From curiosity to cornerstone, *Microporous and Mesoporous Materials*, 142 (2), 423-438.

Metcalf, L., 2003, Wastewater engineering: treatment and reuse. Metcalf & Eddy Inc, McGraw-Hill Inc., New York.

Namasivayam, C. ve Kavitha, D., 2002, Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes and Pigments*, 54 (1), 47-58.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. ve Verstraete, W., 2003, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, 53 (6), 655-665.

Orbak, İ., 2009, AktİF Karbon İle Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.

Ölmez, T., Kabdaşlı, I. ve Tünay, O., 2003, Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimine etki eden faktörlerin belirlenmesi, *SKKD*, 13 (1), 19-24.

Öz, S., Hepbaşlı, A., Koçer, G. ve Akar, A., 2003, Doğal Zeolitlerin (Klinoptilolit) Ülkemizdeki Kullanım Olanakları Ve Enerji Uygulamaları, 1, *Ege Enerji Sempozyumu Ve Sergisi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Denizli, Mayıs*, 172-176.

Özcan, A. S., Erdem, B. ve Özcan, A., 2004, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (1), 44-54.

Özcan, A. S. ve Özcan, A., 2004, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276 (1), 39-46.

Özdemir, İ. B., 1999, Sabit Ve Akışkan Yataklı Kolon Reaktörlerde Doğal Kil Mineralleri Kullanılarak Amonyağın Giderilmesi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Özdemir, N., Bağrıaçık, M., Yılgın, M., Biçer, A. ve Kar, F., 2012, Aktifleştirilmiş Doğal Zeolit ile Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Adsorplanması. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi. Koç Üniversitesi, İstanbul.

Pagnanelli, F., Mainelli, S., Vegliò, F. ve Toro, L., 2003, Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling, *Chemical Engineering Science*, 58 (20), 4709-4717.

Parsa, J. B. ve Abbasi, M., 2007, Decolorization of synthetic and real wastewater by indirect electrochemical oxidation process, *Acta Chimica Slovenica*, 54 (4), 792.

Pathiraja, I. K., 2014, Removal of Acid Yellow 25 Dye onto Chitin Extracted from Waste Crab legs and Study of Adsorption Isotherms and Kinetics of AY25 Dye Adsorption, *Graduate School Southern Illinois University Edwardsville*, 83.

Peskov, M. V., Blatov, V. A., Ilyushin, G. D. ve Schwingenschlögl, U., 2012, Computer-Aided Modeling of Aluminophosphate Zeolites As Packings of Building Units, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (11), 6734-6744.

Pilatin, S. ve Kunduhoğlu, B., 2016, The Decolorization of Reactive Textile Dyes by Pleurotus Sajor-Caju *Journal of Applied Biological Sciences*, s 9 (2), 41-45.

Polat, E., Karaca, M., Demir, H. ve Onus, A. N., 2004, Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture, *Journal of fruit and ornamental plant research*, 12 (1), 183-189.

Qasaimeh, A., AlSharie, H. ve Masoud, T., 2015, A review on constructed wetlands components and heavy metal removal from wastewater, *Journal of Environmental Protection*, 6 (07), 710.

Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m. ve Zhang, Q.-x., 2009, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10 (5), 716-724.

Qu, F., Liang, H., Zhou, J., Nan, J., Shao, S., Zhang, J. ve Li, G., 2014, Ultrafiltration membrane fouling caused by extracellular organic matter (EOM) from Microcystis aeruginosa: Effects of membrane pore size and surface hydrophobicity, *Journal of Membrane Science*, 449, 58-66.

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A., 2010, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1), 70-80.

Raghuvir, P. B., Corda, N. C., Kini, M. S. ve Mathew, T. M., 2018, A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon, *MATEC Web of Conferences*, 144.

Ramachandra, T., Ahalya, N. ve Kanamadi, R., 2005, Biosorption: techniques and mechanisms, *A report, http:/ces. iisc. ernet. in/energy, http/ces. iisc. ernet. in/biodiversity, cestvr@ us. iisc. ernet. in*.

Ramakrishna, K. R. ve Viraraghavan, T., 1997, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Science and Technology*, 36 (2), 189-196.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77 (3), 247-255.

Rozzi, A., Antonelli, M. ve Arcari, M., 1999, Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse, *Water Science and Technology*, 40 (4-5), 409-416.

Ruthven, D. M., 1984, Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, p.

Rytwo, G., Nir, S., Crespin, M. ve Margulies, L., 2000, Adsorption and Interactions of Methyl Green with Montmorillonite and Sepiolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 222 (1), 12-19.

Sakizci, M. ve Özer, M., 2019, The characterization and methane adsorption of Ag-, Cu-, Fe-, and H-exchanged chabazite-rich tuff from Turkey, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 1-12.

Samiey, B. ve Toosi, A. R., 2010, Adsorption of malachite green on silica gel: Effects of NaCl, pH and 2-propanol, *Journal of Hazardous Materials*, 184 (1) (1-3), 739-745.

Sand, L. B. ve Mumpton, F. A., 1978, Natural zeolites: occurrence, properties, and use, *Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY*.

Sangeetha, K. ve Ajitha, S., 2017, Biodegradation Of Textile Dyes Using Bacteria Isolated From The Textile Effluent, *International Multidisciplinary Innovative Research Journal*, 1 (2) (2), 1-8.

Saxton, C. G., Kruth, A., Castro, M., Wright, P. A. ve Howe, R. F., 2010, Xenon adsorption in synthetic chabazite zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 129 (1-2), 68-73.

Sencan, S., 2001, Düsük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Gebze.

Seyitoğlu, M. F., 2011, Sulu Çözeltiden Metilen Mavisinin Bazı Biyosorbentler ile Uzaklastırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi*, Diyarbakır.

Singh, L. ve Pal Singh, V., 2015, Textile Dyes Degradation: A Microbial Approach for Biodegradation of Pollutants, In, Eds, p. 18.

Sismanoglu, T., Kismir, Y. ve Karakus, S., 2010, Single and binary adsorption of reactive dyes from aqueous solutions onto clinoptilolite, *Journal of Hazardous Materials*, 184 (1-3), 164-169.

Sivamani, S. ve Leena, G., 2009, Removal of dyes from wastewater using adsorption-a review, *Int. J. Biosci. Technol*, 2 (4), 47-51.

Solisio, C. ve Aliakbarian, B., 2017, Methylene blue adsorption using chabazite: Kinetics and equilibrium modelling, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95 (9), 1760-1767.

Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H., 2000, İndigo Boyar Maddelerinin Anaerobik Arıtılabilirliklerinin İncelenmesi, *Deü Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*, 2(3), 23-24.

Swaminathan, K., Pachhade, K. ve Sandhya, S., 2005a, Decomposition of a dye intermediate,(H-acid) 1 amino-8-naphthol-3, 6 disulfonic acid in aqueous solution by ozonation, *Desalination*, 186 (1-3), 155-164.

Swaminathan, K., Pachhade, K. ve Sandhya, S., 2005b, Decomposition of a dye intermediate, (H-acid) 1 amino-8-naphthol-3,6 disulfonic acid in aqueous solution by ozonation, *Desalination*, 186 (1-3), 155-164.

Şahin, B., 2013, Şabazit, Doğadan Bir Zeolit, *Madencilik, MTA Genel Müdürlüğü, Türkiye*.

Tang, W., He, D., Zhang, C., Kovalsky, P. ve Waite, T. D., 2017, Comparison of Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) water treatment processes, *Water Research*, 120, 229-237.

Temkin, M., 1940, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, *Acta physiochim. URSS*, 12, 327-356.

Thomas, J. M. ve Harris, K. D. M., 2016, Some of tomorrow's catalysts for processing renewable and non-renewable feedstocks, diminishing anthropogenic carbon dioxide and increasing the production of energy, *Energy Environ. Sci.*, 9 (3), 687-708.

Uçar, B., 2009, Tekstil Atık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi*, Ankara.

Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W. K. ve Saint, C., 2009, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chemical Engineering Journal*, 148 (2), 354-364.

Wang, C.-C., Juang, L.-C., Hsu, T.-C., Lee, C.-K., Lee, J.-F. ve Huang, F.-C., 2004, Adsorption of basic dyes onto montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273 (1), 80-86.

Wang, K., Furney, T. D. ve Hawley, M. C., 1995, Modeling the HF adsorption process on wood chips in a packed-bed reactor, *Chemical Engineering Science*, 50 (18), 2883-2897.

Wang, S. ve Zhu, Z. H., 2006, Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 946-952.

Wang, S. ve Ariyanto, E., 2007, Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314 (1), 25-31.

Waring, D. R. ve Hallas, G., 2013, The Chemistry and Application of Dyes, Springer Science & Business Media, p. 17-103.

Weng, C.-H. ve Pan, Y.-F., 2007, Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay, *Journal of Hazardous Materials*, 144 (1), 355-362.

Worch, E., 2012, Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling, Walter de Gruyter, p. 1-5.

Wu, C.-H., 2007, Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 144 (1-2), 93-100.

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

Wu, G., Koliadima, A., Her, Y.-S. ve Matijević, E., 1997, Adsorption of dyes on nanosize modified silica particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 195 (1), 222-228.

Yaldız, S., 2017, Application Of Tubular Ceramic Nanofiltration Membranes For Textile Wastewater Desalination *The Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology*, 99.

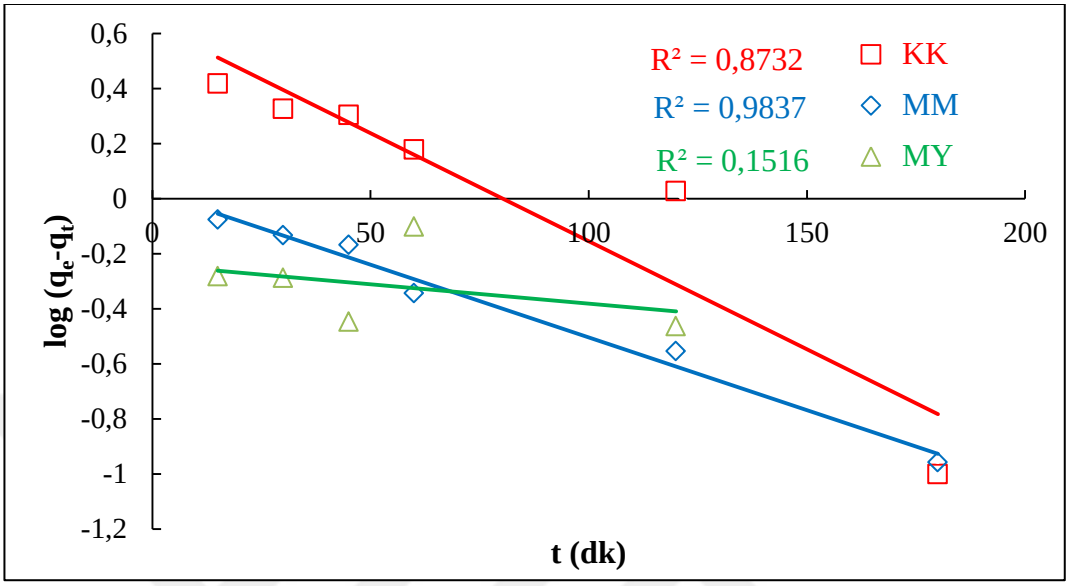
Yoshida, H., Okamoto, A. ve Kataoka, T., 1993, Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers: Equilibria, *Chemical Engineering Science*, 48 (12), 2267-2272.

Yu, M., Han, Y., Li, J. ve Wang, L., 2017, CO2-activated porous carbon derived from cattail biomass for removal of malachite green dye and application as supercapacitors, *Chemical Engineering Journal*, 317, 493-502.

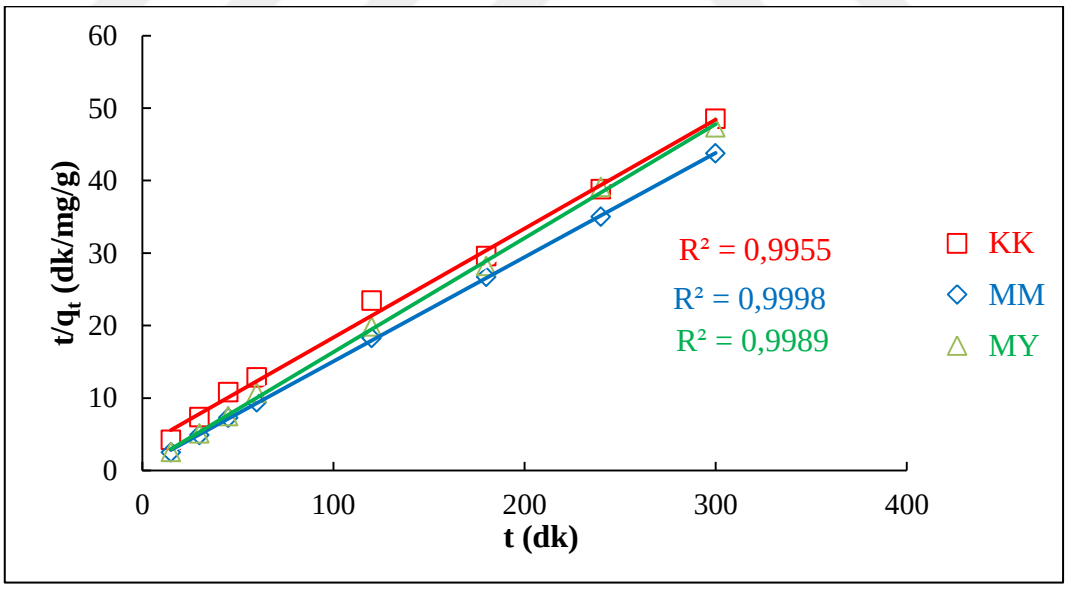
Zhang, Y., Yu, F., Cheng, W., Wang, J. ve Ma, J., 2017, Adsorption Equilibrium and Kinetics of the Removal of Ammoniacal Nitrogen by Zeolite X/Activated Carbon Composite Synthesized from Elutrilithe, *Journal of Chemistry*, 2017, 1-9.

EKLER

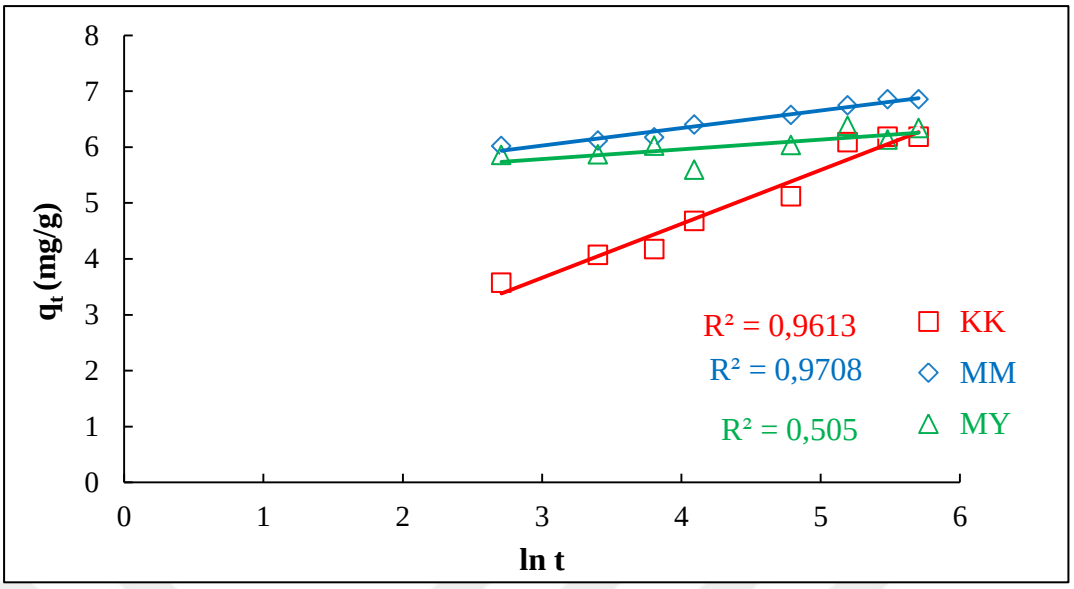
EK 1. Kinetik Model Parametrelerinin Hesaplanma Grafikleri



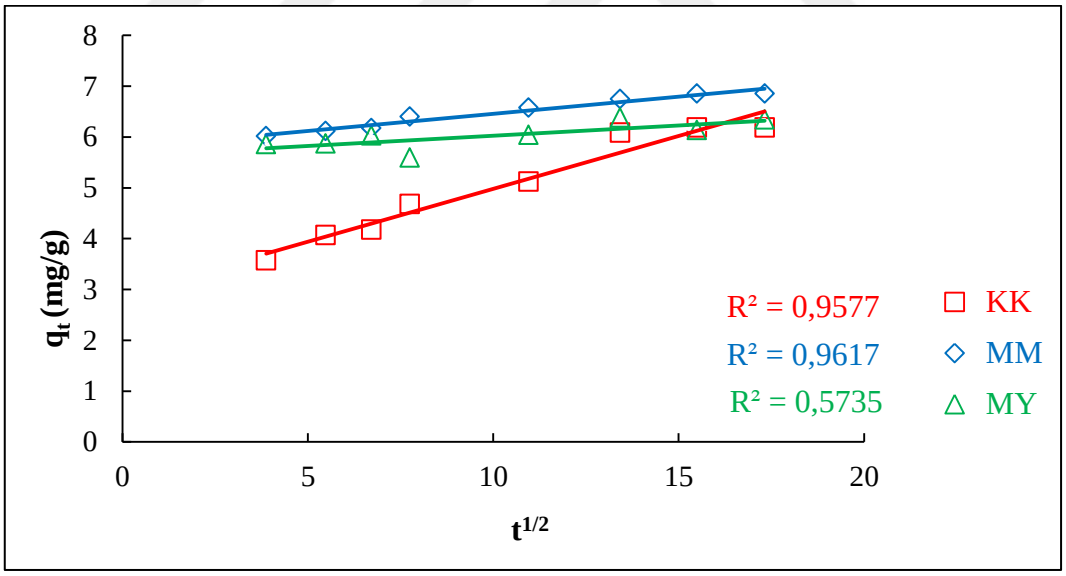
Şekil Ek 1.1. Sentetik boyaların şabazit ile adsorpsiyonu için görünür birinci derece kinetik model grafiği



Şekil Ek 1.2. Sentetik boyaların şabazit ile adsorpsiyonu için görünür ikinci derece kinetik model grafiği

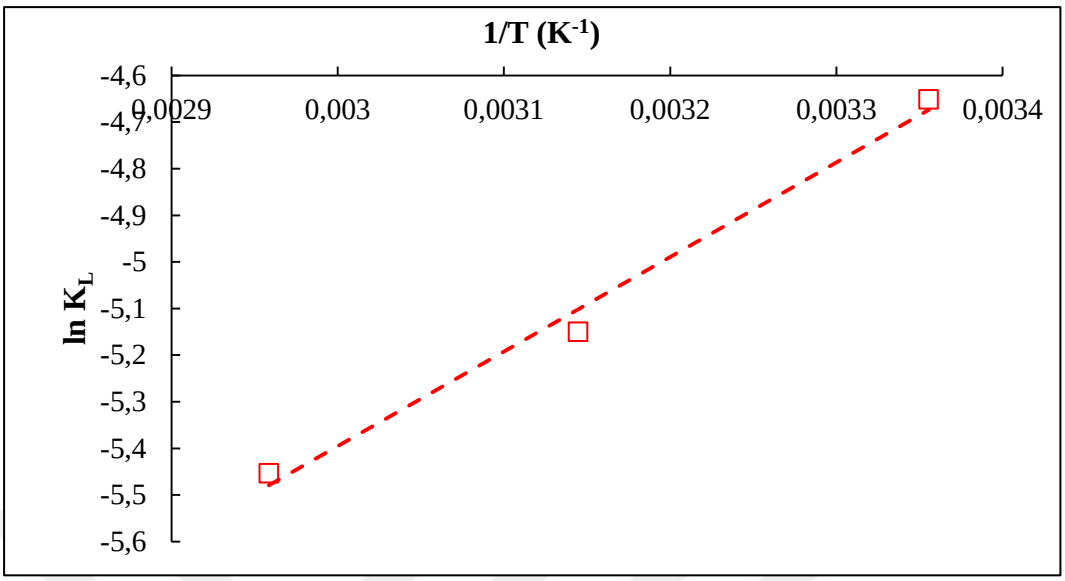


Şekil Ek 1.3. Sentetik boyaların şabazit ile adsorpsiyonu için Elovich kinetik model grafiği

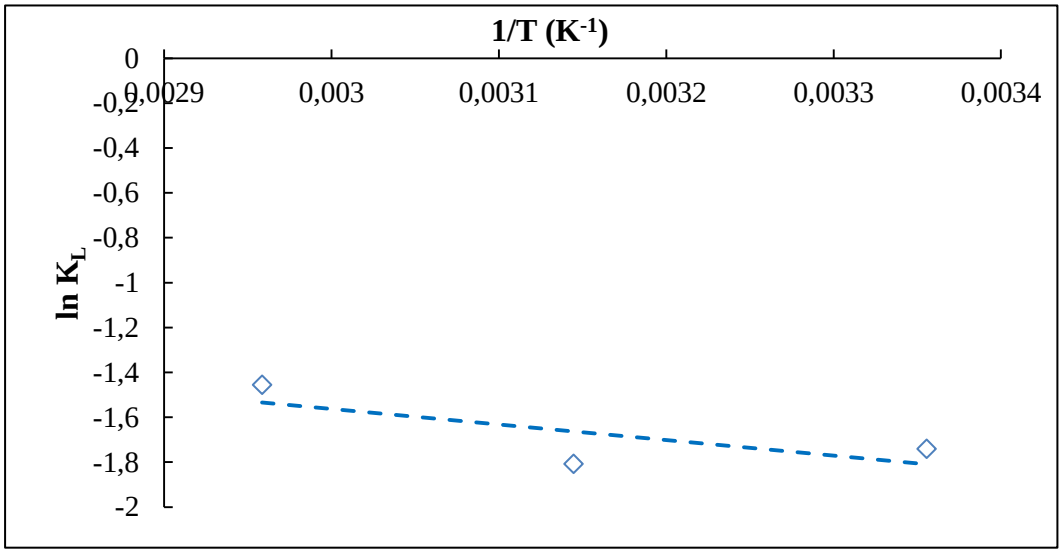


Şekil Ek 1.4. Sentetik boyaların şabazit ile adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon model grafiği

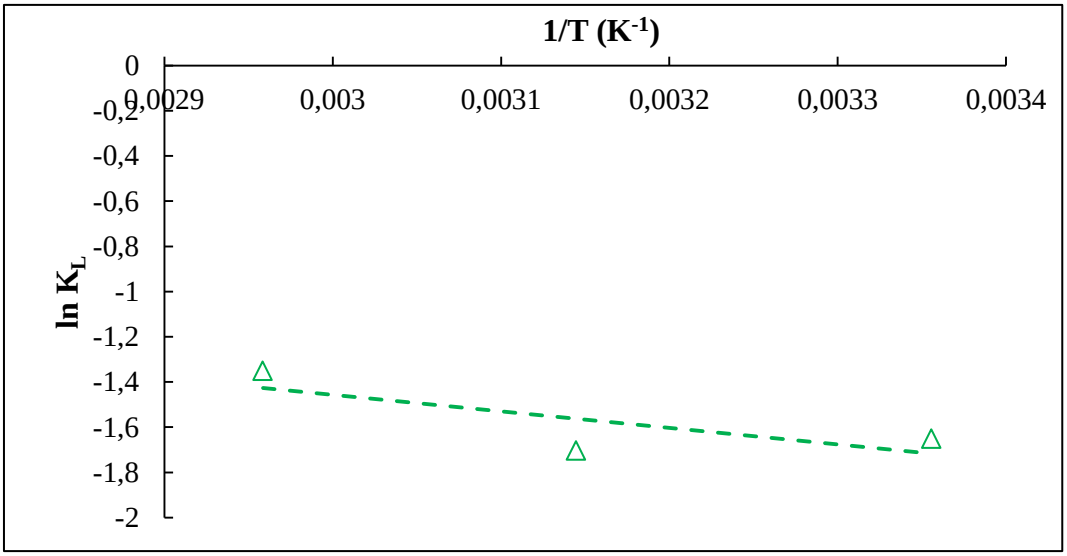
EK 2. Termodinamik Parametrelerin Hesaplanma Grafikleri



Şekil Ek 2.1. Şabazit ile Kongo kırmızısı adsorpsiyonu için 1/T - ln K_L grafiği

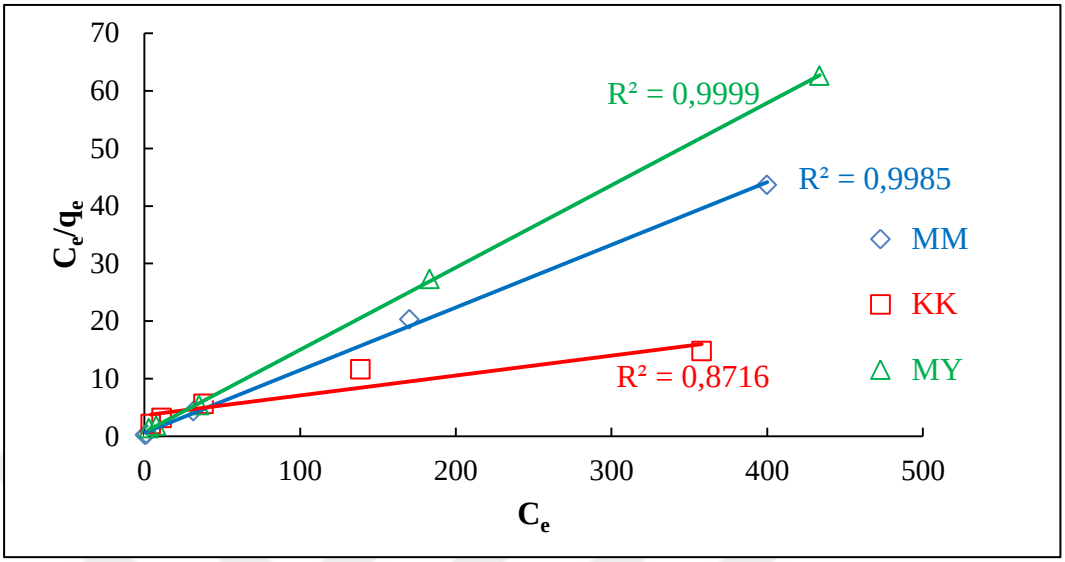


Şekil Ek 2.2. Şabazit ile Metilen mavisi adsorpsiyonu için 1/T - ln K_L grafiği

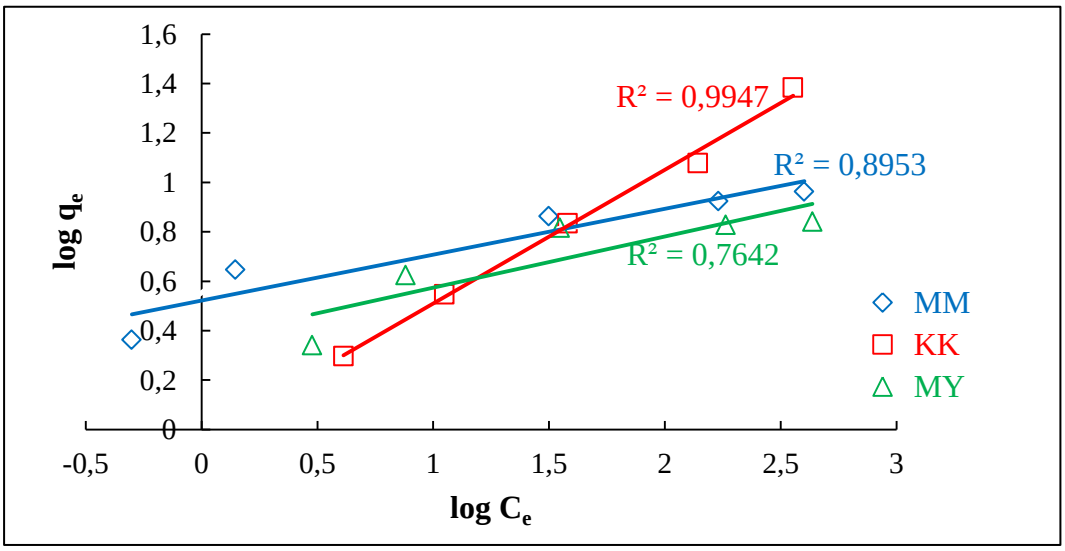


Şekil Ek 2.3. Şabazit ile Malahit yeşili adsorpsiyonu için 1/T - ln K_L grafiği

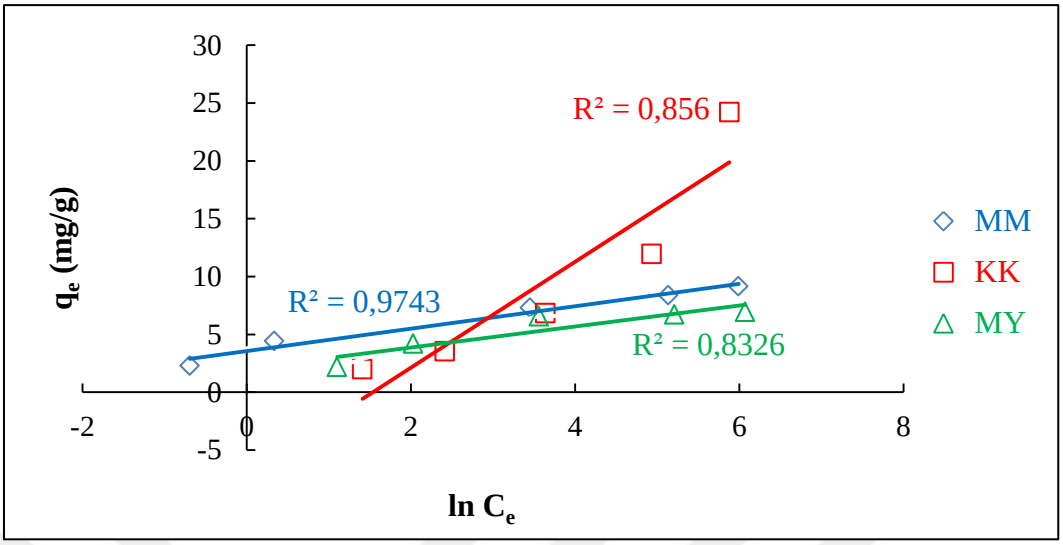
EK 3. İzoterm Model Parametrelerinin Hesaplanma Grafikleri



Şekil Ek 3.1. Şabazit ile sentetik boyaların adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model grafiği

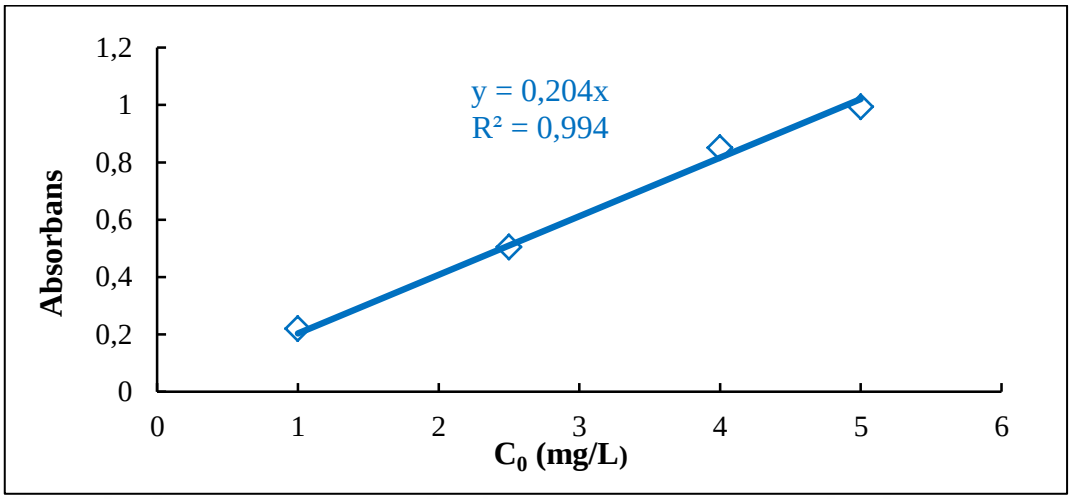


Şekil Ek 3.2. Şabazit ve sentetik boyaların adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model grafiği

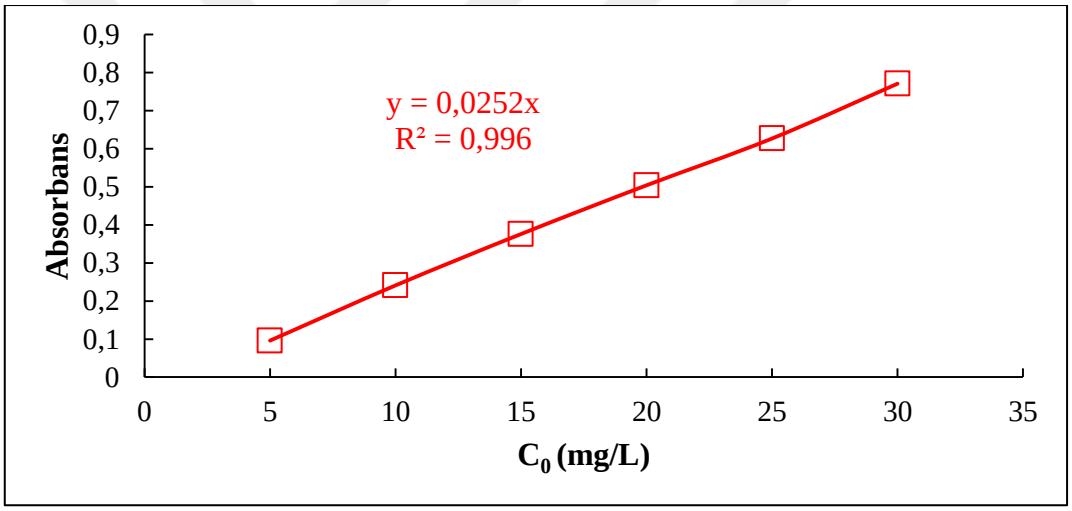


Şekil Ek 3.3. Şabazit ve sentetik boyaların adsorpsiyonu için Temkin izoterm model grafiği

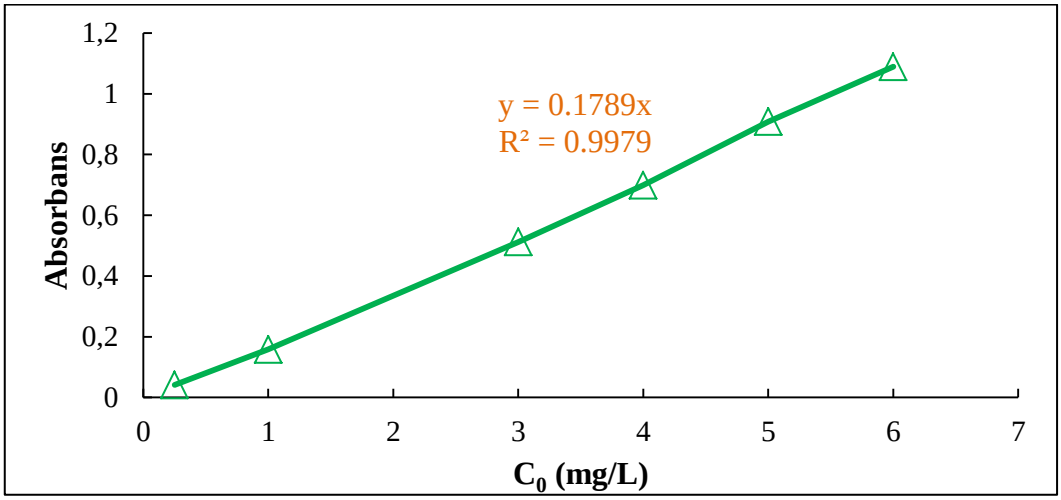
EK 4. Sentetik Boya Çalışmalarının Kalibrasyon Grafikleri



Şekil Ek 4.1. Metilen mavisi derişim analizi için kalibrasyon eğrisi



Şekil Ek 4.2. Kongo kırmızısı derişim analizi için kalibrasyon eğrisi



Şekil Ek 4.3. Malahit yeşili derişim analizi için kalibrasyon eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Funda ÇUFADAR
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Yeri ve Tarihi : Mersin- 12.12.1971
Telefon : +90 544 4726241
Faks :
E-Posta : funda_kb@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Mersin Tevfik Sırrı Gür Lisesi- Mersin			1988
Üniversite	:	Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi- Ankara			1993
Yüksek Lisans	:	Konya Teknik Üniversitesi- Konya			
Doktora	:				

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013-2016	İŞÇİ SAĞLIK OSGB	İŞ GÜVENLİĞİ UZMANI
2016-	SMART SOLAR ENERJİ	İSG UZMANI
2016-	SUPAR SUPAP A.Ş.	İSG UZMANI
2016-	ERDİREN DİŞLİ	İSG UZMANI

UZMANLIK ALANI: İş Güvenliği

YABANCI DİLLER: İngilizce

YAYINLAR

Çufadar F., Ali K., Zeidan H., Karakaya N., Karakaya M.Ç., Martı M.E., *"Use of chabazite for the removal of dyestuff from aqueous solutions"*, MCM 2016, İzmir, Turkey.