

**T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AZUR A’NIN DOĞAL VE MODİFİYE
KLİNOPTİLOLİT ÜZERİNE ADSORBSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHİTTİN KESKİNER

KİMYA ANABİLİM DALI

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Mahmut TOPRAK**

BİNGÖL-2019



T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**AZURE A’NIN DOĞAL VE MODİFİYE
KLİNOPTİLOLİT ÜZERİNE ADSORPSİYONU**

Doç.Dr. Mahmut TOPRAK danışmanlığında, Muhittin KESKİNER tarafından hazırlanan bu çalışma 31/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mustafa ARIK

İmza :

Üye : Prof. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

İmza :

Üye : Doç Dr. Mahmut TOPRAK

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun// tarih ve/
.. nolu kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zafer ŞİAR
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın her aşmasında, pratik ve teorik bilgilerini, tecrübelerini ve manevi desteğini benden esirgemeyen, tez çalışması süresince beni daima doğru şekilde yönlendiren, yardımlarını ve bilgi birikimini esirgemeyen, çalışmaların tamamlanması için gerekli desteği veren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mahmut TOPRAK'a teşekkür ederim. Yüksek lisans programı süresince ders aldığım hocaların her birine sağladıkları katkıdan dolayı ayrıca teşekkür ederim. Deneysel çalışmalar Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar esnasında yardımlarını gördüğüm başta değerli dostum Sayın Ömer TÜRK'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak tezin hazırlanması süresince gösterdikleri sabır, fedakârlık ve desteklerinden dolayı eşim Sayın Özlem KESKİNER'e, çocuklarım Sayın Emre Eren KESKİNER ve Sayın Hasan Erdem KESKİNER'e özellikle teşekkürü bir borç bilirim.

Muhittin KESKİNER
Bingöl 2019

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Zeolitler.....	2
1.2. Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	2
1.2.1.2 Sentetik Zeolitler	2
1.2.2 Doğal Zeolitler.....	3
1.2.1.1. Klinoptilolit	3
1.3. Zeolitın Yapısı.....	5
1.4. Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri.....	6
1.5. Zeolitlerin Kimyasal Özellikleri.....	7
1.5.1. Zeolitlerin Adsorpsiyon Özellikleri.....	7
1.5.2. Zeolitlerin İyon Değiştirme Özellikleri.....	7
1.5.3. Zeolitlerin Katalizör Özellikleri.....	8
1.5.4. Zeolitlerin Dehidrasyon ve Dehidroksilasyon Özellikleri.....	8
1.6. Boyar Maddeler.....	9
1.7. Azur A Boyar Maddesi.....	9
1.8. Adsorpsiyon.....	11
1.8.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	11
1.8.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	11
1.8.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	12

1.8.2. Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler.....	12
1.8.2.1. Adsorban Yüzey Alanı.....	12
1.8.2.2. Adsorbatın Çözünürlüğü ve Molekül Yapısı.....	12
1.8.2.3. Sıcaklık.....	12
1.8.2.4. pH.....	13
1.8.2.5. Başlangıç Adsorbat ve Adsorban Miktarı.....	13
1.8.2.6. Temas Süresi ve Karıştırma Hızı.....	13
1.8.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	14
1.8.3.1. Langmuir İzotermi.....	14
1.8.3.2. Freundlich İzotermi.....	15
1.8.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	16
1.8.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model.....	16
1.8.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model.....	16
1.8.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli Model.....	17
1.8.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	17
1.8.6. Diğer Denklemler.....	18
 2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	 19
 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	 23
3.1. Materyal.....	23
3.1.1. Deneyde kullanılan Kimyasallar.....	23
3.1.2. Deneyde kullanılan Cihazlar.....	23
3.1.3. Doğal Klinoptilolit (DKLN) Hazırlanması.....	24
3.1.4. DKLN'in Sıcaklıkla Modifikasyonu	24
3.1.5. DKLN'in Asitle Modifikasyonu	24
3.1.6. MKLN1'in Asitle Modifikasyonu	25
3.1.7. Azur A Çözeltilerinin Hazırlanması	25
3.2. Yöntem.....	25
3.2.1. Adsorpsiyona Başlangıç Adsorbat Derişiminin Etkisi	25
3.2.2. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi	26
3.2.3. Adsorpsiyona pH'ın Etkisi	26
3.2.4. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi	26

4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
4.1. Başlangıç Boyar Madde Etkisi.....	27
4.2. Adsorban Miktarının Etkisi.....	31
4.3. pH'ın Etkisi.....	34
4.4. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi.....	36
4.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	40
4.6. Adsorpsiyona Adsorban Yüzey Alanının Etkisi.....	47
4.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	47
4.8. Termodinamik İncelemeler.....	55
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	65

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DKLN	: Doğal klinoptilolit kili
MKLN1	: 220 °C'de modifiye edilmiş klinoptilolit kili
MKLN2	: Doğal klinoptilolit'in sülfürik asitle modifiye edilmiş hali
MKLN3	: MKLN2'in sülfürik asitle modifiye edilmiş hali
q_e	: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
A	: Absorbans dalga boyu (nm)
ϵ	: Molar adsorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)
b	: Işık yolu (cm)
c	: Molarite (mol/L)
R^2	: Korelasyon katsayısı
C_e	: Denge derişimi (mg/L)
C^0	: Başlangıç madde derişimi (mg/L)
C_{ads}	: Adsorplanan boyar madden derişimi (mg/L)
$q_e(hsp)$	: Adsorbanın teorik adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
$q_e (dny)$	: Adsorbanın deneysel adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_m	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
K_L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)
R_L	: Adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren boyutsuz dağılma sabiti
K_f	: Freundlich adsorpsiyon sabiti (L/g)
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu (g/L)
q_{eq}	: Denge anındaki adsorpsiyon miktarı (mg/g)
q_t	: Herhangi bir "t" anındaki adsorpsiyon miktarı (mg/g)
K_{pf}	: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dakika ⁻¹)
t	: Temas süresi (dakika)
K_{ps}	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
K_{id}	: Partikül içi difüzyon hız sabiti (g/mg.dakika ^{1/2})

C	: Adsorban ile adsorbat arasındaki tabakanın sınır kalınlığı
ΔH^0	: Entalpi değişimi (J/mol)
ΔS^0	: Entropi değişimi (J/mol.K)
ΔG^0	: Gibbs serbest enerjisi (J/mol)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
K_c	: Adsorpsiyon denge sabiti
R	: Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
MW	: Adsorbatın molekül ağırlığı (g/mol)
S	: Adsorbanın yüzey alanı (m ² /g)
NA	: Avagadro sayısı
a	: Adsorbat molekülünün alanı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Farklı boyutlardaki doğal klinoptilolit.....	2
Şekil 1.2.	Klinoptilolit'in doğal yapısı	4
Şekil 1.3.	Silisyum ve alüminyum atomlarının oksijen atomları ile çevrelenmesi ile oluşan karakteristik zeolit yapısı.....	5
Şekil 1.4.	SiO ₂ tetrahedratlardan oluşan zeolit kafesi	6
Şekil 1.5.	Azur A'nın molekül yapısı.....	10
Şekil 4.1.	Lambert- Beer grafiği	27
Şekil 4.2.	Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyon etkisi.....	28
Şekil 4.3.	Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyon etkisi	29
Şekil 4.4.	Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyon etkisi	30
Şekil 4.5.	Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi	31
Şekil 4.6.	Azure A'nın farklı miktarlardaki DKLN üzerine adsorpsiyonunun zamana göre değişimi	32
Şekil 4.7.	Azure A'nın farklı miktarlardaki MKLN1 üzerine adsorpsiyonunun zamana göre değişimi	33
Şekil 4.8.	Azure A'nın farklı miktarlardaki MKLN2 üzerine adsorpsiyonunun zamana göre değişimi	33
Şekil 4.9.	Azure A'nın farklı miktarlardaki MKLN3 üzerine adsorpsiyonunun zamana göre değişimi	34
Şekil 4.10.	Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	35
Şekil 4.11.	Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	38

Şekil 4.12.	Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	38
Şekil 4.13.	Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	39
Şekil 4.14.	Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	40
Şekil 4.15.	Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	41
Şekil 4.16.	Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	41
Şekil 4.17.	Azure A'nın DKLN1 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	42
Şekil 4.18.	Azure A'nın DKLN1 üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	42
Şekil 4.19.	Azure A'nın DKLN2 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	43
Şekil 4.20.	Azure A'nın DKLN2 üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	43
Şekil 4.21.	Azure A'nın DKLN3 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	44
Şekil 4.22.	Azure A'nın DKLN3 üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	44
Şekil 4.23.	Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model.....	48
Şekil 4.24.	Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	48
Şekil 4.25.	Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik modeli.....	49
Şekil 4.26.	Azure A'nın DKLN1 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model.....	49
Şekil 4.27.	Azure A'nın DKLN1 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	50

Şekil 4.28.	Azure A'nın DKLN1 üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon dereceden kinetik model.....	50
Şekil 4.29.	Azure A'nın DKLN2 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model.....	51
Şekil 4.30.	Azure A'nın DKLN2 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	51
Şekil 4.31.	Azure A'nın DKLN2 üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon dereceden kinetik model.....	52
Şekil 4.32.	Azure A'nın DKLN3 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model.....	52
Şekil 4.33.	Azure A'nın DKLN3 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	53
Şekil 4.34.	Azure A'nın DKLN3 üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik modeli.....	53
Şekil 4.35.	Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreleri hesaplamada faydalanılan $\ln Kc$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.....	55
Şekil 4.36.	Azure A'nın DKLN1 üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreleri hesaplamada faydalanılan $\ln Kc$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.....	56
Şekil 4.37.	Azure A'nın DKLN2 üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri hesaplamada faydalanılan $\ln Kc$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.....	56
Şekil 4.38.	Azure A'nın DKLN3 üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri hesaplamada faydalanılan $\ln Kc$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği.....	57

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Klinoptilolitin kimyasal bileşenleri	4
Tablo 1.2.	Klinoptilolite ait bazı özellikler	5
Tablo 1.3.	Klinoptilolite ait fiziksel özellikler	6
Tablo 1.4.	Azure A'nın fizikokimyasal özellikleri.....	10
Tablo 1.5.	R_L değerleri ve izoterm modelleri.....	15
Tablo 4.1	Farklı pH'larda Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler	35
Tablo 4.2.	Farklı sıcaklıklarda Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler.....	37
Tablo 4.3.	Azur A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	45
Tablo 4.4.	Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametrelere ait sayısal veriler.....	54
Tablo 4.5.	Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametrelere ait sayısal veriler.....	57

AZURE A’NIN DOĞAL VE MODİFİYE KLİNOPTİLOLİT ÜZERİNE ADSORPSİYONU

ÖZET

Bu tez çalışmasında; endüstride oldukça geniş uygulama alanına sahip Azure A boyar maddesinin sulu çözeltilerinden doğal (DKLN) ve modifiyeli edilmiş klinoptilolit (MKLN, MKLN2 ve MKLN3) üzerine adsorpsiyonu, zaman, sıcaklık, pH, başlangıç boyar madde ve adsorban madde miktarı gibi değişik parametreler göz önüne alınarak incelendi. Ayrıca adsorpsiyon prosesleri için adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik parametreleri belirlendi. Elde edilen sonuçlarda MKLN2’nin adsorpsiyon kapasitesi diğer adsorbanlardan daha fazla olduğu bulundu. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde tüm adsorbanlar için başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun da arttığı fakat adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyonun azaldığı belirlendi. Adsorpsiyon denge verileri, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile test edildi. Sonuçlarda, Azure A’nın DKLN, MKLN1 ve MKLN2 üzerine adsorpsiyonu Freundlich izotermine, MKLN3 üzerine adsorpsiyonu ise Langmuir izotermine uyduğu görüldü. Azure A’nın MKLN1 ve MKLN2 üzerine adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetik model, MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için ise yalancı birinci derece kinetik model daha uygun olduğu belirlendi. Azure A’nın DKLN üzerine adsorpsiyonu çoklu adsorpsiyon prosesleri olabileceği önerildi. Termodinamik incelemeler sonucunda Azure ‘nın tüm adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu kendiliğinden gerçekleştiği ve endotermik olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Azure A, Klinoptilolit, adsorpsiyon izotermi, kinetik, termodinamik.

ADSORPTION OF AZURE A ON NATURAL AND MODIFIED CLINOPTILOLITE

ABSTRACT

In this thesis study, the adsorption of Azure A that has a wide range of applications in the industry dyestuff from aqueous solutions onto natural and modified Clinoptilolite was investigated by taking into consideration various parameters such as time, temperature, pH, initial dyestuff and amount of adsorbent. Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic parameters for adsorption processes are also determined. The results showed that the adsorption capacity of MKLN2 was found to be higher than other adsorbents. In the adsorption experiments, Adsorption for all adsorbents increased as the concentration of initial dyestuff, the pH and temperature increase. But, adsorption decreased as the amount of adsorbate increases. The adsorption equilibrium data were tested by the Langmuir and Freundlich isotherm models. The results showed that the adsorption of Azure A on DKLN, MKLN1 and MKLN2 fitted the Freundlich isotherm well. The adsorption of Azure A onto MKLN3 is more suitable for the Langmuir model. The adsorption kinetic of Azure A onto MKLN1 and MKLN2 was described by the pseudo-second-order model. The adsorption of Azure A onto DKLN may also be followed by multiple adsorption processes. It was proposed that adsorption of Azure A to DKLN could be multiple adsorption processes. It was proposed that the pseudo-first-order kinetic model is more suitable for adsorption of Azure A onto MKLN3. It was determined that Adsorption of Azure A onto all adsorbents were an endothermic and spontaneous process.

Keywords: Azure A, Clinoptilolite, adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic.

1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojik ve bilimsel gelişimin çok hızlı olduğu dünyamızda, canlı yaşamının temelini oluşturan ekolojik dengenin bozulması tehlikesini de beraberinde getirmektedir. Özellikle çevre kirliliğine yol açan bu sorunun çözümüne yönelik çalışmalar yapılmasını gerekli kılmaktadır.

Ülkemizde de hızlı nüfus artışına paralel olarak büyüyen endüstrileşmeyle birlikte çevre kirliliği gündemdeki yerini korumaktadır. Çevre kirliliğine neden olan ve çözüm bekleyen sorunların başında atık suların oluşturduğu kirliliktir. Ülkemizin kalkınması ve sanayileşmesi için kurulması teşvik edilen fabrikalardan bazıları gerek yasal açıklardan yararlanarak, gerekse bilgisizlikten dolayı atık sularını bilinçsiz bir şekilde çevreye vermektedirler (Karışlı 1994).

Özellikle tekstil ve boya endüstrisinde açığa çıkan renkli sularda sağlığa zararlı çeşitli toksik ve kanserojen maddeler bulunmaktadır. Suda oluşan renklilik ışık geçirgenliğini azalttıp bazı canlıların yaşamı için tehlike oluşturabilmektedir. Bu sebeplerden dolayı atık suların boyalardan arındırıldıktan sonra çevreye salınması büyük önem taşımaktadır (Barrera-Diaz et al. 2003).

Adsorpsiyon işlevlerinin atık sularını artıma işlemlerinde yaygınlaşması ile birlikte adsorbanın düşük maliyetli olması arayışı ön plana çıkarmaktadır. Günümüzde insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen boyaların ve ağır metallerin sulardan arındırılması için killer ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları oldukça fazla olduğu görülmektedir. Mikro gözenekli yapıda olan Zeolitler ön plandadır. Zeolitler kristalsi yapıda olup bileşiminde bulunan silikatlardan dolayı moleküler elek, yapı malzemesi ve tarım gibi değişik alanlarda da kullanılmaktadır. Teknolojinin ilerlemesi hammadde gereksinimini arttırdığından her geçen gün zeolitlerinde kullanımını da arttırmaktadır. (Flanigan EM, Mumpton 1981; Tsitsishvili et al. 1992).

1.1. Zeolitler

Yaklaşık 50 yıldır zeolitler endüstrisinde absorban, katalizör ve iyon değıştirici olarak kullanılmaktadır. Zeolitler alüminyum silikatlar olup kristal yapılarında alkali ve toprak alkali elementlerini bulundurmaktadır. Zeolitler mikro gözenekli ve kristal yapısı düzenli olup gözeneklerine kolayca su alırlar. Kurutulduğunda ise suyun içinde bulunan katyonlar örgü yüzeyinde kalır. Zeolitlerin absorplama ve iyon değıştirme kapasitesinin yüksek olması buna ilaveten yoğunluklarının düşük olması kullanım alanını oldukça genişletmektedir (Öter 2002). Şekil 1.1’de doğal zeolit olan klinoptilolit gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Farklı boyutlardaki doğal klinoptilolit

1.2. Zeolitlerin Sınıflandırılması

1.2.1. Sentetik Zeolitler

Kayaçların oyuklarından çıkarılan zeolitler endüstride kullanım alanı her geçen gün arttıkça zeolit talepleri karşılanamamıştır. Dolayısıyla zeolitlerin yapay olarak üretilmesini zorunlu kılmıştır. Sentetik zeolit üretimi ilk olarak 1949’da Union Carvide Şirketinin Linde bölümü laboratuvarında başarılmıştır. Havada bulunan oksijeni ve azotu ayırabilen şabazit zeolitini sentetik olarak yapmayı amaçlarken sentezlenen zeolit şabazitten çok daha iyi moleküler elek ve adsorpsiyon özelliği olan Linde A tipi zeolit elde edilmiştir (Mumpton 1978). Yapay olarak yaklaşık 150 zeolit türü sentezlenmiştir. Bunların en önemlileri zeolit A, X ve Y’dir. Daha sonra yapılan araştırmalar sonucunda Orta ve Güney Afrika, Kuzey ve Orta Amerika ve Yeni Zelanda’da büyük ölçekte rezerv

bulunmuştur. Yapay olarak elde edilen zeolitlerin yüksek maliyete sahip olmasından dolayı ucuz olan doğal zeolitlerin kullanımına tekrar dönmüştür (Mumpton 1978). Sentetik zeolitler doğal zeolite göre daha fazla değişebilen katyon miktarına ve iyon değişim kapasitesine sahiptirler

1.2.2. Doğal Zeolitler

Doğal zeolitler milyonlarca yıl önce volkanik patlamalar sonucu oluşmuştur. Açığa çıkan lavlar okyanuslarla karşılaşması sonucu soğumuş ve tabakalar meydana gelmiştir. Başlıca bilinen zeolitler camsı saydam tüflerden oluşmuştur. Doğada kullanılabilirlik açısından yaygın olan zeolit mineralleri; şabazit, analsim, klinoptilolit, mordenit, eriyonit, ve filipsittir (Sherman 1999).

Doğada büyük rezervlere sahip doğal zeolitlerin, işletilmesi diğer madenlere göre çok daha ucuz ve kolaydır. Fakat doğal zeolitlerin istenilen gözenek çaplarında ve saflıkta olmamaları nedeniyle yeni arayışları beraberinde getirmiştir.

1.2.2.1. Klinoptilolit

Doğal bir zeolit olan klinoptilolit kili, Balıkesir Bigadiç ve Sivas yöresinden çıkarılmaktadır. Bu yörelerde toplamda yaklaşık 5.000.000.000 tondan daha fazla rezervin olduğu bilinmektedir. Klinoptilolit kili, $(Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)]_{30}24H_2O)$ veya $(Na_2,K_2,Ca,Mg)_3[(AlO_2)_6(SiO_2)]_{30}24H_2O$ kimyasal formülüne sahiptir. Kristal yapısı monoklinikdir. Yapının ismi Hidrate Sodyum Potasyum Kalsiyum Alumüno Silikat, kısaca Potasyum-kalsiyum-sodyum Alumino silikadır. Hava ortamında 700 °C'ye kadar ulaşan ısısal kararlılığa sahiptir (Breck 1974). Klinoptilolit, basit teknikler kullanılarak yüksek saflıkta kolaylıkla elde edilen bir doğal zeolit olup ticari alanda büyük ilgi görmektedir. Klinoptilolit kayalarları genellikle %60-90 oranında klinoptilolit, geri kalan kısımları ise feldspar, kil ve kuartz bulunmaktadır (Tablo 1.1).

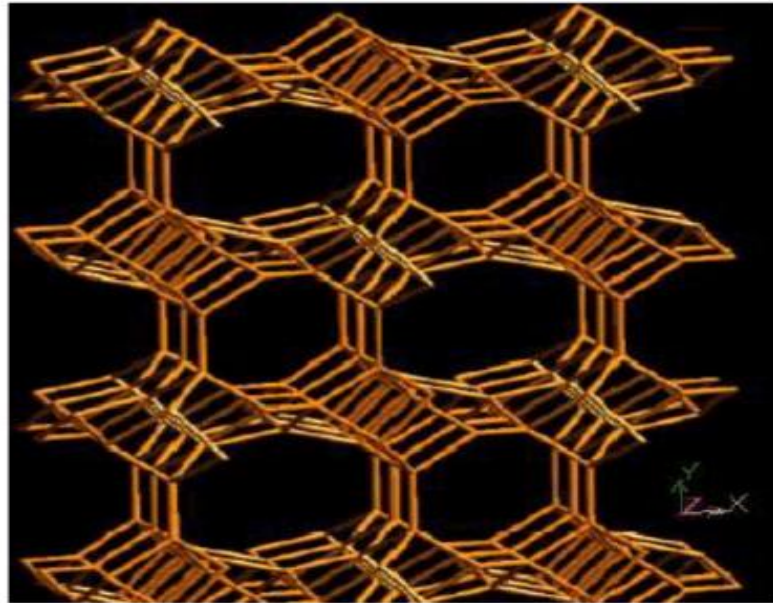
Zeolit çeşitleri arasında klinoptilolit en yüksek Si/Al oranına sahiptir. Bu Si/Al oranı 4,3-5,3 arasındadır. Klinoptilolit, düşük pH'lı ortamlarda diğer zeolitlere oranla daha

dayanıklıdır. Klinoptilolit, yapısında oldukça fazla gözenek hacmine sahip olup, gözenek hacmi toplam hacmin %39'unu oluşturmaktadır.

Tablo 1.1 Klinoptilolit kimyasal bileşenleri (Flanigen and Mumpton 1978)

Oksit Bileşeni	% Ağırlıkça
SiO_2	67,12
Al_2O_3	11,83
Fe_2O_3	1,46
MgO	1,16
CaO	2,18
Na_2O	0,39
K_2O	3,42

En yararlı doğal zeolit olan Klinoptilolit, (Şekil 1.2) tarım ve hayvancılıkta mineral katkısı ve toprağın ıslahında, hayvan yemi katkı maddesi, kimyasal elek, gaz absorblayıcı ve koku kontrol malzemesi, bina ve yapı malzemelerinde, kimyasal döküntüler ve atıklarının temizlenmesinde, su kirliliği arıtımında, hayvan vitaminleri ve gıda katkısı alanlarında kullanılmaktadır. Klinoptilolite ait bazı özellikleri Tablo 1.2'de verilmiştir.



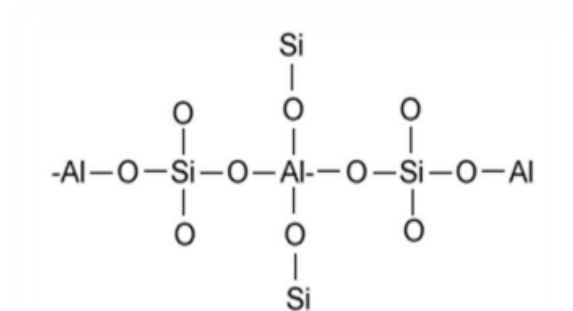
Şekil 1.2. Klinoptilolit doğal yapısı (Alkan ve Doğan 2003)

Tablo 1.2. Klinoptilolite ait bazı özellikler (Kocakuşak 2001)

Kimyasal Yapısı	$[(Na_2, K_2, Ca)_3 Al_6Si_{30} O_{72} 24H_2O]$ Hidrate, sodyum, potasyum, kalsiyum aluminosilikat
Sınıfı	Silikatlar
Alt-sınıfı	Tekno silikat
Grubu	Zeolit
Renk	Renksiz, beyaz pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi
Parlaklığı	Camsı, inci gibi
Işık geçirgenliği	Saydam, yarısaydam
Kristal sistemi	Monoklinik 2/m
Sertliği	3,5-4 (yüzeyde daha yumuşak)
Özgül ağırlığı	2.2 (çok hafif)
Kullanımı	Kimyasal filtre, moleküler elek, kimyasal adsorban, su arıtma, tarım- hayvancılık

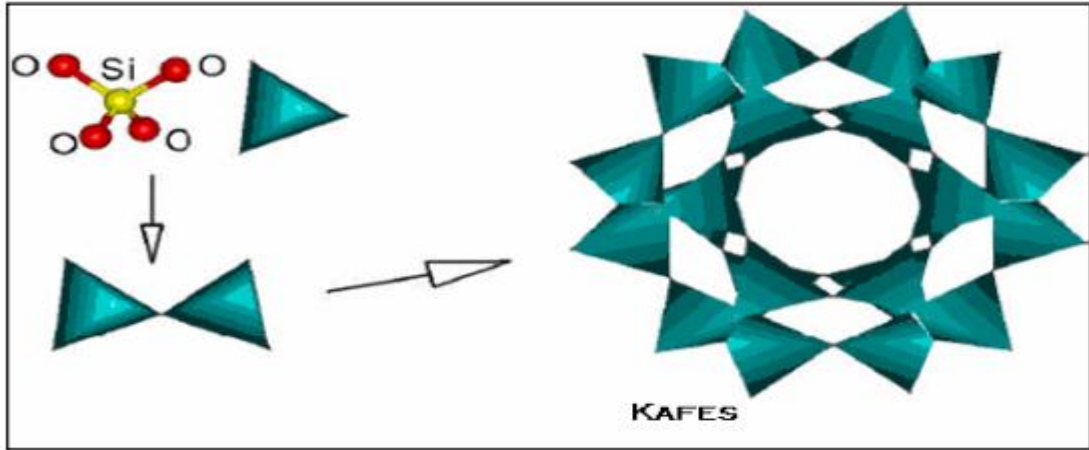
1.3. Zeolitin Yapısı

Hem doğada bulunan hem de sentetik olarak üretilebilen zeolitler, mikrogözenekli, kristal yapıya sahip alüminosilikat iskeleti olan oksit yapılarıdır. Zeolitler, dört oksijen atomunun silisyum veya alüminyum atomunu çevrelemesiyle oluşan tetrahedrallerin oksijen köprüleri ile bağlanması sonucu oluşan kovalent karakterli örgü yapılarıdır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Silisyum ve alüminyum atomlarının oksijen atomları ile çevrenmesi ile oluşan karakteristik zeolit yapısı

Zeolitler yapısı karmaşık gözüksede genel olarak SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral (düzgün dört yüzlü) örgüsü birimlerinin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Zeolitin kafes yapısı Şekil 1.4'te gösterilmiştir.



Şekil 1.4. SiO_2 tetrahedratlardan oluşan zeolite kafesi (Falamaki 2004)

1.4. Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri

Zeolitlerin fiziksel özellikleri kanal bağlantıları ve boşluklu boyutları gibi kristal yapı geometrilerine bağlıdır. Tablo 1.3'te klinoptilolit fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 1.3. Klinoptilolite ait fiziksel özellikler (Toprak and Halisdemir 2015)

	Klinoptilolit
Kütle yoğunluğu (kg/m^3)	650-850
Katyon değişimi (meg/g)	1.5-1.9
Su adsorpsiyonu (%)	42-50
pH	7-8
Yüzey alanı (m^2/g)	39
Gözeneklilik (%)	45-50

Zeolitlerin kırılma indisi düşük olması nedeniyle renksiz, beyaz, sarı veya kahverengi olabilirler. Ayrıca içerisinde demir hidroksi türevleri varsa renkleri kırmızıda olabilir.

Zeolitlerin iyonlarının değişebilir olmasına bağlı renkleri de farklı olabilmektedir. Örneęin kobalt zeoliti kuru formda iken mavi, ısıtıldığında ise rengi leylak-kırmızısı olmaktadır (Tsitsishvili et al. 1992).

1.5. Zeolitlerin Kimyasal Özellikleri

Zeolitler feldispat ve kuvars gibi tektosilikat grubuna da girmektedirler. Zeolitlerin örgü yüzlerinde Si^{+4} yerine Al^{+3} bulunmaktadır. Bu durum pozitif yük eksilmesine neden olur. Kanallara giren K^+ , Na^+ , Sr^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Ba^{+2} gibi katyonlar yük eksikliğini dengeler (Flanigan ve Mumpton 1981). Zeolitlerin genel formülü $\text{M}_{a/n}[(\text{AlO}_2)_a(\text{SiO}_2)_b] \cdot w\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Ancak iskelet yapılarındaki Si/Al oranı ve katyon cinsi farklılık gösterebilir. Formüldeki M simgesi genellikle Na^+ veya K^+ olup bazende lityum olmaktadır. M (+2) değerlikli olduğu zaman genellikle Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} nadiren Ba^{+2} veya Si^{+2} olmaktadır. Formüldeki a ve b birimleri ise $(\text{AlO}_4)^{-3}$ ve $(\text{SiO}_4)^{-4}$ olup dörtyüzlülerin miktarını belirtmektedir (Flanigan ve Mumpton 1981).

1.5.1. Zeolitlerin Adsorpsiyon Özellikleri

Adsorbanlar dış yüzey alanlarından daha fazla iç yüzey alanlarına sahiptir ve gözenek (por) boyutlarına göre mikropor ($< 20 \text{ Å}$), mezopor ($\sim 20\text{-}500 \text{ Å}$) ve makropor ($> 500 \text{ Å}$) şeklinde üç ana grupta toplanılır. Mikropor adsorbanlar endüstride yüksek adsorplama kapasitelerinden dolayı tercih edilmektedir. Mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluklu yapıları oluştururlar. Bazı zeolitlerin ise boşluklu yapıları kanallar biçimindedir. Bu mikro gözeneklerindeki yapılarında kristal suyu bulunmakta olup ısıtıldığında yapılarındaki su uzaklaşır. Bu olay kristal yapılarının çok yüksek sıcaklıklarda olmazsa bozulmasına sebebiyet vermez. Zeolitler tekdüze pencere yapısına sahip olduklarından herhangi bir karışım içinde bulunduklarında bu pencerelerden geğebilen molekülleri adsorplar (Ülkü ve Turgut 1991).

1.5.2. Zeolitlerin İyon Değiştirme Özellikleri

Zeolitlerde iyon değişimi, bir çözelti veya eriyik haldeki iyonlarla, zeolit yapısındaki alüminosilikalar ile katyonların yer değiştirmesi sonucu olmaktadır. Zeolit dörtyüzlü

yapısındaki katyonlar Van der Waals kuvveti ile zayıf bağlıdır. Zeolitin yıkanması sonucu çözeltideki iyonlar yer değiştirebilmektedir.

1.5.3. Zeolitlerin Katalizör Özellikleri

Zeolitler, Lewis asidi ve Brönsted-Lowry özelliği gösterirler. Zeolitler, karbonyum iyonunun oluştuğu tepkimeler için çok iyi katalizörlerdir. Çoğunlukla katalitik etkinlik gösteren katyonların bulunduğu merkez yapıdaki yerleri gösterilebilmektedir. Tepkimeye girmeden önce moleküller, zeolitin boşluk ve kanallarından geçerek katalitik etkinlik göstereceği yerlere ulaşmaktadırlar.

1.5.4. Zeolitlerin Dehidrasyon ve Dehidroksilasyon Özellikleri

Zeolitler ısıtıldıkları zaman yapılarında bulunan suyu kaybetmekte (dehidrasyon) ve soğutulduklarında ise bu suyu kanallar vasıtasıyla geri alabilmektedir (rehidrasyon). Zeolitlerin sıcaklığın 100 °C'nin üzerinde olduğunda dehidrasyon işlemindeki davranışına göre iki gruba ayrılmaktadır:

- a) Sıcaklığa bağlı olarak sürekli ağırlık kaybeden fakat kristal yapısı değişmeyen zeolitler
- b) Sıcaklığa bağlı olarak sürekli ağırlık kaybeden ve kristalin yapısı değişen zeolitler

Bunlardan birinci grupta yer alan sentetik zeolit A ve X ile doğal zeolitlerden klinoptilolit, şabazit, mordenit, eriyonit 700°C civarının altına kadar ki sıcaklıklarda dehidrasyon- rehidrasyon özelliklerini korumaktadırlar. Nötralit grubu zeolitlerin oluşturduğu ikinci grup, 300°C'nin altındaki sıcaklıklarda dehidrasyonla kaybettikleri su moleküllerini yeniden kazanmaktadırlar. Daha yüksek sıcaklıklarda ise zeolitik özelliklerini kaybetmektedirler (Flanigan and Mumpton 1981). Katyonların oluşturduğu elektrostatik alan içerisinde bulunan su molekülleri dehidrasyon sonucunda ilişkisine kesmektedir. Hidroksil iyonlarının varlığı zeolitleri katalizör olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Hidrokarbon değişiminin ve reaksiyonların aktif parçaları zeolitlerde bulunan asidik protonlar (H^+) ve yapısal hidroksil (OH^-) grupları, hidrokarbon değişimini ve reaksiyonların aktifleşmesini sağlamaktadır. Buradaki reaksiyonlar 500 °C'nin

altındaki sıcaklıklar için geçerli olup, daha yüksek sıcaklıklarda ise dehidroksilasyon oluşmaktadır (Flanigan and Mumpton 1981).

1.6. Boyar Maddeler

Boyar maddeler çok eski tarihlerden beri uygarlığın gelişimiyle birlikte insanlık tarafından kullanılmaktadır. Yapısı bakımından sentetik boyalar azo, antrakınon, diarilmetan, triarilmetan, indigoid, oksazin, azin, tiazin, ksanten, nitro, nitrozo, tiazol, metin, indamin, ftalosiyenin, lakton, indofenol, aminoketondur. Sentetik boyaların renk endeksindeki en büyük kısmını asit boyaları oluşturur. Anyonik bileşikler olan bu boyalar genellikle antrakınon, azo, veya triarilmetan gruplarını içerirler. Reaktif boyaların liflerinde bulunan OH- , SH- veya NH- gruplarıyla kovalent bağlar oluşturan reaktif gruplara sahip boyalardır. Reaktif grup klorür veya florür ile süstitüe edilerek heterosiklik bir aromatik halkadan ibarettir. Tekstil endüstrisinde boyar maddelerin etkisiyle dünya çapında üretim miktarı ve çeşitliliği gittikçe artmaktadır. Dünya üretimi açısından boyar maddelerin %30'u boyama işlemi sırasında kaybolur, %10-15 oranında kullanılmayan boyar madde doğrudan suya karışarak kirliliğe sebep olmaktadır.

Sularda bulunan boyar maddeler ışığı absorbe edebildiğinden dolayı suyun doğal şeffaflığını bozmakta ve suda çözünmüş oksijenin azalmasına neden olmaktadır. Buda suda yaşayan canlıları olumsuz etkilemektedir. (Crini and Badot 2008).

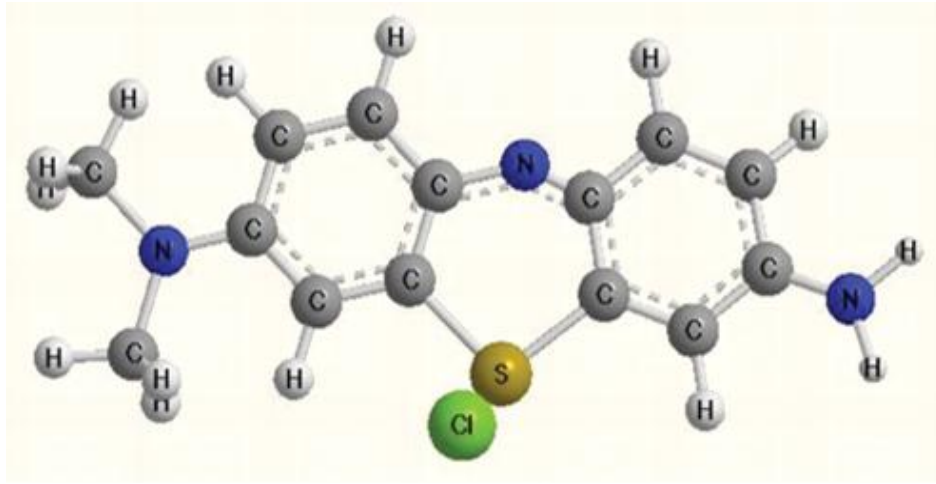
Tekstil endüstrisinde oluşan atık suların bileşiminde önemli oranda boyar maddeler bulunmaktadır. Çevreye salınan boyar madde içeren atık sular, akut solunum yetmezliği gibi sağlık problemlerine neden olmaktadır. Eğer boyar madde içeren atık suların renk giderimi yapılmadan çevreye salındığında toksik ve kanserojenik aromatik aminlerin oluşmasına neden olur. Bazı azoik yapıdaki boyalar anaerobik parçalanmaya uğradıklarında aromatik aminleri oluştururlar (Brown and De Vito 1993).

1.7. Azure A Boyar Maddesi

Endüstride kullanılan Tiazin türevleri atık sularda rastlanmaktadır. Tiazin türevi olan Azure A, oksitlenmiş metilen mavisi ürünlerinden biri olup yüksek parlaklık, yüksek renk

yoğunluğu ile karakterize edilmektedir. Çok düşük konsantrasyonlarda bile suda görünmektedir.

Molekül ağırlığı diğer pek çok boyadan daha küçük olan Azure A oldukça inert bir maddedir. Bu yüzden ışık, su ve kimyasal gibi soldurma ajanlarına karşı dirençlidir. (Fan et al. 2012). Azure A'nın kimyasal formülü Şekil 1.5'te ve bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 1.4'te verilmiştir.



Şekil 1.5. Azure A'nın molekül yapısı (Sabnis 2010)

Tablo 1.4. Azure A'nın fizikokimyasal özellikleri (Sabnis 2010)

Molekül formülü	$C_{14}H_{14}ClN_3S$
Boya sınıfı	Katyonik, metakromatik, tiazin
Moleküler ağırlık	291,8 g/mol
Çözünürlük	Suda, metanolde, gliseolde çözünür
Fiziksel form	Koyu yeşil toz veya kristaller
Erime noktası	290 °C
Kaynama noktası	442,8 °C
pKa	6,4
Adsorpsiyon dalga boyu	620-634

1.8. Adsorpsiyon

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

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyi ile adsorbat moleküllerinin etkileşimi sonucu oluşmaktadır. Adsorban yüzeyine temas halinde bulunan adsorbat molekülleri burada dengelenmemiştir. Adsorbat molekülleri, kendisini adsorban içine çeken kuvvetlerle dışa çeken kuvvetlerin etkisi altındadır. Adsorbat moleküllerini içeriye doğru çeken kuvvetler daha büyük olduğundan adsorban yüzeyi gittikçe adsorbat tarafından küçültülerek yüzey enerjisi azalmaktadır. Bu olay adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin adsorbat molekülleriyle doyurulmasına kadar devam eder. Adsorbat moleküllerinin adsorbanın aktif yerlerine tutunmasıyla adsorbsiyon olayı gerçekleşmiş olacaktır. Bu olay kendiliğinden gerçekleştiği için sistemin Gibbs Serbest Enerjisi de azalmaktadır.

1.8.1. Adsorbsiyon Çeşitleri

Adsorplayan maddenin yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki etkileşim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen dört tür adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır.

1.8.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda dengenin çok kolay bir şekilde oluşup, açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den azdır. Bu da adsorpsiyon ısısının düşük olduğunu göstermektedir. Kimyasal bağların oluşması için düşük, fakat sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol gibi moleküller arası etkileşmelerin oluşması için uygundur. Fiziksel adsorpsiyon, van der Waals kuvvetlerini kapsamaktadır.

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde adsorban yüzeyinin belirli bir yerine bağlı olarak kalmayabilir, yani adsorban yüzeyi üzerinde hareket edebilir. Ya da adsorplanan madde, adsorban yüzeyinde birikir ve zayıf bir katman oluşturur. Bu durumda katı haldeki adsorbanların yüzey alanları ölçülebilir. Bu şekildeki bir adsorpsiyon prosesi

termodinamik yönden tersinirdir. Yani, adsorplanmış olan bir maddenin adsorban yüzeyinden ayrılması, başka bir ifadeyle desorpsiyonu mümkün olabilmektedir.

1.8.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorplanan madde arasında kimyasal etkileşmeler sonucu olup, genellikle kovalent bağların olduğu tek tabakalı bir adsorpsiyon prosesidir. Adsorbanın yüzeyinde moleküllerin bağlanacağı aktif yerlerin kalmaması sonucu adsorpsiyon sona erer. Bu süreçte açığa çıkan adsorpsiyon ısısı yaklaşık 40 ile 200 kcal/mol arasındadır. Bu da adsorpsiyon ısısının yüksek olduğunu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat bazı durumlarda yüksek sıcaklıklarda ısıtma ile moleküllerin ayrılması sağlanabilir.

1.8.2. Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler

1.8.2.1. Adsorban Yüzey Alanı

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

1.8.2.2. Adsorbatın Çözünürlüğü ve Molekül Yapısı

Adsorbatlar, adsorpsiyon olayını hızını etkilerler. Sudaki çözünürlüğü yüksek olan adsorbatlarda adsorplama olayı fazla olurken, sudaki çözünürlüğü az olanlarda ise adsorplama olayı daha az olur. Ayrıca küçük boyutlu moleküllerle yapılan adsorpsiyon işlemlerinde adsorplanma olayı daha fazla olmaktadır.

1.8.2.3. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon proseslerinde önemli bir etken olup, adsorplama hızını artırarak sürecin daha çabuk dengeye ulaşmasını sağlamaktadır. Sıcaklık artışı ile adsorbat moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerinden difüzyonu artar, bunun sonucunda adsorplanma miktarı da artacaktır (Wang and Li 2007).

1.8.2.4. pH

Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği ortamın bazik, asidik veya nötral olması adsorpsiyon prosesini etkilemektedir. Adsorbanın yapısı ve adsorbatın iyonlaşması pH'tan etkilenmektedir. pH arttıkça adsorban yüzeyinin daha çok negatif yüklerle çevrilmesine neden olur. Adsorbanın negatif yüzeyinde, artan elektriksel kuvvetlerden dolayı pozitif yüklü adsorbatın birikmesi artacaktır. pH aynı zamanda adsorbatın yapısında bulunan pozitif ve negatif iyonların iyonlaşmasını neden olur. Bazı adsorbat molekülleri pH arttıkça iyonlaşması artarken, bazılarının ise iyonlaşması azalır. Genellikle İyonlaşmanın yüksek olması adsorpsiyonun da yüksek olmasına neden olur.

1.8.2.5. Başlangıç Adsorbat ve Adsorban Miktarı

Başlangıçtaki adsorbat derişimi arttıkça birim hacimdeki adsorbat miktarı da artacağından adsorban yüzeyinde daha çok birikme gerçekleşecektir (Erdem et al. 2004). Başlangıçtaki adsorbat derişimi sabit tutup adsorban miktarı artırıldığında, adsorban yüzeyindeki aktif yerler adsorbat molekülleri tarafından doyurulmamış olarak kalır. Böylece adsorplanma olayı daha azalacaktır (Bulut and Aydın 2005).

1.9.2.6. Temas Süresi ve Karıştırma Hızı

Temas süresi, adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyonun hızına ve miktarına etki eder. Adsorpsiyonun ilk başladığı andan itibaren adsorbanın geniş yüzey alanından dolayı adsorplanma miktarı fazla olurken, adsorpsiyon ilerleyen zamanlarda yüzey alanı gittikçe azalacağından adsorplanma miktarı da azalacaktır. Adsorbanın yüzey alanı belli bir doygunluğa ulaştığında adsorplanma bu andan itibaren dış yüzeyde değil de adsorbanın iç yüzey alanındaki gözeneklerde devam eder. Burada iç yüzey alanı daha az olduğundan adsorplanma gittikçe daha yavaş olacaktır. Gözenekleri küçük olan adsorbanlarla adsorpsiyon kısa sürede dengeye gelmektedir. Gözenekleri çok veya büyük olan adsorbanlarda adsorpsiyon daha geç sürede dengeye ulaşmaktadır. Karıştırma adsorpsiyon hızını artırmayla birlikte adsorban ile adsorbat etkileşimi daha fazla gerçekleşecek sonuçta adsorpsiyon miktarı artacaktır.

1.8.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemi hızlı bir şekilde başlayıp, gittikçe adsorban yüzeyindeki aktif yerler adsorbat tarafından dolacağından, adsorpsiyon hızında azalma görülecektir. Bir noktadan sonra çözeltide kalan adsorbat derişimi sabit kalıp değişmeyecektir. Bu durumda adsorbsiyonun dengeye ulaştığı söylenebilir. Denge anında adsorban yüzeyine biriken adsorbat miktarı ile çözeltide kalan adsorbat miktarı arasında belirli bir oran oluşur. Bu oranların grafiklerle yorumlanmasını adsorpsiyon izotermi ile yapılmaktadır (Aksu vd. 1993). En çok kullanılan iki tane adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. Bunlar; Langmuir ve Freundlich izotermidir.

1.8.3.1. Langmuir izotermi

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916'da tanımlanmıştır. Tek tabaka görünümlü fiziksel bir adsorpsiyondur. Sıvı çözelti ortamında oluşan adsorpsiyonlar için kullanılan bir izotermidir. Langmuir denklemi Eşitlik 1.1'de verilmiştir.

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

Bu denklemde C_e adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin denge konsantrasyonunu (mg/L), q_e birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarını (mg/g), q_m adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini (mg/g) ve K_L Langmuir adsorpsiyon sabitini (L/mg) ifade etmektedir. C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğinde doğrunun eğimi q_m 'i kayma değeri ise K_L 'yi verir. Adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren boyutsuz R_L (dağılma) sabiti Eşitlik 1.2'den hesaplanır.

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

Bu denklemde C_o , boyar maddenin başlangıç derişimidir (mg/L). R_L değerleri göz önüne alınarak adsorpsiyon izotermlerinin elverişliliği Tablo 1.5'te verilmiştir.

Tablo 1.5. R_L değerleri ve izoterm modelleri

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

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

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

1.9.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich tarafından 1906 yılında tanımlanmıştır. Bu izoterme göre adsropsiyon tersinirdir, sadece tek tabaka olmayıp birden fazla tabaka görülebilmektedir. Freundlich izoterm denklemleri Eşitlik 1.3'de verilmiştir.

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

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

1.8.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon prosesleri için önemlidir. Bir maddenin yüzeye adsorpsiyonu sürecinde hangi mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için çeşitli kinetik modellere başvurulur. Bu modeller sırasıyla; yalancı birinci derecen kinetik model, yalancı ikinci derecen kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere üç sınıfta incelenmektedir.

1.8.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

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

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

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

1.8.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

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

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

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

1.8.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

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

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

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

1.8.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, denge halindeki adsorpsiyon sisteminde değişimin olup olmadığını sisteminin ilk ve son haline göre ele alır. Adsorpsiyon süreci adsorpsiyonun hızı ile alakalı değildir. Adsorpsiyon hızı adsorpsiyon kinetiği ile belirlenir. Belirli bir sıcaklıktaki adsorpsiyon işleminde Gibbs serbest enerjisini bulmak için ilk aşamada adsorpsiyon denge sabiti olan K_c 'yi Eşitlik 1.7'den hesaplanır (Acemioglu and Alma 2001).

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

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

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

En son basamak olarak, hesaplanan ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinden faydalanılarak T (K) sıcaklığındaki ΔG^0 Eşitlik 1,9'dan hesaplanır.

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

1.8.6. Diğer Denklemler

Lambert-Beer kanunu bir çözeltideki bulunan boyar maddenin miktarını belirlemek için en uygun tekniklerden biridir. Bu kanun aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (1.10)$$

Burada A: adsorpsiyon şiddeti, ε ise L/mol.cm birimli molar adsorbsiyon katsayısıdır. b , cm birimli çözeltinin derinliği ve c ise çözeltinin mol/L cinsinden derişimini gösterir. Adsorplanan maddenin spesifik alanı biliniyorsa adsorbanın yüzey alanı aşağıdaki denklemde hesaplanabilir (Okela et al. 2012).

$$S = \frac{q_m \times N_A \times a}{MW} \quad (1.11)$$

Bu denklemde S adsorbanın yüzey alanı, a adsorplanan maddenin adsorplanan maddenin spesifik alanıdır. N_A avagadro sayısı MW ise adsorplanan maddenin mol kütlesidir. Adsorban olarak kullanılan klinoptilolit, kolay bulunabilen ve düşük maliyetli bir zeolittir. Klinoptilolit endüstriyel atıklarda bulunan kirletici boyar maddeleri adsorplama kapasitesi araştırılmaktadır. Bu tez çalışmasında, Azure A boyar maddesinin klinoptilolit kilinin doğal ve modifiye edilmiş halleri üzerine adsorbsiyonu incelenecektir. Bunun için Azure A'nın adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu için adsorbat miktarı, temas süresi, adsorban miktarı, pH ve sıcaklık gibi optimum şartların etkisi belirlenecektir. Ayrıca doğal klinotilolit adsorbsiyon kapasitesi arttırmak için fiziksel ve kimyasal yöntemlerle modifiye edilecektir. Azure A'nın doğal ve modifiye klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izotermine göre belirlenecektir. Ayrıca asorpsiyon kinetiği ve termodinamik parametreler belirlenecektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Mumpton (1999)'un yaptığı çalışmada hayvanların yedikleri yemlerin içerisine klinoptilolit ve mordenit gibi iki zeolitin farklı oranlarda katarak, hayvanların büyüme ve gelişme oranları incelenmiştir. Kontrol gruplarına göre zeolit içeren yemlerden yiyen hayvanlar nispeten daha hızlı büyüme göstermişlerdir. Yemin içerisine %5 oranında klinoptilolit ilave edilen hayvanlar normal yemle beslenenlere göre %16 daha fazla ağırlık kazanmıştır. Alabalıkların yemlerine %2 oranında zeolit ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda hayvanların herhangi bir hastalığa yakalanmadan %10 luk bir ağırlık artışı sağladığı görülmüştür.

James at al. (2000)'nın bildirdiğine göre doğadan getirilerek *Oreochromis mossambicus* (Peters)'ların havuz tabanına doğal ortamlarıymış gibi adaptasyonu sağlamak için 5 cm kalınlığında havuz sedimenti olarak zeolit eklenmiştir. Sonra oluşturulmuş deneme havuz grupları suyuna 2,14 mg/l bakır ve farklı oranlarda zeolit eklenmiştir. Deney sürecinde 30 günde bir su, sediment, balıkların karaciğeri, solungaç ve kas dokusundan örnekler alınmıştır. Elde edilen sonuçlarda zeolit ilave edilmeyen havuzlarda balıkların dokularında ve sedimentte, bakır birikiminde artışlar olduğu görülmüştür. Diğer gruplardan 2, 4 ve 8 g/l zeolit ilave edilmiş deneme grubunun solungacında 120. günden itibaren bakıra raslanılmamıştır. 150. günden itibaren ise karaciğerde bakıra raslanılmamıştır. 2 ve 4 g/l zeolit ilave edilen gruplarda ise 90. günden itibaren kaslarda bakıra hiç rastlanmamıştır. Bakırın olumsuz etkilerini elimine etmek için EDTA ve Nitrilo triasetik asite kullanılmaktadır. Bu çalışmada bu kimyasallara göre kullanılan 2 gr/l lik zeolit gidermiştir. Zeolit diğer iki maddeye göre oldukça ucuzdur.

Zhang at al. (2012), hümik asitin (HA) ve fulvik asit (FA) smektitin kaolinit ve vermikülit üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Araştırma sonucundaki adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeline iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. HA ve FA deneysel koşullarda üç kil minerali için farklı adsorpsiyon davranışı göstermiştir. Smektit

ve kaolinit HA için FA'dan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Vermikülitte smektit ve kaolinitine göre FA'yı daha fazla adsorpladığı görülmüştür. Yine Smektit FA'yı kaolinite göre daha fazla adsorplamıştır. Bunun sebebi olarak vermikülitin FA için smektit ve kaolinitte göre daha güçlü bir bağlanma kapasitesi (afinite) gösterdiği ifade edilmiştir. Denge halinde pH'sının artması ve iyonik kuvvetin azalması, üç kil için de FA/HA oranına bakılarak adsorpsiyonunun azalmasına sebebiyet verdiğini ifade etmişlerdir.

Yener et al. (2006), katyonik bir boya olan basit sarı 28 (BY 28)' in klinoptilolit ve amberite XAD-4 üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon denge verileri, yalancı ikinci dereceden kinetik teorisine göre analiz etmişlerdir. Sonuç olarak, BY 28'in klinoptilolit ve amberlit ile adsorpsiyonunun Langmuir veya Freundlich modelleri kullanılarak tanımlanabileceğini göstermişlerdir. Klinoptilolit BY 28'i adsorplama kapasitesi amberiteye göre daha fazla olduğu görülmüştür. Sıcaklığın artması BY 28 Amberlit üzerine adsorpsiyon hızını arttırdığı ve dolayısıyla hız sabitlerinin de arttığını belirtmişlerdir.

Chen and Wang (2000), Pb (II), Cu (II) ve Zn (II) metalleri ve birden fazla metal iyonlarının (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) karışımının dolgu kolonlara adsorpsiyonunun çalışmışlardır. pH'ın artırılması ve reaksiyon hızının azalmasıyla ayrılmanın daha yavaş olduğu görülmüştür. İyonik kuvvetteki artış, giderilen bakır miktarının artmasına neden olduğu fakat çinko iyonlarına pek etki etmediği görülmüştür. Deneylerde başka metal iyonları eklenerek yapılan yarışmalı adsorpsiyonda, metal iyonları gideriminin azaldığını görülmüştür. Aktif karbonun çinko gideriminde daha az uygun olduğundan, çinko için bu sonucun önemli olduğu belirtilmiştir. Aktif karbon dolgu kolonların bu üç metal iyonunun gideriminin sırayla $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Sonra ortama EDTA eklendiğinde, bakır ve çinko ayrılmasının belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür. Bakır gideriminin çinko giderimiyle neredeyse aynı olduğu belirlenmiştir. İyonik kuvvetteki artış, EDTA ile karıştırılmış çinko ve bakır iyonlarının gideriminde bir azalmaya neden olduğu belirtilmiştir.

Bouaziz et al. (2008), tarafından bakır iyonlarını sulu çözeltisinden atık çamur ve elma üzerine adsorpsiyonu çalışmışlardır. Ayrıca iki adsorbanın adsorpsiyon kapasiteleri

karşılatırmışlardır. Deneylerde temas süresinin, pH'nın, sıcaklığın ve elma kabuğu miktarının bakır (Cu^{+2}) giderimine etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucunda pH' ın adsorpsiyonda önemli bir etkisinin olduğu, pH ve adsorbat miktarının artmasıyla birlikte bakır gideriminin arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon deneyleri elma kabuğu ve atık çamur için yapılmış olup her iki adsorban için de Langmuir izotermi modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Deney sonucunda, bakır adsorplama kapasiteleri atık çamur için maksimum 5,71 mg/gr ve elma kabuğu için maksimum 6,98 mg/gr olarak hesaplanmıştır. Yüksek pH ve sıcaklıklarda adsorpsiyonun daha uygun olduğu görülmüştür. Termodinamik çalışmalar sonucunda ΔG° , ΔS° , ΔH° değerleri her iki adsorban için hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun elektrostatik kuvvetteki artış sonucu meydana geldiği önerilmiştir. Sonuç olarak bakır adsorpsiyonu için iki metaryelin de iyi bir adsorban olduğu ve bakırın ortamdan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon prosesinin kullanılabileceği önerilmiştir.

Karahan et al. (2006), borun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için sulu çözeltilerden kil ve modifiye edilmiş killer kullanmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacı ile sepiyoli, bentonit ve illit mineralleri, nonilamonyum klorür ile modifiye edilmiştir. Numunelerin özgül yüzey alanları BET methodu yardımıyla belirlenmiştir. Doğal kil ve modifiye edilmiş kil numunelerinin yüzey tanımlamaları FT-IR tekniği kullanılarak, bor adsorpsiyonundan önce ve sonra yapılmıştır. Doğal kil ve modifiye edilmiş kil üzerinde bor adsorpsiyonunun optimizasyonu için iyonik kuvvet ve pH etkisi araştırılmıştır. Bor adsorpsiyonun en iyi olduğu durumun, iyonik kuvvetin en yüksek olduğu ve pH değerinin 8-10 aralığında sağlanmıştır. Yapılan kesikli adsorbsiyon deneyleri sonucunda Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermine uygun olduğu görülmüştür. Nonilamonyum klorür kullanılarak bentonit ve illit killerinin sulu çözeltilerden bor adsorpsiyonunu arttırdığı görülmüştür.

Stylianou et al.(2007)'de yaptıkları bir çalışmada, doğal zeolit (klinoptilolit) ve ince taneli vermikülit (genleşebilen, ateşe dayanıklı doğal mineral) ile sulu çözeltilerden bakır giderimini sabit yataklı kolon ve kesikli reaktörler kullanarak araştırmışlardır. Deneyler; sıcaklığı 25, 45, 60 °C olarak, karıştırma hızı 0, 100, 200, 400 rpm, partikül çapı 2,5 – 5,0 mm ve çözelti pH'ı 1,00–4,00 ölçütleri kullanılarak yapılmıştır. Sabit yatak deneyleri ise 25 °C'de yatak hacmi 5; 7; 10 BV/h, giriş konsantrasyonu 317,7 mg/l ve pH'ı 4 olacak

şekilde uygulanmıştır. Kesikli deney sonuçları esas alınarak vermikülit ile bakır gideriminin, klinoptilolit ile bakır gideriminden daha iyi gerçekleştiği görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin arttığı bulunmuştur. Kolon çalışmasında ise akış hızının düşmesiyle birlikte giderimin arttığı gözlenmiştir.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak Sivas yöresinde çıkarılan doğal klinoptilolit kili kullanıldı. Adsorbat olan Azure A boyar maddesi SİGMA firmasından temin edildi. Çözeltilerin hazırlanmasında destile su kullanıldı. Modifikasyon ve pH ayarlamaları için HCl, NaOH ve H₂SO₄ SİGMA firmasından temin edildi.

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Mekanik Çalkalayıcı (AK-300 model mekanik çalkalayıcı, Lab. Companion marka); adsorpsiyon deneylerindeki kapların sabit 30 rpm hızında çalkalanmasında kullanıldı.

Spektrofotometre (UV-1800 240V model UV-Visible spektrofotometre, SHIMADZU CORPORATION marka,); Çözeltinin maksimum dalga boyundaki absorbans değerlerini belirlemek için kullanıldı.

pH metre (ORION 3 STAR model pH metre, Thermo Scientific Orion marka,); boya çözeltilerinin pH'sını ayarlamak için kullanıldı.

Santifürüj Cihazı (UNIVERSAL 320 R model, Hettich marka); Klinoptilolit kilinin ve modifikasyon sonucu elde edilen ürünlerden safsızlıkların uzaklaştırılması için kullanıldı.

3.1.3. Doğal Klinoptilolit (DKLN) Hazırlanması

Doğal klinoptilolit, iri taneli ve kaya parçalarının kırıntılarında oluşmaktadır. Kil havanda döverek temas alanını büyütmek için toz haline getirildi. Küçük gözenekli elek yardımıyla toz parçalardan ayrıştırıldı. Toz halindeki kil, destile edilmiş su ile 500 ml hacimli bir beherde yıkanıp belli bir süre bekletildi. Sonra beherdeki kil, santifürüj edilerek sudan ayrıştırıldı ve kilin kuruması için 120 °C'de bir etüvde 24 saat kadar bekletildi. 24 saatin sonunda kil etüvde oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldı. Son olarak deneylerde kullanılmak üzere kil kapalı kap içerisinde saklandı.

3.1.4. DKLN'in Sıcaklıkla Modifikasyonu

3.1.3'de hazırlanmış olan DKLN tozlarının bir miktarını, 220 °C'de 12 saat etüvde bekletilerek tabakalar arasında kimyasal olarak bağlanmış kristal su moleküllerinin ayrılması sağlandı. İşlemin sonunda etüv kapatıldı ve kilin nem kapmaması için etüv sıcaklığının oda sıcaklığı seviyesine düşmesi için bir süre beklendi. Daha sonra kil, etüvden alınarak deneylerde kullanılmak üzere saklandı. Böylece sıcaklık etkisiyle modifiye edilmiş klinoptilolit elde edildi. Fiziksel etki ile modifiye edilmiş klinoptilolite MKLN1 olarak adlandırıldı.

3.1.5. DKLN'in Asitle Modifikasyonu

Daha önce hazırlanmış olan DKLN tozlarından 4 g alınarak, üzerine 4 mL derişik H₂SO₄ ve 10 mL destile edilmiş su ilave edilerek 40 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra karışıma destile edilmiş su eklenerek 3000 rpm'de 5 dakika santifürüj edildi. Santifürüj işlemi ortamın pH'sının 7,04 olmasına kadar tekrarlandı. Daha sonra elde edilen modifiye kil kurutuldu. Kili kurutmak amacıyla 120 °C'deki etüvde 24 saat bekletildi. Sonra etüv kapatılarak kilin etüvde soğuması sağlandı ve kil etüvden alınarak deneylerde kullanıldı. Böylece doğal klinoptilolitin sülfürik asitle modifiye edilmiş hali (MKLN2) hazırlandı.

3.1.6. MKLN1'in Asitle Modifikasyonu

Önceden hazırlanmış olan 220⁰C ve 700⁰C sıcaklıklarda modifiye edilmiş MKLN1 kilinden 4 g alınarak üzerine 4 mL derişik H₂SO₄ ve 10 mL destile edilmiş su eklenerek 40 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma sonunda karışıma destile edilmiş su eklenerek 3000 rpm'de 5 dakika santifürüj edildi. Santifürüj işlemi ortamın pH'sının 7,04 olmasına kadar tekrarlandı. Destile su ile yıkama işleminden sonra 3000 rpm'de 5 dakika santifürüj edilen kil kurutuldu. Kili kurutmak için 120 ⁰C'de ısıtılmış etüvde 24 saat bekletildi. Kilin nem kapmasını önlemek için etüvün sıcaklığının oda sıcaklığına seviyesine beklendikten sonra kil etüvden alınmaküzere deneylerde kullanıldı. Böylece MKLN1'in asitle modifiye edilmiş yeni hali (MKLN3) hazırlanmış oldu.

3.1.7. Azure A Çözeltilerinin Hazırlanması

Azure A katısından 0,02918 g alınıp üzerine saf su eklenerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı. Böylece 0,001 M Azure A stok çözeltisi hazırlandı. Daha sonra istenen konsantrasyonlarda (5, 7, 8, 10, 12 ve 15 mg/L) boya çözeltisinden seyretme yapılarak stok çözeltisinden elde edildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. Adsorpsiyona Başlangıç Adsorbat Derişiminin Etkisi

Adsorpsiyon başlangıçtaki adsorbat derişiminin etkisini incelemek için 6 adet 100 mL'lik beherler alınıp her birisine 0,05 g kadar adsorban konuldu. Sonra beherlerin üzerine hazırlanmış 5, 7, 8, 10, 12 ve 15 mg/L Azure A çözeltilerinden 25'er ml saf su eklenerek oda sıcaklığında 30 rpm sabit hızında mekanik çalkalayıcı cihazı üzerinde çalkalanıldı. Belirli süre aralıklarla UV-visible spektrofotometre cihazı ileörneklerin 633 nm dalga boyundaki absorbans şiddeti ölçüldü. Ölçümlerden elde edilen veriler kullanılarak gerekli hesaplamalar yapıldı.

3.2.2. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyona adsorban miktarının etkisini incelemek için 6 adet 100 mL'lik beherlere 25 ml 5 mg/L Azure A konuldu. Sonra 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 mg adsorbanlar tartılarak beherlere aynı anda eklendi. Sonra beherler oda sıcaklığında 30 rpm sabit hızda mekanik çalkalayıcı cihazında çalkalandı. Belirlenmiş süre aralıklarında örnekler alınarak UV-visible spektrofotometre cihazı ile 633 nm dalga boyunda absorbans şiddetleri ölçüldü. Ölçümlerden elde edilen veriler kullanılarak gerekli hesaplamalar yapıldı.

3.2.3. Adsorpsiyona pH'ın Etkisi

Azure A'nın konsantrasyonu 5 mg/L olacak şekilde 25 ml alınarak 5 adet 100 mL'lik beherlere konuldu. Çözeltilerin pH'ları pH-metre ile her bir beher için 2, 4, 7, 8 ve 11 olacak şekilde ayarlandı. Daha sonra beherlerin içine 0,03 g adsorban eklendi. Azure A'nın pH etkisine bağlı olarak değişen absorbans değerleri göz önüne alınarak belli sürelerde ölçüler yapıldı. Ölçümlerden elde edilen veriler kullanılarak gerekli hesaplamalar yapıldı.

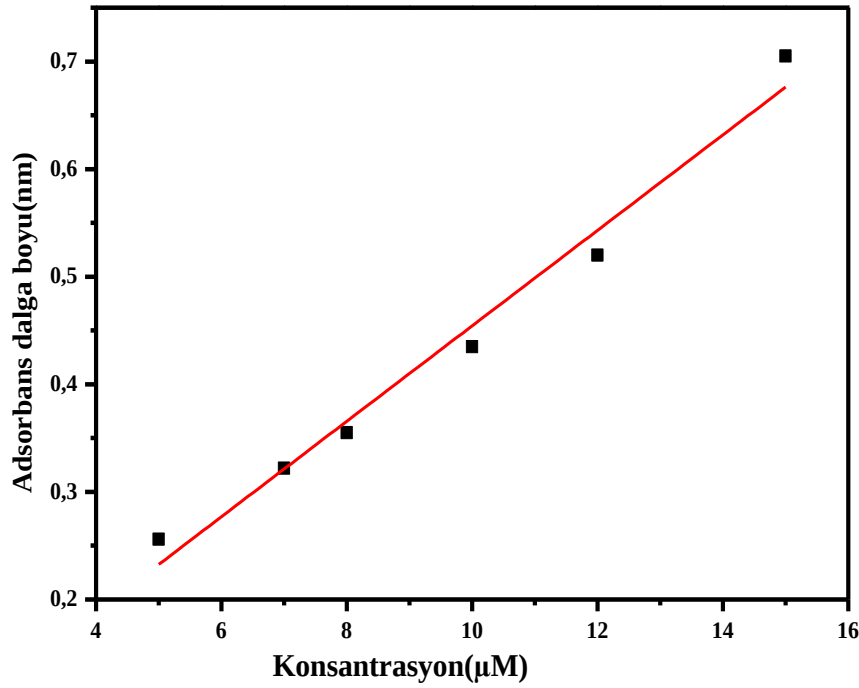
3.2.4. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Baslangıç konsantrasyonları 12 mg/L olmak üzere 5 adet 100 mL'lik beherlerde 25 ml Azure A çözeltileri hazırlandı. Sonra beherlerin her birine 0,04 g adsorban konuldu. Deneyler 5 farklı sıcaklık (20, 34, 39, 45 ve 51 °C) aralığında yapıldı. Örneklerin absorbans şiddeti ölçümleri sıcaklığa bağlı olarak değişen absorbans şiddetlerine göre UV-visible spektrofotometre cihazıyla yapıldı. Ölçümler sonucunda elde edilen verilerle adsorbsiyon prosesini kinetik ve termodinamik açıdan incelemek amacıyla kullanıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Başlangıç Boyar Madde Etkisi

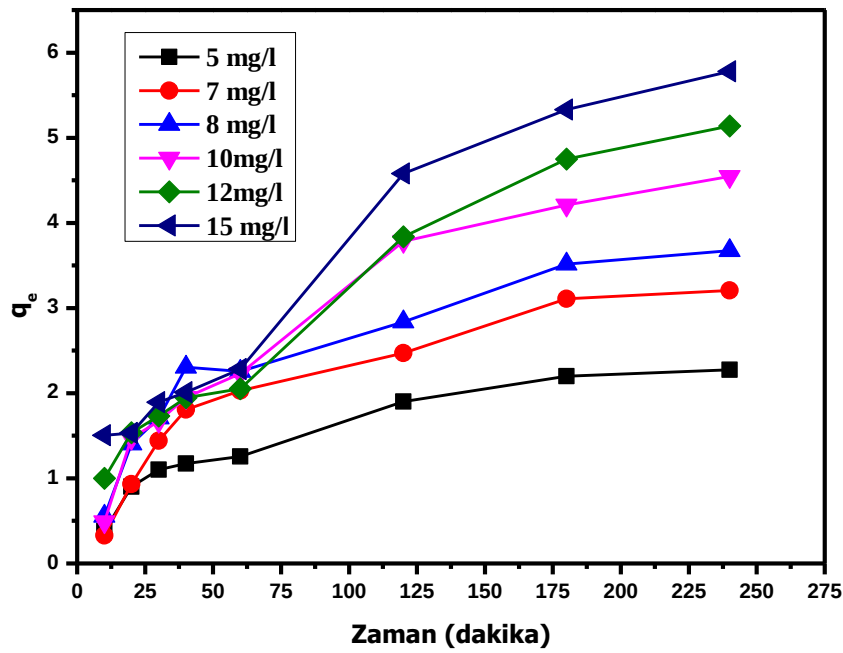
Azure A'nın çözelti içindeki miktarını belirlemek için Lambert Beer kanunundan faydalanılmıştır. 5, 7, 8, 10, 12 ve 15 μM 'lık 10 mL Azure A çözeltileri hazırlanılarak oluşturulan referans çözelti kullanılmıştır. Ölçülen adsorban değerleri Denklem 1.10 kullanılarak Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Lambert- Beer grafiğı

Adsorbsiyon üzerine başlangıçtaki adsorbat derişiminin etkisini incelemek amacıyla, DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3'ün her birisinden 0,05 g alındı. Bu numunelerin üzerlerine 5, 7, 8, 10, 12 ve 15 mg/L olacak şekilde 25 mL Azure A boyar maddesi eklendi. Daha sonra belirli zaman aralıklarında Azure A'nın absorban değerleri ölçüldü.

Azure A boyar maddesi farklı konsantrasyonlarda DKLN üzerine adsorpsiyonu için q_e değerleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Toplam temas süresi 240 dakika seçilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi Azure A'nın konsantrasyonu arttıkça DKLN üzerine adsorpsiyonu artmış ve ilk anda hızlı meydana gelmiştir. Zaman ilerledikçe yavaşlamaya ve yaklaşık 180. dakikadan sonra dengeye ulaşmıştır. Grafikten 5, 7, 8, 10, 12 ve 15 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonlarında 240. dakika için q_e değerleri sırasıyla 2,84 - 3,17 - 3,98 - 4,96 5,70 ve 6,25 mg/g olarak belirlenmiştir.

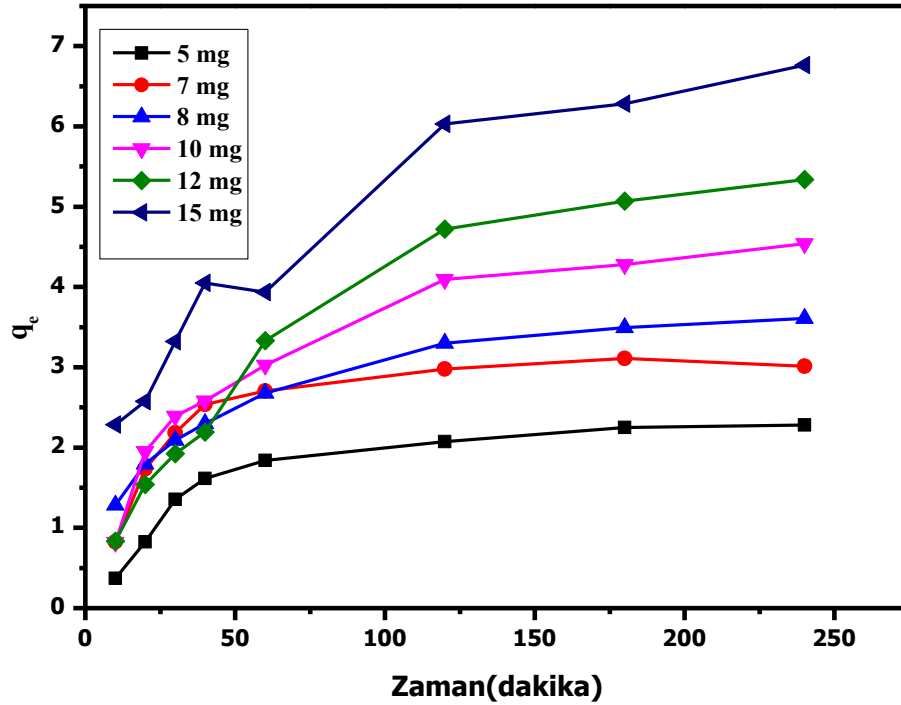


Şekil 4.2. Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyon etkisi

Konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonun artmasının nedeni boyar madde iyonlarının adsorban yüzeyindeki aktif yerleri sarmasından kaynaklanır. Ayrıca Bulut ve Aydın (2005) çalışmalarında da belirttiği üzere, boyar maddenin başlangıçtaki konsantrasyonunun artması ile adsorban yüzeyindeki adsorpsiyonun olması için uygun yerleri daha fazla maddeye maruz kalması sonucunda boyar madde adsorban tarafından daha fazla adsorplanır. Yine Şekil 4.2'de görüldüğü gibi konsantrasyonun düşük olduğu durumlarda daha kısa sürede dengeye ulaşmaktadır. Dengeye ulaşıldıktan sonra adsorplanan boya miktarı önemli ölçüde değişmemektedir. Boya konsantrasyonu yüksek olduğunda ise adsorpsiyon işlemi daha uzun sürelerde dengeye ulaşmaktadır. Bu durum

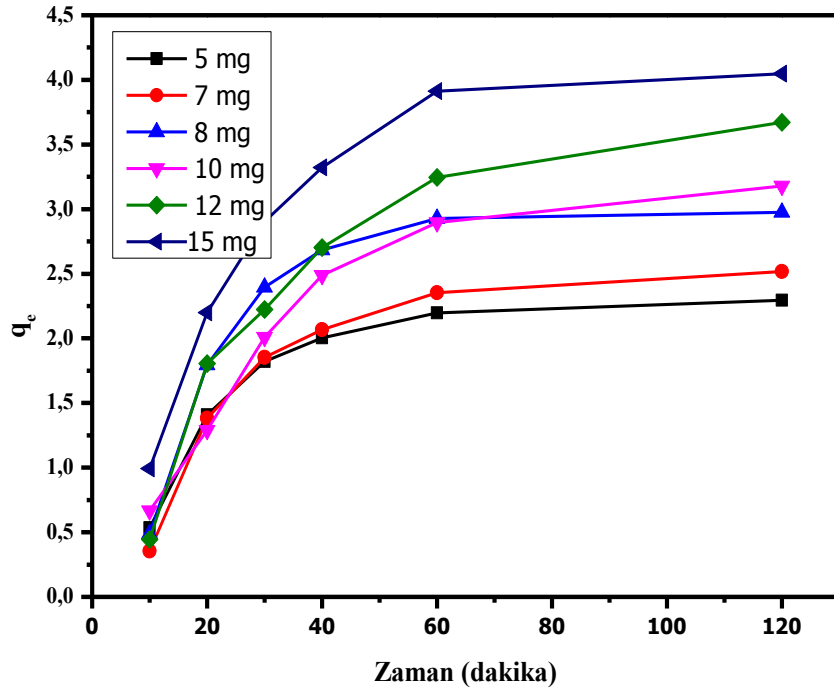
adsorpsiyon proseslerinde zaman ve konsantrasyonun önemli birer etken olduğunu göstermektedir. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde belirtilen başlangıç konsantrasyonlarında Azure A'nın 180. dakikanın sonunda DKLN tarafından dengeye geldiği görülmüştür. Maksimum adsorpsiyonun 180. dakikada 5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda verim %89,1 olarak gerçekleşmiştir.

Azure A boyar maddesinin farklı konsantrasyonlarındaki MDKLN1 üzerine adsorpsiyonu için q_e değerleri Şekil 4.3'de verilmiştir.



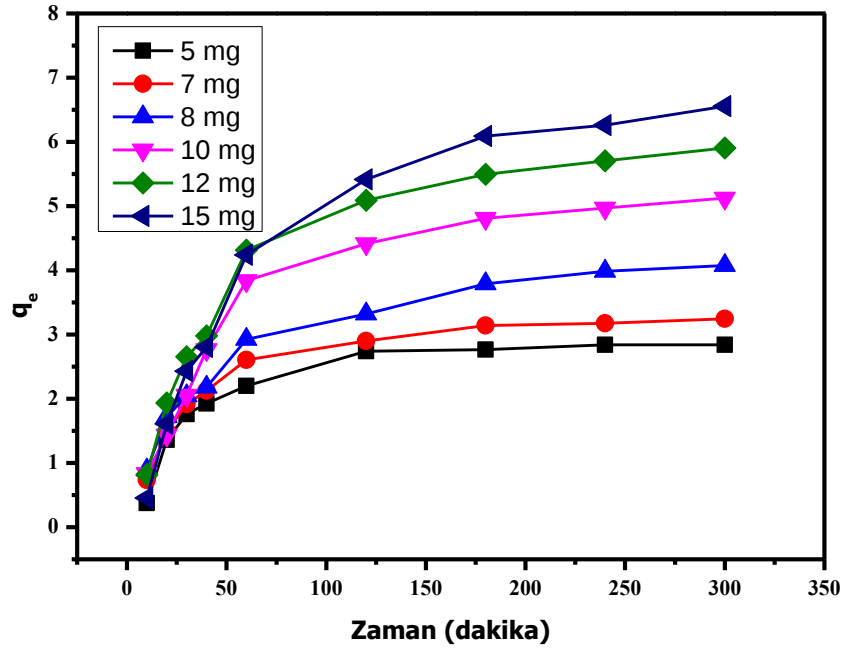
Şekil 4.3. Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyon etkisi

Azure A'nın 240. dakikalık temas süresi sonunda 120. dakikada dengeye ulaşmıştır. MKLN1 maksimum adsorpsiyonu 5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %89,85'dir. Azure A boyar maddesinin farklı konsantrasyonlarındaki MDKLN2 üzerine adsorpsiyonu için q_e değerleri Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonunda konsantrasyon etkisi

Şekilde görüldüğü gibi farklı konsantrasyonlardaki Azure A'nın MKLN2 üzerien adsorpsiyonu 120. dakika temas süresi sonunda dengeye ulaşmıştır. Maksimum adsorpsiyonun 5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %83,4 olarak belirlenmiştir. Azure A'nın farklı konsantrasyonlarında MDKLN3 üzerine adsorpsiyonu için q_e değerleri Şekil 4.5'te verilmiştir.

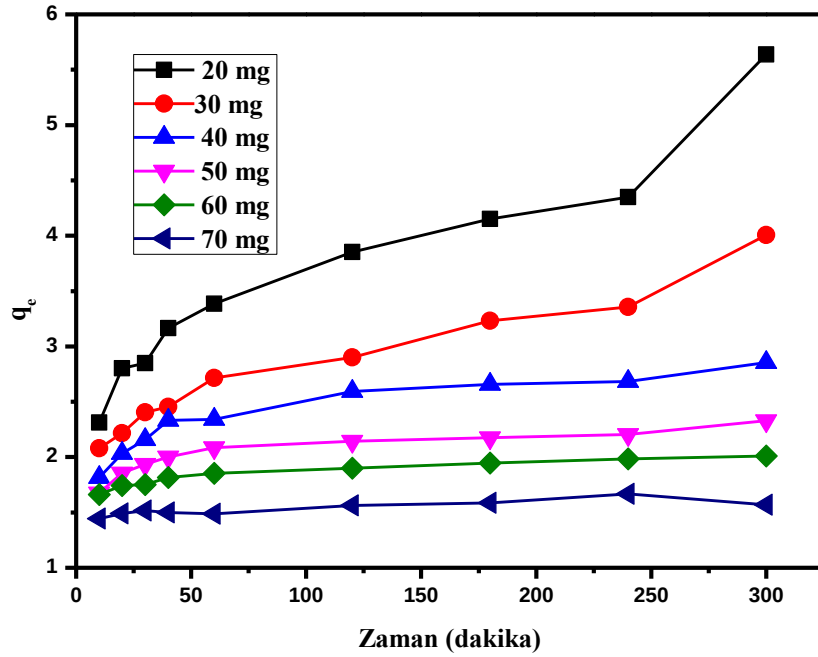


Şekil 4.5. Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

Şekilden görüldüğü gibi yaklaşık 120. dakikada farklı miktarlardaki Azure A'nın MKLN3'ün üzerine adsorpsiyonu dengeye ulaşmıştır. 5 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda MKLN3'ün kaldırma verimi yaklaşık %86,4 olarak hesaplanmıştır. 5 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda DKLN'nin kaldırma verimi %88 iken MKLN1'nin %89,85 olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında modifikasyon ile elde edilen adsorban doğal adsorbana göre boyar maddeyi ortamdaki kaldırma verimi daha yüksektir. Ayrıca modifikasyon kaldırma süresinde kısaltmıştır.

4.2. Adsorban Miktarının Etkisi

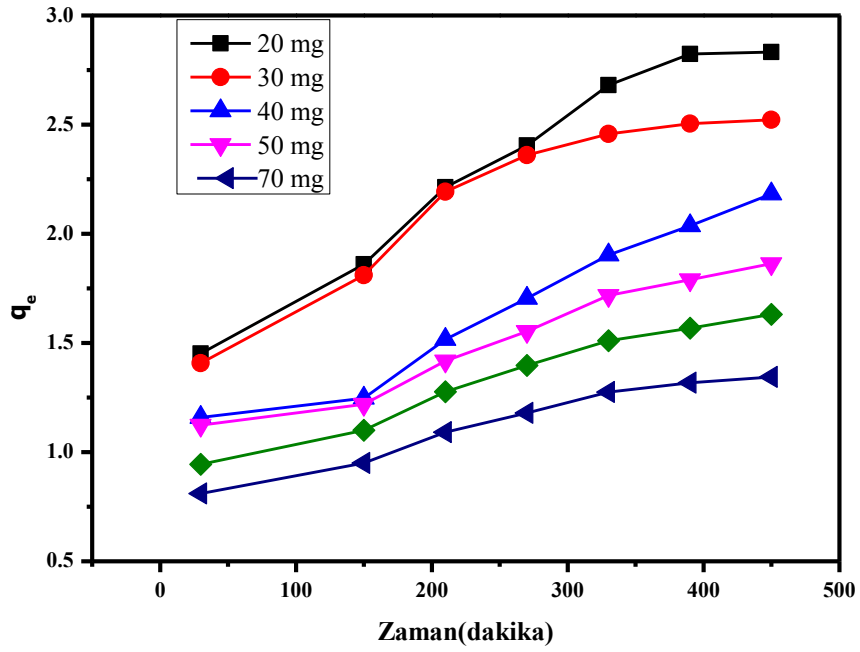
Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla 5mg/L ve 25 ml Azure A'ya DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3'ün farklı miktarları (0,02-0,07 g aralığında) eklenmiştir. 300 dakikalık temas süresi sonunda Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için q_e değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



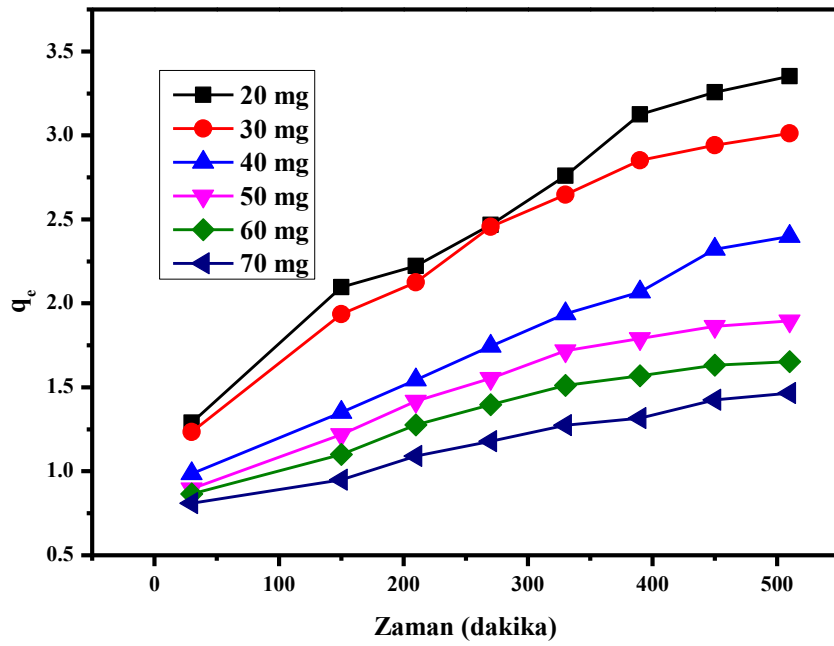
Şekil 4.6. Azure A'nın farklı miktarlardaki DKLN üzerine adsorpsiyonunun zamana göre değişimi

Şekil 4.6'ya bakıldığında Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonunda adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 mg'lık adsorban miktarlarında 300. dk. için q_e değerleri sırasıyla 4,35 - 3,36- 2,68- 2,20- 1,98 ve 1,67 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak birim hacimdeki adsorbanın artmasıyla adsorpsiyon miktarı azalmıştır. Ayrıca adsorban miktarı artışıyla boyar maddenin gözeneklere ulaşması ortamda bulunan yığın madde artışıyla azalmıştır. Sonuç olarak adsorpsiyon verimi düşmüştür. Fakat Şekil 4.6'da görüleceği gibi adsorban miktarının artmasıyla daha kısa sürede adsorpsiyon dengeye ulaşmaktadır. Dengeye ulaşıldıktan sonra da adsorplanan boya miktarında önemli bir ölçüde değişim gözlenmemektedir. Bu durum adsorpsiyon proseslerinde adsorban miktarının önemli bir etken olduğunu göstermektedir.

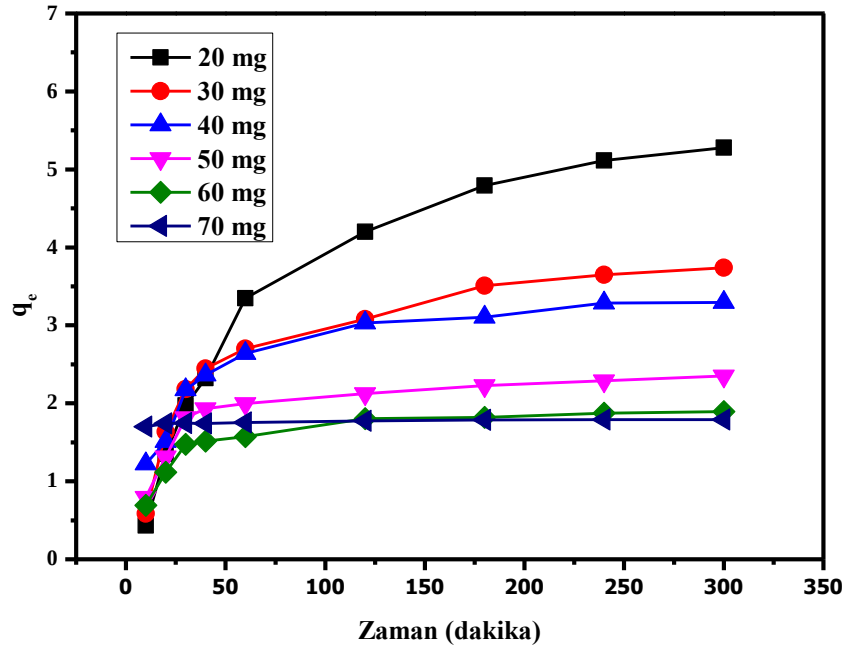
Azure A'nın farklı miktarlardaki MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonu sırasıyla Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.7. Azure A'nın farklı miktarlardaki MKLN1 üzerine adsorpsiyonunun zamana göre değişimi



Şekil 4.8. Azure A'nın farklı miktarlardaki MKLN2 üzerine adsorpsiyonunun zamana göre değişimi

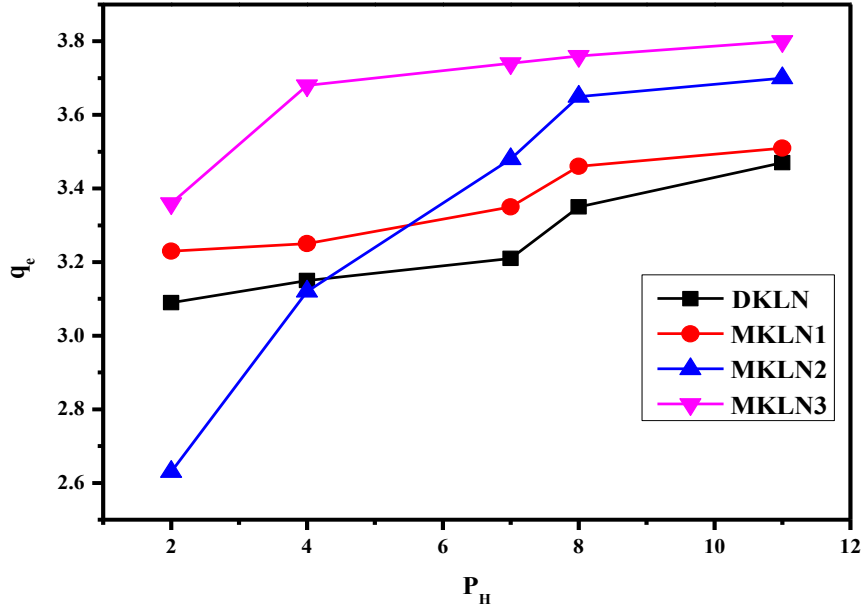


Şekil 4.9. Azure A'nın farklı miktarlardaki MKLN3 üzerine adsorpsiyonunun zamana göre değişimi

Şekillerden de görüleceği gibi tüm örnekler için başlangıç adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyonda azalmıştır.

4.3. pH'ın Etkisi

Azure A'nın adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu 5 farklı pH değerinde incelenmiştir. Elde edilen q_e değerleri Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

5 Farklı pH'da Azure A'nın adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler Tablo 4.1'de verilmiştir. Tüm adsorbanlar için pH arttıkça adsorpsiyon miktarları da artmıştır.

Tablo 4.1. Farklı pH'larda Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler

Kil	pH	Ce (mg/L)	Cads (mg/L)	q _e (mg/g)	% Verim
DKLN	2	0,97	4,43	3,09	80,69
	4	0,90	4,10	3,15	82,26
	7	0,85	4,14	3,21	84,31
	8	0,62	4,45	3,35	86,53
	11	0,55	3,92	3,47	87,69
MKLN1	2	1,20	4,48	3,23	75,51
	4	0,83	4,46	3,25	83,42
	7	0,63	4,55	3,35	87,41
	8	0,56	4,48	3,46	89,70
	11	0,4	4,25	3,51	91,39

Tablo 4.1. (Devam) Farklı pH'larda Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler

MKLN2	2	1,07	3,51	2,63	76,58
	4	0,85	4,59	3,12	82,25
	7	0,59	4,41	3,48	88,21
	8	0,45	4,18	3,65	90,28
	11	0,40	4073	3,7	92,20
MKLN3	2	1,11	4,03	3,36	78,40
	4	0,74	4,53	3,68	85,94
	7	0,72	4,41	3,74	87,45
	8	0,69	4,51	3,76	88,67
	11	0,40	4,16	3,8	91,22

pH'ın artmasıyla adsorpsiyonda arttığı görülmektedir. Tüm adsorbanlar için en yüksek adsorpsiyon değerleri pH 11'de elde edilmiştir. pH değerleri arttıkça denge derişimleri (C_e) düştüğü buna bağlı olarak da adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür. Bu durum şu şekilde açıklanabilir. Düşük pH'lar asidik olduğundan ortamda daha çok H^+ iyonları bulunmaktadır. Böylece adsorban yüzeyi pH 2'de iken diğer pH değerlerine göre en yüksek oranda pozitif yüke (H^+) sahip olur. Adsorban yüzeyindeki pozitif yükler katyonik olan Azure A iterler. Bu itme sonucu Azure A adsorban yüzeyine tutunamayacaktır. Ortamın pH'sı arttıkça H^+ iyonları azalacak OH^- iyonları artacaktır. Sonuçta yüzey negatif yüklencektir. Pozitif yüklü Azure A adsorban yüzeyine çekilecektir. Dolayısıyla adsorplanan Azure A miktarı artmaktadır.

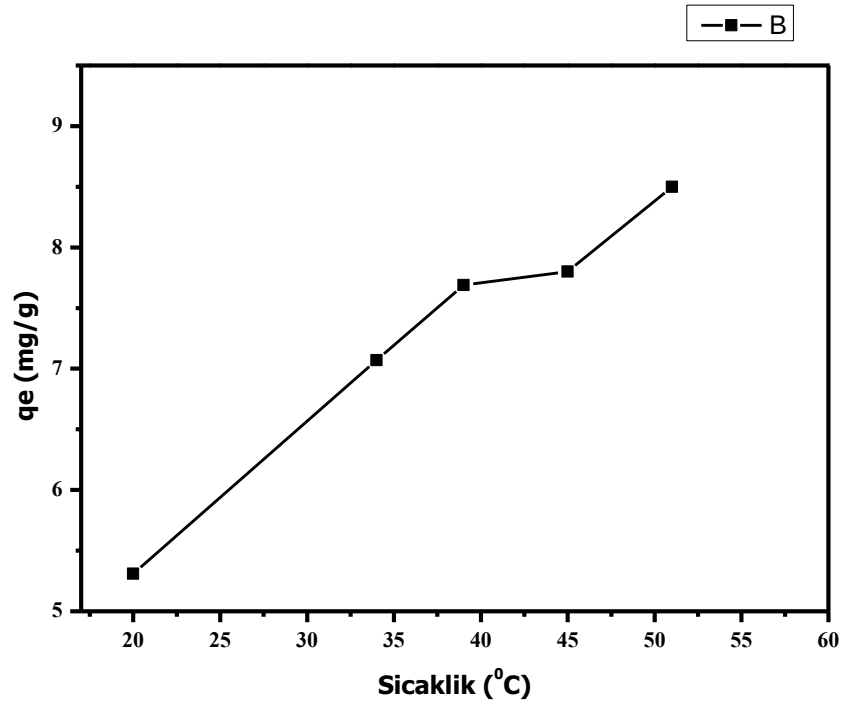
4.4. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi 20, 34, 39, 45 ve 51 $^{\circ}C$ 'de incelenmiştir. 12 mg/L başlangıç boya miktarı kullanılmıştır. Elde edilen deneysel verilere ait bilgiler Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Farklı sıcaklıklarda Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler

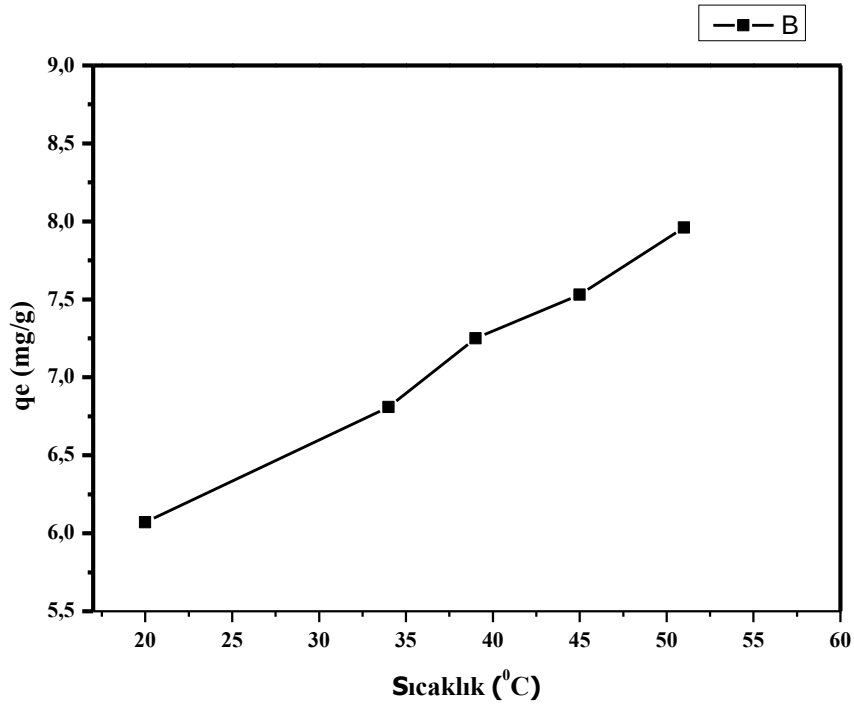
Kil	T (°C)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads (max)
DKLN	20	5,31	4,31	8,51	66,37
	34	7,06	2,09	11,32	84,41
	39	7,69	1,41	12,30	89,71
	45	7,8	1,34	12,48	90,23
	51	8,50	0,79	13,56	94,46
MKLN	20	6,31	1,68	10,11	85,75
	34	6,95	0,98	11,21	91,96
	39	7,37	0,78	11,79	93,79
	45	7,54	0,73	11,92	94,23
	51	8,02	0,66	12,77	95,08
MKLN	20	5,59	2,01	8,95	81,66
	34	6,15	1,14	9,84	89,61
	39	6,32	1,10	10,22	90,28
	45	6,63	0,92	10,61	92,02
	51	6,81	0,90	11,46	92,71
MKLN	20	2,03	2,83	8,49	75,00
	34	1,61	1,31	11,02	89,37
	39	6,32	0,90	11,66	92,83
	45	6,63	0,68	11,93	94,60
	51	6,81	0,53	12,63	95,97

Tablo 4.2'ye bakıldığında sıcaklığın artmasıyla Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonu artmaktadır. Farklı sıcaklıklarda Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için q_e değerleri Şekil 4.11'de verilmiştir.



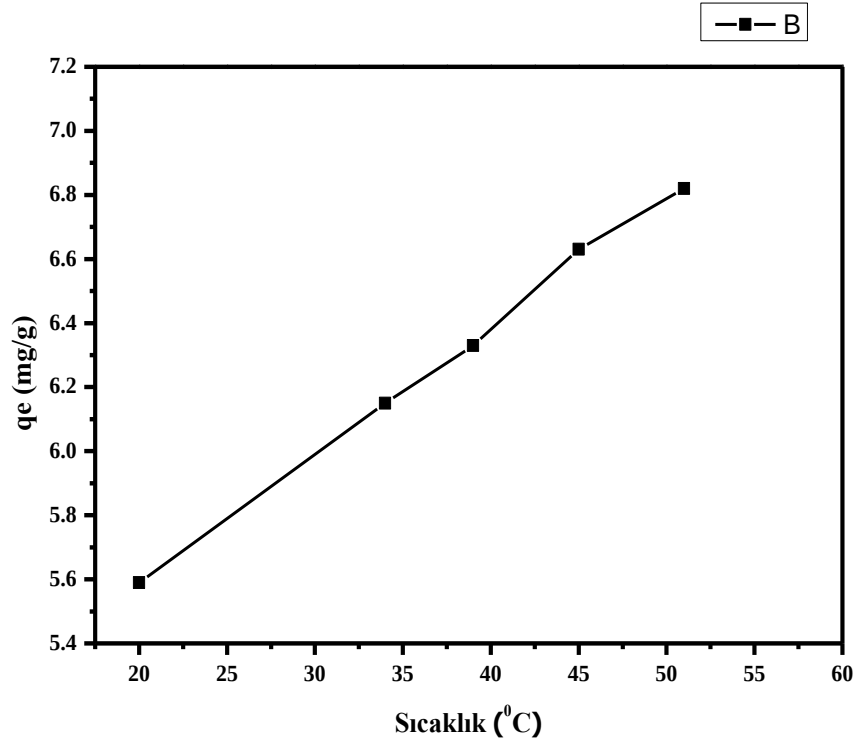
Şekil 4.11. Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Farklı sıcaklıklarda Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonu için q_e değerleri Şekil 4.12'de verilmiştir.



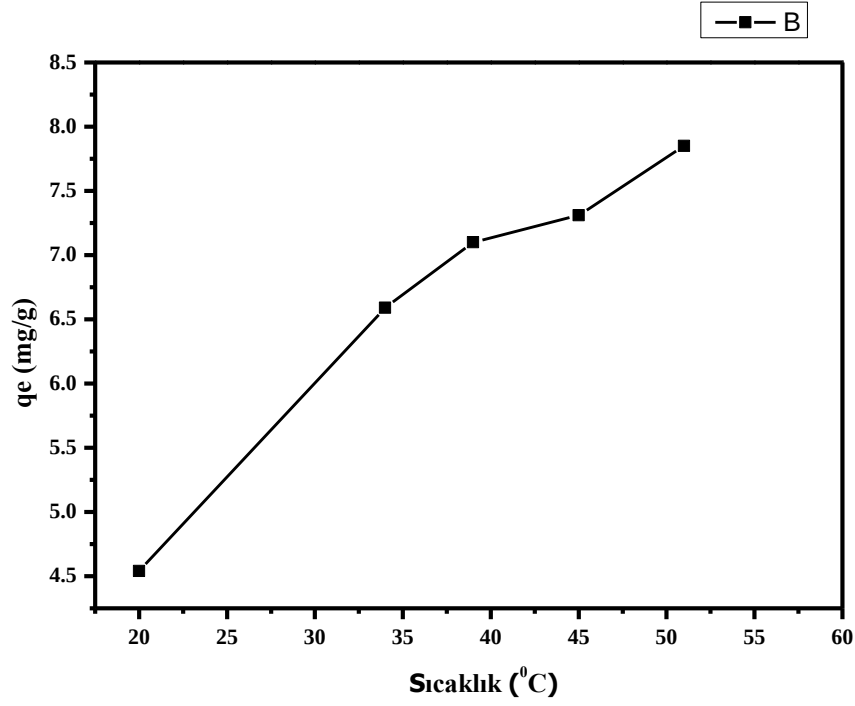
Şekil 4.12. Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Farklı sıcaklıklarda Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonu için q_e değerleri Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Farklı sıcaklıklarda Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için q_e değerleri Şekil 4.14'de verilmiştir.

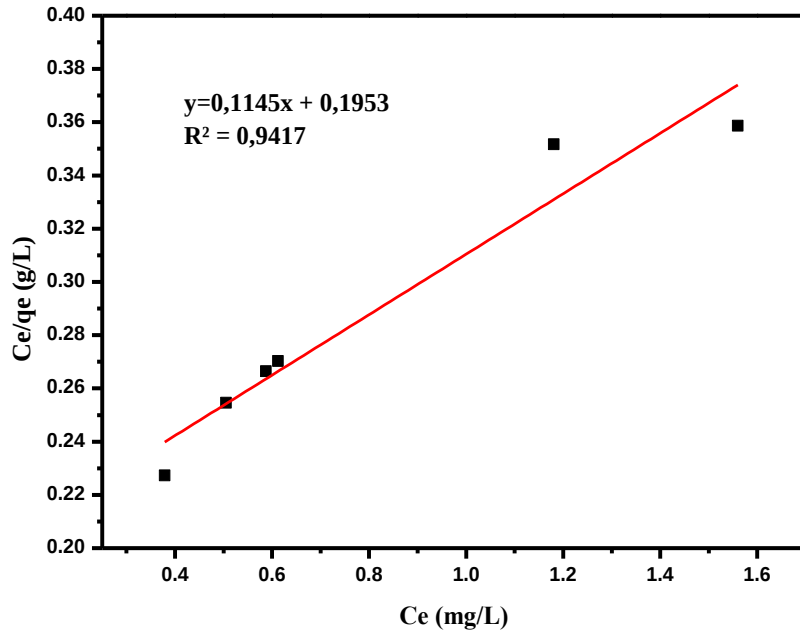


Şekil 4.14. Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

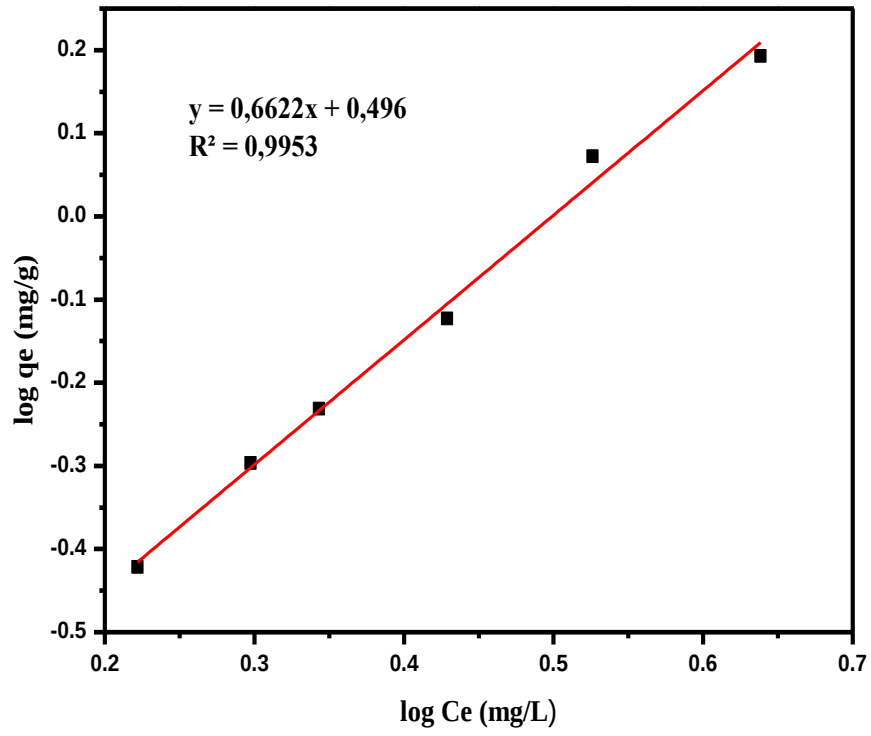
Genel itibariyle tüm adsorbalar için sıcaklık arttıkça adsorpsiyonda artma meydana gelmiştir. Bu durum boya moleküllerinin adsorban yüzeyine difüzyonunun endotermik olduğunu göstermektedir (Mane et al. 2007).

4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon prosesinin nasıl meydana geldiğini anlamak için izotermi denklemleri kullanılır. Bunun için Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre farklı başlangıç konsantrasyonlarında (5, 7, 8, 10, 12 ve 15 mg/L) incelendi. Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonunun için Langmuir ve Freundlich izotermi denklemleri 1.1 ve 1.3 kullanılarak sırasıyla Şekil 4.14 ve 4.15'de verilmiştir.

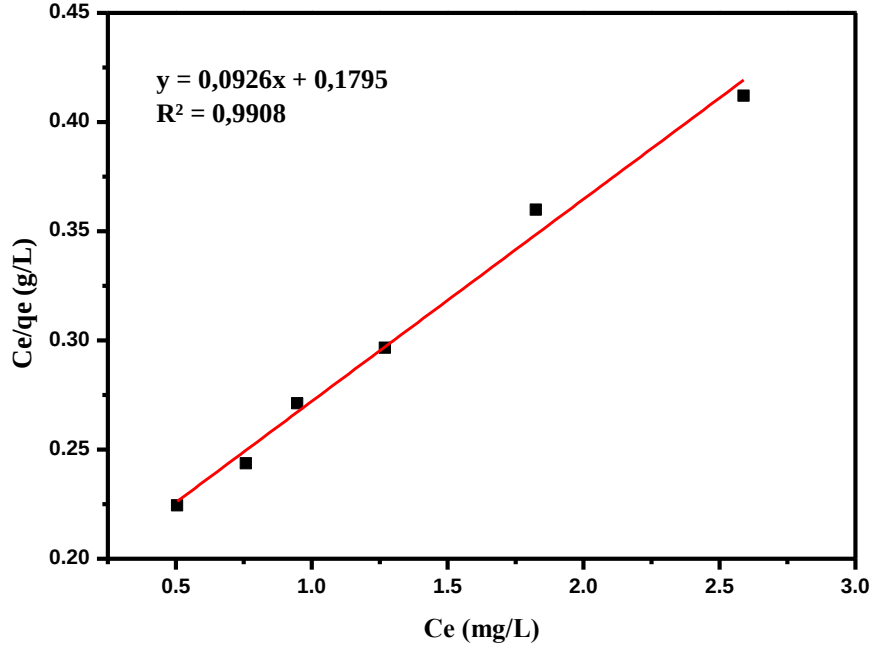


Şekil 4.15. Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

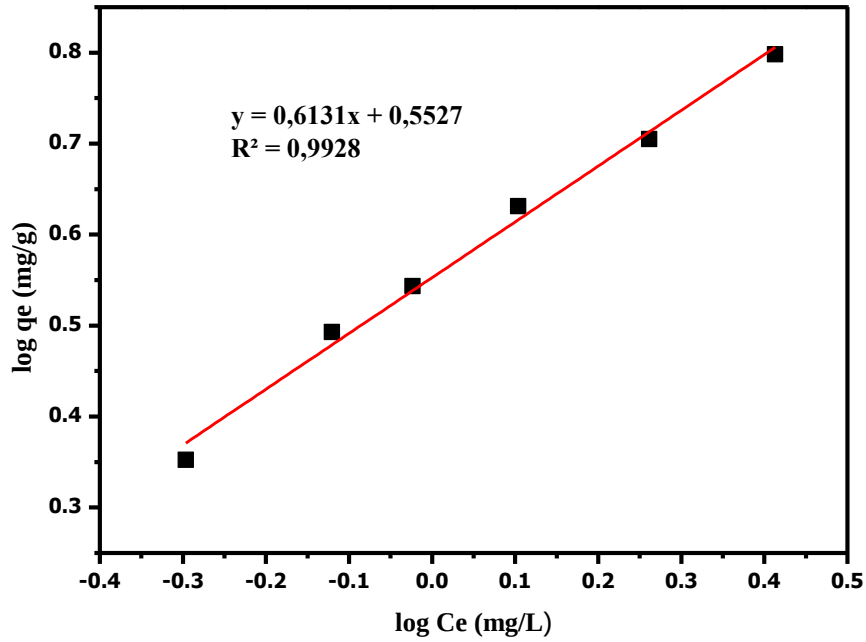


Şekil 4.16. Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 4.17 ve 4.18'de verilmiştir.

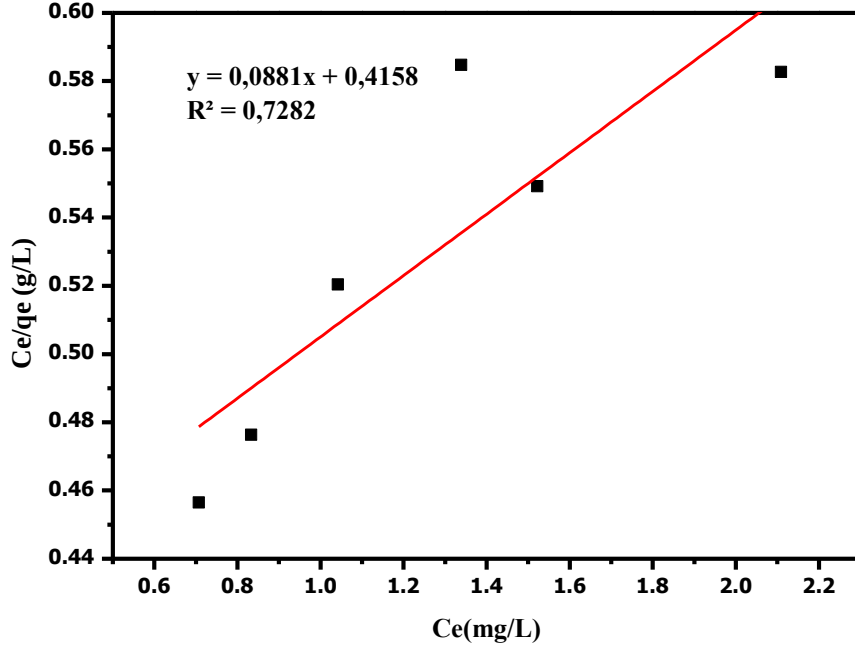


Şekil 4.17. Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

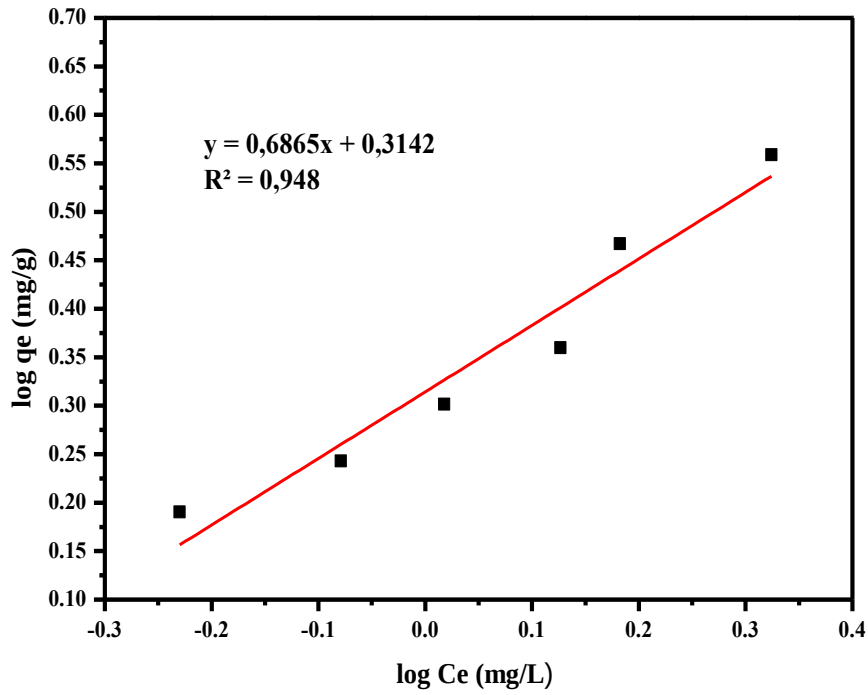


Şekil 4.18. Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 4.19 ve 4.20'de verilmiştir.

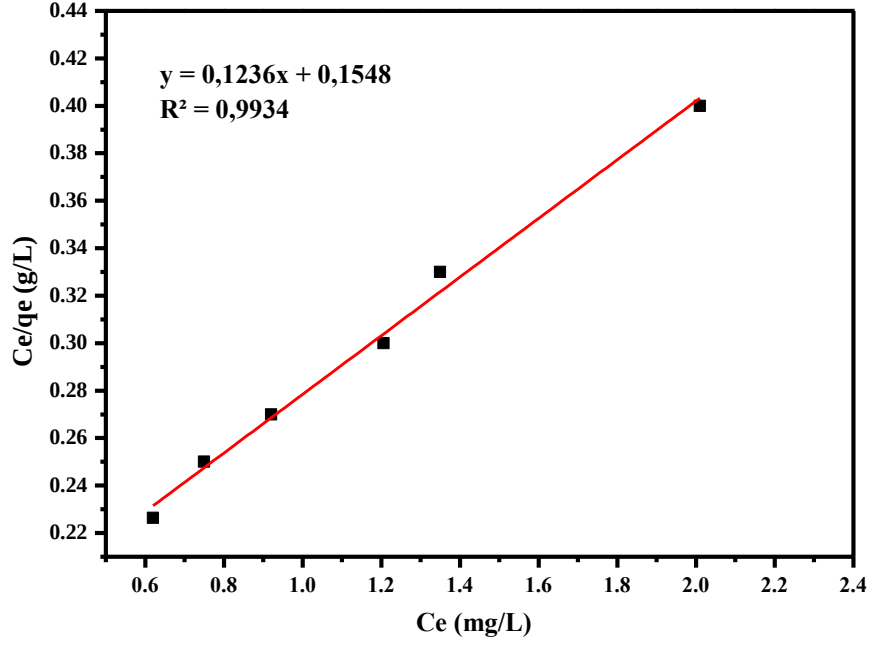


Şekil 4.19. Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

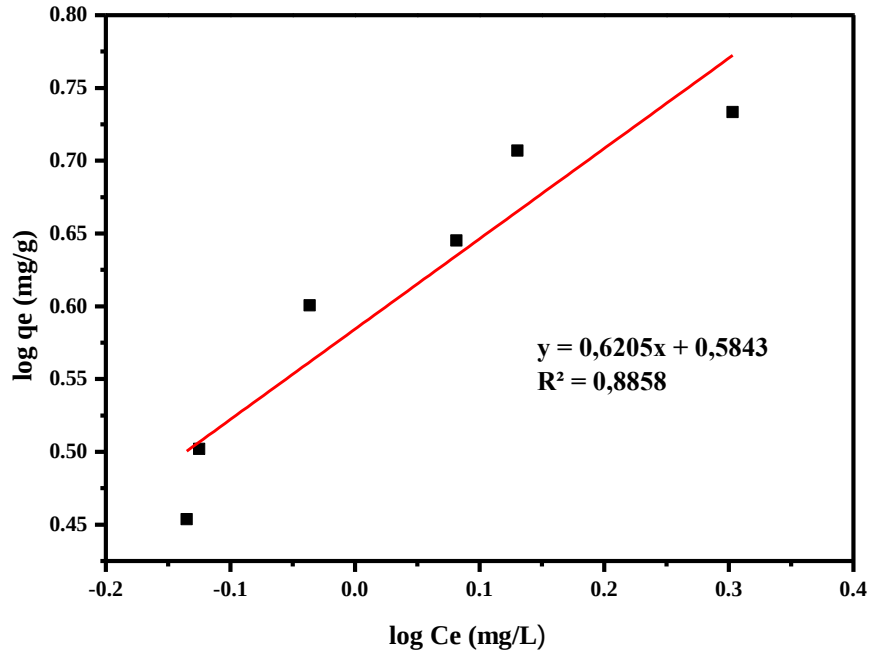


Şekil 4.20. Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 4.21 ve 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.21. Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 4.22. Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Tüm adsorbanlar için grafiklerden elde edilen Langmuir ve Freundlich izotermeleri sabitleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Kil	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi		
	C_0 (mg/L)	R_L	R^2	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F (L/mg)	n (g/L)
DKLN	5	0,26						
	8	0,17						
	10	0,14	0,942	0,58	8,73	0,995	3,13	1,51
	12	0,12						
	15	0,10						
MKLN1	5	0,28						
	8	0,20						
	10	0,16	0,941	0,51	10,08	0,993	3,57	1,63
	12	0,14						
	15	0,11						
MKLN2	5	0,48						
	8	0,37						
	10	0,32	0,728	0,21	11,35	0,948	2,06	1,46
	12	0,28						
	15	0,24						
MKLN3	5	0,2						
	8	0,14						
	10	0,11	0,993	0,80	10,19	0,886	3,84	1,61
	12	0,09						
	15	0,08						

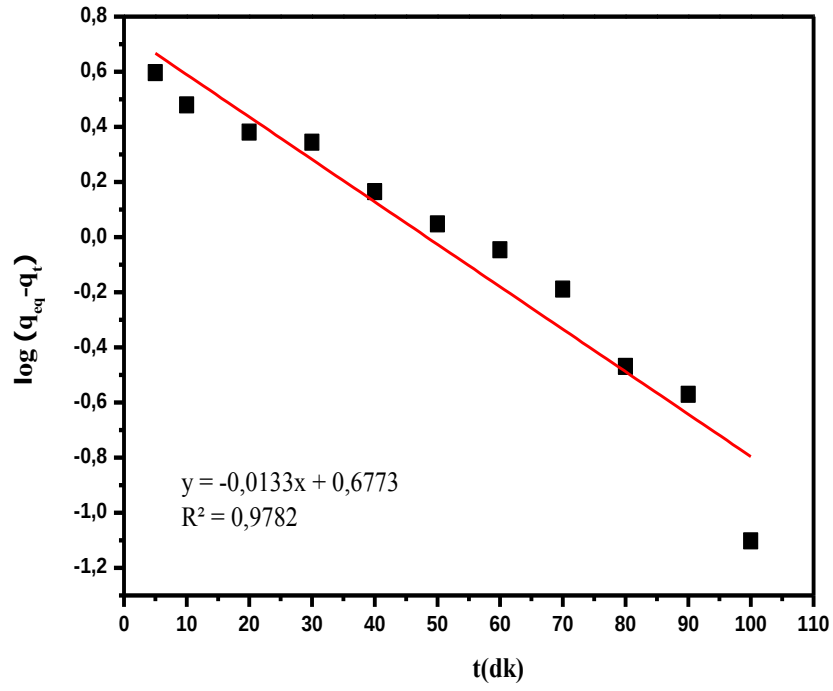
DKLN Langmuir izotermi korelasyon değeri 0,942 ve Freundlich izotermi korelasyon değeri ise 0,995 olarak belirlendi. MKLN Langmuir izotermi korelasyon değeri 0,941 ve Freundlich izotermi korelasyon değeri 0,993 olarak hesaplandı. MKLN2 Langmuir izotermi korelasyon değeri 0,728 ve Freundlich izotermi korelasyon değeri ise 0,948 olara elde edildi. Dolayısıyla Azure A'nın DKLN, MKLN1 ve MKLN2 üzerine adsorbsiyonu Langmuir izoterminden ziyade Freundlich izoterm modeline daha uyumlu olduğu söylenebilir. Azure'nın adsorpsiyonu bu killerin üzerindeki bölgelerde heterojen görünümde ve çok tabaklı olarak gerçekleşmiştir. MKLN3 için Freundlich izotermi korelasyon değeri 0,886, Langmuir izotermi korelasyon değeri ise 0,993 olması sistemin Langmuir izotermine daha uyumlu olduğunu göstermektedir. Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonunda adsorban üzerindeki spesifik homojen bölgelerde gerçekleştiği ve adsorpsiyonun tek tabaka halinde olduğu söylenebilir. Homojen adsorbsiyon sistemleri için Lagmuir izotermi denge durumunu tek başına açıklayamaz. Langmuir izoterminde yer alan boyutsuz ayırma faktörü (R_L) değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Görüldüğü gibi tüm killerde 0 ile 1 arasındadır. Bu sabitin 0 ile 1 arasında olması elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir. K_L değerleri ise en yüksekten başlamak üzere sırasıyla MKLN3 için 0,8 DKLN için 0,58 MKLN1 için 0,51 ve MKLN2 için 0,21 olarak hesaplandı. Sonuç olarak Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonu Lagmuir izotermine daha uyumlu olduğu gözükmektedir. Tablo 4.3'e bakıldığında q_m değerleri DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 için sırasıyla 8,73 10,08-11,35 ve 10,19 mg/g olarak hesaplandı. Sonuç olarak en iyi tek tabaka adsorpsiyon değeri MKLN2'de elde edildi. Freundlich izotermi için n ve K_F değerlerinin büyüklüğü önemlidir. Tablo 4.3'e bakıldığında n değerleri 1,51 ile 1,63 g/L arasında olup ve en yüksekdeğeri 1,63 g/L ile MKLN1'de olduğu görüldü. Bu n değerinin 1 ile 10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunu gösterir. n değeri 1'den küçük olması adsorpsiyonun kimyasal olduğunu, tam tersi durumda ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (Koyuncu et al. 2007). K_F değerleri ise 2,06 ile 3,84 L/mg arasında olduğu ve en yüksek MKLN3 için 3,84 L/mg olduğu belirlendi. K_F değerinin yüksek olması adsorbanın gözenek boyutunun büyüklüğünü göstermektedir. Buda MKLN3'ün gözenek boyutunun en büyük olduğu söylenebilir.

4.6. Adsorpsiyona Adsorban Yüzey Alanının Etkisi

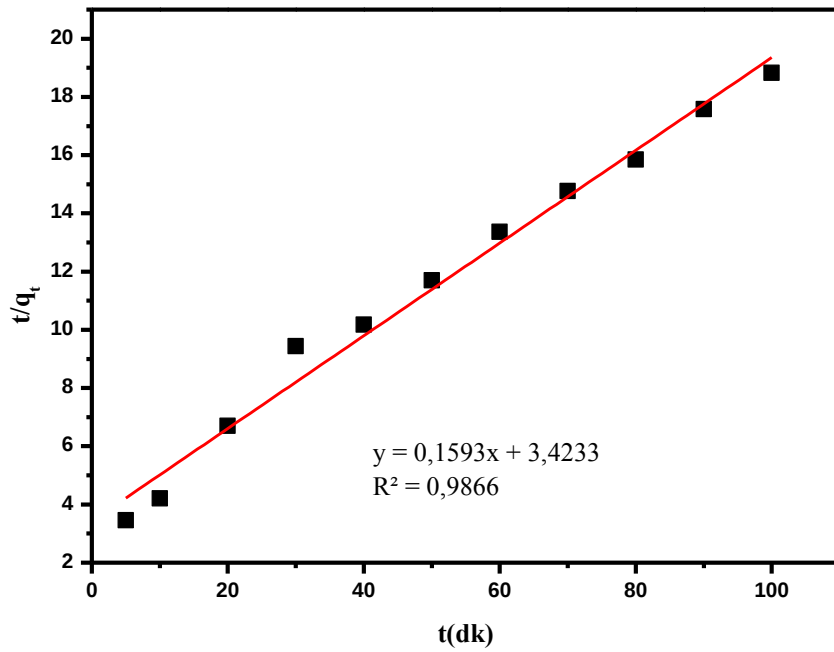
Adsorban yüzey alanlarının hesaplanmasında basit bir yöntem uygulanmıştır. DKLN'nin yüzey alanı bilindiğinden Tablo 4.3'te verilen q_m değerleri kullanılmış ve denklem 1.11 ile adsorbanları yüzey alanı hesaplanmıştır. Elde edilen değerler MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 için sırasıyla 45,03, 50,7 ve 45,52 m²/g dır. Hesaplanan yüzey alanları göz önüne alındığında modifikasyon işlemi DKLN'nin yüzey alanını arttırılmıştır. Elde edilen sonuçlarda bunu desteklemektedir.

4.7. Adsorpsiyon Kinetiği

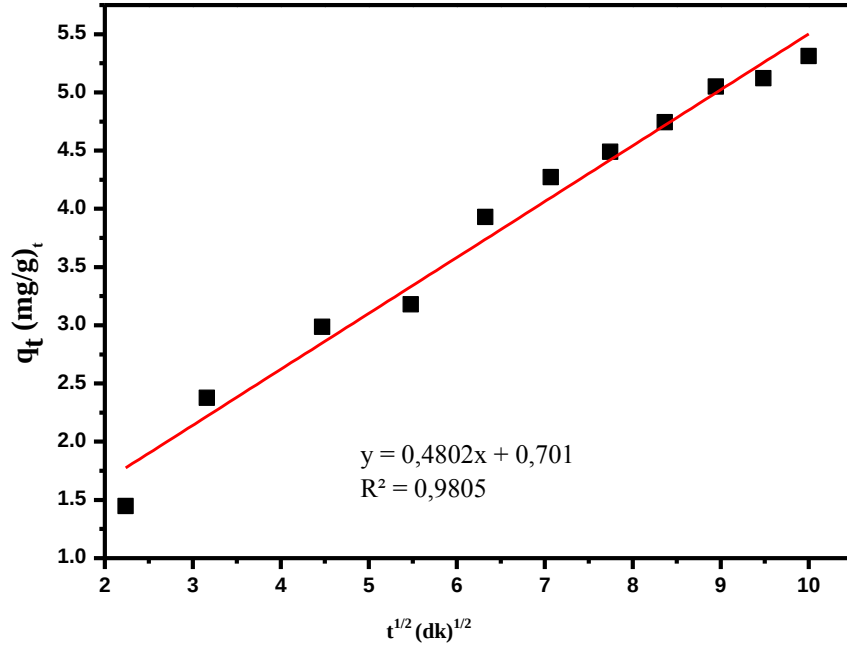
Adsorpsiyon kinetiği adsorbat-adsorban temas süresi yani etkin alıkoyma süresi hakkında bilgi verir. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Adsorpsiyon prosesinin yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine uyumluluğu sırasıyla denklem 1.4, 1.5 ve 1.6 kullanılarak incelendi. Korelasyon değerlerine (R^2) bakılarak en uygun model önerildi. Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri sırasıyla Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.23. Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model

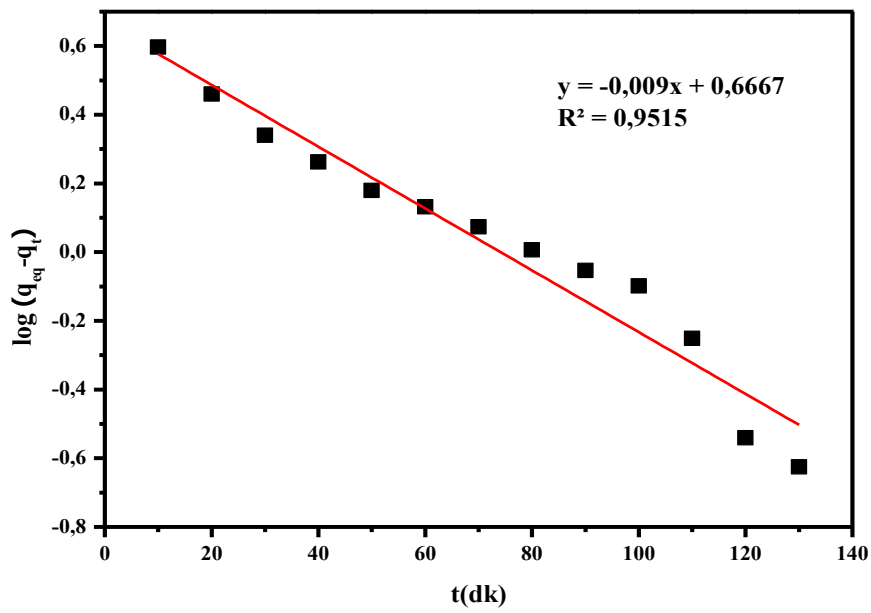


Şekil 4.24. Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model

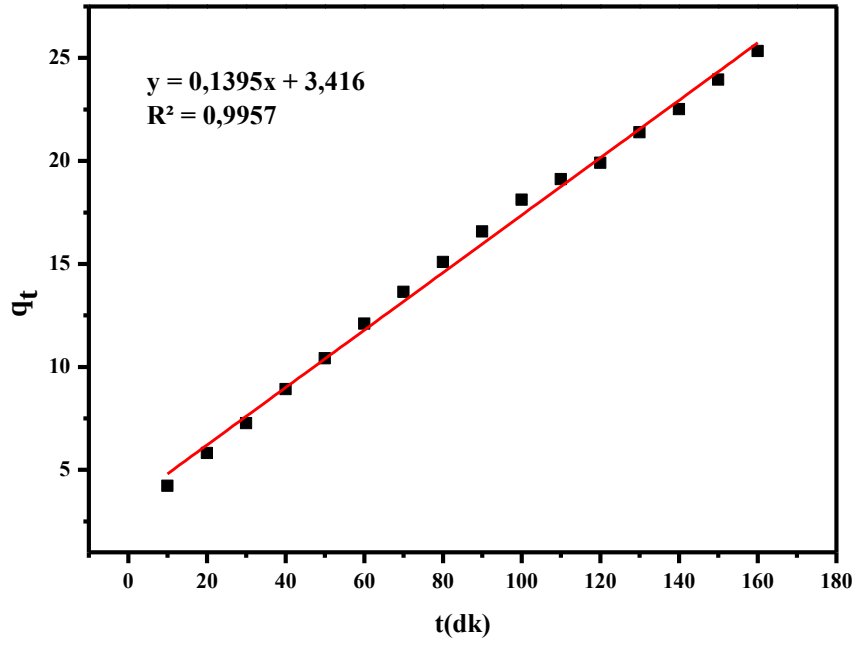


Şekil 4.25. Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model

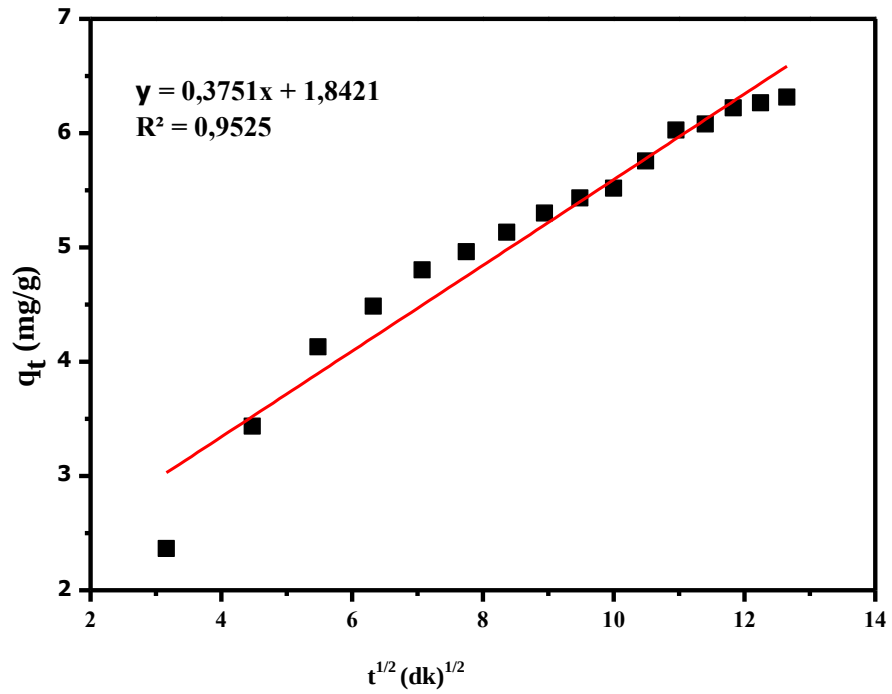
Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri sırasıyla Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.26. Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model

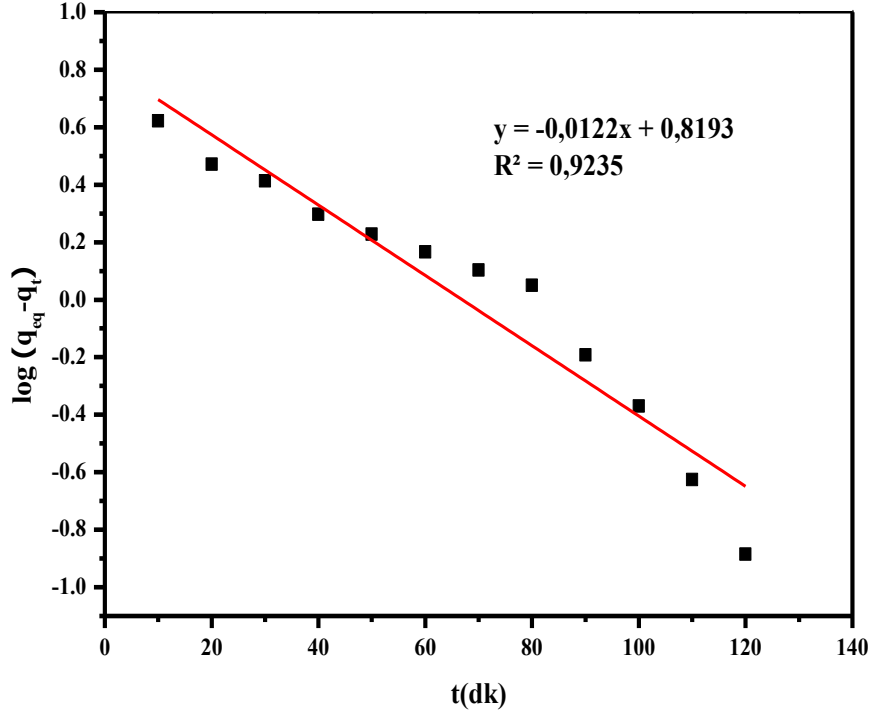


Şekil 4.27. Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model

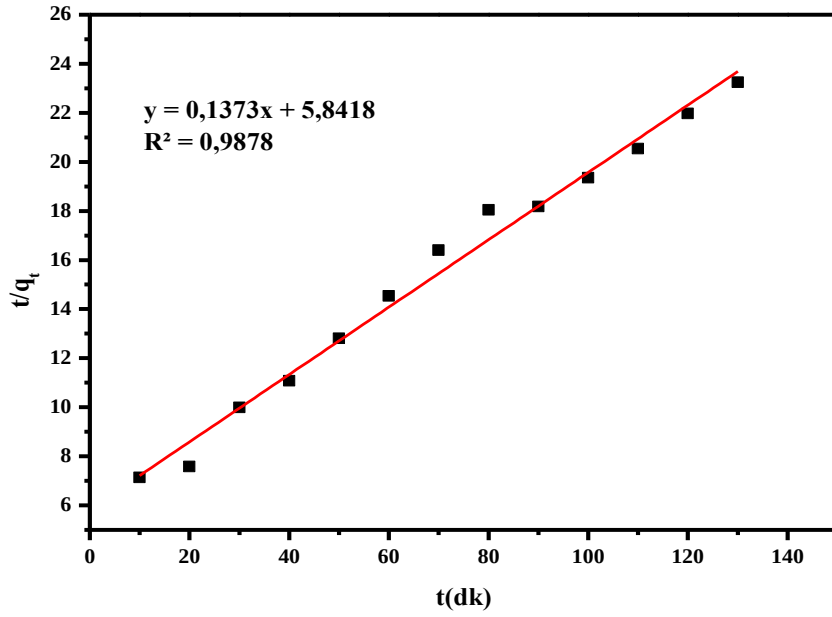


Şekil 4.28. Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model

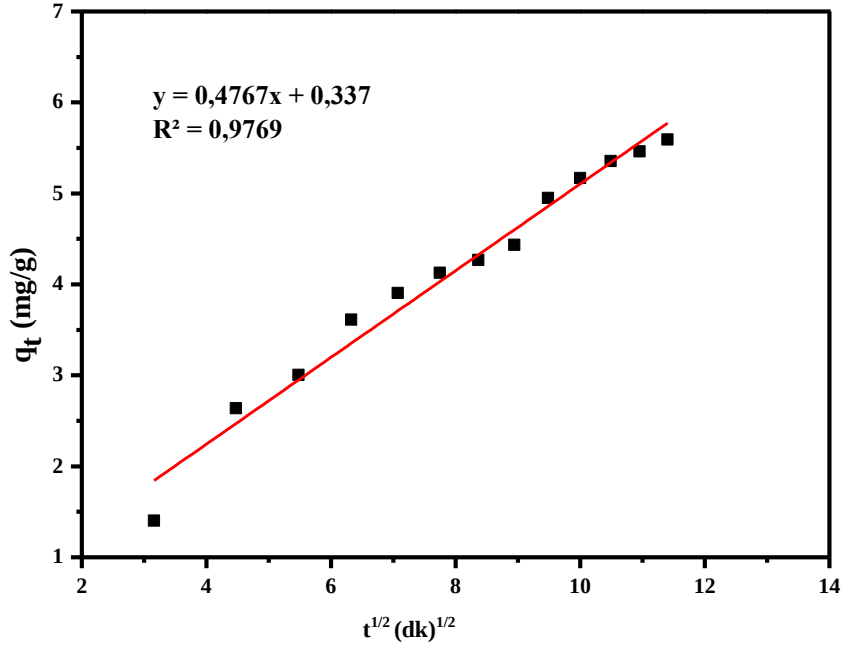
Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri sırasıyla Şekil 4.29, 4.30 ve 4.31'da verilmiştir.



Şekil 4.29. Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model

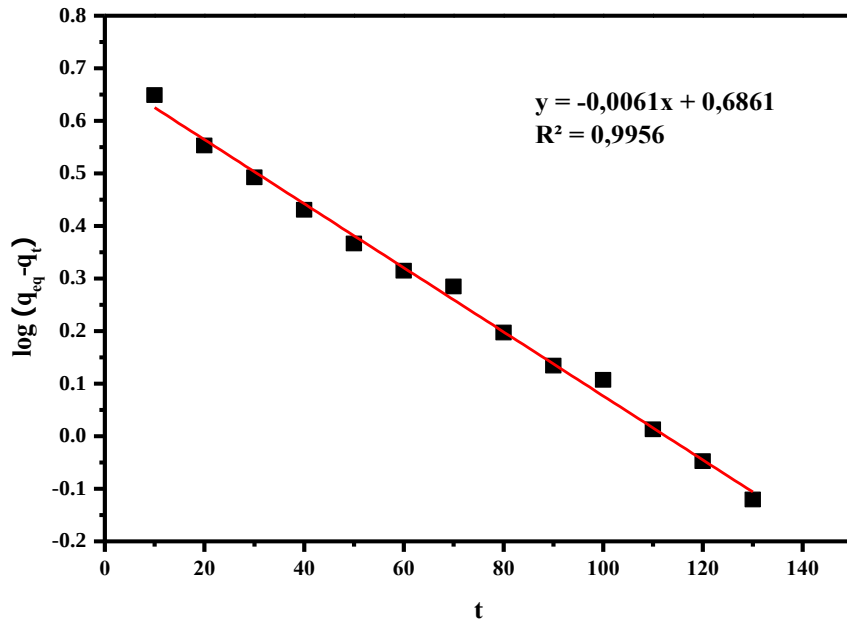


Şekil 4.30. Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model

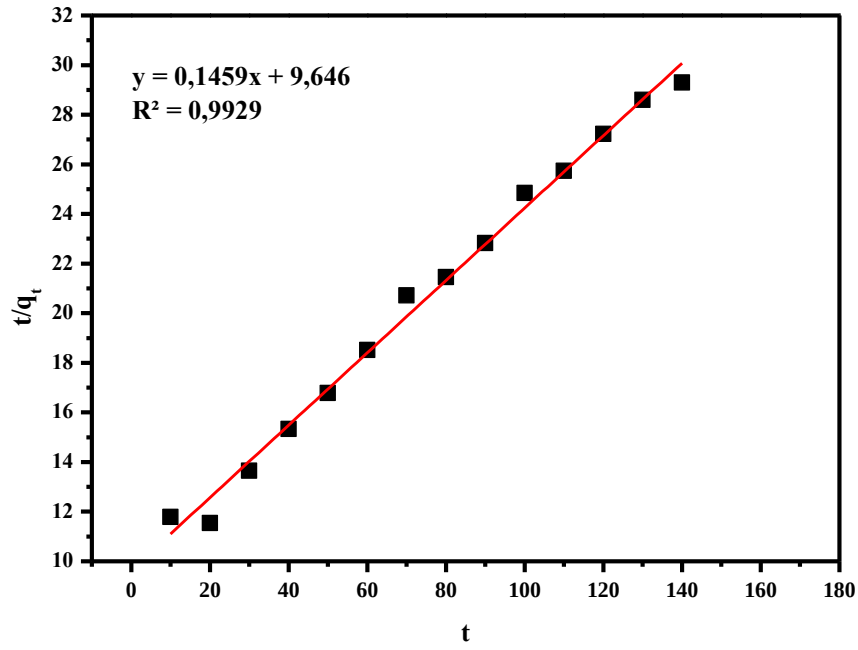


Şekil 4.31. Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model

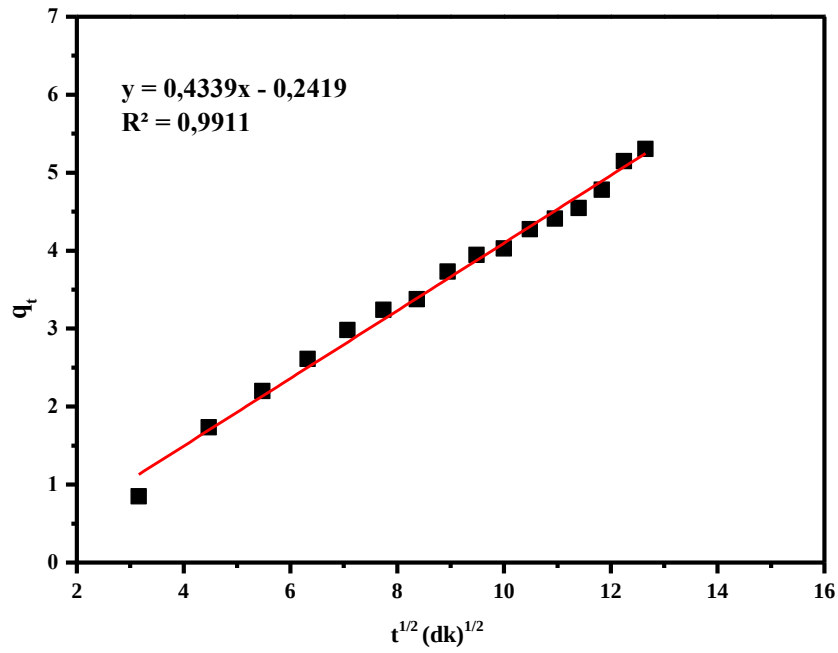
Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri sırasıyla Şekil 4.32, 4.33 ve 4.34'te verilmiştir.



Şekil 4.32. Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model



Şekil 4.33. Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model



Şekil 4.34. Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model

Tüm kinetik modeller için grafikler ve denklemler kullanılarak elde edilen veriler Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonlannda hesaplanan kinetik parametrelere ait sayısal veriler

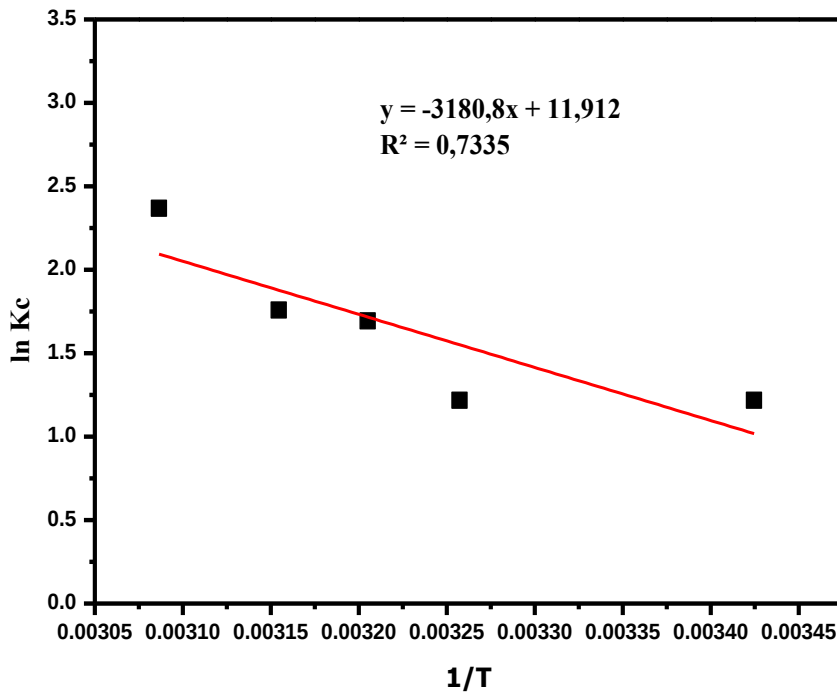
Kil	Yalancı Birinci Derece				Yalancı İkinci Derece			Parçacık İçi Difüzyon		
	R^2	K_{pf}	q_e (hsp)	q_e (dny)	R^2	K_{ps}	q_e (hsp)	R^2	K_{iD}	C
DKLN	0,978	0,030	4,75	5,39	0,987	0,0074	6,27	0,981	0,48	0,7
MKLN1	0,951	0,021	4,64	6,07	0,996	0,0057	7,16	0,952	0,37	1,84
MKLN2	0,923	0,028	6,59	5,59	0,987	0,0032	7,28	0,976	0,47	0,33
MKLN3	0,995	0,014	4,85	4,54	0,992	0,0022	6,85	0,991	0,43	0,24

Tablo 4.4'e bakıldığında Azure A'nın MKLN1 ve MKLN2 üzerine adsorpsiyonu için en yüksek korelasyon değerleri yalancı ikinci derece kinetik modeldedir. Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model q_e (hsp) ile q_e (dny) değerleri 5,39 ve 4,75 bulunmuştur. Bu değerlerin birbirine yakın olması adsorpsiyon olayının bu modeli desteklediğini göstermektedir. Ayrıca parçacık içi difüzyon kinetik modeli için korelasyon değeri 0.981 çıkmıştır. Sonuç olarak Azure A'nın DKLM üzerine adsorpsiyonu için kesin bir kinetik model önerilemez. Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik model için q_e (hsp) ve q_e (dny) değerleri sırasıyla 6,07 ve 4,64 olarak hesaplanmıştır. Korelasyon değerlerine bakıldığında Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik model diğer modellere göre daha uygundur. Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik model q_e (hsp) ve q_e (dny) değerleri 6,59 ve 5,59 olarak belirlenmiştir. Yine korelasyon değerlerine bakıldığında Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model diğer modellere göre daha uygundur. Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik model için korelasyon değeri 0,995 olarak belirlenmiştir. Ayrıca q_e (hsp) ile q_e (dny) değerleri sırasıyla 4,85 ve 4,54 birbirine yakındır. Yalancı ikinci dereceden kinetik model için ise korelasyon değeri 0,992'dir. Tablodan görüldüğü gibi q_e (hsp) ile q_e (dny) değerleri sırasıyla 6,85 ve 4,02'dir.

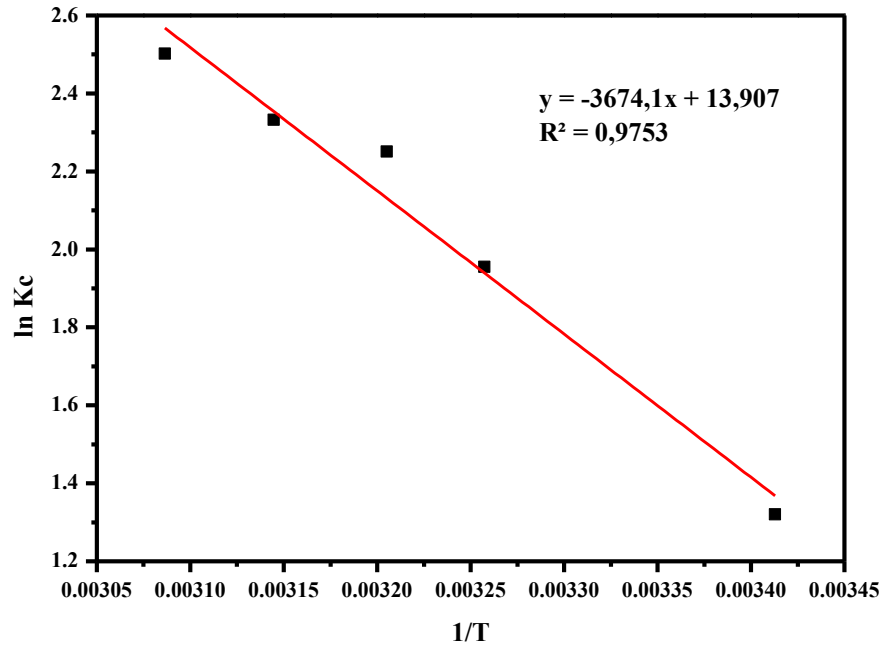
Parçacık içi difüzyon kinetik model için korelasyon değeri 0.991 gibi yüksek bir değere sahiptir. Elde edilen verilerden Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonun tüm modellere uyduğu fakat yalancı birinci dereceden kinetik modelin R^2 değerini diğer modellere göre daha yüksek olması ve q_e (hsp) ile q_e (dny) değerlerinin bir birine daha yakın olması göz önüne alındığında bu modelin daha uygun olduğu söylenebilir.

4.8. Termodinamik İncelemeler

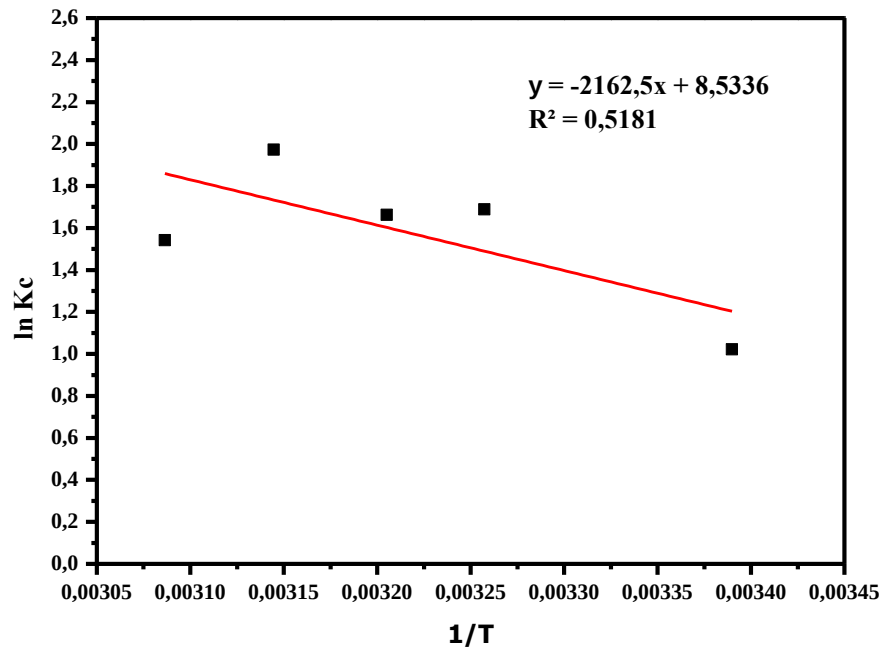
Sıcaklık Azure A'nın adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu etkileyecek en önemli parametrelerden biridir. Adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini önemli ölçüde etkileyecektir. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler denklem 1.7 ve 1.8 kullanılarak DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 için sırasıyla Şekil 4.35, 4.36, 4.37 ve 4.38 verilmiştir.



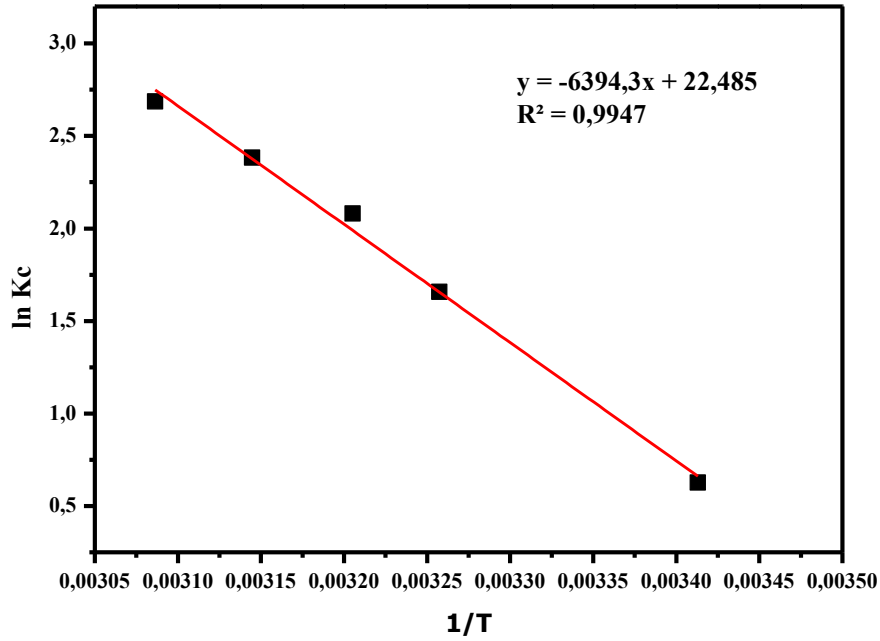
Şekil 4.35. Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri hesaplamada faydalanılan $\ln Kc$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği



Şekil 4.36. Azure A'nın MKLN1 üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri hesaplamada faydalanılan $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği



Şekil 4.37. Azure A'nın MKLN2 üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri hesaplamada faydalanılan $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği



Şekil 4.38. Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreleri hesaplamada faydalanılan $\ln K_c$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği

Yukarıdaki grafiklerden elde edilen veriler Tablo 4.5'de özetlenmiştir.

Tablo 4.5. Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonları için hesaplanan termodinamik parametrelere ait sayısal veriler

	Sıcaklık (°C)	K_c	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
DKLN	20	1,23	-2,47	26,4	99,03
	34	3,38	-3,96		
	39	5,44	-4,45		
	45	5,80	-4,95		
	51	10,69	-5,64		
MKLN1	25	3.74	-3,33	30,5	115,62
	34	7.06	-4,95		
	39	9.49	-5,53		
	45	10.3	-6,22		
	51	12.21	-6,92		

Tablo 4.6. (Devam) Azure A'nın DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonları için hesaplanan tüm termodinamik parametrelere ait sayısal veriler

MKLN2	25	2,77	-2,95	17,98	70,94
	34	5,41	-3,80		
	39	5,27	-4,16		
	45	7,19	-4,58		
	51	9,67	-5,00		
MKLN3	24	1,87	-1,61	53,2	186,94
	34	5,24	-4,23		
	39	8,01	-5,16		
	45	10,83	-6,28		
	51	14,67	-7,41		

Tüm adsorbanlar için Gibbs serbest enerjisinin negatif değerde olması adsorpsiyon prosesinin eş zamanlı ve kendiliğinde olduğunu göstermektedir. ΔH^0 'nin pozitif değerleri Azure A'nın tüm adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu sürecinin endotermik olduğuna göstermektedir. ΔS^0 'nin pozitif değeri ise katı ile çözelti yüzeyi arasındaki düzensizliğin arttığı anlamına gelir. Genellikle çözeltilerde çözünmüş halde bulunan moleküller entropilerini düşürerek düzensiz sıvı fazdan düzenli katı faza geçmek dolayısıyla da katı yüzeye birikerek adsorbe olmak isterler (Bhattacharyya and Sharma 2004). MKLN3 için ΔH^0 değerinin 40 kJ/mol'den yüksek oluşu adsorpsiyon prosesinin kimyasal olabileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Azure'A'nın doğal ve modifiye edilmiş Klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon prosesine pH, sıcaklık, başlangıç boyar ve adsorban madde miktarı gibi değişik parametrelerin etkisi belirlenmiştir. Doğal Klinoptilolit (DKLN) 220 °C ısıtılarak (MKLN1) ve derişik H₂SO₄ kullanılarak (MKLN2) modifiye edilmiştir. Ayrıca MKLN1 üzerine asit uygulaması yapılmış ve elde edilen MKLN3'ün adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Bu yapılan modifikasyon işlemleri sonucunda DKLN' nin yüzey alanı artmıştır. MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 için sırasıyla yüzey alanları 45,03- 50,7 ve 45,52 m²/g olarak elde edilmiştir.

Adsorpsiyon üzerine başlangıç boyar madde miktarı etkisi incelemiş, tüm adsorbanlar için boyar madde konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon miktarının artması boyar madde iyonlarının adsorban yüzeyindeki aktif yerleri sarmasından kaynaklanmaktadır. Azure A'nın modifiye adsorbanlar üzerine adsorpsiyonunda dengeye gelme süresi DKLN'ye göre daha hızlı olduğu görülmüştür. Sonuç olarak modifikasyonla adsorpsiyonun dengeye gelme süresinde kısaltmıştır.

Adsorpsiyon üzerine başlangıç adsorban miktarı etkisi incelemiş, birim hacimdeki adsorbanın artmasıyla boyar maddenin gözeneklere ulaşması azalmış ve sonuç olarak adsorpsiyon verimi düşmüştür.

Adsorpsiyon üzerine pH'nın etkisi incelemiş, tüm adsorbanlar için pH arttıkça adsorpsiyon miktarı arttığı görülmüştür. pH'nın artması ortamdaki OH⁻ artmasına neden olmuştur. Pozitif yüklü Azure A'nın adsorban yüzeyindeki negatif yüklerin artması sonucu daha fazla yüzeye çekilmesinden kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır.

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiş, tüm adsorbanlar için sıcaklık arttıkça adsorbatın adsorban yüzeyine difüzyonu artmıştır. Sonuç olarak adsorpsiyonda bir artış meydana gelmiştir.

Azure A'nın DKLN MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 üzerine adsorpsiyonunun nasıl meydana geldiğini belirlemek için Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Azure A'nın DKLN, MKLN1 ve MKLN2 üzerine adsorpsiyonu için en uygun modelin korelasyon değerlerine bakılarak Freundlich izotermi, Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonu içinde Langmuir izotermi daha uygun olduğu önerilmiştir.

Azure A'nın adsorbanlar üzerine adsorpsiyonunun etkin süresini bulmak için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine göre incelenmiştir. Azure A'nın MKLN1 ve MKLN2 üzerine adsorpsiyonu için en yüksek korelasyon değeri göz önüne alınarak yalancı ikinci derece kinetik modelin daha uygun olduğu önerilmiştir. Azure A'nın DKLN üzerine adsorpsiyonunda korelasyon değerlerinin birbirine yakın olması sonucu kesin bir model önerilememiştir. Azure A'nın MKLN3 üzerine adsorpsiyonu için bütün modellerin uygun olduğu fakat en yüksek korelasyon değeri yalancı birinci derece kinetik modelde çıkmıştır. Ayrıca $q_m(hsp)$ ile $q_m(dny)$ değerlerinin birbirine yakın olması göz önüne alındığında yalancı birinci derece kinetik modelin daha uygun olacağı önerilmiştir.

Azure A'nın tüm adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu için Gibbs serbest enerjisi negatif değerde olup adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, ΔH^0 değerlerinin pozitif çıkmasından adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu ve ΔS^0 değerlerinin de pozitif olduğundan düzensizliğin arttığı önerilmiştir.

Bu çalışmada ki tüm sonuçlar birleştirildiğinde DKLN, MKLN1, MKLN2 ve MKLN3 adsorbanlarının Azure A'yı adsorplayabildiği ve Azure A'yı atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılabilecektir. Ayrıca doğal Klinoptilonitin fiziksel ve kimyasal yollarla modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesi artırabilir. Ortamın pH'sı ve sıcaklığı artırılarak tüm adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin artırılabilir. Bu tez çalışmasıyla doğal ve modifiye edilmiş klinoptilolitin Azure A' boyar maddesini sulu ortamdan kaldırma kapasitesi değişik fiziksel koşullarda belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

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

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

Aksu A, Sağ Y, Nourbakhsh M, Kutsal T (1993) Comparative Investigation of Removal of Copper, Chromium and Lead Ions in Wastewaters by Various Microorganisms. *Turkish Journal Of Engineering & Environmental Sciences* 19: 285-293

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

Bhattacharyya KG, Sharma A (2004) *Azadirachta indica* Leaf Powder as an Effective Biosorbent for Dyes: A Case Study with Aqueous Congo Red Solutions. *Journal of Environmental Management* 71: 217–229

Cai D, Nie P, Shan J, Liu W, Gao Y, Yao M (2006) Precipitation and residual stress relaxation kinetics in shot-peened inconel 718. *Journal of Materials Engineering and Performance* 15(5): 614-617

Breck DW (1974) *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. John Wiley & Sons, New York

Brown MA, De Vito SC (1993) Predicting Azo Dye Toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 23: 249–324

Bouazid J, Elouear Z, Ksibi M, Feki M, Montiel A (2008) A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes, *Journal of Hazardous Materials* 152: 838–845

Bulut Y, Aydın H (2005) A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. *Desalination* 194: 259-267

Chen JP, Wang X (2000) Removing Copper, Zinc, and Lead Ion by Granular Activated Carbon in Pretreated Fixed-Bed Columns, *Separation and Purification Technology* 19: 157-167

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

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

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

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

Falamaki C (2004) NB2B and OB2B adsorption properties of an Iranian clinoptiloliterich tuff in the original and pre-exchanged forms, *Colloids and Surfaces (A)* 246: 31-37

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

Flanigen EM, Mumpton AF (1977) Commercial Properties of Natural Zeolites, *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, Mineralogical Society of America 4 pp-165-169

Flanigan EM and Mumpton AF (1981) Commercial Properties of Natural Zeolites, In *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, Book Crafters Inc 165-174

Ho YS, Mackay G (1999) Pseudo Second Order model for sorption process. *Process Biochemistry* 34: 451-465

James R, Sampath K, Selvamani P (2000) Effect of Ion-Exchanging Agent, Zeoliteon Removal of Copper in Water and Improvement of Growth in *Oreochromis mossambicus* (Peters). *Asian Fisheries Science*, 13: 317-325

Karahan S, Yurdakoc M, Seki Y, Yurdakoc K (2006) Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *Journal of Colloid and Interface Science* 293 (1): 36 – 42

Karışlı H (1994) Atık su Arıtma Sistemleri, Uygulamaları ve İşletilmeleri Bildiriler Kitabı. TMMOB Makine Mühendisleri Odası yayın no:173 Adana 1-13

Kocakuşak S (2001) Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları. Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, Rapor No: KM 362, Proje No: 5015202, Nisan 2001, P.K.21, Gebze Kocaeli

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

Mane VS, Mall ID, Srivastava VC (2007) Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. *Dyes and Pigments* 73:269-27

Mumpton AF (1978) Natural Zeolites: A New Industrial Mineral Commodity. Department Of The Earth Sciences, State University College, Brockport 4:421

Mumpton AF (1999) La Roca Magica: Uses of Natural Zeolites in Agriculture and Industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 96 (7): 3463-3470

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

Öter Ö (2002) Zeolitin asit-baz modifikasyonu ve modifiye zeolitin çevre koruma uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 4, 5, 20

Sabnis RW (2010) *Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Applications*. First edition, John Wiley and Sons, New York, USA

Sherman JD (1999) Synthetic Zeolites and Other Microporous Oxide Molecular Sieves, (NAS Colloquium) *Geology, Mineralogy, and Human Welfare, Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96, 3471-3478

Stylianou, MA, Hadjiconstantinou MP, Inglezakis VJ, Moustakas KG, Loizidou MD (2007), Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column, *Journal of Hazardous Materials* 143:575–581

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

Tsitsishvili GV, Andronikashvili TG, Kirov GN, and Filizova LD (1992) Natural Zeolites, Simon and Schuster International Group 101-204

Ülkü S ve Turgut F (1991) Zeolitler ve uygulama alanları, Ulusal Kil Sempozyumu Tebliğleri 387-389

Wang S, Li H (2007) Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. *Dyes and Pigments* 72(3): 308-314

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

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

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Bingöl'de doğdu. İlkokulu ve ortaokulu Genç YİBO'da, liseyi Bitlis Anadolu Öğretmen Lisesini 1996 yılında tamamladı. 1996 yılında kazandığı Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümünden 2000 yılında mezun oldu. 2002 yılında sınıf öğretmeni olarak Milli Eğitim Bakanlığında çalışmaya başladı. Şu an Bingöl Merkez Şehit Mustafa Gündoğdu İlkokulunda müdür yardımcısı olarak görev yapmaktadır. 2016 yılında Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programına kayıt yaptırdı. Evli ve iki çocuk babasıdır.