



T. C.

ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAOLİN ÜZERİNE REACTİVE BLACK 5
ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

BURCU ADIYAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ORDU 2023

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan ve kullanılan intihal tespit programının sonuçlarına göre; bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

BURCU ADIYAMAN

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

ÖZET

KAOLİN ÜZERİNE REACTIVE BLACK 5 ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

BURCU ADIYAMAN

ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ, 86 SAYFA

TEZ DANIŞMANI: PROF SALİH ALKAN

Bu çalışmada, kaolin üzerine RB 5 boyarmaddesinin karakterizasyon ve adsorpsiyon özellikleri çalışılmıştır. Adsorban laboratuvar koşullarında hazırlanmış ve ASTM standart eleklerinde (400 mesh) öğütülmüştür. Boyanın absorbanı 597 nm dalga boyunda ölçülerek prosesin ilerlemesi spektrofotometrik olarak ölçüldü. Ayrıca adsorban dozu, pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametrelerinin etkileri de araştırılmıştır. RB 5 ile adsorbe edilen kaolin FTIR ve SEM ile karakterize edildi. Elde edilen sonuçlara göre, adsorban dozu ve alıkonma süresi artırılarak boya uzaklaştırma etkinliği önemli ölçüde artırılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu için adsorpsiyonun Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uyduğunu söyleyebiliriz. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, RB-5 boyasının adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik ile uyumlu olduğunu ortaya koydu. Kaolinin RB 5 adsorpsiyonu için entalpi (ΔH^0), Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0) ve entropi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler hesaplandı. Elde edilen veriler, adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Kaolin, Reactive Black 5, kinetik, termodinamik, izoterm

ABSTRACT

INVESTIGATION OF REACTIVE BLACK 5 ADSORPTION ON KAOLIN

BURCU ADIYAMAN

ORDU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCES DEPARTMENT

CHEMISTRY

MASTER THESIS, 86 PAGES

Thesis Advisor : Professor Salih ALKAN

In this study, the characterization and adsorption properties of RB 5 dyes on kaolin were studied. The adsorbent was prepared under laboratory conditions and milled in ASTM standard sieves (400 mesh). The absorbance of the dye was measured at a wavelength of 597 nm and the progression of the process was measured spectrophotometrically. In addition, the effects of parameters such as adsorbent dose, pH, initial dye concentration and contact time were also investigated. RB-5 which was adsorbed by using kaolin was characterized by FTIR and SEM. According to the results acquired, the effectiveness of dye removal was significantly increased by increasing the adsorbent dose and retention time. We can say that adsorption for initial dye concentration fits Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. Adsorption kinetics studies have revealed that the adsorption of RB 5 dye is compatible with false quadratic kinetics. Thermodynamic parameters such as enthalpy (ΔH_0), Gibbs free energy (ΔG_0) and entropy (ΔS_0) were calculated for the RB 5 adsorption of kaolin. The data reached were determined that adsorption was spontaneous and endothermic.

Keywords: Adsorption, Kaolin, Reactive Black 5, kinetic, thermodynamics, isotherm

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans süresince danışmanlığımı yapan, hem akademik hem de sosyal yaşama dair bilgi ve deneyimlerini her zaman en içten şekilde paylaşan ve yol gösteren, bu süreçte hoşgörü, sabır, destek ve emeğini hiç bir zaman eksik etmeyen değerli hocam sayın Prof. Salih ALKAN 'a,

Her zaman desteklerini hissettiğim, beni yetiştiren, mesleğimi ve sahip olduğum tüm değerleri kazanmama vesile olan, emeklerini ödeyemeyeceğim, canım annem ve babam Ülker-Halil KAYA'ya, yüksek lisans eğitimimi yapmam konusunda beni teşvik edip, bu yola girmemi sağlayan bu süreçte de desteğini hiç esirgemeyen bana çalışma ortamımı yaratan çok değerli eşim Soner ADIYAMAN'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ BİLDİRİMİ	1
ABSTRACT	3
TEŞEKKÜR	4
İÇİNDEKİLER	5
ŞEKİL LİSTESİ	7
ÇİZELGELER	9
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	11
1. GİRİŞ	12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR veya GENEL BİLGİLER	13
2.1 Kaolin	13
2.1.1 Kaolinin Fiziksel Özellikleri.....	13
2.1.2 Kaolinin Mineral Yapısı	14
2.1.3 Kaolinin Minerolojik Oluşumu.....	16
2.1.4 Kaolinin Diğer Kil Minerallerinden Farkı	16
2.1.5 Kaolinin Isıl Davranışı.....	17
2.1.6 Kaolinin Kullanım Alanları	17
2.2.7 Kaolinin Türkiye'deki Üretimi	18
2.2 Adsorpsiyon	19
2.2.1 Tanım	19
2.2.2 Adsorbanlardan Beklenen Özellikler.....	21
2.2.3 Adsorpsiyonun Sınıflandırılması	22
2.2.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon	22
2.2.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	22
2.2.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	23
2.2.4.1 pH	23
2.2.4.2 Sıcaklık	23
2.2.4.3 Adsorban miktarı ve yüzey alanı	24
2.2.4.4 Karıştırma hızı	24
2.2.4.6 Absorblanan Maddenin Çözünürlüğü.....	24
2.2.4.7 Adsorban	24
2.2.4.8 Adsorbatın Başlangıç Derişimi.....	26
2.2.5 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler.....	26
2.2.6 Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri	26
2.2.6.1 Langmuir izoterm denklemleri:	27
2.2.6.2 Freundlich izoterm denklemleri	27
2.2.6.3 Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemleri	28
2.2.6.4 Polanyi izoterm denklemleri	28
2.2.6.5 Dubinin–Radushkevich (DR) izoterm denklemleri	29
2.2.6.6 Temkin İzotermi	29
2.2.6.7 Redlich-Peterson İzotermi	30
2.2.6.8 Harkins – Jura Adsorpsiyon İzotermi	31
2.2.6.9 Halsey ve Henderson Adsorpsiyon İzotermi	31
2.2.6.10 Nernst Adsorpsiyon İzotermi	31
2.2.7 Adsorpsiyon Kinetiği.....	32

2.2.7.1 Birinci mertebeden kinetik model (Pseudo first order kinetic model)	32
2.2.7.2 İkinci mertebeden kinetik model (Pseudo second order kinetic model).....	33
2.2.7.3 Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particlediffusion model)	33
2.2.7 Elovich kinetik modeli.....	34
3. MATERYAL ve YÖNTEM	42
3.1 Deneylerde Kullanılan Materyaller	42
3.1.1 Kaolin	42
3.1.2 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	42
3.1.3 Deneyde Kullanılan Boyar Madde Özellikleri	42
3.1.3.1 Reactive Black 5	42
3.1.4 Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	43
3.1.5 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	43
3.2 Yöntem	44
3.2.1 Adsorpsiyon	44
3.2.1 Çözelti Ortamında Uzaklaştırılan Boyarmadde Miktarının Hesaplanması	44
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	45
4.1 SEM Analizi	45
4.1.1 Orjinal kaolin	45
4.1.2 RB 5-kaolin.....	46
4.2 FT-IR Analizleri	49
4.3 Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	50
4.4 Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi	59
4.3 Adsorpsiyona Sıcaklık Etkisi.....	60
4.4 Orjinal Kaolin Adsorpsiyon İzotermi	62
4.4.1 Freundlich İzotermi	62
4.4.2 Langmuir İzotermi	65
4.4.3 Dubinin–Radushkevich (DR) izoterm modeli	68
4.5 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	73
4.5.1 Yalancı Birinci Dereceden (Pseudo First-Order) Kinetik Modeli	73
4.5.2 Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo Second-Order) Kinetik Modeli	74
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	78
6. KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	86

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Kaolinit yapısının kesiti (Demirbilek, 2007).....	13
Şekil 2.2 Kaolinin Kristal yapısı (Cheng ve ark.,2012)	14
Şekil 2.3 a. Silika katmanı b. Tetrahedron birim.....	15
Şekil 2.4 a. Oktahedron yapı taşı b. Alümina katmanı	15
Şekil 2.5 Kaolinin sıcaklık artışına karşı gösterdiği faz diagram	17
Şekil 2.6 Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorbsiyon mekanizması (Demir ve Yalçın, 2014)	19
Şekil 2.7 Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorbsiyon ve desorpsiyon (Elmas,2014).....	20
Şekil 2.8 Adsorbsiyon işleminin basamakları	21
Şekil 3.1 Reactive Black 5'in Kimyasal Yapısı	42
Şekil 4.1 Hitachi SU-1510 marka model SEM cihazıyla alınan saf kaolin görüntüleri	45
Şekil 4.2 Hitachi SU-1510 marka model SEM cihazıyla alınan kaolin RB 5 görüntüleri.....	46
Şekil 4.3 Saf kaolinin EDX analiz spektrum.....	46
Şekil 4.4 Saf kaolinin EDX analizi element dağılım haritası	48
Şekil 4.5 Kaolin RB 5'in EDX analiz spektrumu.....	48
Şekil 4.6 Kaolin RB 5'in EDX analizi element dağılım haritası.....	49
Şekil 4.7 Orjinal kaolin örneklerinin FT-IR analizleri	49
Şekil 4.8 RB 5 ile modifiye edilen kaolin örneklerinin FT-IR analizleri.....	50
Şekil 4.9 Orjinal kaolin üzerine 298 K 'de Reactive Black-5 adsorbsiyonunun başlangıç derişiminin etkisi (a,b,c,d,e) (10,20,40,50,70 mg/L) (pH:8,29, w/v:0.04 g).....	52
Şekil 4.10 Orjinal kaolin üzerine 308 K 'de RB 5 adsorbsiyonunun başlangıç derişiminin etkisi (a,b,c,d,e) (pH:8,29, w/v:0.04 g).....	54
Şekil 4.11 Orjinal kaolin üzerine 318 K 'de RB 5 adsorbsiyonunun başlangıç derişiminin etkisi (a,b,c,d,e) (pH:8,29, w/v:0.04 g).....	56
Şekil 4.12 Orjinal kaolin üzerine 328 K 'de RB 5 adsorbsiyonunun başlangıç derişiminin etkisi (a,b,c,d,e) (pH:8,29, w/v:0.04 g).....	58
Şekil 4.13 Orjinal kaolin yüzeyine RB 5'in adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (C ₀ =50mg/L ,T=25°C)	60
Şekil 4.14 Kaolin üzerine 50 mg/L başlangıç derişimindeki RB 5'in adsorpsiyonu için sıcaklığın etkisi (pH: 8.24, w/v: 0.04 g)	62

Şekil 4.15 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun Freundlich izoterm eğrisi	64
Şekil 4.16 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eğrisi	66
Şekil 4.17 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun DR izoterm eğrisi (298 K)	69
Şekil 4.18 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun DR izoterm eğrisi (308 K)	70
Şekil 4.19 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun DR izoterm eğrisi (318 K)	70
Şekil 4.20 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun DR izoterm eğrisi (328 K)	71
Şekil 4.21 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun Temkin izoterm eğrisi... ..	72
Şekil 4.22 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun 298 K de pseudo-first kinetik doğrusu	74
Şekil 4.23 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun 298 K de pseudo-second kinetik doğrusu	75
Şekil 4.24 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun 298 K de partikül içi difüzyon kinetik doğrusu	76
Şekil 4.25 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun termodinamik grafiği	77

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 2.1 Türkiye’de kaolinlerin tüketim alanları.....	19
Çizelge 2.2 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması (Sarıkaya, 2005)	23
Çizelge 4.1 Saf kaolinin EDX analiz tablosu	47
Çizelge 4.2 Orjinal kaolin üzerine RB 5’in adsorpsiyonunu için başlangıç derişiminin etkisi (T: 298 K, pH: 8,29, w/v:0,04g)	51
Çizelge 4.3 Orjinal kaolin üzerine RB 5’in adsorpsiyonunu için başlangıç derişiminin etkisi (T: 308 K, pH: 8, 29, w/v: 0,04g)	53
Çizelge 4.4 Orjinal kaolin üzerine 318 K ‘de RB 5 adsorbsiyonunun başlangıç derişiminin etkisi (a,b,c,d,e) (pH:8,29, w/v:0.04 g).....	55
Çizelge 4.5 Orjinal kaolin üzerine 328 K ‘de RB 5 adsorbsiyonunun başlangıç derişiminin etkisi (a,b,c,d,e) (pH:8,29, w/v:0.04 g).....	57
Çizelge 4.6 Farklı pH’larda RB 5’in orjinal kaolin üzerine adsorpsiyonunda elde edilen değerler ($C_0=50\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)	59
Çizelge 4.7 Farklı sıcaklıklarda RB 5’in orjinal kaolin üzerine adsorpsiyonunda bazı verilerin etkisi ($C_0 :50 \text{ mg/L}$; pH:8.29; w/v:0.04 g).....	61
Çizelge 4.8 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm verileri (pH:8,29, w/v:0.04g).....	63
Çizelge 4.9 Farklı sıcaklıklarda RB 5’in kaolin üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri	64
Çizelge 4.10 Farklı sıcaklıklarda RB 5’in kaolin üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen Langmuir izoterm verileri (Doğal pH: 8,29, w/v: 0,04g)	65
Çizelge 4.10 Farklı sıcaklıklarda RB 5’in kaolin üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen Langmuir izoterm verileri (Doğal pH:8,29, w/v: 0,04g) (devamı)	66
Çizelge 4.11 Farklı sıcaklıklarda RB 5 ‘in kaolin üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri	67
Çizelge 4.12 RB 5’in kaolin adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında ki R_L değerleri (T=298 K)	68
Çizelge 4.13 Orjinal kaolin üzerine RB 5 in D-R izoterm verileri (298 K)	68
Çizelge 4.14 Orjinal kaolin üzerine RB 5 D-R izoterm verileri (308 K)	68
Çizelge 4.15 Orjinal kaolin üzerine RB 5 in D-R izoterm verileri (318 K)	69
Çizelge 4.16 Orjinal kaolin üzerine RB 5 in D-R izoterm verileri (328 K)	69
Çizelge 4.17 Farklı sıcaklıklarda RB 5 ‘in kaolin üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm sabitleri	72
Çizelge 4.19 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun pseudo-second kinetik verileri (298 K)	74

Çizelge 4.20 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli (298 K).....	76
Çizelge 4.21 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun termodinamik verileri	77

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Koble-Corrigan izoterm sabiti ($L^n \cdot mg^{1-n}/g$)
a_s	: Sips izoterm sabiti ($L \cdot mg^{-1}$)
a_R	: Redlich-Peterson izoterm sabiti ($1 \cdot mg^{-1}$)
a_T	: Toth izoterm sabiti ($L \cdot mg^{-1}$)
b	: Adsorpsiyonun serbest enerji sabiti
C_{ads}	: Dengede adsorplanan boyar madde derişimi ($mg \cdot L^{-1}$)
C_o	: Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu ($mg \cdot L^{-1}$)
C_e	: Çözeltideki çözeltinin denge konsantrasyonu ($mg \cdot L^{-1}$)
R	: Evrensel gaz sabiti ($8.314 J/mol \cdot K$)
B_{DR}	: Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti
dk	: Dakika
θ	: Yüzey kaplama kesri
n_F	: Flory-Huggins izoterm üssü
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($mg \cdot g^{-1}$)
K_o	: Temkin denge sabiti
K_F	: Adsorbanın bağıl adsorpsiyon kapasitesi ($mg^{1-(1/n)} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$)
K_c	: Adsorpsiyon denge sabiti
RB 5	: Reactive Black 5
q_e	: Denge adsorbentinin birim ağırlığı başına adsorbe edilen çözünen miktarı ($mg \cdot g^{-1}$)
ΔH°	: Standart Entalpi Değişimi ($kJ \cdot mol^{-1}$)
ΔG°	: Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi ($kJ \cdot mol^{-1}$)
ΔS°	: Standart Entropi Değişimi
m	: Kullanılan adsorbentin miktarı (g)
nm	: Nanometre
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu
q_t	: t zamanda birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı
k₁	: Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1})
k₂	: Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1})
α	: Başlangıç sorpsiyon hızını ($mg \cdot g^{-1}$)
β	: Yüzey alan kasamı
V	: Kullanılan çözelti hacmi (L)
T	: Sıcaklık (K)

1. GİRİŞ

Boya, uygulandığı cismin güzel görünmesini ve maddenin dış etkilere karşı dayanıklılık kazanmasını sağlayan farklı renklerde olabilen malzemelerdir. Boyalar çözünmeyen ve içerisinde bağlayıcı barındıran maddelerdir. Süspansiyon formunda püskürtme tabancası ya da fırça ile yüzeye uygulaması yapılır. Sıcaklık ve hava faktörü ile film altındaki renk sağlayıcı maddeler kurur. Akabinde bu da malzemenin renkli görünmesini sağlar. Renk sağlayıcı maddeler sülyen, anorganik, ultramin, çeşitli metal oksitleri, karbon siyahı ve ftalosiyanın gibi organik moleküllerde olabilir. Bunların yanında boyaların genellikle anorganik bileşikler olduğu bilinmektedir. Kapladıkları cisim yüzeyi ile sadece fiziksel etkileşime girerek, film oluşturup yüzeyin korunmasını ve güzel görünmesini gerçekleştirirler. Organik pigmentler ısı ve ışığa karşı dayanaksız olduğundan zamanla bozunurken anorganik pigmentlerde durum tam tersidir. Bu sebeple de anorganik pigmentler daha sık tercih edilir.

Boyar madde ise, maddeleri renkli şekle dönüştürmede kullanılan malzemelerdir. Fakat her renk değişikliği yaratan madde boyar madde değildir. Boyar maddeler organik yapıdır ve renk değişikliği yapacakları madde ile kimyasal etkileşime girerler. Çoğunlukla süspansiyon ya da çözelti şeklinde uygulaması yapılır. Kimyasal değişim gerçekleştiğinden boyalardaki gibi kazıma slime vb. fiziksel yollarla yüzeyden silinemezler. Deri, kağıt, gıda, kozmetik, tekstil vb bir çok endüstride kullanılan boyar maddelerin yapay ve doğal örnekleri mevcuttur. (Çelik, 2022)

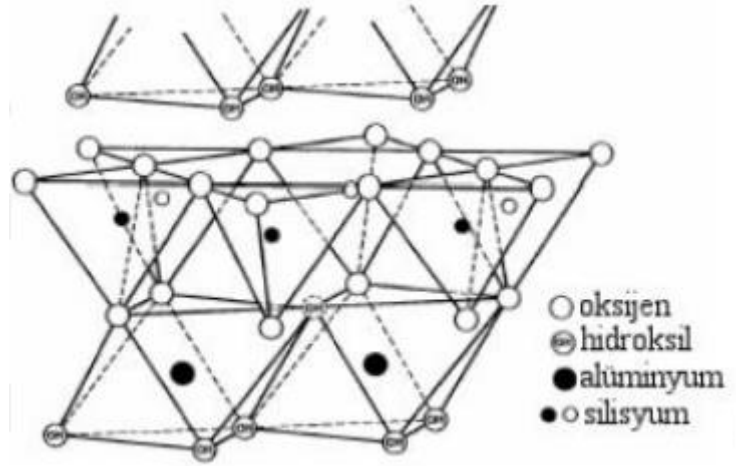
Boyar maddeler baskı, kağıt ve tekstil endüstrisinde sıklıkla tercih edilmektedir. Yıllık yaklaşık 800000 bin ton boya üretilmekte olup, 100000 aşkın boyar madde proseslerde kullanılmaktadır. Yüksek oranda kirlilik tekstil endüstrisinin sebep olduğu atıksuların özelliğidir. Atıksuyun bileşimi boyama işleminin kesikli ya da sürekli yapılmasına göre farklılık göstermektedir. Atıksular yüksek renk bileşenleri barındırıyor ise ışığın su kısmına iletimine engel olur. Bunun sonucunda fotosentez olayı olumsuz etkilenir. Ortamda sucul organizmalar artar ve kanserojenik ve toksik maddeler oluşma riski meydana gelir. (Öz, 2018)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR veya GENEL BİLGİLER

2.1 Kaolin

Bir çeşit kil minerali olan kaolin adını keşfediliği yer olan Çin'in Kiangski eyaletindeki Kao-Ling (yüksek dağ) dağından almaktadır. Ross ve Kerr kaolin adını bir takım mineral (kaolinit, dikit, nakrit ve halloysit) için kullanmış. Bir takım yazarlarda kaolin sınıfını kil minerallerinden meydana gelen kaya adı şeklinde ifade etmişlerdir.

Temel yapı taşı kaolinit olan killere kaolin denir. Kaolinin yapı taşı oluşturulan kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) alüminyum hidra silikat içerikli kil mineralidir. (Salam, 2004)



Şekil 2.1 Kaolinit yapısının kesiti (Demirbilek, 2007)

2.1.1 Kaolinin Fiziksel Özellikleri

Kaolin 800 derece sıcaklıkta sertleşen bir maddedir. Yoğunluğu 2, 2-2, 6 g/cm³ 'tür. Beyaz renktedir. Demir ve magnezyum bileşikleri tarafından boyanabilir. Erime noktası 1850 dir. (Uz, 2003)

Kaolinit seramik üretiminde ısıtıldığında 200°C' ye kadar olan sıcaklıklarda higroskopik suyundan ayrılır.500-600°C aralığında kimyasal yapısında bağlı suyundan ayrılarak metakaolin olur. (Salam, 2004)

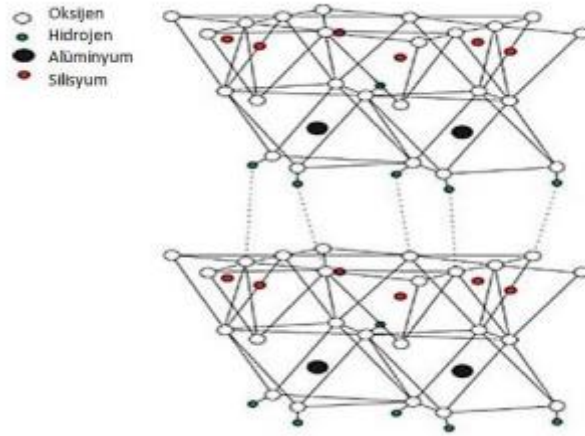
Kaolinin içeriğindeki silikanın (SiO₂), % 46, 54; alüminyum oksidin (Al₂O₃), %39,50; suyun (H₂O) % 13,96 değerinde bulunması esas değeridir. Esas yapıcı olan görevi gerçekleştiren alüminyum silikattır. Bu değerlerin azalması

bileşime safsızlık karıştığının göstergesi olup, genellikle düşük kütlede potasyum, kükürt ve demir barındırdığını belirtir. (Koroğlu,2007)

Kaolinde istenilen en önemli parameter onun ısıya gösterdiği dirençtir. Arzu edilen ateş direnci 1750-1770°C değerlerindedir. Kaoline dair bir diğer önem arz eden nokta ise bir takım organik moleküller ile soda ilave edilince düşük miktarda su ile döküm özelliği gösterebilmesidir. (Yılmaz, 2013)

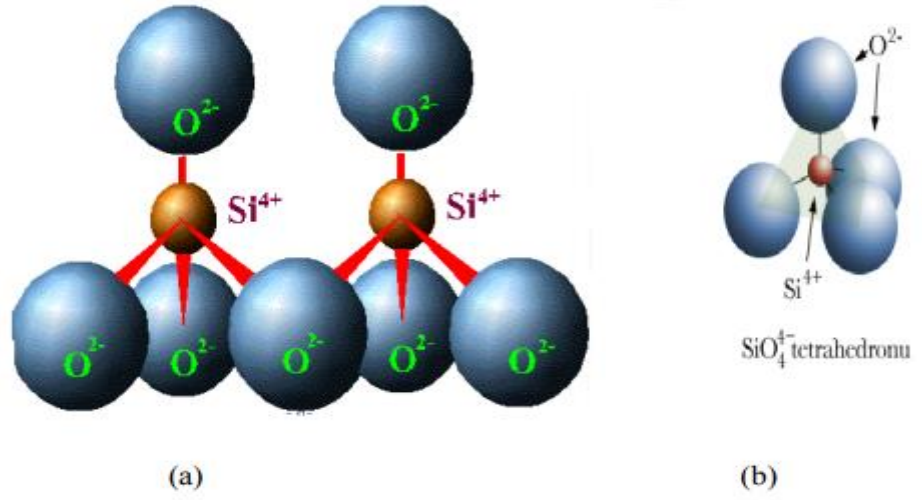
2.1.2 Kaolinin Mineral Yapısı

Bir mineral çeşidi olan kaolin oktahedral ile tetrahedral tabakanın kesişmesiyle meydana gelen birim hücrelerin birleşmesi ile oluşur. Kaolin krisral yapı sınıflandırması altında iki tabakalı kil minerali grubunda bulunur. Oktahedral ve tetrahedral tabakalar arasında zayıf etkileşim türü olan hidrojen bağları bulunur.

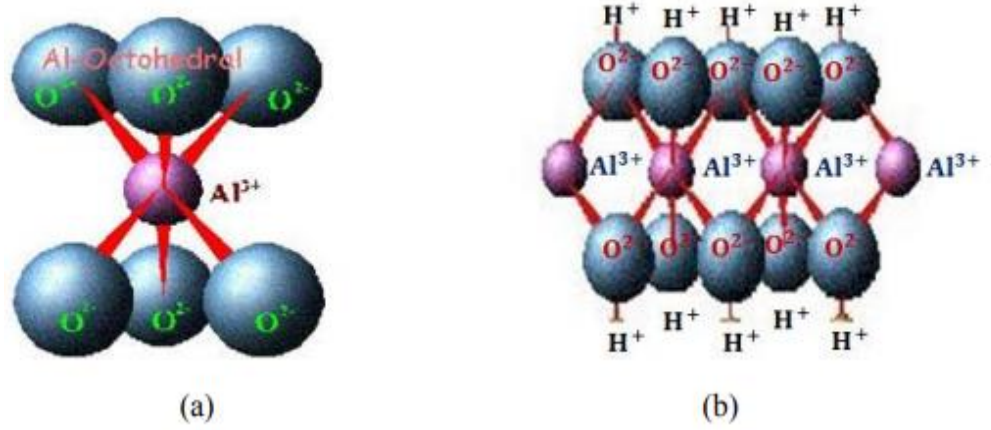


Şekil 2.2 Kaolinin Kristal yapısı (Cheng ve ark.,2012)

Kaolin mineralinin birim hücre hücre kalınlığı 7.5 Å civarındadır. Oksijen ve Hidroksilden oluşan büyük çaplı katyonlar, silisyum ve alüminyumdan oluşan küçük katyonları sarmıştır. Tetrahedral bölümün dört oksijeni Si⁺⁴ iyonlarını, octahedral bölümün altı oksijen iyonu ve hidroksil iyonları da Al⁺³ katyonunu sarmalamıştır. Özetle tetrahedral plaka Si-O bağına sahip iken, octahedral plaka Al-O-OH bağına sahiptir. Birim hücrenin içeriği 2[Al₂Si₂O₅(OH)₄] şeklindedir. Bir hususun altını özenle çizmek gerekir, su molekülleri ana bünye içinde bulunmaz. Isıl uygulama olduğunda meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucunda su ayrılır. (Yılmaz, 2004)



Şekil 2.3 a. Silika katmanı b. Tetrahedron birim

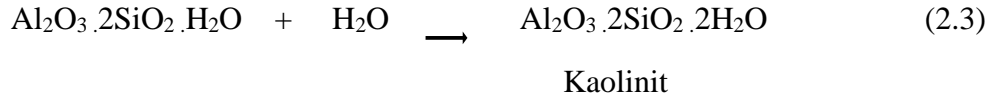
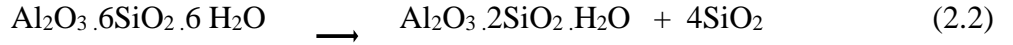
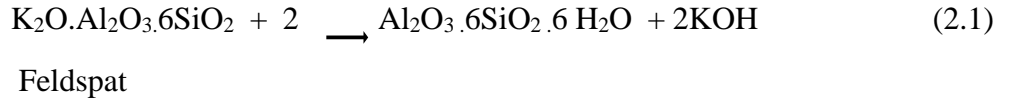


Şekil 2.4 a. Oktahedron yapı taşı b. Alümina katmanı

Killerin adsorpsiyon yeteği çok fazladır. Bunun sebebi barındırdıkları yüklerden ileri gelmektedir. Bunun yanı sıra tabakalarının gözenekli oluşu ve ilaveten yüzey alanlarının oldukça geniş olması da adsorpsiyon yeteğini arttıran bir diğer önemli faktörlerdir. Bir kil mineral, olan kaolin $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ kimyasal formül ile belirtilmiş olup tabakalı içeriğinde $[Si_2O_5]^{2-}$ ve $[Al_2(OH)_4]^{2+}$ tabakalarının birbirine ardına istiflenmesi şeklinde oluşmuştur. Sekizyüzlü ve dörtyüzlü iki tabakanın birbirine bağlanması ile kaolin Kristal yapısı oluşmaktadır. (Şekil (2.1.) (PARLAYICI, Ş., & Altun, T. 2018)

2.1.3 Kaolinin Minerolojik Oluşumu

Alümina silikatlardan oluşan ana kayaç kompleks kaolinin oluştuğu kısımdır. Oluşumu gerçekleştiren alumina silikat yapıları aşınma ile hidrolize uğramaktadır. Toprak alkali ve alkali iyonlar hidroliz sırasında çözünürler. Tuzları meydana getirip yatak oluşumundan ayrılırlar. Bu işlemde sonar alüminyum silikat ile düzgün geometrideki SiO₂ oluşur. Kil cevheri olan kaolinitin meydana gelme aşamaları aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



Minerolojik olarak kaolinit Al₂[Si₂O₅](OH)₄ yapısından oluşur. Ayrıca kaolinit su içeren alumina silikattir. (Acarsoy, 1983)

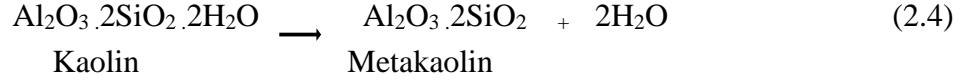
2.1.4 Kaolinnin Diğer Kil Minerallerinden Farkı

Diğer kil mineralleri ile kaolin arasındaki ayrımlar şu şekildedir.

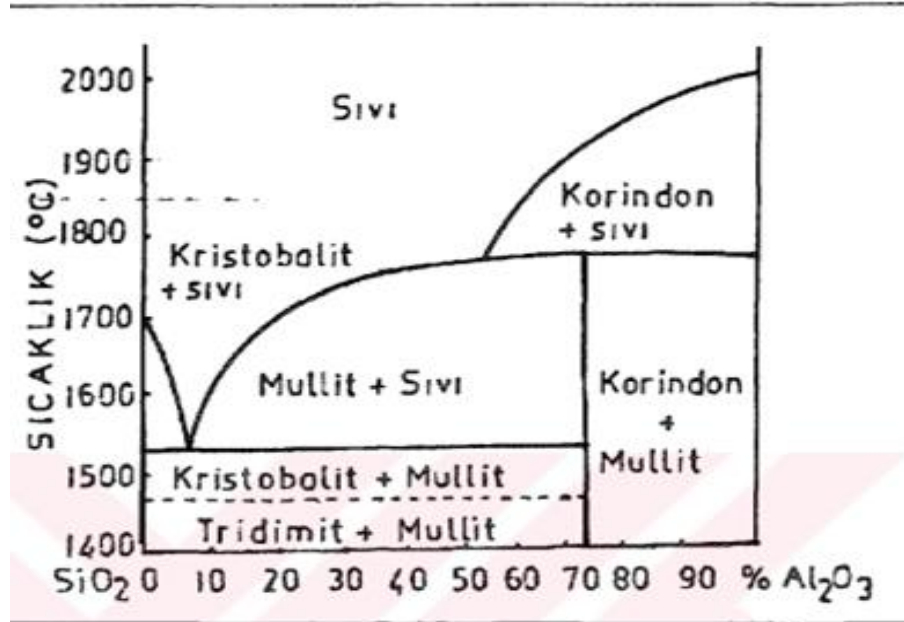
- Kaolin primer yapılu maddelerdir.
- Doğal görünüşü ile pişme rengi de beyazdır. Bunun nedeni safsızlık oranının düşük olmasıdır.
- Kaolin dışındaki kil kristalleri kaolin kristallerinden daha küçüktür. Bundan ötürü diğer kil kristallerinin plastik yapılıdır ve kuru içerik miktarı fazladır.
- Kaolinlerin Kristal ebatının büyük olması ve safsızlık içermemesi ısıya dayanma yeterliliği artırır. Diğer kil minerallerine göre kaolin ısıya daha fazla dayanıklıdır. Çekme oranı pişme süresince daha azdır.
- Kaolin dışındaki kil minerallerinde köşelerden kopmalar bulunup, uzunlukları daha küçük iken kaolin kristalleri bütün biçimlidir. (Tanışan, 1986)

2.1.5 Kaolinin Isıl Davranışı

Kaolin 200° C 'nin altındaki sıcaklıklarda ısıya maruz bırakıldığında higroskopik suyu uzaklaştırır. 500-600° C sıcaklıklarda ise molekül içi bağlarbağlı olan suyun ayrılması sonucu, silis ve alumina barındıran metakaolin oluşumu gerçekleşir.



Bu kimyasal tepkime sonucunda alümina ve silikanın amorf bileşimi gerçekleşir. Amorf alumina 940° C sıcaklığa maruz bırakıldığında kristalin alumina yapısına ulaşır. Amorf müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ve tridimit (SiO_2) 1000° C 'de alümina ve silikadan (SiO_2) egzotermik tepkime sonucunda oluşur. Aşağıda bu yapıların yüzde değerleri gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Kaolinin sıcaklık artışına karşı gösterdiği faz diagram

Bir çeşit kil minerali olan kaolinin piştikten sonra daha da sağlam olmasının sebebi, ısı ile beraber yapısının iğne biçimli müllit kristalleri olmasından kaynaklanır. Çünkü bu iğne biçimli müllit kristalleri sıkı sıkıya kenetlenip yapının sağlamlaşmasına katkı sunar. (Tanışan, 1986)

2.1.6 Kaolinin Kullanım Alanları

Kaolinin oldukça yaygın kullanım alanı bulunmak ile beraber günümüzde hala yeni kullanım sahaları keşfedilmektedir. Büyük bir pH skalasında kimyasal aktifliği olmamasından ötürü sanayide çok tercih edilen bir mineraldir. Kaplama

şeritleri ile dolgu malzemelerinde inceltici ve pigment görevi için renginin beyaz olmasından dolayı tercih edilir. Elektrik ve ısı iletkenliği azdır. Yerine tercih edilebilecek pek çok malzemeden daha az maliyetlidir. Kaolin en çok plastik, lastik, seramik, kağıt ve boya sanayisinde kullanılır. (Zürriye, 2004)

Kaolinin kullanım alanları:

- Çimento
- Kağıt
- Seramik
- Gübre
- Yapıştırıcılar
- Kurşun kalem ve türevleri
- Lastik ve plastik malzemeler, tekstil, boya, deterjan ve kozmetikler, katalizörler, absorbanlar, ağartıcılar, döküm kalıpları
- Seramik izolatörler
- Refraktör malzeme üretimi
- Zirai ilaçlar, tıbbi ilaçlar, yemler
- Mürekkep yapımı
- Cam, elyaf yapımı
- İzolasyon
- Kataliz (Salam,2004)

Kaolinin ülkemizde tüketimi %60 çimento sektöründe, %30 seramik, %10 cam kalan bölüm ise cam, kağıt, elyaf vs sektörlerde kullanılır. Bu verilerden de anlaşılacağı üzere ülkemizde üretilen kaolinnin büyük çoğunluğu işlenmeden ham şekilde tüketime dahil olduğu ortadadır. Avrupa ve Amerika'da kaolin ve kağıt sektör bağlantısı çok gelişmiş olup, ham kaolinlerin %70 civarı kağıt imalatında kullanılmaktadır. (Salam,2004)

2.2.7 Kaolinin Türkiye'deki Üretimi

Ülkemizde 1 milyon ton civarında kaolin üretilmektedir. Bunun yaklaşık 500000 tonu yurdumuzda tüketilmektedir. Ham madde olarak 250000-ton yurtdışına ihraç olmaktadır. Bunun yanı sıra yurt dışından 200000-40000 ton kadar yıkayıp süzölmüş kaolin ithali gerçekleştirilmektedir.

Çizelge 2.1 Türkiye’de kaolinlerin tüketim alanları

Çimento Sektörü	%60
Seramik ve Cam Sektörü	%30
Dolgu,Plastik,Elyaf , Boya vs	%10

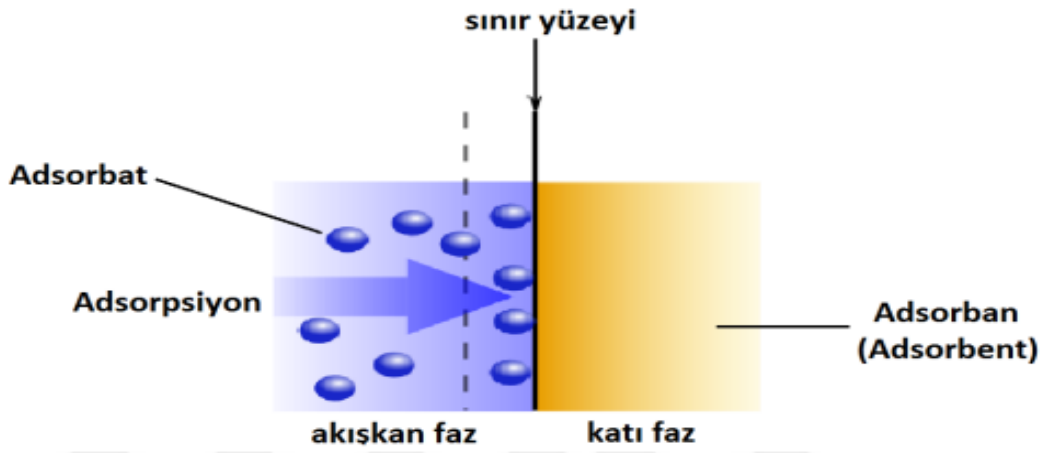
Kaolin tüketiminde Türkiye ve diğer Dünya ülkeleri kıyaslandığında, onların aksine ülkemizin kağıt dışı sektörlerle yöneldiği görülmektedir. Bunun sebebi ülkemizdeki kaolinlerin kağıt sanayisinde kullanılacak nitelikleri barındırmaması, kullanılan süzme ile zenginleştirme yöntemlerinin yetersizliği ve kağıt kaplamacılığı standartlarını sağlamaması olarak gösterilebilir. (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu)

Ülkemizde en önemli kaolin yatakları İstanbul Beykoz, Ağaçlı, Şile bölgelerinde, Çanakkale-Çan, Bilecik-Söğüt, Kütahya- Emet, Balıkesir-Güvertepe, Gönen, Sındırgı bölgeleridir. Dün (Hancıoğlu, 2015)

2.2 Adsorpsiyon

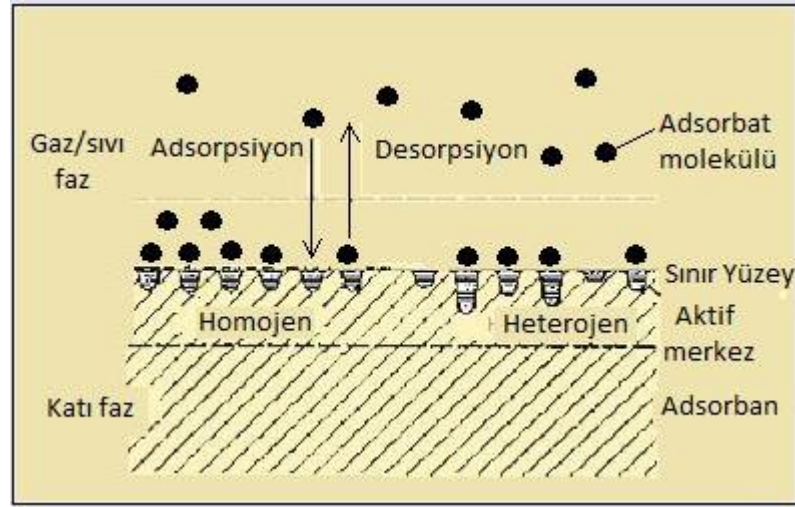
2.2.1 Tanım

Sıvı, buhar, gaz fazında ya da bir çözeltide çözünmüş şekilde bulunan atom, molekül veya iyonların katı yüzeyde sabitlenip tutunması hadisesine adsorpsiyon denir. Genel anlamda adsorpsiyon bir sıvı veya katının sınır yüzeyindeki konsantrasyonun farklılaşması olayıdır.



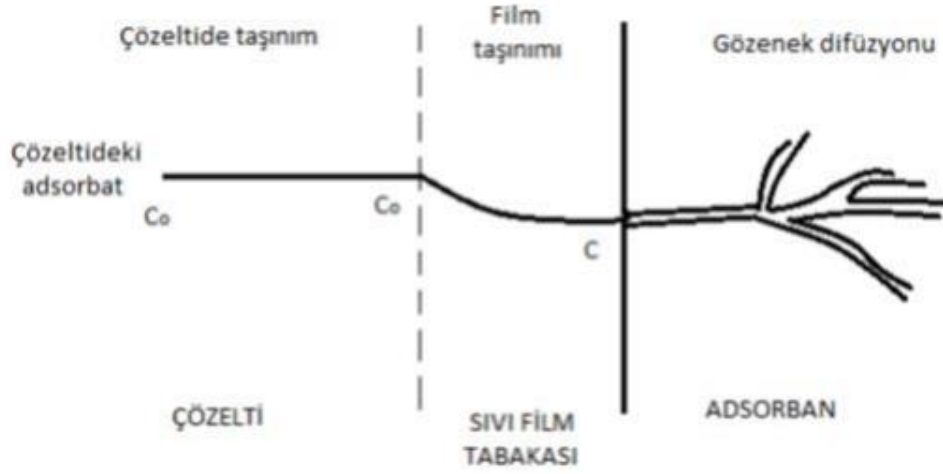
Şekil 2.6 Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon mekanizması (Demir ve Yalçın, 2014)

Konsantrasyonun artması pozitif adsorbsiyon, düşmesi ise negative adsorbsiyon şeklide ifade edilir. Çözücü adsorblanıyor ise genellikle negative adsorbsiyon gerçekleşir. Adsorbsiyona sebep olan etken yok olunca teneciklerin tutundukları yüzeyden ayrılması olayına desorbsiyon denir. Adsorbsiyon olayında tutunulan katı yüzeye adsorban, yüzeyde tutunulan adsorbe olan taneciğe adsorblanan denir. Bunların genel toplamına da adsorbsiyon sistemi denir. Adsorbsiyon sistemi adsorblanan ve adsorban maddeden oluşan heterojen bir karışımdır. (Özcan, 2010)



Şekil 2.7 Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorbsiyon ve desorpsiyon (Elmas,2014)

Sıvı fazdaki maddenin katı yüzeyine tutunması Şekil 2.7’ de gösterildiği gibidir. Sıvı adsorbatın, katı adsorban yüzeyine tutunumu dört adımda gerçekleşir. Adsorbsiyon olayının ilk adımı ‘bulk difüzyon ‘olarak isimlendirilmekte olup sıvı fazdaki adsorban moleküllerinin sıvı-katı ara katmanına doğru difüzyonudur. İkinci aşama film difüzyonu(aşınımı) şeklinde adlandırılır. Adsorbat molekülleri durgun bölüm olarak adlandırılan sıvı-katı ara yüzeyinden ilerleyerek adsorbanın gözeneklerine nüfus eder. Üçüncü aşamada adsorbatların kendi ebatlarındaki gözeneklere hareketleri gerçekleşir. Buna gözenek difüzyonu denir. Son adımda ise hareket eden adsorbat moleküllerinin uygun ebatlardaki gözeneklere tutunumu olur. Adsorbsiyon basamağı olarak adlandırılan bu adımda adsorbsiyon olayı gerçekleşmiş olur. (Onyancha ve ark.,2008)



Şekil 2.8 Adsorbsiyon işleminin basamakları

Adsorbsiyon basamakları içinde hızı belirleyen, yavaş basamaktır. Şayet adsorbanın olduğu faz hareketsizse, ilk basamak yavaş olacağından hızı belirler. Bu sebeple akışkan hareketli olursa, yüzey tabakasının derinliği azalacağından adsorbsiyon hızı artış gösterir. Son adımda tutunum olduğu için, adsorbsiyon sisteminin hızını belirleyen basamağın son basamak olduğu düşünülmektedir. (Başbüyük ve Foster, 2003)

2.2.2 Adsorbanlardan Beklenen Özellikler

Endüstriyel alanda çalışılacak adsorbanların sahip olması gereken özellikler aşağıda listelenmiştir:

- Ucuz olması
 - Kimyasal ve fiziksel olarak dayanıklı olup, adsorbsiyon sisteminde çözünmeye karşı dirençli olması
 - Bol miktarda kolaylıkla bulunulması
 - Adsorbat ile kolay etkileşmesi ve adsorbatlama hacminin yüksek olması
 - Adsorbanın geri kazanılabilir olması
 - Süspansiyon ortamından çekilmek istenen madde ile etkileşmemesi
- (Yılmaz,2016)

2.2.3 Adsorbsiyonun Sınıflandırılması

Adsorbsiyon, absorblanan madde; iyon, molekül ya da atomlar ile adsorblayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerine göre fiziksel ve kimyasal şekilde iki türe ayrılır. (Özcan, 2010)

Adsorbsiyon sınıfı, adsorban ve adsorbat yapısı, adsorbsiyon sıcaklığı ve yüzey reaktivitesine bağlıdır. (Özsoy, 2019)

2.2.3.1 Fiziksel Adsorbsiyon

Adsorblayan yüzey ve adsorblanan maddeler arasında zayıf etkileşimler oluşursa fiziksel adsorbsiyon(fizisorpsiyon) meydana gelir.Zayıf etkileşimler Wan Deer Waals kuvvetlerinden ,London kuvvetleri ve zayıf elektrostatik çekim kuvvetleridir.Fiziksel adsorbsiyonlar genellikle tersinir ilerler.Yüzeğe tutunan adsorblanan tanecikler sabit bir noktada bulunmazlar, harekelidirler.Bu nedenle yüzeyden kopmaları gayet kolaydır.Oluşumu için spesifik şartlar gerektirmez.Zira çok düşük sıcaklıklarda sıradan bir adsorban- adsorblanan ikilisi böyle bir etkileşim türü oluşturabilir.Fiziksel adsorbsiyon çoğunlukla hızlı gerçekleşirken ısı veren bir süreçtir. Ayrıca tek tabaka ya da çok tabaka şeklinde oluşabilir.(Özcan,2010)

Fiziksel adsorbsiyon gerçekleşebilmesi için olması gereken aktivasyon enerjisi az olduğundan olay düşük sıcaklıklarda da gerçekleşebilir. Adsorbat, yüzeyi tamamen kaplarken, katı adsorbanın yapısının içine nüfus etmez ve çözünmez. Bu sebeple işlem bittiğinde adsorban yenilenip diğer kullanımlara hazır olabilir. Sistemden ayrılan moleküllerin geri dönüşümü de gerçekleşebilir. Fiziksel adsorbsiyon, düşük sıcaklıklarda ve tersinir gerçekleşebilmesi sebebi ile endüstride sıkça kullanılan önemli bir prosestir. (Elmas, 2014)

2.2.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorbsiyon, absorblanan ve adsorban madde arasında elektron alış verişi ya da elektronların ortaklaşa kullanımı ile oluşabilecek kimyasal bağ ile gerçekleşir. Kimyasal adsorbsiyon karakteristiktir. Adsorban ve adsorbat ikilisinin türüne bağlı olup spesifik bir ilgi gerekmektedir. (Özcan, 2010)

Kimyasal adsorbsiyonda yüzey ve tanecikler arasında güçlü etkileşimler oluşurken çoğunlukla kovalent bağ gözlenmektedir. (Sarıkaya, 2005)

Kimyasal adsorbsiyonda kimyasal bağlar olduğundan adsorbsiyon enerjisi oldukça fazladır, fiziksel adsorbsiyona nazaran adsorbsiyon yavaş gerçekleşir.

(Elmas, 2014)

Çizelge 2.2 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması (Sarıkaya, 2005)

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorbsan	Bütün katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorbat	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar	Kimyasal Olarak Reaktif Bazı Gazlar, Çözünmüş katılar
Sıcaklık Sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok Hızlı	Sıcaklığa bağlı değişim
Desorpsiyon	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ Kuvvetleri	Moleküller arasında (Van der Walls)	Moleküller içinde (Kimyasal bağlar)
Önem	Yüzey alanı ve gözenek Boyutunun tayini	Yüzey-reaksiyon Kinetiklerinin ifadesi
Entalpi Etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma derecesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları derecesinde

2.2.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyona etki eden parametreler aşağıdaki gibidir.

2.2.4.1 pH

Bir çok kirletici yalnızca belirli pH değerlerinde absorblanabilir. Ortamdaki hidroksil (OH) ile hidroksit (H⁺) iyonları yüzeyde kuvvetli tutulanacağından dolayı, diğer iyonların adsorpsiyonunu olumsuz etkiler. Çoğunlukla katyonik türlerin adsorpsiyonu yüksek pH aralığında, anyonik türlerin ise düşük pH aralıklarında etkilidir. (Özcan, 2010)

2.2.4.2 Sıcaklık

Adsorpsiyon sistemlerinde çoğunlukla ısı veren tepkimeler gerçekleşir. Bu sebeple düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon daha istemlidir. Açığa çıkan ısı kimyasal adsorpsiyonda kimyasal tepkime ısı derecesinde, Fiziksel adsorpsiyonda ise kristalizasyon veya yoğunlaşma dereceleri şeklindedir. (Fırat, 2007)

2.2.4.3 Adsorban miktarı ve yüzey alanı

Adsorbasyon olayında adsorban yüzeyine nüfus eden maddenin kütlesi, adsorbanın kütlesi ile doğru orantılıdır. Adsorban kütlesi artışıında aynı zamanda yüzey alanı da artar. Bu sebeple adsorbasyon yüzey alanı ile doğrudan orantılıdır. (Kıvanç, 2011)

Katı maddelerin gözenekli yapıları çok ise, adsorbasyon yapabilme kabiliyetleri de yüksektir. Adsorban küçük bölümlere ayrıldıkça yüzey alanı genişleyeceğinden, adsorbatın tutunabileceği alan çok olur ve adsorbasyon işlemi başarı ile gerçekleşir. (Özcan, 2010)

2.2.4.4 Karıştırma hızı

Adsorbasyon sistemleri denge üzerinden yürüdüğünden, karıştırma hızının artması adsorbasyonu olumlu anlamda etkiler. (Özcan,2010)

2.2.4.5 Temas süresi

Adsorbasyon sisteminin dengeye gelebilmesi için geçen süre, temas süresidir. Adsorbasyon olayı gerçekleşirken çalkalama zaman dilimi artırılırsa adsorblanan ve adsorban moleküllerinin buluşma ihtimali de artar. Bu nedenle adsorbasyon hızında artma gözlenir. (Bütün, 2006; Çeşmeli, 2011)

2.2.4.6 Adsorblanan Maddenin Çözünürlüğü

Absorbasyon oranını etkileyen bir diğer faktör de adsorblanacak maddenin çözünürlüğüdür. Adsorblanan maddenin çözünürlüğünün fazla olması, çözücü ile adsorbat bağının kuvvetli olması demektir. Bunun anlamı da adsorbasyon kabiliyetinin azalmasıdır. (Ayar, 2009)

2.2.4.7 Adsorban

Absorblayan maddeler apolar (parafin, plastik,silikalit,grafit ve polimer ve karbon esaslı adsorbanlar) ve polar (cam, zeolitler, killer, silika jel, alumina ve alüminosilikatlar) olabilir.Apolar adsorbanlarda dispersiyon çekimleri ön planda iken, polar adsorbanlarda elektriksel çekimler etkilidir.Apolar moleküllü adsorbanlar hidrofobik iken, polar moleküllü adsorbanlar su ile etkileşebilen yani hidrofilik yapıya sahiptir.Adsorbasyon molekül yüzeyinde gerçekleşen bir olay olduğundan bu yüzeyinde adsorbasyon için uygun yeterlilikleri sağlaması gerekmektedir.Adsorban

yapısı gözenekli olmalıdır. Adsorbanının yüzey alanının geniş ve gözenekli olması ve tanecik boyutunun da küçük olması istenmektedir. (Olivares-Marin,2009)

Adsorban maddelerin

- Ucuz ve kolay ulaşılabilir olmalı
- Adsorbatlarla tepkimeye girmemeli ve fonksiyonel grup içermemeli
- Toksik olmamalı
- Yüzey alanı geniş olmalı
- Bilimsel yönden kullanılabilirliği ispatlanmış olmalı
- Suda çözünmemelidir.

Adsorbanın yüzey yapısı adsorpsiyon sistemine doğrudan yön verir. Adsorban gözeneklerinin, adsorbanın tüm hacmine oranı gözenek yapısı değerlendirilmesinde önemli bir bulgudur. Uluslar Arası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry–IUPAC) adsorbanları gözenek ebatlarına göre dört gruba ayırmıştır. Gözenek yarıçapı;

- 0,4 nm'den küçük olanlar submikro gözenekli
- 1 ile 0,4 nm arasında olanlar mikro gözenekli,
- 25 ile 1 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 25 nm'den büyük olanlar makro gözenekli

Adsorban olayında makro gözenekler, adsorbatın adsorban molekülleri içine giriş yapmasına, mezo moleküller daha derinlere girmesine, mikro gözenekler de sıklıkla taneciklerin tutunumunu sağlamaktadır. Adsorbanın tanecik boyutu ne kadar küçük olursa, adsorblanacak maddenin tutunabileceği alan fazla olacağından tutunum kolaylaşır dolayısıyla adsorpsiyon kabiliyeti de artar. Adsorbanın kimyasal yapısı göz önüne alınırsa asidik, bazik veya nötr karakterde olması, yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların çeşidi önemlidir. Adsorbanda bulunan fonksiyonel grupların çeşiti adsorbat ile yüzey molekülleri arasında oluşacak zayıf etkileşimin kuvvetini belirler. (Demir ve Yalçın, 2014)

2.2.4.8 Adsorbatın Başlangıç Derişimi

Adsorbatın yüzeye tutunum miktarı ve olayın hızı çözültideki adsorban konsantrasyonuna göre şekillenir. Farklı konsantrasyonlarda birim hacimdeki adsorban miktarı değişir. Dolayısıyla adsorbanın adsorpladığı molekül kütlesi de değişir. Örneğın yüksek metal konsantrasyonları adsorpsiyona uygun değildir. Genel anlamda metal katyonlarının adsorplama oranları sulu çözültide metal katyon konsantrasyonu arttıkça azalır. (Erdem ve Ark., 2004)

2.2.5 Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Adsorpsiyon prosesi yüksek düzeyde saflaştırma sağlar. Bundan dolayı, çoğunlukla arıtımın en son basamağında kullanılır. (Noll ve ark., 1992) Adsorpsiyonun yaygın kullanıldığı prosesler aşağıdaki gibidir. (Özer, 2004)

- Sıvılarda colloid tanecikler ve çözülmüş gazların birbirinden ayrılması
- Fransiyonlama yöntemlerinde
- Tıp biliminde sıvıda çözülmüş zehirli maddelerin uzaklaştırılmasında
- Suda sertliğin düşürülmesinde
- Gaz karışımlarının ayrılmasında
- Sıvıların saydamlaştırılması ve renk gideriminde
- Buharların gazlardan ayrılmasında

2.2.6 Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Sabit sıcaklıkta adsorbat madde miktarı ile basınç veya denge derişimi arasındaki bağıntılara adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon sisteminin incelenmesinde farklı izoterm modelleri türetilmiştir. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği temel alınarak farklı yöntemlerle geliştirmek mümkündür. Matematiksel olarak adsorpsiyon izotermi ifade eden en önemli modeller aşağıda sıralanmaktadır. (Kahraman, 2010)

- Langmuir izoterm denklemi
- Freundlich izoterm denklemi
- Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemi
- Dubinin–Radushkevich–Kagener (DRK) izoterm denklemi
- Polanyi denklemi

2.2.6.1 Langmuir izoterm denklemi:

Langmuir izotermi, katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını tespit etmek ve çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon hareketini değerlendirmek için kullanılmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon adsorbatın başlangıç konsantrasyonu ile lineer artar. Maksimum doyma noktasında yüzeye absorblanmış madde miktarı sabit olurken yüzey tek tabaka ile sarılmaktadır. Bu izoterme göre;

1. Absorblanmış maddeler arası etkileşim yoktur.
2. Adsorbatlar katı yüzeyi etrafında hareketsizdir.
3. Katı yüzeyinde adsorplanan maddenin adsorpsiyonu, sadece tek tabaka adsorpsiyonu şeklindedir.
4. Katı yüzeyi homojendir.

Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi şu şekilde tanımlanmaktadır (Langmuir 1918).

$$q_{denge} = \frac{q_m b C_{denge}}{1 + b C_{denge}} \quad (2.5)$$

3.1 eşitliği doğrusallaştırılırsa

$$\frac{C_{denge}}{q_{denge}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{denge}}{q_m} \quad (2.6)$$

denklemi elde edilir. C_{denge} 'e karşı $\frac{C_{denge}}{q_{denge}}$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $\frac{1}{q_m}$, kaymasından ise $\frac{1}{q_m b}$ elde edilir.

2.2.6.2 Freundlich izoterm denklemi

Çözelti fazından absorblanan farklı moleküllerin adsorpsiyonunu belirtmek için aşağıdaki matematiksel ifade Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) tarafından ortaya konulmuştur. (Freundlich 1906)

$$q_{denge} = k(C_{denge})^{1/n} \quad (2.7)$$

Bu ifade düşük ve orta konsantrasyon aralığında sıklıkla kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalara göre ortaya konulan Freundlich denkleminin doğal logaritması grafiğe geçirildiğinde ortaya çıkan doğrunun eğim ve kaymasından k ve n sabitlenir. (Hines ve Maddox 1985, Rudzinski ve Everett 1992)

$$\ln q_{denge} = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_{denge} \quad (2.8)$$

q_{denge} : Adsorplanmış faz içinde adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

C_{denge} : Dengede sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

k (sabit) : Freundlich sabiti, adsorplayıcı kapasitesinin bir ölçüsüdür.

n (sabit) : Freundlich sabiti, adsorpsiyon yoğunluğu (şiddetini) belirtir.

2.2.6.3 Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemleri

Fiziksel adsorpsiyonda daha çok kullanılan bu çok tabakalı adsorpsiyon BET izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. BET denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cP}{(P_0 - P) \left[1 + (c-1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (2.9)$$

P : Denge basıncı

P_0 : Adsorplananın denge buhar basıncı

P/P_0 : Bağlı basınç

Bağlı basınç: Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın hacmi

V_m : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın tek tabaka hacmi

c : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabit

Langmuir adsorpsiyon modelinin daha fazla tabakaya yayılmasından bu çoğunlukla bu izoterm kullanılmaktadır. Adsorpsiyonda tek tabaka kapasitesi, 0, 05 – 0, 35 bağlı basınç aralığındadır ve bu basıncın üstünde ikinci adsorpsiyon tabakası oluşmaya başlamaktadır. Fakat yüzey alanı hesabında tek tabakalı adsorpsiyonu dikkate alınır. Eşitlik, gözenekli katıların karakteristik yüzey alanlarının bulunmasında sıklıkla kullanılmaktadır. (Gregg ve Sing 1982) 2.9 denkleminin doğrulaştırılmasıyla;

$$\frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m P_0} \frac{P}{P_0} = \frac{P}{V(P_0 - P)} \quad (2.10)$$

denklemleri elde edilmektedir. Burada $\frac{P}{P_0}$ 'ın $\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)}$ 'a karşı grafiğe geçirilmesi

ile bulunan tek tabaka hacmi adsorplayıcının karakteristik yüzey alanının hesaplanmasında kullanılır.

2.2.6.4 Polanyi izoterm denklemleri

Polanyi, adsorplanan fazın sıvı nitelikte olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu belirtmiştir.

Basıncı P denge basıncına eşit olan buhar fazından, basıncı P_0 olan adsorplanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum iş Polanyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak aşağıdaki denklemle ifade edilmiştir (Polanyi 1914).

$$\varepsilon \equiv w^{tr} = \Delta G = RT \ln(P_0 / P) \quad (2.11)$$

Olay gazların adsorbsiyonu ise P_0 yerine $P_k T$ yani indirgenmiş sıcaklığın karesi ile kritik basıncın çarpımı hesaplanmaktadır. Eşitlik çözelti için kullanılacaksa basınç yerine derişim alınıp kullanılabilir. Adsorplayıcı ve absorblanan değişmedikçe Polanyi potansiyeli sıcaklıkla değişmez. (Sarıkaya, 2005)

2.2.6.5 Dubinin–Radushkevich (DR) izoterm denklemi

Dubinin ve Radushkevich, Polanyi karakteristik eğrisini mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre farklılaşmasını gösteren bir Gauss dağılımı olduğunu öne sürmüşler ve bu eğrinin denklemini;

$$v = v_{mi} \exp(-k\varepsilon^2/\beta^2) = v_{mi} \exp [(-k/\beta^2 R^2 T^2 \ln^2(P_0/P))] \quad (2.12)$$

şeklinde belirtmişlerdir. (Dubinin ve Radushkevich 1947) Bu denklemin logaritması alınıp bazı basitleştirmeler yapılarak uygulamada çok kullanılan sırayla aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

$$\ln v = \ln v_{mi} - (B/\beta^2) T^2 \ln^2(P_0 / P) \quad (2.13)$$

$$\ln v = \ln v_{mi} - D \ln^2(P_0 / P) \quad (2.14)$$

Buradaki $B = kR^2$ adsorplayıcıya bağlı bir sabiti, β adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti, $D = (B/\beta^2) T^2$ adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklığa da bağlı bir sabiti, v_{mi} ise özgül mikrogözenek hacmini, polonyi potansiyelini, q adsorplanan iyonların mmol/g cinsinden ifadesini, q_m Dubinin ve Radushkevich tek tabaka kapasitesini göstermektedir. Son bağıntının grafiğinden elde edilen eğrinin doğrusal kısmının uzantısından $\ln v_{mi}$ değeri okunmakta ve v_{mi} özgül mikrogözenek hacmine ulaşılmaktadır. (Sarıkaya, 2005)

2.2.6.6 Temkin İzotermi

Temkin izoterm modeline göre adsorban yüzeyinde aralarında iletişim bulunan bir çok parçadan oluştuğunu öne sürer ve bu moleküller homojen özellikte

gösterip Langmuir izoterm modelinin de tüm varsayımlarını taşırlar. Fakat Temkin modelinde adsorbanın her bir taneciğinin farklı adsorpsiyon enerjisi ile belirtilmiştir. Bu model daha çok katı elektrolit yüzeylerdeki adsorpsiyonu açıklar. (Elmas, 2014)

Yukarıda varsayılan durumlar göz önüne bulundurulduğunda, Temkin izoterm denklemi aşağıdaki gibi

$$q_e = \frac{R*T}{b} * \ln(K_t * C_e) \quad (2.15)$$

q_e denge anında birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg/g), b adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabitini (J/mol), R ideal gaz sabitini (8,314 J/mol K), T ortam sıcaklığını (K), K_t Temkin izoterm sabitini (L/g) temsil etmektedir. Temkin izoterm model denklemi lineerleştirildiğinde,

$$q_e = B * \log K_t + B * \ln C_e, \quad B = \frac{R*T}{b} \quad (2.16)$$

Deneysel çalışmalarda çizilen q_e - $\ln C_e$ grafiği ile K_t ve b Temkin izoterm sabitleri hesaplanabilmektedir.

2.2.6.7 Redlich-Peterson İzotermi

Redlich ve Peterson (1959) öne sürdükleri üç parametrelilik denklem adıyla bilinen ampirik bağıntıdır. Geniş konsantrasyon aralığında adsorpsiyon denge sistemini belirtmede kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$q_d = \frac{K_R C_d}{(1 + a_R C_d^\beta)} \quad (2.17)$$

Bu denklemde K_R (L/g) ve a_R (L/mg) Redlich-Peterson izoterm sabitleri ve β , 0 ile 1 değerlerinde bulunabilen üs olarak isimlendirilmektedir. Bu denklem düşük yüzey tabaka sayısı için doğrusal bir izoterme, yüksek adsorplanan konsantrasyonlarda Freundlich izotermine ve $\beta=1$ olması durumunda Langmuir izotermine yaklaşmaktadır. Yukarıdaki denklemin doğrusal hale getirilmesiyle yeni oluşan eşitlik şu şekildedir.

$$\ln \left[\frac{K_R C_d}{q_d - 1} \right] = \ln a_R + \beta \ln C_d \quad (2.18)$$

$\ln \left[\frac{K_R C_d}{q_d^{-1}} \right]$, $\ln C_d$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi β ve kesişim noktası a_R olduğu görülmektedir. (Sohn ve Kim, 2005; Wong ve ark., 2004)

2.2.6.8 Harkins – Jura Adsorpsiyon İzotermi

Heterojen gözenekli dağılım olduğu çok tabakalı adsorpsiyonları, Harkins-Jura adsorpsiyon izotermi açıklamıştır.

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{B} \log C_e \quad (2.19)$$

$\frac{1}{q_e^2}$ değerlerine karşılık $\log C_e$ değerine grafik çizilirse kayma ve eğim bulgularından

A ve B Harkins - Jura sabitlerine ulaşılır.(Harkins ve Jura, 1944).

B sabiti ne kadar büyük olur ise, fiziksel adsorpsiyonda o kadar çok gerçekleşmiş demektir.

2.2.6.9 Halsey ve Henderson Adsorpsiyon İzotermi

Halsey (Halsey, 1948) ve Henderson (Henderson, 1952) izoterm denklemleri sırasıyla aşağıda belirtilmiştir.

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln k - \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.20)$$

$$\ln[-\ln(1 - C_e)] = \ln k + n \ln q_e \quad (2.21)$$

Yukarıda verilen ifadeler çok tabakalı adsorpsiyon sistemleri için geçerlidir. Ayrıca katının heterojen gözenekli olması gerekmektedir. Halsey – Henderson bağıntılarındaki n sabiti sıcaklıkla ters orantılıdır. Yüksek sıcaklıklarda n değerindeki azalma ile beraber adsorpsiyonun artması olayın endotermik olduğunun kanıtıdır. (Yağız, 2016)

2.2.6.10 Nernst Adsorpsiyon İzotermi

Nernst adsorpsiyon izoterm eşitliğine göre denge konsantrasyonu C_e ve adsorplanan miktar (q_e) arasında doğrusal bir bağ bulunmaktadır.

$$q_e = K_L C_e \quad (2.22)$$

Adsorplanan maddenin sudaki ve katı fazdaki çözünürlüklerinin birbirine oranı K_L ifadesi ile gösterilir.Dolayısıyla Nernst denkleminde “dağılma

katsayısı”değeri K_L ifadesi ile belirtilmiş olur. q_e (mg/g) değerlerine karşılık C_e (mg/L) değerleri grafiğe geçirilirse doğrunun eğimi K_L olur, ve orijinden geçer. (Longhinotti ve ark., 1998)

2.2.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon sistemlerinin hızını tespit etmek için kullanılır. Bu amaçla ortamdan ayrılması istenen maddenin adsorpsiyonu esnasında izlediği mekanizmayı saptamak için öne sürülen modeller aşağıdaki gibidir. (Özsoy, 2019)

- Birinci mertebeden kinetik model (Pseudo first order kinetic model)
- İkinci mertebeden kinetik model (Pseudo second order kinetic model)
- Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particlediffusion model)
- Elovich kinetik modeli

2.2.7.1 Birinci mertebeden kinetik model (Pseudo first order kinetic model)

Yalancı birinci mertebeden kinetik model için diferansiyel hız eşitliği aşağıdaki gibidir. (Yılmaz,2007)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.23)$$

Yukarıdaki eşitlikteki diferansiyel hız eşitliğini sınır tabaka şartlarında ($t=0$ 'dan $t=t$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t$ 'ye değişiyorsa) integre edilerek aşağıdaki eşitliğe ulaşılır:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.24)$$

Bu eşitlikte;

k_1 : Birinci mertebe hız sabitini (dak-1)

q_e : Denge anında adsorbe olmuş adsorblanan madde miktarını (mg g-1)

q_t : Herhangi bir t anında adsorbe olmuş adsorblanan madde miktarını (mg g-1) belirtmektedir.

Eşitlikteki t (zaman) değerlerine karşılık, $\ln(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilirse lineer doğrunun kesişim noktasından q_e değeri , eğiminden ise k_1 değeri bulunabilir.

2.2.7.2 İkinci mertebeden kinetik model (Pseudo second order kinetic model)

Ho ve McKay tarafından, Pseudo second order kinetic model öne sürülmüştür. Bu kinetik modelin eşitlikleri aşağıdaki gibidir. (Fu ve ark., 2015; Simonin, 2016; Yılmaz, 2007)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.25)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.26)$$

Yukarıdaki eşitlik ters çevrilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş eşitliğe ulaşılır:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.27)$$

Yukarıdaki eşitlik başlangıç zamanına göre tekrar düzenlenirse, adsorpsiyonun başlangıç hızı hesaplanabilir. İlgili eşitlikler aşağıda verilmiştir. (Ho ve McKay, 1998; Ho ve McKay, 2000).

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.28)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.29)$$

Bu eşitlikte;

k_2 : İkinci mertebe hız sabitini (g mg⁻¹ dak⁻¹)

q_e : Denge anında adsorbe olmuş adsorblanan madde miktarını (mg g⁻¹)

q_t : Herhangi bir t anında adsorbe olmuş adsorblanan madde miktarını (mg g⁻¹)

h: İkinci mertebe adsorpsiyonun başlangıç hızını (mg g⁻¹ dak⁻¹) ifade etmektedir.

Yukarıda belirtilen ifadelerdeki zaman değerlerine karşılık, t/q_t değerleri kullanılarak ilgili grafik çizilirse lineer doğrunun kesim noktası başlangıç hızını, doğrunun eğimi ise q_e değerini verir. (Edebali ve Pehlivan, 2014).

2.2.7.3 Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particlediffusion model)

Morris ve Weber 'in birlikte geliştirdikleri partikül içi difüzyon modeli, geliştirilen teoriden yararlanılarak uygulanmış ve aşağıdaki denklemlerle gösterilmiştir. (Yıldırım, 2016)

$$q_t = k_{pi}t^{1/2} + C \quad (2.30)$$

Bu eşitlikte,

k_{pi} : Hız sabitini ($\text{mg g}^{-1}\text{dak}^{-1/2}$)

C: Sınır tabakasının kalınlığı ile ilgili bir sabiti ifade etmektedir.

Bu eşitlikteki $t^{1/2}$ değerlerine karşılık, q_t değerleri grafiğe geçirilmesi ile elde edilen lineer doğrunun eğimi k_i değerini vermektedir. (Jarger ve ark., 2015).

2.2.7 Elovich kinetik modeli

Elovich modeli, enerji yönünden adsorban yüzeylerinin heterojen kimlikte olduğu kabulü ile ikinci mertebeden kinetic modeli açıklarken, net bir mekanizma öne sürmemiştir. Bu yarı ampirik denklem yardımıyla kimyasal adsorbsiyon sisteminin büyük oranda açıklanabildiği görülmektedir. Elovich kinetik modelinin doğrusal ifadeleri aşağıdaki denklemlerle gösterilmiştir.

$$q_t = \frac{\ln a_e b_e}{b_e} + \frac{1}{b_e} \ln(t) \quad (2.31)$$

Bu eşitlikte;

a_e : Başlangıç adsorbsiyon hızını ($\text{mg g}^{-1}\text{dak}$)

b_e : Kimyasal adsorbsiyon için yüzey kaplama ve aktivasyon enerjisi ile ilgili bir sabiti (g mg^{-1}) belirtmektedir.

Yukarıdaki denklemden yararlanılarak $\ln(t)$ değerlerine karşılık q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun eksen kesim noktası a_e değerini, doğrunun eğimi ise b_e değerini vermektedir. (Yıldırım, 2016)

2.2.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik teknikleri kullanarak gözenekli katı yüzeyinde gaz adsorpsiyon sistemlerini açıklamak için ilk kişi Josiah Willard Gibbs' dir. İlerleyen dönemlerde farklı bilim insanları istatistiksel mekanik temeller ile çok bileşenli sistemler başta olmak üzere farklı sistemleri de açıklamışlardır. Tüm adsorpsiyon sistemleri için aşağıdaki denklik kullanılabilir. (Keller ve Staudt, 2005; Bozkan, 2012)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.32)$$

ΔH , entalpi değişimi; ΔS , entropi değişimi; ΔG ' de serbest enerji değişimini ifade etmektedir.

Bu eşitlik bir tepkimenin kendiliğinden geręekleřebilme istemini belirtmektedir. Eęer bir sistem istemli ise standart ΔG negatif, tepkime zıt yani kendiliğinden geręekleřme eğilimi dūřuk (istemli) ilerliyorsa bu serbest enerjinin artacağı anlamına gelirken ΔG pozitif olur. (Ünlü, 2004) Bu bağıntı, standart entropi değişimi (ΔS^0) ve standart entalpi değişimi (ΔG^0) olan iki termodinamik fonksiyonunu iğerir.

Bir takım kimyasal adsorpsiyon dıřında ve özel durumlar ayrı tutularak, sabit basınę ve sıcaklıkta adsorpsiyon ekzotermiktir. Kendilięinden ilerleyen sistemde ΔG^0 negatiftir. Adsorpsiyon olayının bařında sıvı ve gaz halde bulunan tanecikler adsorplanacak katı yūzeyine gore daha dūzensiz halde bulunurlar. Adsorpsiyon ile katı yūzeyine tutun bu molekūller daha dūzenli hale geętięinden sistemin entropi deęiřimi (ΔS) negative olur.

Bir sistemin entropisi negatif ise, olayın istemli şekilde ilerleyebilmesi yani sonuğta ΔG 'nin negatif ęıkabilmesi için ΔH değerinin negatif olması gerekmektedir. ΔH adsorpsiyon entalpisi diğer bir ifade ile adsorpsiyon ısısının $\Delta H < 0$ olması olayın ekzotermik olduğunu belirtmektedir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayırmak ięin ΔH deęerine bakılabilir. Entalpi deęiřimi -40 kJ mol^{-1} 'den daha negatif deęerler ise olay kimyal adsorpsiyon olurken, -40 kJ mol^{-1} 'e kadar olan deęerler fiziksel adsorpsiyonu gōsterir. Tabi ki gūnūmūzde bunun yanında adsorpsiyon ęeřidi tanısını koymada spektroskopik yōntemler vardır. (Özcan, 2010)

Belirli bir sıcaklıkta ilerleyen adsorpsiyon sisteminin Gibbs serbest enerjisini hesaplamak ięin ilk adım olarak sistemin denge sabitini bulmak gereklidir. Bu K değeri adsorbanın birim kūtlesinde tutulan adsorbat konsantrasyonu $C_{ads} \text{ (mgL}^{-1}\text{)}$ 'in, ęōzeltide kalan adsorbat konsantrasyonu $C_e \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ 'ye oranı ile bulunabilir. (Gundogdu ve ark., 2012).

$$K = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.33)$$

Gibbs serbest enerji değişimi kimyasal ilginin gerçek bir lusudur ve aşağıdaki denklemle de hesaplanabilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.34)$$

R: Gaz Sabiti (kJ/mol K)
T: Mutlak Sıcaklık (K)
K: Denge sabiti

Yukarıdaki denklemler birbirine eşitlenirse;

$$\ln = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.35)$$

1/T ile lnK değerleri arasında grafik çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ve kayma değerlerinden ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri bulunabilir. (Keçeli, 2004)

2.2.8 Literatür Özeti

Sevil ve ark., (2006), sulu ozeltilerden bakır (Cu^{2+}) ve inko (Zn^{2+}) giderimi, doğal bir kil olan ankırı bentoniti kullanılarak incelenmiştir. Bakır ve çinkonun ayrılması işlemi sırasında batch tekniği kullanılarak pH, kil miktarı, ağır metal konsantrasyonu ve çalkalama suresinin adsorpsiyon (molekullerin katı yuzeye tutunması) verimine etkileri incelenmiştir. Adsorban olarak kullanılan doğal kilin etkinliğini belirlemek için Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi uygulanmıştır. Sonuçlar, tüm izotermilerin doğrusal olduğunu gostermektedir. Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonunun ikinci dereceden reaksiyon kinetiği ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Doğal kilin sulu ozeltilerden (Cu^{2+}) ve (Zn^{2+})'nin çıkarılması için etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Dehvari ve ark., (2017) Bu araştırmada Mürekkep balığı kemik tozu kullanılarak Reaktif Kırmızı 198 boyasının (RR-198) uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorban madde gtldkten sonra gözenek büyüklüğü 100 mesh olan elekten geçirilmiştir. Numunelerin absorbanları, UV- spektrofotometre cihazında 518 nm dalga boyunda ölçüldü. Ayrıca adsorban dozu, pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve temas suresi gibi etkileri incelenmiştir. SEM ve XRD sonuçlarına göre, mürekkep balığı kemik tozlarının yuzeyinde gözenekli ve kristalize bir forma sahip olduğunu gostermiştir. Elde edilen sonuçlara göre adsorban dozu ve bekletme suresinin artırılması ile boya uzaklaştırma etkinliği önemli ölçüde değişmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu (50 mg/L) için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu

belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları, RR-198 boyasının adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğunu ortaya çıkarmıştır.

K El Ass, (2018) yaptığı çalışmada Kinetik çalışmalar, temas süresinin ilk 30 dakikasında metal iyonlarının alımının hızlı ve adsorpsiyonun % 90 olduğunu ortaya koydu. Başlangıç metal iyon konsantrasyonları ve emilim hızı ile artan adsorpsiyon, ikinci dereceden kinetic model ile uyumlu olduğu görüldü. Kütle transferi ve parçacık içi difüzyon modellerine göre, hız kontrol adımı olarak kil partiküllerinin içindeki çözünen maddelerin difüzyonunu ve adsorpsiyon hızı için kütle transferinden daha önemli olduğunu doğruladı. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu belirlenmiştir. Denge ve kinetik adsorpsiyon verileri, kilin Cd > Cu afinite ile yüksek bir seçicilik sergilediğini göstermiştir. Serbest Gibbs enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) gibi termodinamik parametreler 25-45⁰C sıcaklıklar arasında çalışıldı ve andotermik olduğu belirlendi.

Akyüz ve ark.,(2009) Su kirliliğinin önlenmesi için ağır metallerin atık sudan ayrıştırılması zorunludur. Bu çalışmada, Dowex HCR S/S katyon değişim reçinesinin performansı, sulu çözeltilerden nikel ve çinkonun uzaklaştırılması ile ölçülmüştür. pH, reçine miktarı ve temas süresinin ayrıştırma sürecine etkilerini incelemek amacıyla adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Nikel ve çinko için optimum koşullar altında % 98'den fazla ayrıştırma verimine ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi için test edildi. Korelasyon katsayıları hem nikel hemde çinko iyonlarını, izotermelere uygunluğunu göstermek için Langmuir > Freundlich > Temkin sıralamasını takip etmiştir. Kinetik verileri tanımlamak için birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller kullanıldı. Ni⁽²⁺⁾ ve Zn⁽²⁺⁾ 'nin ayrıştırılmasının ikinci dereceden reaksiyon kinetiği ile uyumlu olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte Dowex HCR S/S reçinesi için nikel ve çinkonun uzaklaştırma faktörleri ve dağılım katsayıları hesaplanmıştır.

Xue ve ark., (2019), Bu çalışmada, matris olarak poliüretan köpük (PUF) kullanılarak bir dizi PUF kompoziti sentezlenmiştir. Karakterizasyon için yüzey taramalı elektron mikroskobu, Raman spektrumları, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopi analiz spektrumları, yüzey açısı ve BET spesifik yüzey alanı sistemleri kullanılmıştır. Asidik klorür çözeltilerinden

metal iyonlarının katı fazda ekstraksiyonu kesikli deneylerle gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, sistein polimer fırçayla aşılınmış PDA@GPUF'nin (Poly-Cys-g-PDA@GPUF) yüzeyde yüksek konsantrasyonda hidroksil, imin ve tiyol grupları içerdiğini ve bununda kompozite Au (III), Pd(II), Pt(IV) ve Ru(III) için yüksek ayırıştırma performansı sağladığını gösterdi. Poly-Cys-g-PDA @ GPUF için yığın adsorpsiyon çalışmaları, çözelti pH'sı, temas süresi, başlangıç metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerle gerçekleştirildi. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) için pH 0 da ve Ru(III) için en uygun pH 3.0 da bulundu. Deneysel verilerin analizi için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmıştır. Deneysel veriler için en iyi açıklama Langmuir izoterm modeli ile sağlanmıştır. Çözelti asiditesinin, temas süresinin, metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun, sıcaklığın, bir arada bulunan iyonların ve geri kazanım davranışının etkileri rapor edildi. Kinetik verileri belirlemek için birinci dereceden, ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modelleri uygulandı. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğu saptandı. Poli-Cys-g-PDA @ GPUF için entalpi (ΔH^0), serbest Gibbs enerjisi (ΔG^0) ve entropi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreleri hesaplandı. Katı-faz-ayrılmış işlem olarak Poly-Cys-g-PDA@GPUF; Au(III), Pd(II), Pt(IV) ve Ru(III) 'un konsantre edilmesi için sulu çözeltilerde, metalürjik cürufta ve onaylı örneklerde kabul edilebilir sonuçlarla başarıyla uygulanmıştır.

Zülfikar ve ark., (2013) Sıcaklığın etkisi altında toz haline getirilmiş yumurta kabuğu üzerine lignosülfonatın sorpsiyonu incelenmiştir. Yumurta kabuğu üzerine adsorpsiyon oranı ve çeşitli adsorban dozajları altında incelenmiştir. Bu araştırmalardan elde edilen kinetik veriler, adsorpsiyon işlemleri mekanizmasını aydınlatmak amacıyla bir dizi adsorpsiyon modeliyle ilişkilendirildi. Termodinamik parametreler lignosülfonat sorpsiyon sürecinin kendiliğinden olmadığı ve endotermik olduğu saptanmıştır. Serbest Gibbs enerjisi 1.83-1.07 kJ mol⁻¹, entalpi 5.66 kJ mol⁻¹, entropi 12.82 J mol⁻¹ ve aktivasyon enerjisi 18.17 kJ mol⁻¹'ün aralığında olduğunu gösterdi. Adsorpsiyon mekanizmasının, 0,689-1,430 gm⁻¹ dk⁻¹ aralığındaki kinetik sabitlerle ikinci dereceden kinetik bir modeli olduğu bulundu. Hem partikül içi difüzyon hem de Boyd kinetik modelleri, sınır tabaka/film

difüzyonunun lignosülfonat adsorpsiyon prosesinde ana hızı belirleyen adım olduğunu göstermiştir.

Çalışkan ve ark., 2011 yılındaki çalışmalarında; Zn (II) iyonlarının sulu çözeltilerden ayrıştırılması, farklı sıcaklıklarda doğal ve MnO₂ ile modifiye edilmiş diatomit örnekleri kullanılarak incelenmiştir. Denge izotermelerini açıklamak için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) doğrusal adsorpsiyon eşitlikleri kullanıldı. D-R modelinden, ortalama adsorpsiyon enerjisi > 8 kJ mol⁻¹ olarak hesaplandı, bu da Zn(II)'nin diatomit ve Mn-diatomit üzerine adsorpsiyonunun fiziksel olarak gerçekleştirildiğini göstermektedir. İlave olarak, kinetik verileri belirlemek için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modelleri kullanıldı. Deneysel veriler, adsorpsiyonun pseudo-second kinetik modeline uyduğunu göstermiştir. Orjinal ve modifiye diatomit örnekleri için entalpi, serbest gibbs enerjisi ve entropi gibi termodinamik parametreler hesaplandı. Bu değerler, Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunun fiziksel ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

Felix ve ark., (2019) Metilen mavisinin (MEB) sulu ortamdan uzaklaştırılmasını araştırmak için, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve pH gibi farklı deneysel şartlar altında incelenmiştir. Aktifleştirilmiş pirinç kabuğu biyokömürü (ARHB), BET yüzey alanı ve XRD kullanılarak karakterize edildi. XRD ile biyokömürün amorf yapısını, BET yüzey alanı gözenek boyutu 9,3 ve gözenek yüzey alanı (m²/g) 27,22 olarak bulundu. Belirsizlik katsayısına dayalı denge izotermi, en uygun model olarak aşağıdaki sırayı gösterdi: Hill > Kiselev > Elovic > Flory-Huggins > Langmuir > Jovanovic > Harkin-Jura > Freundlich > Henry > Temkin > Redlich Peterson > Durbinin-Kaganer Redushkevich > Hill-de Boer > Fowler – Guggenheim.

Kinetik modellere uygulanan hata fonksiyonlarının en yüksek korelasyon katsayısına ve en düşük değerlerine göre, Weber ve Morris partikül içi difüzyon ve sıvı film difüzyonunun sorpsiyon hızının kontrolünde olduğu tespit edildi. Aktifleştirilmiş biyokömürün MEB emme kapasitesi, ticari olarak temin edilen aktif karbonlar ve diğer biyosorbentler için 356.99 mmol kg⁻¹ aralığındadır.

Jiang ve ark., (2017), yaptığı çalışmada Naftalinin yumuşak toprak üzerine adsorpsiyon davranışı, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermine bağlı olarak araştırılmıştır. Lanzhou'dan (LZ) toprağa gelen naftalinin doymuş adsorpsiyon kapasitesi, Jiayuguan'dan (JYG) gelen yumuşak toprağa göre daha yüksek değer elde edildi. Toprak özelliklerinin, naftalinin lös topraklarda adsorpsiyonu üzerinde bir etkisi vardır. Naftalin adsorpsiyon dengesine 24 saat içinde ulaşıldı ve en iyi adsorpsiyon kinetiği ikinci dereceden kinetik model tarafından tanımlandı. ayrıca partikül içi difüzyon kinetiği modelinde uygulandı. Adsorpsiyon denge verileri Henry ve Freundlich izoterm modeli ile iyi bir uyum sağladı. Adsorpsiyon kapasitesi, sıcaklığın düşmesi ile azaldı ve kendiliğinden endotermik bir süreç olduğu belirlendi. Termodinamik parametrelerinin analiz sonuçları, adsorpsiyonun fiziksel bir süreç olduğunu ve kimyasal adsorpsiyon ile güçlendirildiğini gösterdi.

Santhil ve ark., (2015) TyphaAngustata L'den elde edilen aktif karbon, karakterize edilerek atık sudan Rodamin B'nin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Rodamin B, suda çözünen, bazik kırmızı katyonik Ksanten sınıfı boyalarındandır. Adsorpsiyon deneyleri pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozajı ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gerçekleştirildi. Deneysel veriler yalancı ikinci dereceden kinetik model kullanılarak analiz edildi. Denge verileri Langmuir izoterm modeli ile uyum gösterdi. Standard serbest gibbs enerji (ΔG°), standart entropi (ΔS°) ve standart entalpi (ΔH°) gibi parametreleri hesaplandı. Termodinamik çalışma, AC-MnO₂-NC üzerine boya adsorpsiyonunun uygun, endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

Saroyan ve ark., (2018), çalışmalarında grafen oksit, mangan oksite destek olarak bir azo boya olan Reaktif black-5'in (RB-5) bozunması için nanokompozit katalizörün hazırlanmasında kullanıldı. Nanokompozit: XRD ile yapı, SEM ile morfoloji, FTIR ve potansiyometrik titrasyon ölçümleri ile yüzey kimyası karakterize edildi. GO-MnO₂ nanokompozit, RB-5'in çevre koşullarında bozunması için, saf MnO₂'ninkinden daha yüksek olan ve mangan oksit ve grafen oksidin katkısına dayandırılabilir yüksek bir katalitik aktiviteyi sağladığı görüldü.

Chai ve ark., (2017) Kurşun-çinko maden işleme atık sularındaki zararlı metal iyonlarını uzaklaştırmak için adsorban olarak iki doğal kil minerali (bentonit ve

kaolin) kullanılmıştır. Kinetik ve izotermler içeren adsorpsiyon davranışları, yığın deneyleriyle araştırıldı. Adsorpsiyon mekanizmaları zeta potansiyel testi, optik mikroskop ve XRD analizi ile incelenmiştir. Sonuçlar, adsorpsiyon işleminin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik model ile belirlendiğini göstermektedir. Bentonit ve kaolinitin adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich modelleri ile uyumlu olduğunu saptamıştır. Termodinamik veriler, Zn(II)'nin killer üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden olmadığını ve endotermik olduğunu göstermiştir. Bentonit ve kaolin üzerine adsorbe edilen maksimum Zn(II) adsorpsiyon kapasitesi 25°C'de 79.2 mg·g⁻¹ ve 6.35 mg·g⁻¹'ye ulaşmıştır. Bentonit ve kaolinin yapısal farklılıkları, adsorpsiyon davranışında ve mekanizmasında değişikliklere sebep olur. Zn(II)'nin bentonit ve kaolin ile etkileşim mekanizmaları elektrostatik çekim kuvveti, kation değişimi, yüzey kompleksi ve çökelmeyi içerir. Sonuç olarak adsorban olarak kullanılan bentonitin, Zn²⁺'yi uzaklaştırma potansiyeli kaolinden daha iyi olduğu görülmüştür.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 DeneYlerde Kullanılan Materyaller

3.1.1 Kaolin

DeneYlerde kullanılan Kaolinit numunesi KS 1 (Ukrayna), Türkiye'de Eczacıbaşı A.Ş.'den temin edilmiştir. Kaolin örnekleri nano partikül haline getirilerek etüvde 1000C de kurutuldu. 400 mesh elekten geçirildikten sonra polimer poşetlerde muhafaza edildi.

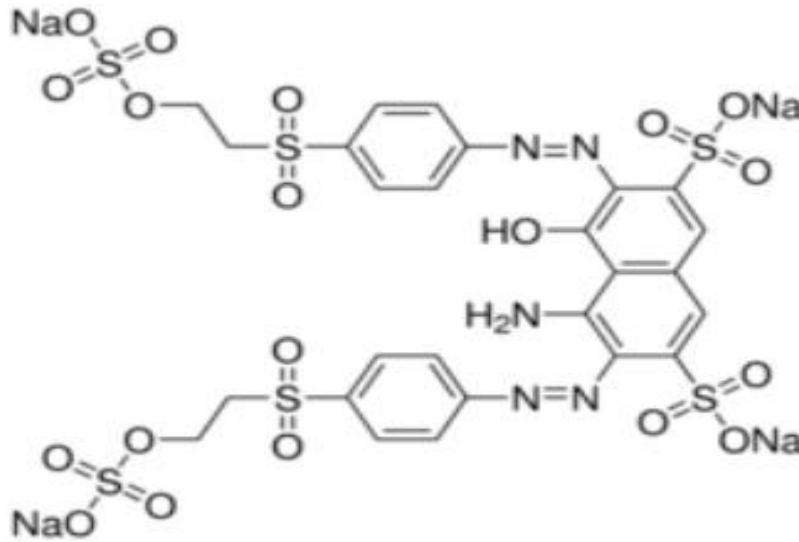
3.1.2 DeneYde Kullanılan Kimyasal Maddeler

DeneYlerde hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), Reactive Black-5 Eczacıbaşı A.Ş.firmasından elde edilmiştir.

3.1.3 DeneYde Kullanılan Boyar Madde Özellikleri

3.1.3.1 Reactive Black 5

RB 5, tekstil azo boyaları sınıfına aittir. laktaz enzimi tarafından biyolojik olarak parçalanabilir. Reaktif Siyah 5, vinil sülfon tipine ait reaktif bir boyadır. Bu tür reaktif boyalar, kağıt dahil olmak üzere birçok endüstri için renklendirici görevi görür. Boyanın fonksiyonel grubu, substrat fonksiyonel grubu ile bir kovalent bağ oluşturur.



Şekil 3.1 Reactive Black 5'in Kimyasal Yapısı

Boyar madde adı: Reactive Black 5

Molekük Ağırlığı: 991, 82 g/mol

λ_{\max} : 597 nm

Molekül Formülü: C₂₆H₂₁N₅Na₄O₁₉S₆

3.1.4 Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması

Boyarmadde çözeltilerini hazırlamak için, 500-1000 mg/L (ppm)'lik stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra istenen konsantrasyonlardaki (10, 20, 40, 50 ve 70 mg/L) boya çözeltileri stok çözeltilerden seyreltme yapılarak elde edildi. Boya çözeltilerinin pH'larını 0.1 M NaOH (Merk) ve 0.1 M HCl (Merk) çözeltileri kullanılarak pH metrede (ISOLAB) ayarlandı.

3.1.5 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Analitik Terazî (Precisa, Series XB); maddelerin analitik hassaslıkta tartılmasını sağladı.

Santrifüj (Elektro-mag M 4812PII); numunelerdeki adsorbentini çöktürülmesini gerçekleştirdi.

Elek Seti (Retch AS200); analiz yapılacak malzemenin yapısal özelliklerine göre istenilen boyutlarda ayrılmasını(elenmesini) sağladı.

pH metre (CPC-501); boya çözeltilerin başlangıç pH'larını ve deneyde istenilen ölçüm yapılacak pH değerlerinin ayarlanmasında yararlandı.

Mikropipet(Microlit); Numunelerinin alınmasında kullanıldı.

Sıcaklık Kontrollü Çalkalamalı Su Banyosu (Memmert); adsorpsiyon olayının gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

Spektrofotometre (PG Instruments marka, T80 model UV-Visible spektrofotometre); boyar maddenin maksimum dalga boyundaki absorpsiyonunun tespiti için kullanıldı.

Cam Malzemeler; çeşitli boyutlarda beherler, erlenmeyerler, mezürler, santrifüj tüpleri ve pipetler kullanıldı.

3.2 Yöntem

3.2.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon deneyleri 0.04 g kaolin üzerine 10 ml boya çözeltisi ilave edilerek 120 rpm karıştırma hızında sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda (Nüve ST 30) gerçekleştirildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında (1, 10, 20, 30, 60, 90 ve 120 dk) cam tüplerdeki numuneler alınarak 3500 rpm'de 10 dk santrifüjleme (Nüve CN 180) işlemi gerçekleştirildi. Santrifüjleme işleminden sonra numunelerin yüzeydeki üst sıvıları alındı. Bu numunelerin maksimum absorbanları, UV-visible spektrofotometre cihazında (SHIMADZU UV-1800) maksimum dalga boyunda reactive black-5 için 597 nm'de ölçüldü. Kaolin üzerine adsorplanan boyarmadde miktarları, boyanın başlangıç konsantrasyonu çıkarılarak hesaplandı. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyon, pH, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi.

3.2.1 Çözelti Ortamında Uzaklaştırılan Boyarmadde Miktarının Hesaplanması

Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot v}{w}$$

(3.1)

q_e : Adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g).

C_0 : Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L).

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu (mg/L).

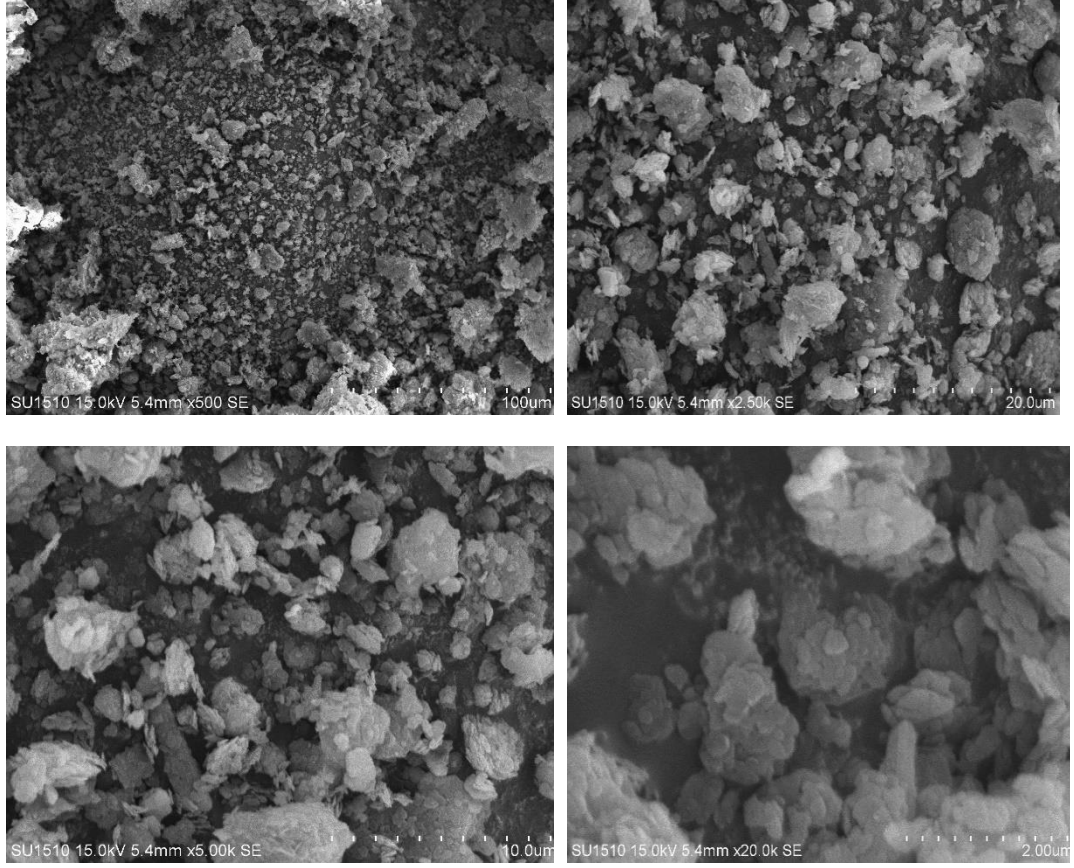
V : Kullanılan çözelti hacmi (L).

W : Kullanılan adsorbentin miktarı (g).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

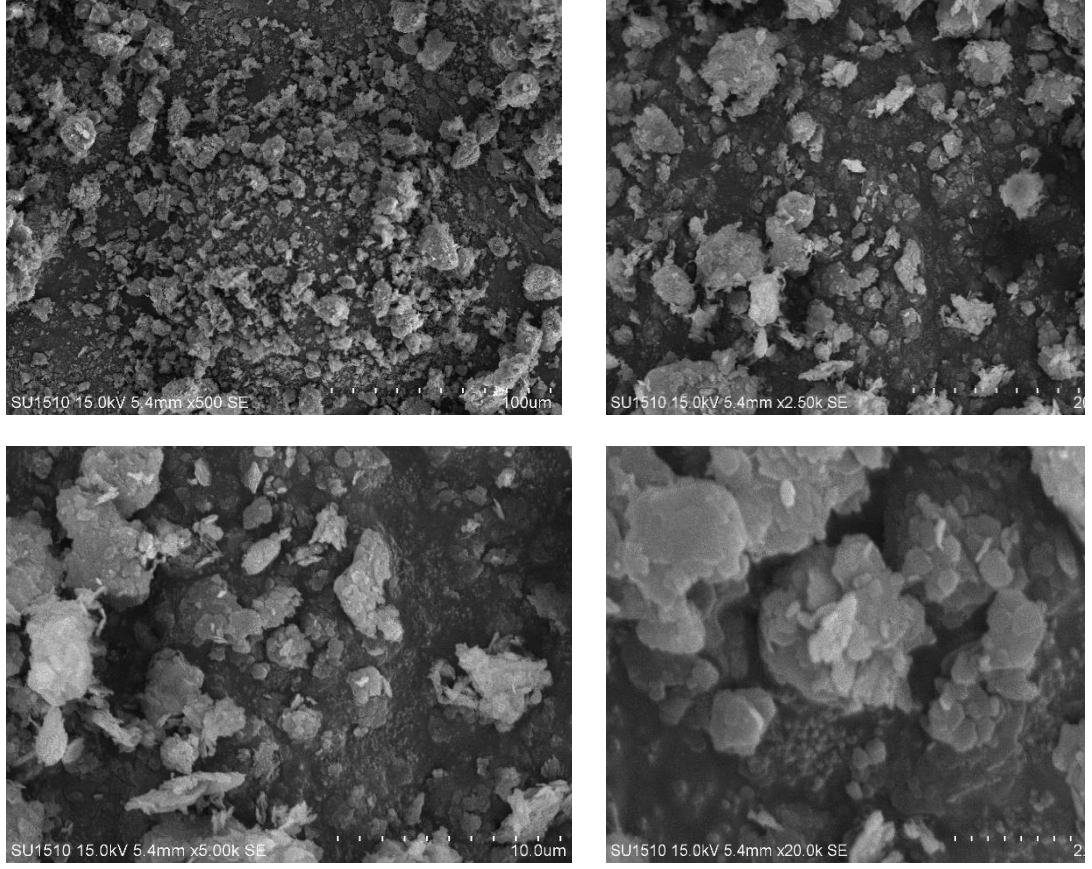
4.1 SEM Analizi

4.1.1 Orjinal kaolin



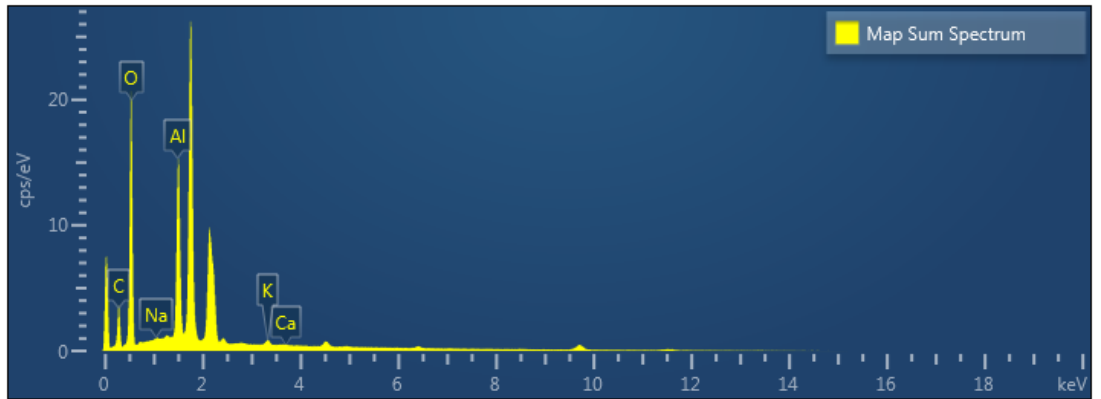
Şekil 4.1 Hitachi SU-1510 marka model SEM cihazıyla alınan saf kaolin görüntüleri

4.1.2 RB 5-kaolin



Şekil 4.2 Hitachi SU-1510 marka model SEM cihazıyla alınan kaolin RB 5 görüntüleri

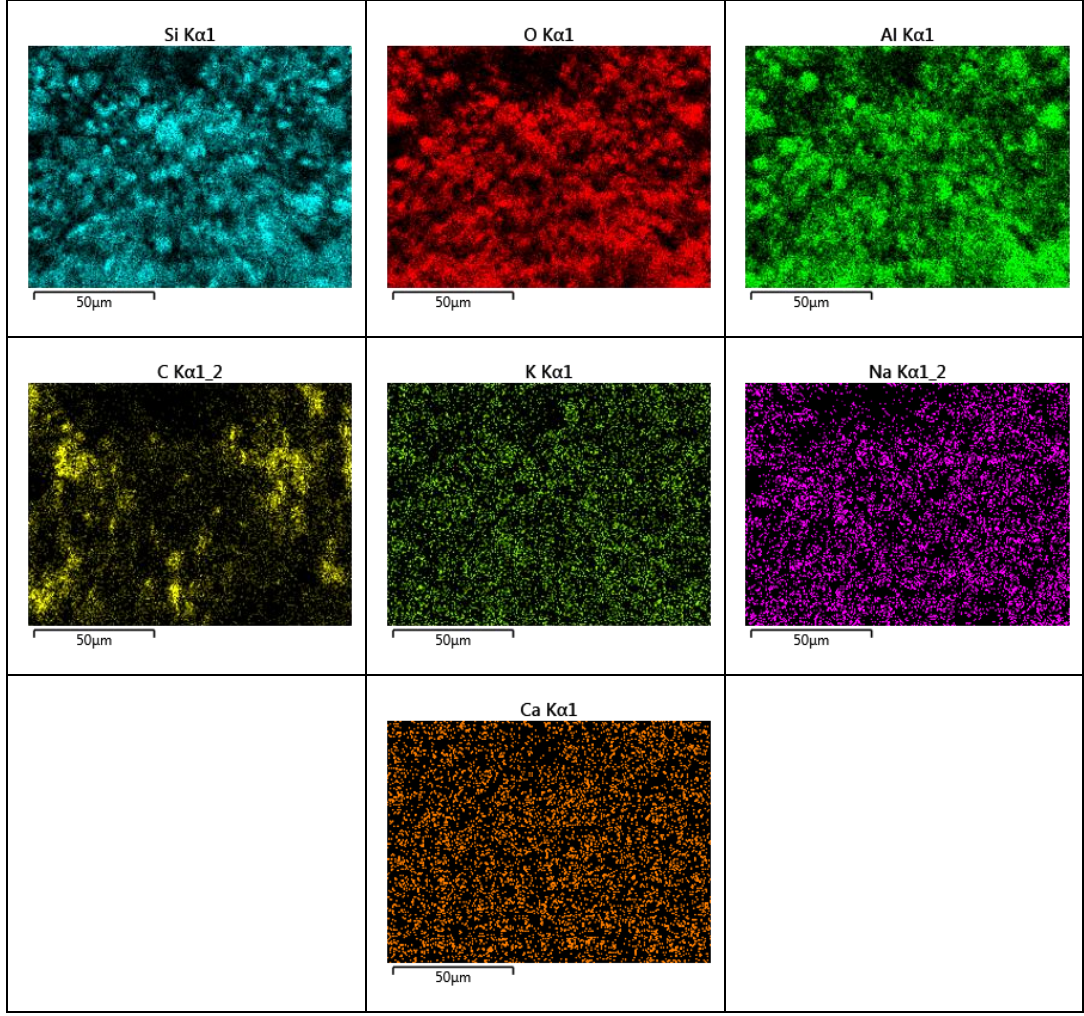
Yüksek vakum altında 8 farklı büyütme oranlarında yüzey morfolojileri incelenmiştir. (500-2500-5000-20000)



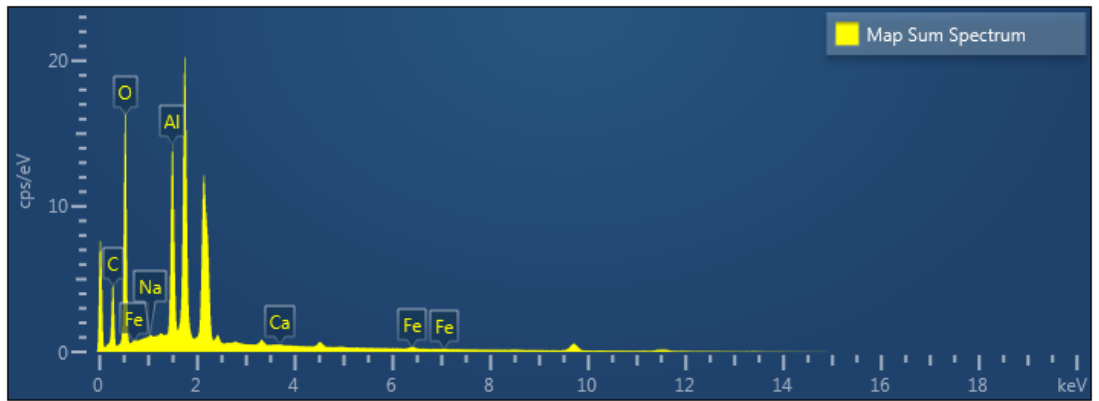
Şekil 4.3 Saf kaolinin EDX analiz spektrum

Çizelge 4.1 Saf kaolinin EDX analiz tablosu

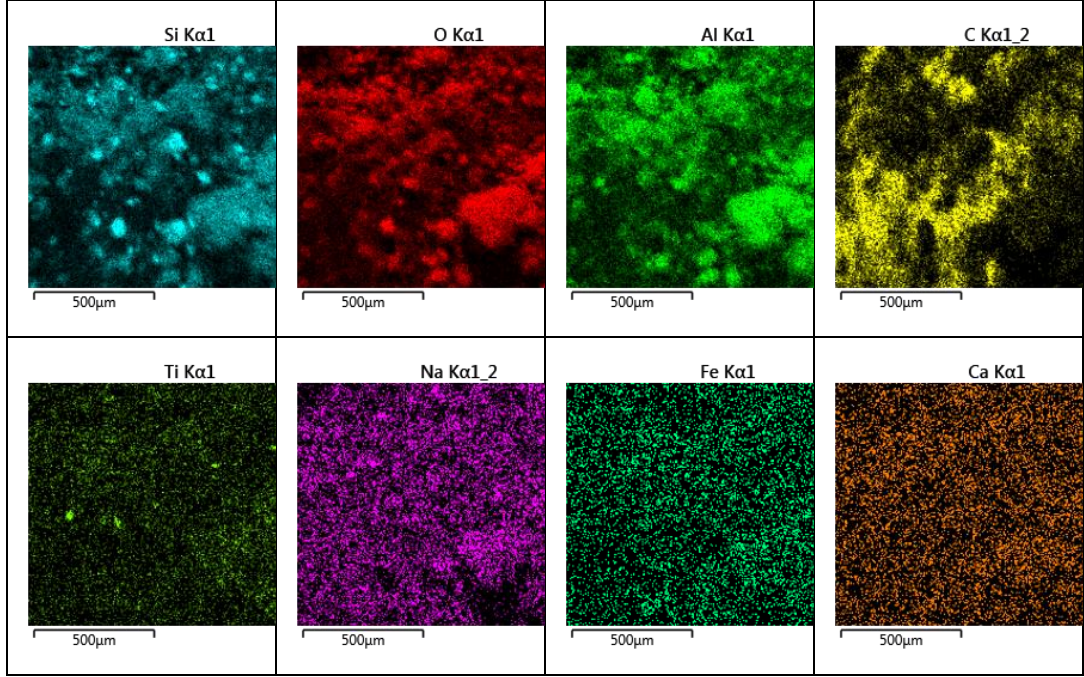
Map Sum Spectrum				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	K series	23.27	0.32	32.89
O	K series	45.13	0.22	47.87
Na	K series	0.11	0.03	0.08
Ca	K series	0.10	0.03	0.04
Si	K series	20.23	0.11	12.23
Al	K series	10.51	0.07	6.61
K	K series	0.64	0.03	0.28
Total		100.00		100.00



Şekil 4.4 Saf kaolinin EDX analizi element dağılım haritası



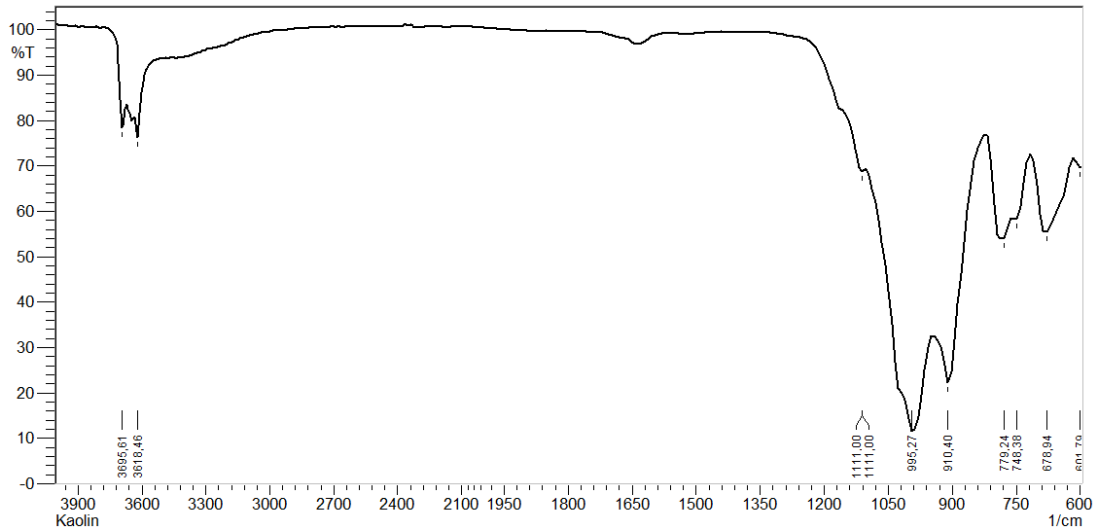
Şekil 4.5 Kaolin RB 5'in EDX analiz spektrumu



Şekil 4.6 Kaolin RB 5'in EDX analizi element dağılım haritası

4.2 FT-IR Analizleri

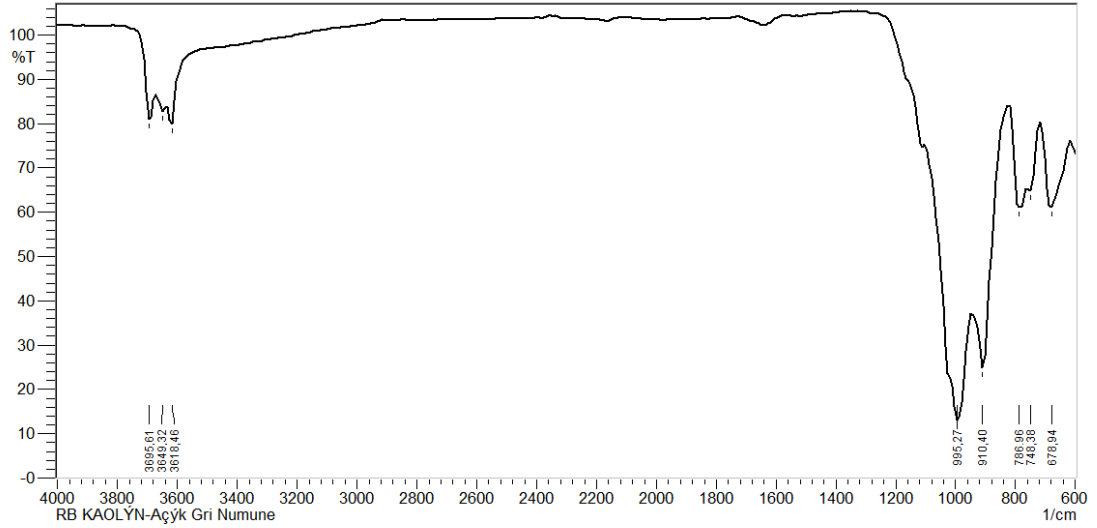
Bir molekülün titreşim spektrumu, o moleküle ait fiziksel özelliklerini ve karakteristiğini açıklar. Orijinal ve RB-5 ile modifiye edilen kaolinin yüzey özelliklerini incelemek için, FT-IR analizleri, $400-4000\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.7 Orijinal kaolin örneklerinin FT-IR analizleri

Orijinal kaolinin FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde ana bantların 3695, 3616, 1650, 1111, 995, 779, 748, 678 ve 601 cm^{-1} de belirdiği görülmüştür. 3695 ve

3616 cm^{-1} de gözlenen bant; kaolinitin Si-OH gruplarına bağlı OH grupları ve yüzeye fiziksel olarak bağlı titreşim frekansıdır. (Chaisena, A., Rangsrivatananon, K., 2004. Effects of Thermal and Acid Treatments on Some Physico-Chemical Properties of LampangDiatomite. Suranaree Sci.) 995 cm^{-1} de Si-O titreşim bandı ve 910 cm^{-1} Al-OH bandı gözlenir. 779 ve 748 cm^{-1} de Si-O-Al gerilme titreşimini vermektedir. 678 cm^{-1} de ise Al-OH eğilme bandı görülür.



Şekil 4.8 RB 5 ile modifiye edilen kaolin örneklerinin FT-IR analizleri

RB 5 ile modifiye edilen kaolinin ana bantları Şekilde verilmiştir. 3695, 3649, 3618 cm^{-1} OH gerilme bandı, 1111-995 cm^{-1} Si-O-Si gerilme, 910 cm^{-1} Al-OH, 786, 779, 748 cm^{-1} Al veya Si-O-Si eğilme titreşim frekansını, 678-601 cm^{-1} Si-O veya Al-O titreşim bandını belirtir.

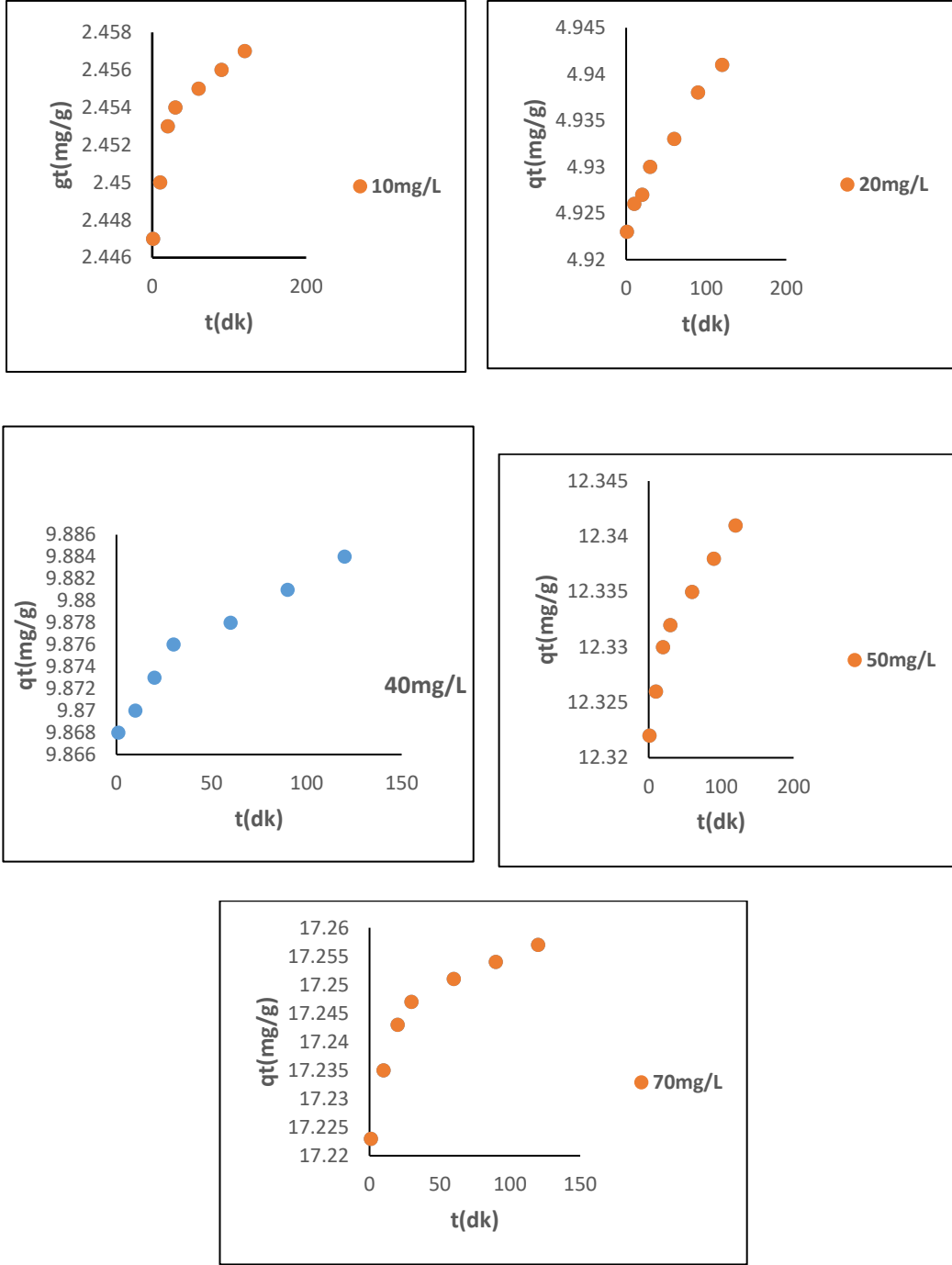
4.3 Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini incelemek için RB 5'in 10, 20, 40, 50 ve 70 mg/L'lik konsantrasyonlarında çalışıldı. RB 5 için elde edilen bulgular çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Orjinal kaolin üzerine RB 5'in adsorpsiyonunu için başlangıç derişiminin etkisi (T: 298 K, pH: 8,29, w/v:0,04g)

C_0	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
10 mg/L	1	0,210	9,79	2,4475	97,90
	10	0,199	9,801	2,4502	98,01
	20	0,188	9,812	2,4530	98,12
	30	0,181	9,819	2,4547	98,19
	60	0,178	9,822	2,4555	98,22
	90	0,173	9,827	2,4567	98,27
	120	0,170	9,830	2,4575	98,30
20 mg/L	1	0,305	19,695	4,923	98,47
	10	0,296	19,704	4,926	98,52
	20	0,289	19,711	4,927	98,55
	30	0,278	19,722	4,930	98,61
	60	0,267	19,733	4,933	98,66
	90	0,248	19,752	4,938	98,76
	120	0,235	19,765	4,941	98,82
40 mg/L	1	0,528	39,472	9,868	98,68
	10	0,517	39,483	9,870	98,70
	20	0,505	39,495	9,873	98,73
	30	0,496	39,504	9,876	98,76
	60	0,487	39,513	9,878	98,78
	90	0,476	39,524	9,881	98,81
	120	0,462	39,538	9,884	98,84
50 mg/L	1	0,710	49,290	12,322	98,58
	10	0,695	49,305	12,326	98,61
	20	0,679	49,321	12,330	98,64
	30	0,669	49,331	12,332	98,66
	60	0,660	49,340	12,335	98,68
	90	0,648	49,352	12,338	98,70
	120	0,635	49,365	12,341	98,73
70 mg/L	1	1,106	68,894	17,223	98,42
	10	1,060	68,940	17,235	98,48
	20	1,028	68,972	17,243	98,53
	30	1,010	68,990	17,247	98,55
	60	0,995	69,005	17,251	98,57
	90	0,982	69,018	17,254	98,59
	120	0,970	69,030	17,257	98,61

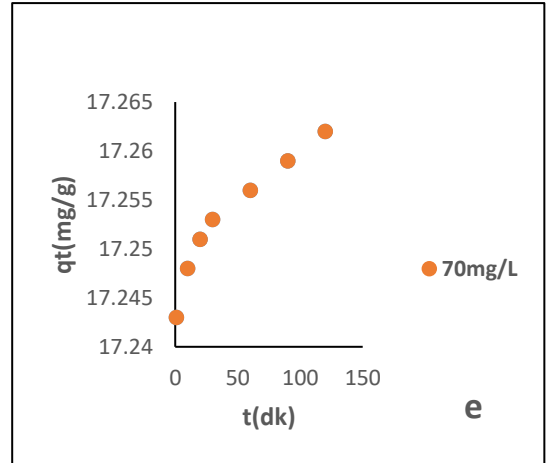
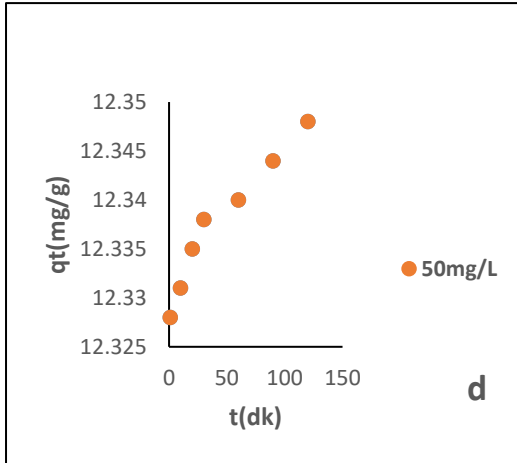
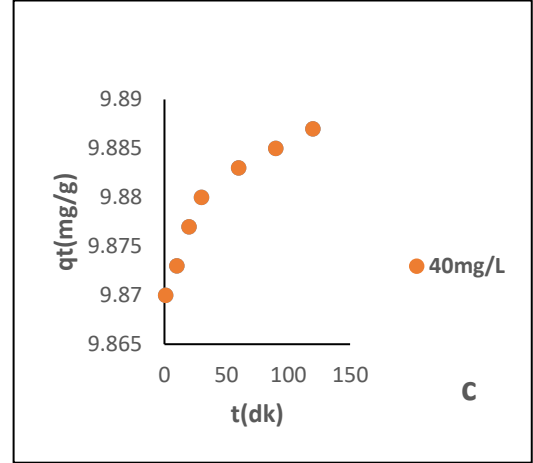
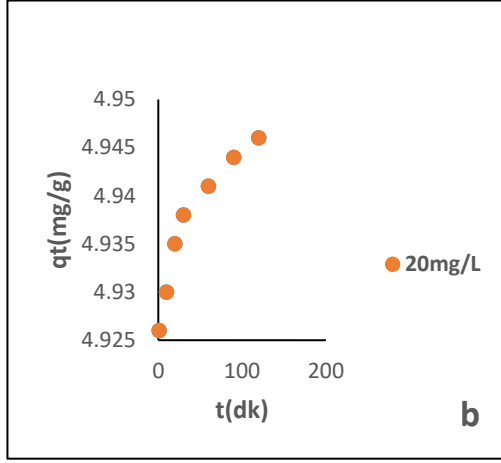
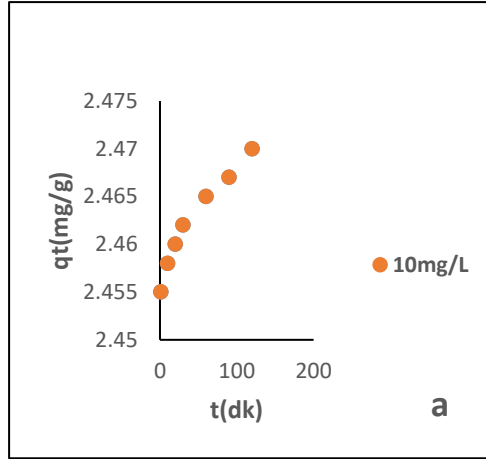
Çizelge 4.2' de elde edilen verilere göre Reactive Black 5 in her bir konsantrasyonu için zamana karşı adsorplanan qt değerleri Şekil 4.9 da gösterilmiştir.



Şekil 4.9 Orjinal kaolin üzerine 298 K 'de Reactive Black-5 adsorpsiyonunun başlangıç derişiminin etkisi (a,b,c,d,e) (10,20,40,50,70 mg/L) (pH:8,29, w/v:0.04 g)

Çizelge 4.3 Orjinal kaolin üzerine RB 5'in adsorpsiyonunu için başlangıç derişiminin etkisi (T: 308 K, pH: 8, 29, w/v: 0,04g)

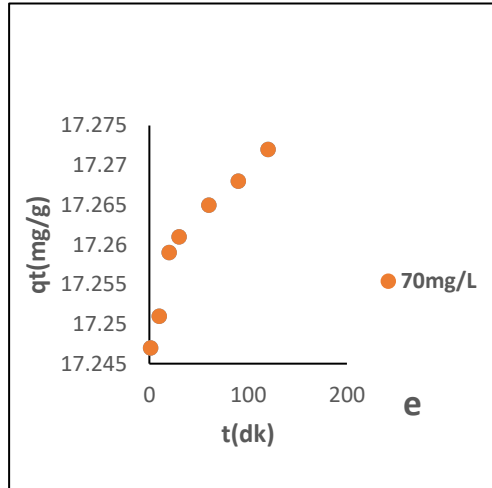
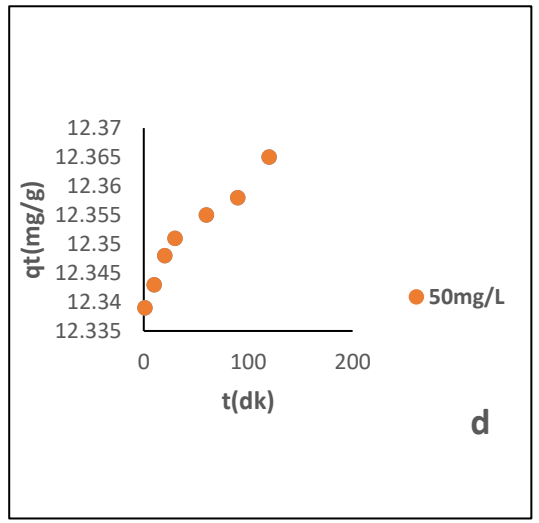
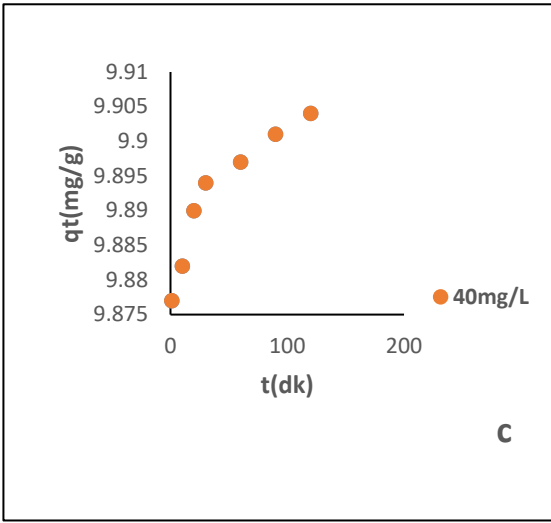
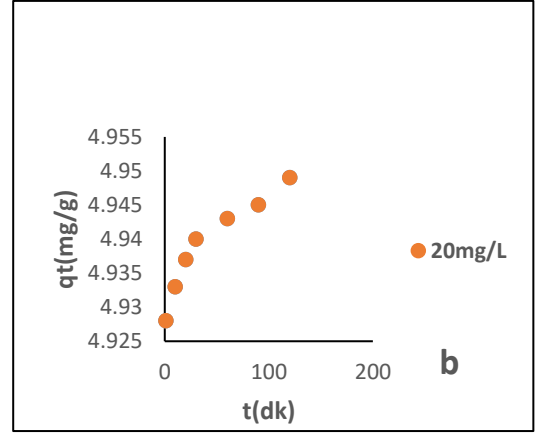
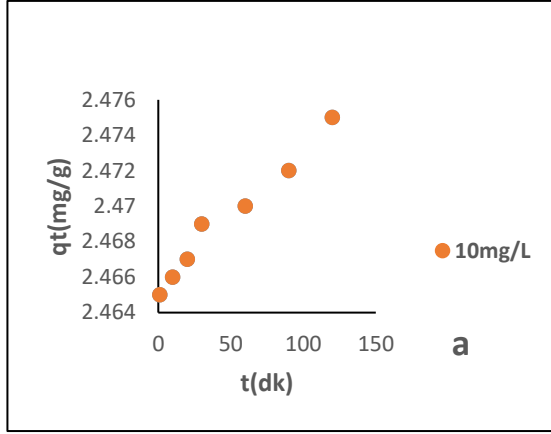
C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
10 mg/L	1	0,180	9,82	2,455	98,20
	10	0,168	9,832	2,458	98,32
	20	0,159	9,841	2,460	98,41
	30	0,150	9,850	2,462	98,50
	60	0,139	9,861	2,465	98,61
	90	0,130	9,870	2,467	98,70
	120	0,118	9,882	2,470	98,92
20 mg/L	1	0,293	19,707	4,926	98,53
	10	0,280	19,720	4,930	98,60
	20	0,258	19,742	4,935	98,71
	30	0,245	19,755	4,938	98,77
	60	0,236	19,764	4,941	98,82
	90	0,224	19,776	4,944	98,88
	120	0,215	19,785	4,946	98,92
40 mg/L	1	0,519	39,481	9,870	98,70
	10	0,505	39,495	9,873	98,73
	20	0,491	39,509	9,877	98,77
	30	0,480	39,520	9,88	98,80
	60	0,468	39,532	9,883	98,83
	90	0,460	39,54	9,885	98,85
	120	0,451	39,549	9,887	98,87
50 mg/L	1	0,687	49,313	12,328	98,62
	10	0,675	49,325	12,331	98,65
	20	0,660	49,340	12,335	98,69
	30	0,648	49,352	12,338	98,70
	60	0,639	49,361	12,340	98,72
	90	0,623	49,377	12,344	98,75
	120	0,608	49,392	12,348	98,78
70 mg/L	1	1,025	68,975	17,243	98,21
	10	1,005	68,995	17,248	98,56
	20	0,993	69,007	17,251	98,58
	30	0,985	69,015	17,253	98,59
	60	0,974	69,026	17,256	98,60
	90	0,962	69,038	17,259	98,62
	120	0,950	69,050	17,262	98,64



Şekil 4.10 Orjinal kaolin üzerine 308 K 'de RB 5 adsorbsiyonunun başlangıç derişiminin etkisi (a,b,c,d,e) (pH:8,29, w/v:0.04 g)

Çizelge 4.4 Orjinal kaolin üzerine 318 K ‘de RB 5 adsorbsiyonunun başlangıç derişiminin etkisi (a,b,c,d,e) (pH:8,29, w/v:0.04 g)

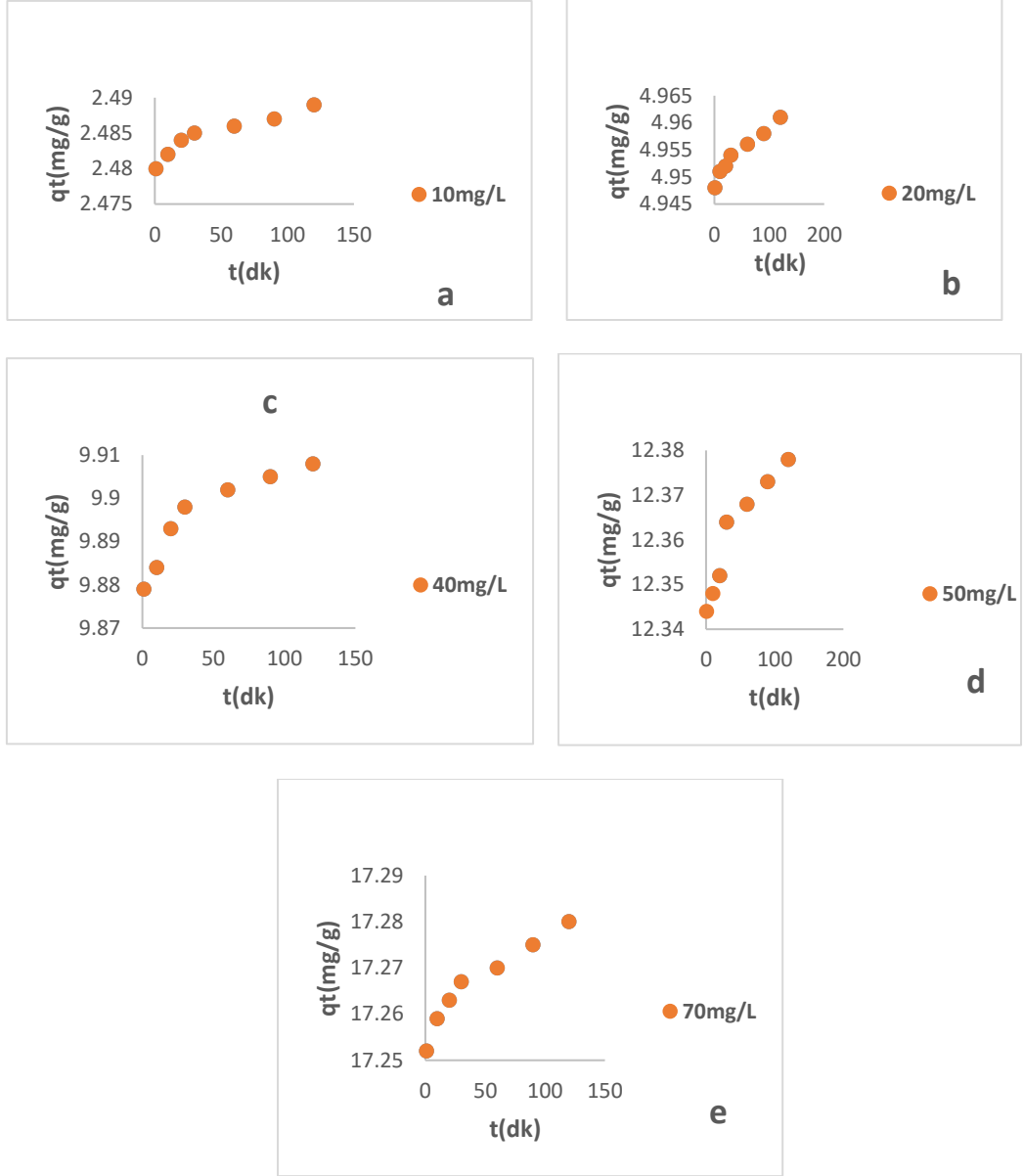
C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
10 mg/L	1	0,137	9,863	2,465	98,63
	10	0,133	9,867	2,466	98,67
	20	0,130	9,870	2,467	98,70
	30	0,124	9,876	2,469	98,76
	60	0,118	9,892	2,470	98,82
	90	0,110	9,890	2,472	98,90
	120	0,099	9,901	2,475	98,01
20 mg/L	1	0,285	19,715	4,928	98,57
	10	0,268	19,732	4,933	98,66
	20	0,251	19,749	4,937	98,74
	30	0,240	19,760	4,940	98,80
	60	0,228	19,772	4,943	98,86
	90	0,218	19,782	4,945	98,91
	120	0,203	19,797	4,949	98,98
40 mg/L	1	0,490	39,51	9,877	98,27
	10	0,472	39,528	9,882	98,82
	20	0,440	39,560	9,89	98,90
	30	0,421	39,579	9,894	98,94
	60	0,409	39,591	9,897	98,97
	90	0,395	39,605	9,901	99,01
	120	0,381	39,619	9,904	99,04
50 mg/L	1	0,642	49,358	12,339	98,71
	10	0,627	49,373	12,343	98,74
	20	0,608	49,392	12,348	98,78
	30	0,595	49,405	12,351	98,81
	60	0,580	49,420	12,355	98,84
	90	0,565	49,435	12,358	98,87
	120	0,540	49,460	12,365	98,92
70 mg/L	1	1,010	68,99	17,247	98,55
	10	0,995	69,055	17,251	98,57
	20	0,963	69,037	17,259	98,62
	30	0,955	69,045	17,261	98,63
	60	0,939	69,061	17,265	98,65
	90	0,925	69,075	17,268	98,67
	120	0,912	69,088	17,272	98,69



Şekil 4.11 Orjinal kaolin üzerine 318 K 'de RB 5 adsorbsiyonunun başlangıç derişiminin etkisi (a,b,c,d,e) (pH:8,29, w/v:0.04 g)

Çizelge 4.5 Orjinal kaolin üzerine 328 K ‘de RB 5 adsorbsiyonunun başlangıç derişiminin etkisi (a,b,c,d,e) (pH:8,29, w/v:0.04 g)

C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
10 mg/L	1	0,079	9,921	2,480	99,22
	10	0,071	9,929	2,482	99,29
	20	0,064	9,936	2,484	99,36
	30	0,058	9,942	2,485	99,42
	60	0,053	9,947	2,486	99,47
	90	0,050	9,950	2,487	99,50
	120	0,044	9,956	2,489	99,56
20 mg/L	1	0,205	19,795	4,948	98,97
	10	0,196	19,804	4,951	99,02
	20	0,192	19,808	4,952	99,04
	30	0,182	19,818	4,954	99,09
	60	0,174	19,826	4,956	99,13
	90	0,167	19,833	4,958	99,16
	120	0,153	19,847	4,961	99,23
40 mg/L	1	0,484	39,516	9,879	98,79
	10	0,461	39,539	9,884	98,84
	20	0,425	39,575	9,893	98,93
	30	0,405	39,595	9,898	98,98
	60	0,390	39,610	9,902	99,02
	90	0,378	39,622	9,905	99,05
	120	0,365	39,635	9,908	99,08
50 mg/L	1	0,662	49,378	12,344	98,75
	10	0,605	49,395	12,348	98,79
	20	0,590	49,410	12,352	98,82
	30	0,542	49,458	12,364	98,91
	60	0,525	49,475	12,368	98,95
	90	0,508	49,492	12,373	98,98
	120	0,485	49,515	12,378	99,03
70 mg/L	1	0,990	69,010	17,252	98,58
	10	0,962	69,038	17,259	98,62
	20	0,946	69,054	17,263	98,64
	30	0,932	69,068	17,267	98,66
	60	0,920	69,080	17,270	98,68
	90	0,900	69,100	17,275	98,71
	120	0,880	69,120	17,280	98,74



Şekil 4.12 Orjinal kaolin üzerine 328 K 'de RB 5 adsorpsiyonunun başlangıç derişiminin etkisi (a,b,c,d,e) (pH:8,29, w/v:0.04 g)

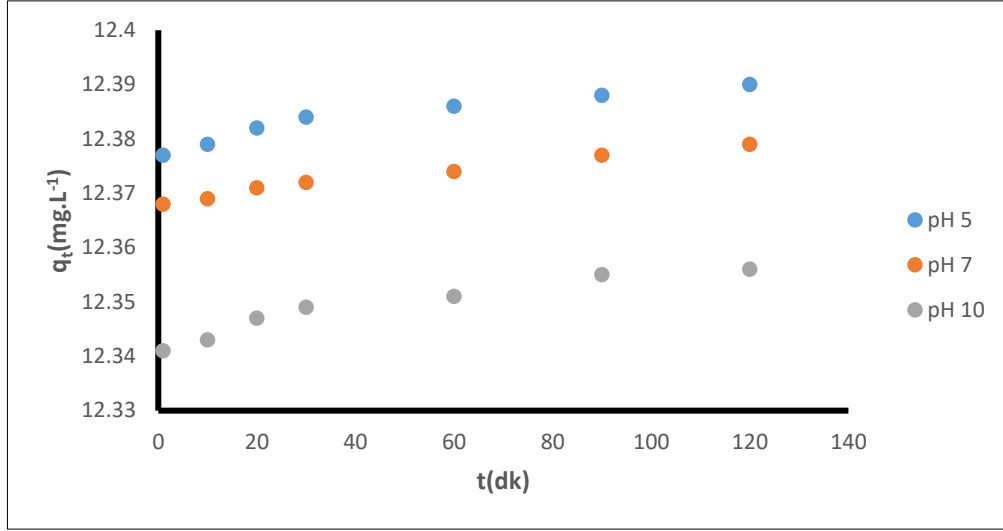
Çeşitli başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında (10,20,40,50 ve 70 mg/L) temas süresinin çözeltiden boya çıkarma hızı üzerindeki etkisi incelendi. Adsorpsiyonun 0 ile 30. dakikada hızlandığı, daha sonra 90. dakikada tüm boyar madde konsantrasyonlarında dengeye ulaşmaya dek kademeli olarak arttığı Şekil 4.12'den görülmektedir. RB 5 adsorpsiyon verimliliği 10,20,40,50 ve 70 mg/L boyar madde konsantrasyonları 25 ve 60 dakika için sırasıyla 9,222 mg/L , 19,722mg/L, 39,513mg/L, 49,340mg/L ve 69,005 mg/L olaral elde edildi.

4.4 Adsorpsiyon Üzerine pH Etkisi

pH adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Boyar madde çözeltilerinin başlangıç pH'ları hem adsorbent hem de boyar maddeinin kimyasal davranışlarındaki değişmelere neden olur. Yapılan deneysel incelemede RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi pH değerleri 5,7 ve 10 olmak üzere üç farklı pH da incelenmiştir. pH etkisinin incelendiği deneylere ait bulgular Çizelge 4.6'da gösterilmiş olup C_e (mg/L), C_{ads} (mg/L), q_e (mg/L) ve %Ads değerleri listelenmiştir.

Çizelge 4.6 Farklı pH'larda RB 5'in orjinal kaolin üzerine adsorpsiyonununda elde edilen değerler ($C_0=50\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)

pH	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
5	1	0,490	49,51	12,377	99,02
	10	0,482	49,518	12,379	99,03
	20	0,471	49,529	12,382	99,05
	30	0,462	49,538	12,384	99,07
	60	0,455	49,549	12,386	99,09
	90	0,447	49,553	12,388	99,10
	120	0,440	49,560	12,390	99,12
	7	1	0,528	49,472	12,368
10		0,522	49,478	12,369	98,95
20		0,515	49,485	12,371	98,97
30		0,510	49,490	12,372	98,98
60		0,502	49,498	12,374	98,99
90		0,492	49,508	12,377	99,01
120		0,481	49,519	12,379	99,03
10		1	0,635	49,365	12,341
	10	0,625	49,375	12,349	98,75
	20	0,612	49,388	12,347	98,77
	30	0,602	49,398	12,349	98,79
	60	0,594	49,406	12,351	98,81
	90	0,580	49,420	12,355	98,84
	120	0,575	49,475	12,356	98,95



Şekil 4.13 Orjinal kaolin yüzeyine RB 5'in adsorpsiyonuna pH'nın etkisi ($C_0=50\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$)

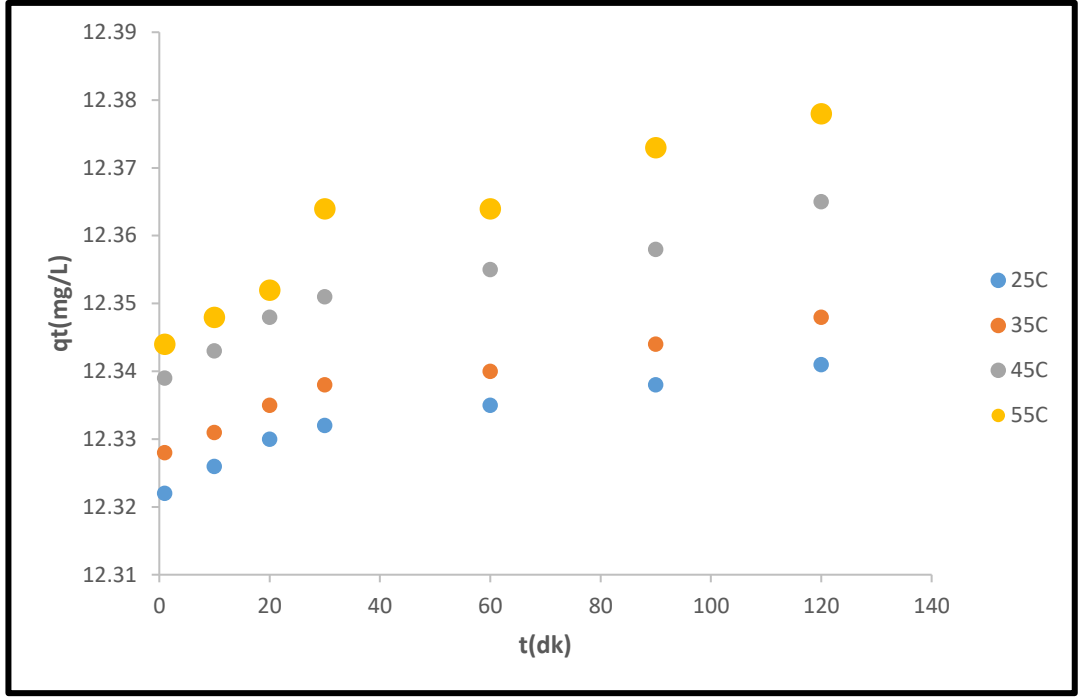
Şekil 4.13 RB 5'in kaolin tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ilk dakikalardan itibaren yüksek bir adsorpsiyon gözlenmiştir. Daha sonra 90. dakikada maksimum seviyeye ulaşılmıştır. pH=5 'de 1. dakikada 12,377 mg/L iken 120. dakikada maksimum adsorpsiyon 12,390 mg/L (%99,12) olarak gözlemlendi. pH=7'de ise 1. dakikada 12,368 mg/L iken 120. dakikada 12,379 mg/L olarak gözlemlendi. pH=10'da 1, dakikada 12,341 mg/L iken 120, dakikada 12,356 mg/L olarak gözlemlendi. RB 5 çözeltide genellikle anyonik olduğundan pozitif yüklü katı yüzey üzerinde adsorbe olma eğilimindedir. pH=5' deki H^+ iyonu konsantrasyonu yüksek olduğu için yüzey yükü pozitifdir.

4.3 Adsorpsiyona Sıcaklık Etkisi

RB-5 in kaolin adsorpsiyonunda 25°C , 35°C , 45°C ve 55°C sıcaklıklarda deneysel çalışmalar yapılmıştır. RB-5 kaolin adsorpsiyonunda elde edilen veriler Çizelge 4.7 de verilmiştir. RB-5 in kaolin adsorpsiyonundaki sıcaklık etkisi Şekil 4.13 de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Farklı sıcaklıklarda RB 5'in orjinal kaolin üzerine adsorpsiyonunda bazı verilerin etkisi (C_0 :50 mg/L; pH:8.29; w/v:0.04 g)

T (°C)	t (dk)	Ce (mg/L)	Ca (mg/L)	qe (mg/g)	% Ads
25	1	0,710	49,290	12,322	98,58
	10	0,695	49,305	12,326	98,61
	20	0,679	49,321	12,330	98,64
	30	0,669	49,331	12,352	98,66
	60	0,660	49,340	12,335	98,68
	90	0,648	49,352	12,338	98,70
	120	0,635	49,365	12,341	98,73
	35	1	0,687	49,319	12,328
10		0,675	49,325	12,331	98,65
20		0,660	49,340	12,335	98,69
30		0,648	49,352	12,338	98,70
60		0,639	49,361	12,340	98,72
90		0,623	49,377	12,344	98,75
120		0,608	49,392	12,348	98,78
45		1	0,642	49,358	12,339
	10	0,627	49,373	12,343	98,74
	20	0,608	49,392	12,348	98,78
	30	0,595	49,405	12,351	98,81
	60	0,508	49,420	12,355	98,84
	90	0,565	49,435	12,358	98,87
	120	0,540	49,460	12,365	98,92
	55	1	0,687	49,319	12,328
10		0,675	49,325	12,331	98,65
20		0,660	49,340	12,335	98,69
30		0,648	49,352	12,338	98,70
60		0,639	49,361	12,340	98,72
90		0,623	49,377	12,344	98,75
120		0,608	49,392	12,348	98,78



Şekil 4.14 Kaolin üzerine 50 mg/L başlangıç derişimindeki RB 5'in adsorpsiyonu için sıcaklığın etkisi (pH: 8.24, w/v: 0.04 g)

RB 5 in kaolin adsorpsiyonundaki sıcaklık etkisi 50 mg/L' konsantrasyonda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon ilk dakikalardan itibaren artmış ve 90 dakikada maksimum seviyeye gelmiştir. 50 mg/L için 90 dk da 25⁰C de 12.33 mg/g, 35⁰C de 12.34 mg/g, 45⁰C de 12.35 mg/g ve 55⁰C de 12.37 mg/g bulunmuştur.

4.4 Orjinal Kaolin Adsorpsiyon İzotermi

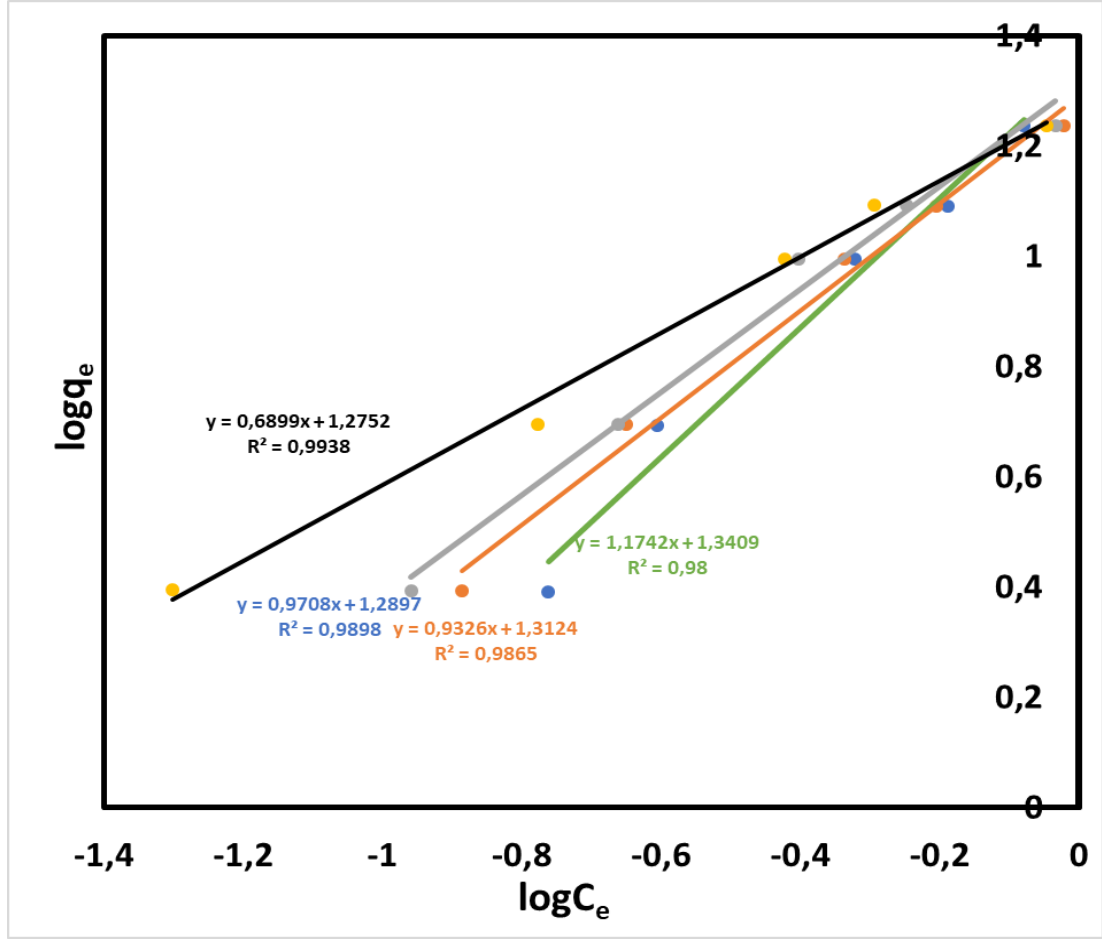
Adsorpsiyon denge zamanı ve dengedeki iyon derişimleri belirlendikten sonra deneysel sonuçlarla dört farklı izoterme uygulandı.

4.4.1 Freundlich İzoterme

Kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda ve doğal pH:8,29 çözeltiler için hesaplanan deneysel veriler Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9' da verilmiştir. Bu veriler ile ilgili bağıntı kullanılarak elde edilen Freundlich İzotermi Şekil 4.15' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm verileri (pH:8,29, w/v:0.04g)

T (K)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	logC _e	logq _e
298	0,173	2,4567	-0,7619	0,3902
	0,248	4,938	-0,6055	0,6932
	0,476	9,881	-0,3223	0,9948
	0,648	12,338	-0,1884	1,0912
	0,982	17,254	-0,0788	1,2368
308	0,130	2,467	-0,8960	0,3921
	0,224	4,944	-0,6497	0,6940
	0,460	9,885	-0,3372	0,9949
	0,623	12,344	-0,2055	1,0914
	0,950	17,262	-0,0222	1,2370
318	0,110	2,472	-0,9586	0,39
	0,218	4,945	-0,6615	0,6941
	0,395	9,901	-0,4034	0,9951
	0,565	12,358	-0,2479	1,0919
	0,925	17,272	-0,0338	1,2373
328	0,050	2,497	-1,3010	0,3956
	0,167	4,958	-0,7772	0,6952
	0,378	9,905	-0,4225	0,9958
	0,508	12,373	-0,2941	1,0924
	0,900	17,275	-0,0457	1,2374



Şekil 4.15 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun Freundlich izoterm eğrisi

Farklı sıcaklıklara ait RB 5'in hesaplanan karakteristik Freundlich sabitleri K_F ve n değerleri ve çizilen doğruların korelasyon değerleri Çizelge 4.9 sunulmuştur.

Çizelge 4.9 Farklı sıcaklıklarda RB 5'in kaolin üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri

RB 5				
Sıcaklık(K)	298	308	318	328
K_F (mg.g ⁻¹)	21,92	19,48	20,53	18,84
n	0,8516	1,030	1,072	1,449
R^2	0,98	0,9898	0,9865	0,9938

Çizelge 4.9 görüldüğü gibi RB 5 için 298 K' de 0,98 ; 308 K'de 0,9898 ; 318K'de 0,9865 ve 328 K'de 0,9938 'lik bir korelasyon değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu yüksek korelasyon değerleri kaolin üzerine RB 5 'in adsopsiyonunun Freundlich izotermine uygun olduğunu göstermektedir.

Benzer bir sonuç Çalışkan ve ark. yapmış olduğu Çaldıran –Van diatomiti medifikasyonu ve fizikokimyasal özellikleri içinde elde edilmiştir. Ordinal diatomit üzerine Pb (II) iyonu adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_F değeri sırasıyla 298K’ de 15,31; 308K’ de 18,45; 318K’ de 18,90 ve 323K ‘de 18,92 olarak bulunmuştur. n değerleri ise sırasıyla aynı sıcaklıklarda 4,20; 5,31; 6,06 ve 6,00 olarak hesaplamışlardır. n değerinin 1’den büyük olması kaolin tarafından RB 5’in adsorplanmaya elverişli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.9 dikkate alınırca RB 5 için tüm sıcaklıklarda korelasyon değerlerinin yüksek çıktığı gözlenmektedir. Elde edilen bu korelasyon değerlerine göre RB 5’in kaolin tarafından adsorpsiyonunun, yüksek korelasyon değerlerinden dolayı Freundlich izotermine uyduğu söylenebilir.

4.4.2 Langmuir İzotermi

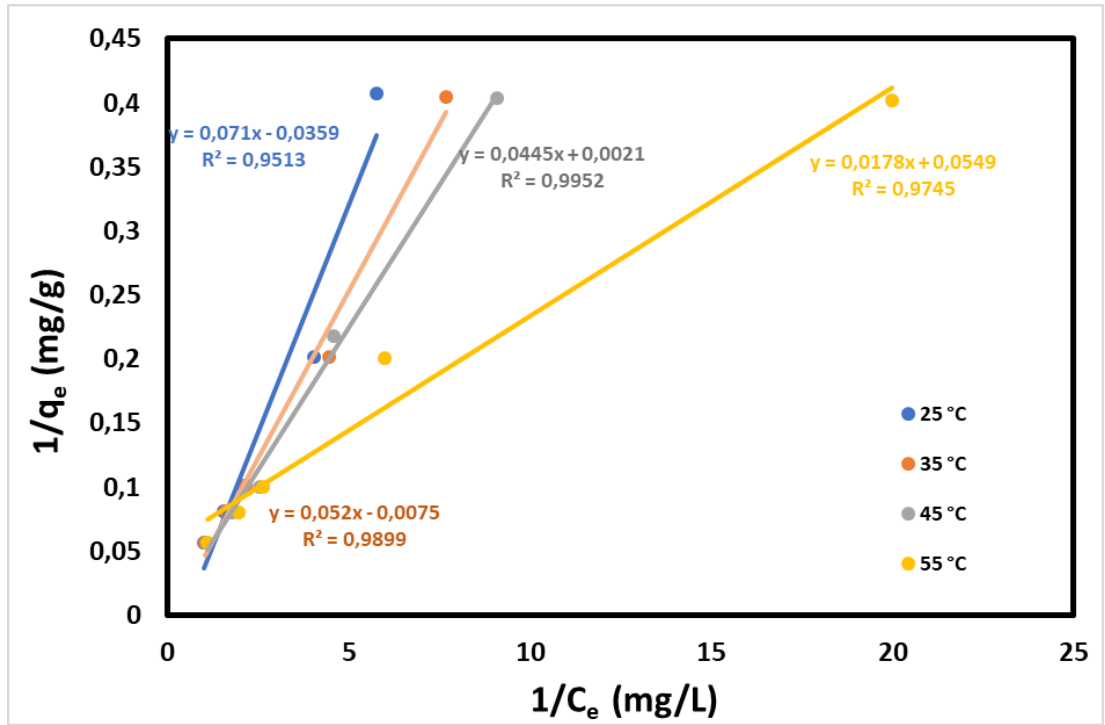
Kaolin üzerine RB 5 boyar maddesinin pH’sı değişmeden farklı sıcaklıklarda eşitlik $C_e/q_e = 1/bq_m + C_e/q_m$ dikkate alınarak çizilen Langmuir izotermi Şekil 4.15’ de gösterilmiştir.

Çizelge 4.10 Farklı sıcaklıklarda RB 5’in kaolin üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen Langmuir izoterm verileri (Doğal pH: 8,29, w/v: 0,04g)

T (K)	Ce(mg/L)	qe(mg/g)	1/Ce(mg/L)	1/qe(mg/g)	Ce/qe(g/L)
298	0,173	2,4567	5,7803	0,4070	0,0704
	0,248	4,938	4,0322	0,2025	0,0502
	0,476	9,881	2,1008	0,1012	0,0491
	0,648	12,338	1,5432	0,0810	0,0525
	0,982	17,257	1,0183	0,0579	0,0569
308	0,130	2,467	7,6923	0,4053	0,0526
	0,224	4,944	4,4642	0,2022	0,0453
	0,460	9,985	2,1739	0,1011	0,0465
	0,623	12,344	1,6051	0,0810	0,0504
	0,962	17,262	1,0395	0,0579	0,0556

Çizelge 4.11 Farklı sıcaklıklarda RB 5'in kaolin üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen Langmuir izoterm verileri (Doğal pH:8,29, w/v: 0,04g) (devamı)

T (K)	Ce(mg/L)	qe(mg/g)	1/Ce(mg/L)	1/qe(mg/g)	Ce/qe(g/L)
318	0,110	2,472	9,0909	0,4045	0,0444
	0,218	4,945	4,5871	0,2180	0,0440
	0,395	9,901	2,5316	0,1009	0,0398
	0,565	12,358	1,7699	0,0809	0,0457
	0,912	17,272	1,0964	0,0578	0,0528
328	0,050	2,487	20	0,4020	0,0201
	0,167	4,958	5,988	0,2016	0,0336
	0,378	9,905	2,645	0,1009	0,0381
	0,508	12,373	1,968	0,0808	0,0410
	0,900	17,275	1,111	0,578	0,0520



Şekil 4.16 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eğrisi

Farklı sıcaklıklarda RB 5 boyar maddesine ait hesaplanan Langmuir parametreleri q_m ve b değerleri ile çizilen doğrularının korelasyon değerleri Çizelge 4.11’de sunulmuştur.

Çizelge 4.11’de görüldüğü üzere RB 5 için farklı sıcaklıklardaki korelasyon değerleri yüksek olduğundan dolayı Langmuir İzoterm modeline uyduğu söylenebilir. Buna göre RB 5 için adsorpsiyonun kaolin üzerindeki homojen bölgelerde gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Langmuir adsorpsiyonun kapasitesini ifade eden q_m RB 5 için 298 K’de 14,10mg/g , 308 K’de 19,23mg/g , 318 K’de $q_m = 25,52$ mg/g ve 328 K’de ise 56,17mg/g olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon eğrisini ifade eden b değerleri RB 5 için 298K’de 2,003L/mg, 308 K’de 7,326 L/mg, 318 K’de 15,31 L/mg ve 328 K’de 0,3190 L/mg olarak bulunmuştur.

Alkan ve Çalışkan tarafından yapılan doğal diatomit üzerine Basic Blue ve Neutrat Red boyar maddelerinin adsorpsiyon ve denge çalışmalarında benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.12 Farklı sıcaklıklarda RB 5 ‘in kaolin üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri

Reactive Black 5				
T (K)	298	308	318	328
b (L/mg)	2,003	7,326	15,31	0,3190
q_m (mg.g)	14,10	19,23	25,52	56,17
R^2	0,9514	0,9897	0,9954	0,9744

q_m değerlerinin büyük olması bu çalışmada kullanılan kaolinnin RB 5’in adsorpsiyonu için iyi bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

Diğer taraftan Langmuir İzotermine özel bir karakteristiği olan boyutsuz ayırma faktörü R_L değerleri hesaplandı. Elde edilen veriler Çizelge 4.12’de gösterildi.

Çizelge 4.13 RB 5'in kaolin adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında ki R_L değerleri (T=298 K)

R_L					
Konsantrasyon(mg/L)	10	20	40	50	70
R_L	0,0475	0,0243	0,0123	0,0098	0,0078

Çizelge 4.12'den de görüldüğü gibi R_L değerleri düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru gidildikçe azalmaktadır. Bulunan bütün R_L değerleri 0 ile 1 arasında olduğu görülmüştür. Bu da RB 5 boyar maddesi için adsorpsiyonun uygun bir biçimde gerçekleştiğini göstermektedir.

4.4.3 Dubinin–Radushkevich (DR) izoterm modeli

Kaolin üzerine RB 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda (298K, 308K, 318K, 328K) Dubinin–Radushkevich (DR) izotermine göre hesaplanan deneysel parametreler Çizelge 4.13, Çizelge 4.14, Çizelge 4.15, ve Çizelge 4.16'da gösterilmiş olup, elde edilen veriler sonucunda Dubinin–Radushkevich (DR) izotermi Şekil (4.16, 4.17, 4.18, 4.19)'lerde gösterilmiştir.

Çizelge 4.14 Orjinal kaolin üzerine RB 5 in D-R izoterm verileri (298 K)

Konsantrasyon (mg/L)	10	20	40	50	70
$\ln q_e$	0,8988	1,59	2,29	2,51	2,84
ϵ^2	$2,2 \times 10^6$	$1,6 \times 10^6$	$0,78 \times 10^6$	$0,53 \times 10^6$	$0,30 \times 10^6$

Çizelge 4.15 Orjinal kaolin üzerine RB 5 D-R izoterm verileri (308 K)

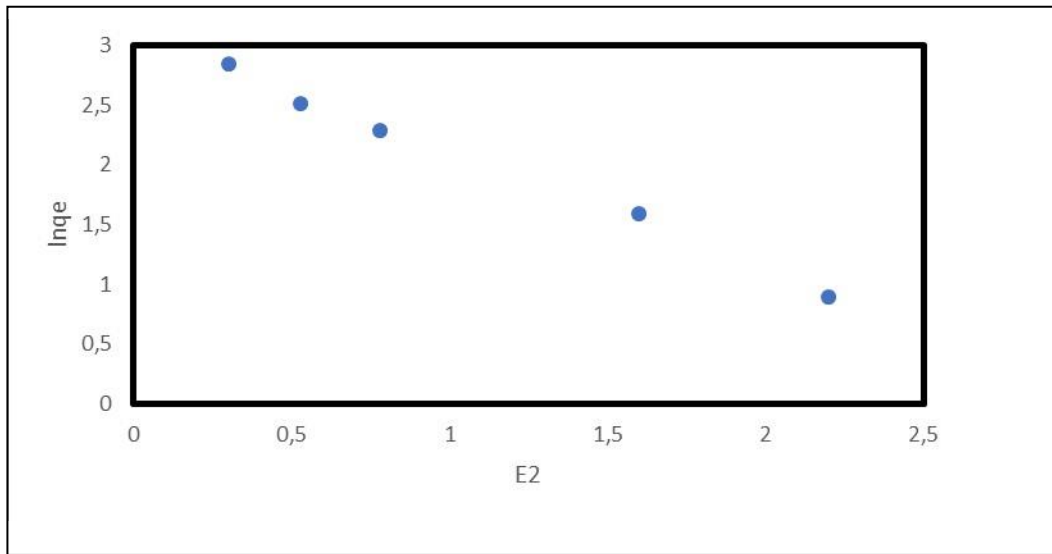
Konsantrasyon (mg/L)	10	20	40	50	70
$\ln q_e$	0,9030	1,5981	2,29	2,51	2,84
ϵ^2	$3,06 \times 10^6$	$1,8 \times 10^6$	$0,87 \times 10^6$	$0,60 \times 10^6$	$0,33 \times 10^6$

Çizelge 4.16 Orjinal kaolin üzerine RB 5 in D-R izoterm verileri (318 K)

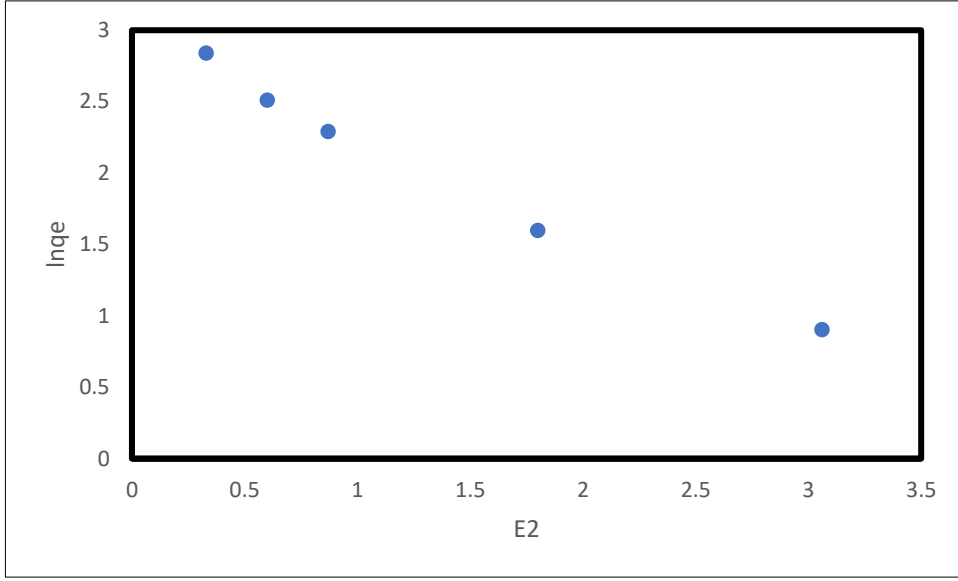
Konsantrasyon (mg/L)	10	20	40	50	70
$\ln q_e$	0,90	1,59	2,29	2,51	2,84
ϵ^2	$3,7 \times 10^6$	$2,06 \times 10^6$	$1,11 \times 10^6$	$0,72 \times 10^6$	$0,37 \times 10^6$

Çizelge 4.17 Orjinal kaolin üzerine RB 5 in D-R izoterm verileri (328 K)

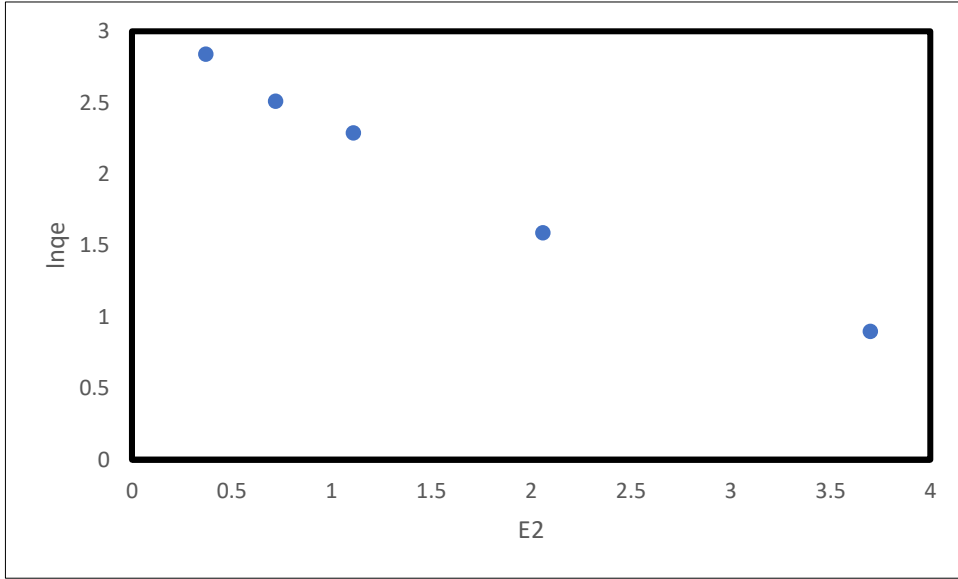
Konsantrasyon (mg/L)	10	20	40	50	70
$\ln q_e$	0,91	1,94	2,29	2,51	2,84
ϵ^2	$6,89 \times 10^6$	$2,81 \times 10^6$	$1,24 \times 10^6$	$0,88 \times 10^6$	$0,41 \times 10^6$



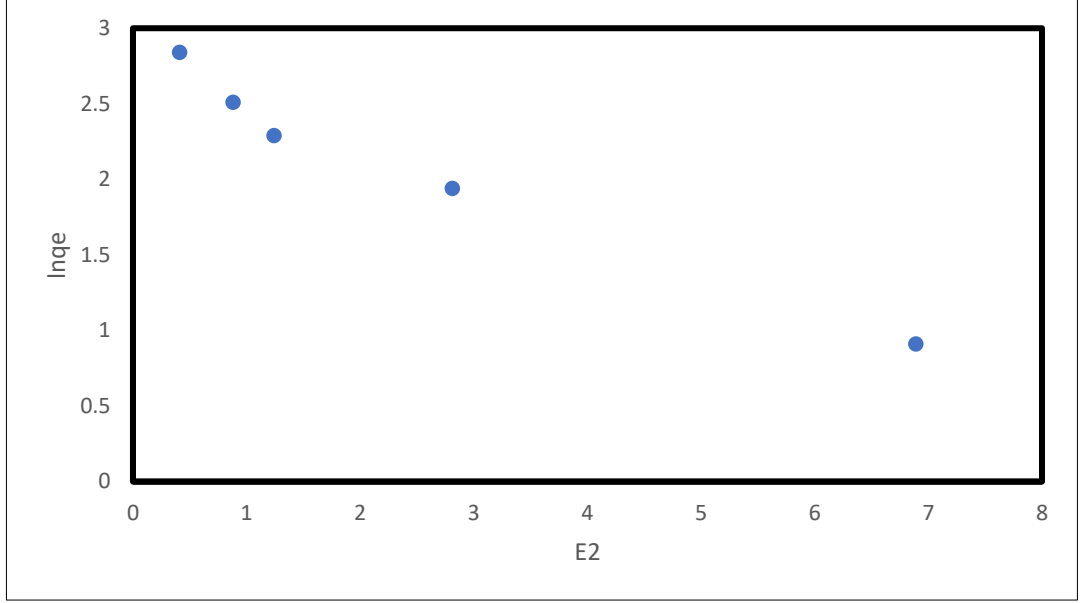
Şekil 4.17 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun DR izoterm eğrisi (298 K)



Şekil 4.18 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun DR izoterm eğrisi (308 K)



Şekil 4.19 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun DR izoterm eğrisi (318 K)

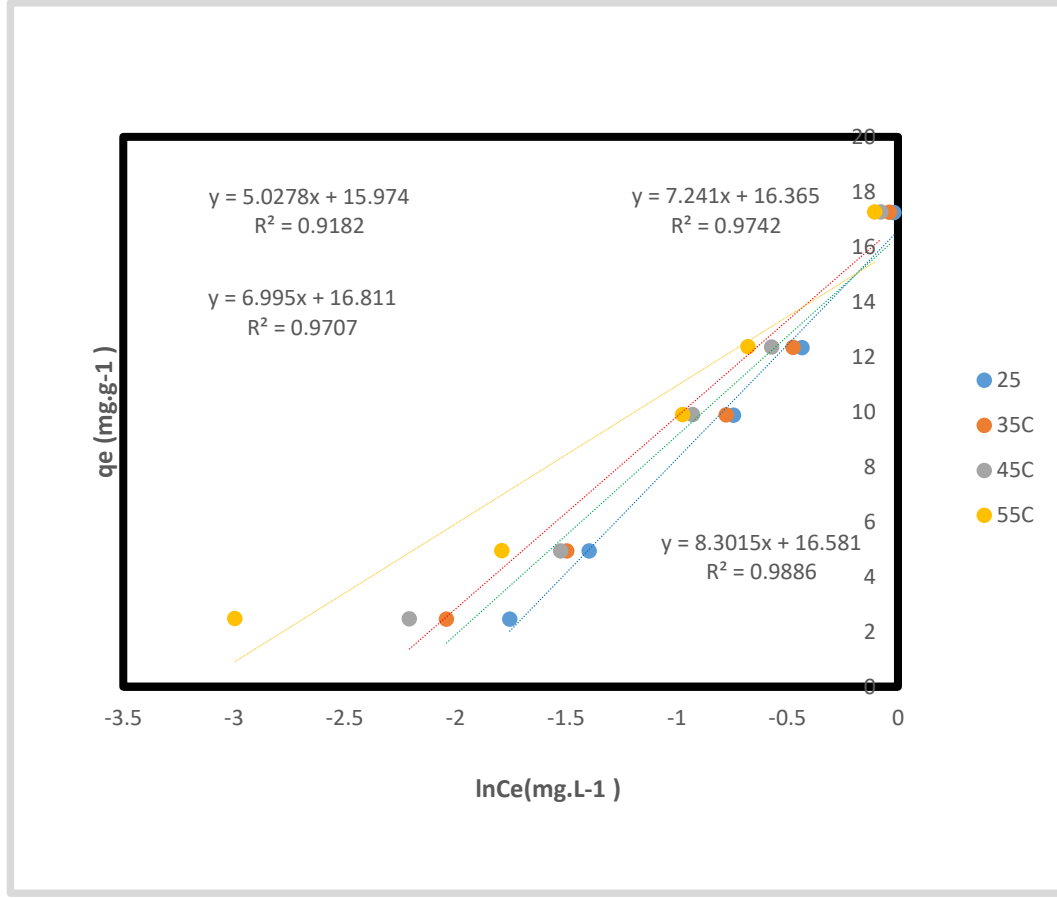


Şekil 4.20 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun DR izoterm eğrisi
(328 K)

DR izoterm modeli ,biyokütlenin karakteristik gözenekliliğini ve adsorpsiyonun enerjisini belirlemek için seçildi. İzotermin doğrusal grafiklerinden elde edilen R^2 değerleri 0,974-0,994 arasında bulundu. Bu bize göstermektedir ki DR izoterm modeli çalışılan adsorpsiyona uygun sonuç vermektedir. DR adsorpsiyon izoterminden elde edilen adsorpsiyon enerjisi (E) 25°C için 1,39 kJ/mol, 35°C için 1,17 kJ/mol, 45°C için 1,07 kJ/mol ve 55°C için 0,74 kJ/mol olarak bulunmuştur. E'nin 1,39-0,74 kJ/mol aralığında değiştiği görülmektedir. Bu değerlerin 8 kJ/mol'den küçük olması adsorpsiyonun fiziksel etkileşimler ile ilgili olduğunu göstermektedir. Bu ise adsorpsiyona partikül difüzyonunun hakim olduğunu gösterir.

4.4.4 Temkin İzoterm Modeli

Adsorplanan ve adsorplayan maddeler arasındaki etkileşimler kullanılarak ulaşılan veriler ile Temkin izoterm denklemleri kullanılarak RB 5 için çizilen izoterm Şekil.4.19 da verilmiştir.



Şekil 4.21 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun Temkin izoterm eğrisi

RB 5 için Temkin izoterm denge bağlanma sabiti A_T ve Temkin izoterm denge sabiti b_T değerleri ile korelasyon sonuçları Çizelge 4.17' de sunulmuştur. RB 5 için korelasyon değerleri dikkate alındığında Temkin izotermine uyumlu olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.18 Farklı sıcaklıklarda RB 5 'in kaolin üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm sabitleri

Reactive Black 5				
T (K)	298	308	318	328
b_T	298	353	377	542
A_T	0,690	0,813	0,874	1,155
R^2	0,9886	0,9742	0,9707	0,9182

Edris Hoseinzadeh ve ark. hurda lastiklerinden hazırlanan aktif karbon kullanarak yapmış oldukları AB-1 adsorpsiyonu çalışmasında A_T : 0,494 , b_T :797 ,

R^2 : 0,9876 olarak bulunmuştur. Elde ettiğimiz sonuçlar ile bu değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir.

4.5 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Kaolin üzerine RB 5 'in adsorpsiyonunun kinetiği yalancı birinci dereceden (Pseudo first-order), yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order)ve partikül içi difüzyon (Intra-particle diffusion) modellerine göre incelendi.

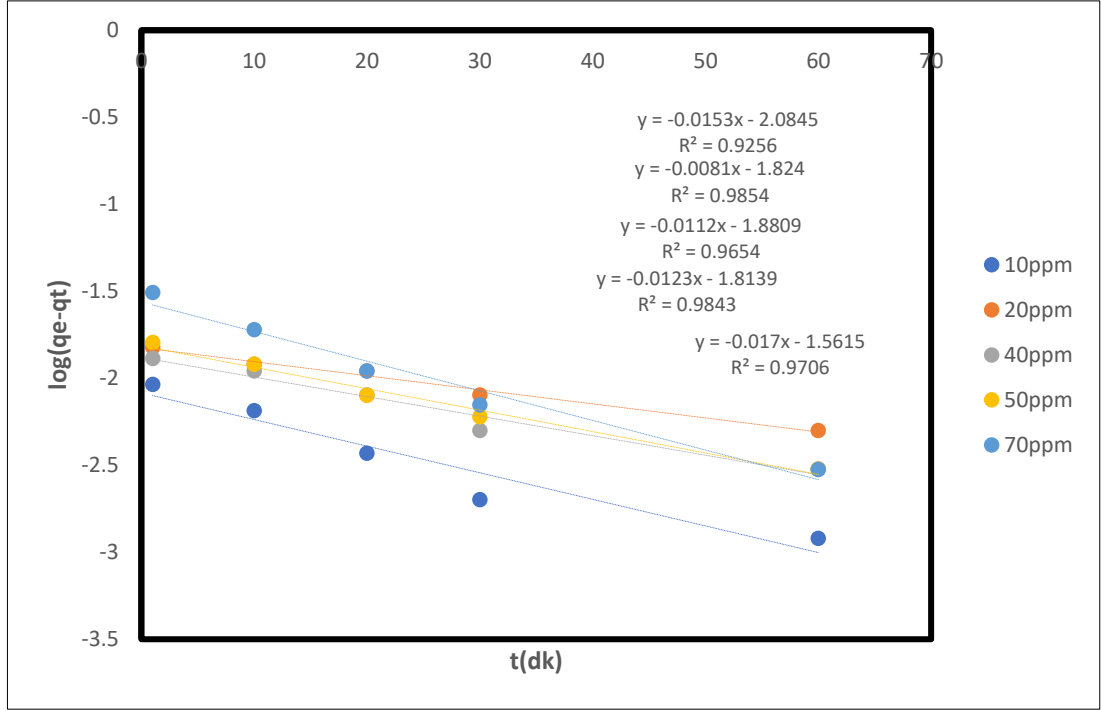
4.5.1 Yalancı Birinci Dereceden (Pseudo First-Order) Kinetik Modeli

RB 5 için kinetik grafikler doğal pH 'da (pH: 8, 9; 25°C'de 10,20,40,50 ve 70 mg/L 'lik başlangıç boyar madde konsantrasyonları kullanılarak elde edildi, Çizelge 4.18' de sunulmuştur. Kaolin üzerine RB 5'in yalancı birinci dereceden kinetik model grafikleri Şekil 4.22'de gösterildi.

Çizelge 4.18 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun Pseudo-First Kinetik verileri (298 K)

	Konsantrasyonlar (mg.L ⁻¹)	DeneySEL q _e (mg.g ⁻¹)	k ₁ (dk ⁻¹)	Hesaplanan q _e (mg.g ⁻¹)	R ²
Reactive Black 5	10	2,456	0,035	0,082	0,9256
	20	4,938	0,018	0,014	0,9854
	40	9,881	0,025	0,012	0,9654
	50	12,338	0,027	0,015	0,9846
	70	17,254	0,038	0,027	0,9697

Çizelge 4.18 'de korelasyon değerlerine bakıldığında yüksek olduğu görülmektedir. Ancak bu sonuçlar bize adsorpsiyonun yalancı birinci derecen kinetik modele uyduğunu göstermez. Bu modele uygunluktan bahsedebilmek için denklemlerden elde edilen q_e değerlerinin, deneysel q_e değerleri ile aynı veya birbirine çok yakın olması beklenmektedir. Burada elde edilen q_e değerleri arasında önemli farklılıklar göze çarpmaktadır.



Şekil 4.22 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun 298 K de pseudo-first kinetik doğrusu

4.5.2 Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo Second-Order) Kinetik Modeli

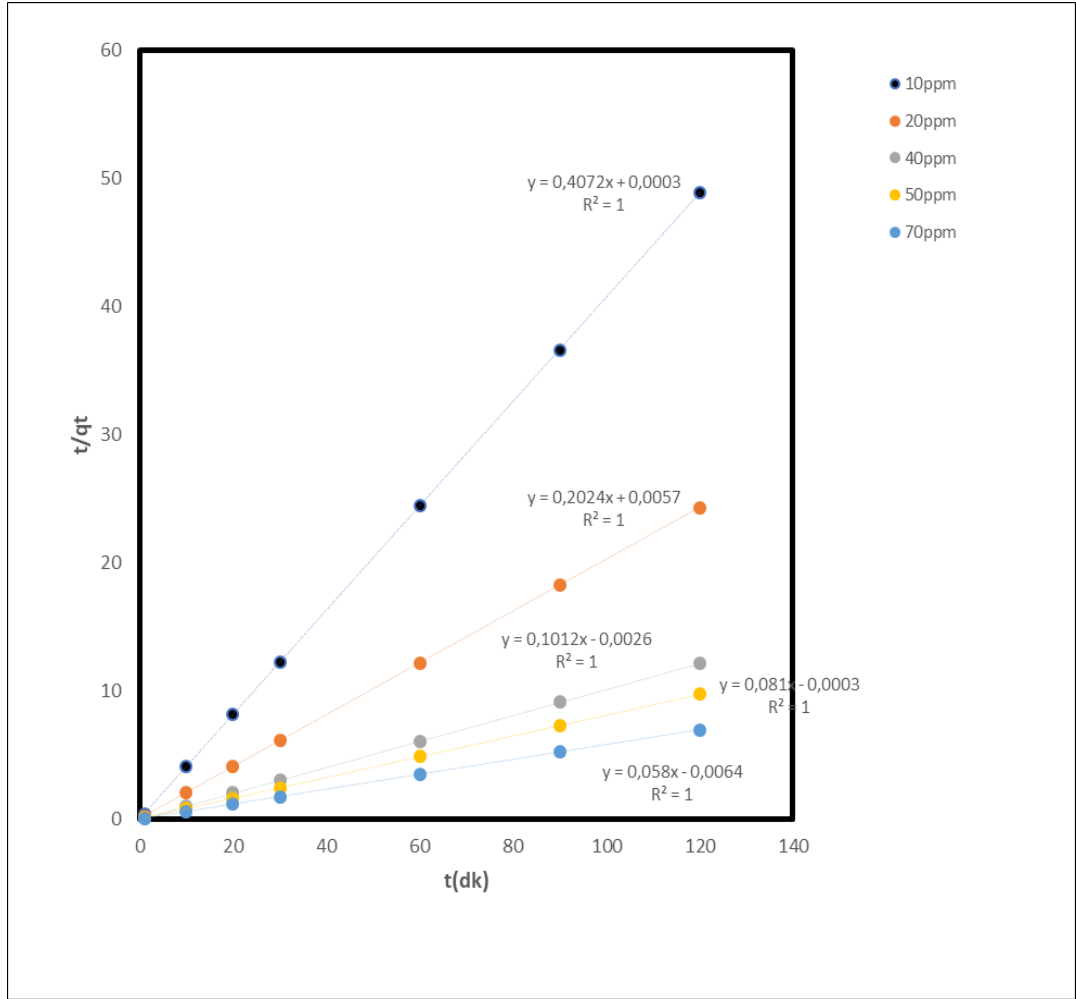
Farklı konsantrasyonlarda RB 5 için elde edilen veriler Çizelge 4.19'da verilmiştir. Kaolin üzerine RB 5'in yalancı ikinci dereceden grafikleri Şekil 4.23' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.19 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun pseudo-second kinetik verileri (298 K)

	Konsantrasyonlar (mg.L ⁻¹)	DeneySEL q _e (mg.g ⁻¹)	k ₂ (dk ⁻¹) (g.mg ¹ .dk ¹)	Hesaplanan q _e (mg.g ⁻¹)	R ²
Reactive Black 5	10	2,45	0,0018	2,45	1
	20	4,93	0,136	4,94	1
	40	9,88	0,025	9,88	1
	50	12,33	0,043	12,34	1
	70	17,25	0,525	17,24	1

Farklı konsantrasyonlarda RB 5'in kaolin üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin parametreleri (298 K) yukarıdaki çizelgede verilmiştir. RB 5 için elde edilen grafiklerin korelasyon değerleri 1 olduğu görülmüştür. Denklemlerden elde edilen q_e değerlerinin, deneysel q_e değerlerine yakın ve hatta bazı

konstrasyonlarda aynı elde edilmiş olması adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunun göstergesidir.



Şekil 4.23 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun 298 K de pseudo-second kinetik doğrusu

Gmelina arborea kabuğu biyokütlesi, kereste endüstrisinden kaynaklanan tarımsal bir atıktır. Biyokütle kimyasal olarak aktive edilmiş karbon üretmek için kullanıldı. Isiuku ve ark'nın elde ettikleri bu çalışmadaki sonuçlar ile benzerlik göstermektedir.

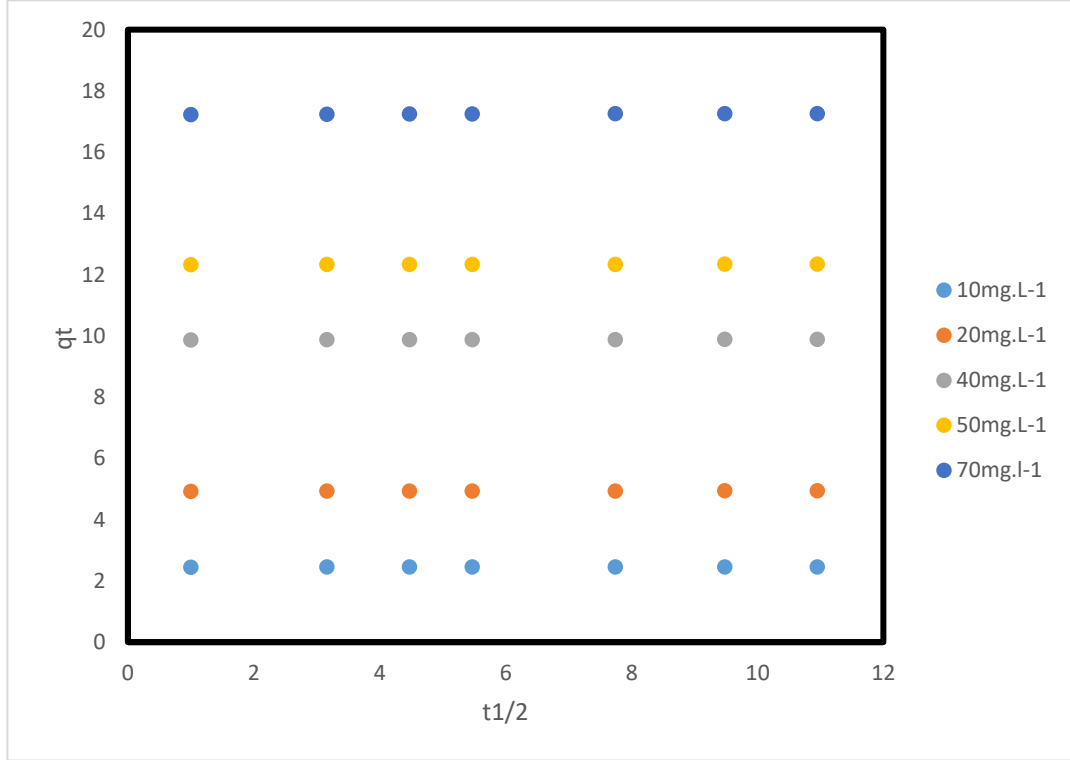
4.5.3 Partikül İçi Difüzyon (Intra-Particle Diffusion) Modeli

Farklı konsantrasyonlarda RB 5 için elde edilen veriler Çizelge 4.20'de verilmiştir. RB 5 için partikül içi difüzyon kinetiğini gösteren grafikler Şekil 4.24'de gösterildi.

Çizelge 4.20 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli (298 K)

	Konsantrasyonlar (mg.L ⁻¹)	k _i	R ²
Recative Black 5	10	0,001	0,9204
	20	0,0017	0,9789
	40	0,0018 2	0,9841
	50	0,0019	0,9888
	70	0,0032	0,9135

Bu sonuçlar tüm konsantrasyonların lineer grafiğinin orijinden geçmediğini gösterir. Bu da partikül içi difüzyonun sadece hız kontrol aşaması olmadığını gösterir.

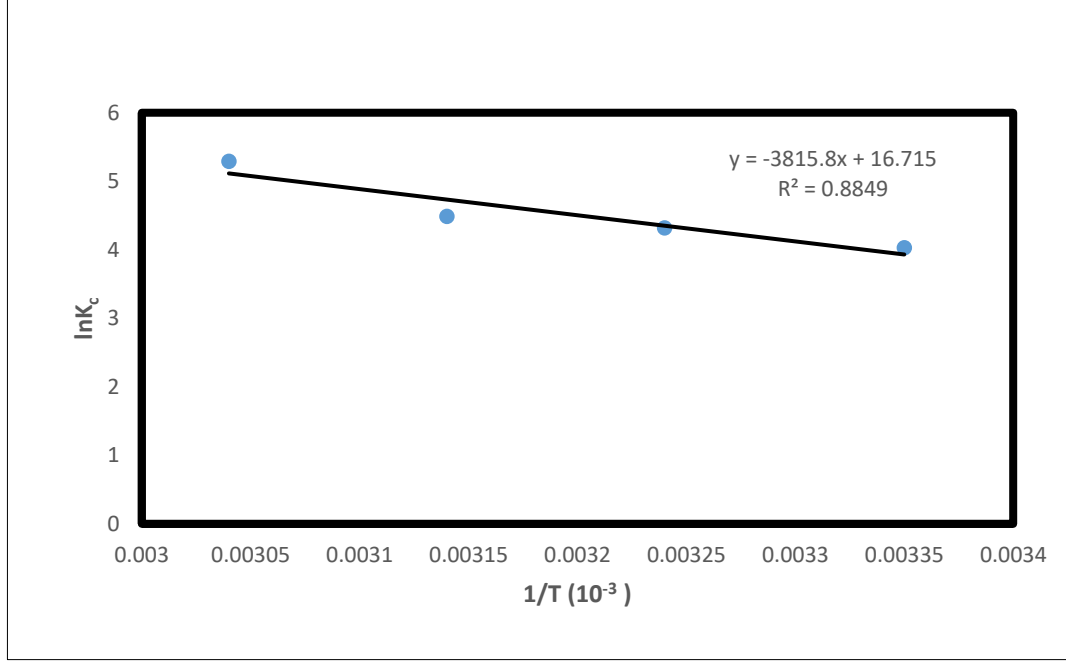


Şekil 4.24 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun 298 K de partikül içi difüzyon kinetik doğrusu

Şekil 4.24'de partikül içi difüzyon doğrusu incelendiğinde elde edilen doğruların kırınımlı olduğu görülür. Bu bize adsorpsiyonun çoklu evreler içerdiğini göstermektedir. Bununla birlikte partikül içi difüzyon hız sabiti değerleri derişim arttıkça artmaktadır.

4.6 Adsorpsiyona İlişkin Termodinamik İncelemeler

RB 5 boyar maddesinin kaolin üzerine adsorpsiyonunun termodinamik hesaplamaları 10 mg/L'lik boyar madde konsantrasyonunda ve doğal pH değerlerinde 25,35,45 ve 55°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.25 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun termodinamik grafiği

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilen ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri Çizelge 4.21 de verilmiştir.

Çizelge 4.21 Orjinal kaolin üzerine RB 5 adsorpsiyonunun termodinamik verileri

Sıcaklık (K)	K _c	ΔG° (J.mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	4,03	-10,0		
308	4,32	-11,0	31,724	138,9
318	4,49	-11,8		
328	5,29	-14,4		

Çizelge 4.21'den görüldüğü üzere RB 5 boyar maddesinin standart Gibbs enerji değişimi ΔG° değerleri negatif olarak bulundu. RB 5'in kaolin tarafından adsorplanma işlemlerinin kendiğinden gerçekleşen bir proses olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca RB 5'e ait standart entalpi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerlerinin pozitif elde edilmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

RB 5 boyar maddesinin kaolin kili üzerinde 298 K, 308 K, 313 K ve 323 K deki adsorpsiyonu dört farklı derişim (20,40,50,70 ppm), 0,04 g adsorbent miktarı ve üç farklı pH değerinde (5, 7, 10) araştırılmıştır. RB 5 boyar maddesinin kaolin kili üzerindeki adsorpsiyonu zaman fonksiyonu olarak, adsorplanan boyar madde miktarının sabit değere ulaşması için geçen süre denge süresidir. Yapılan deneylerde adsorpsiyonun yaklaşık 90 dakika sürede dengeye ulaştığı belirlenmiştir.

Langmuir ve Freunlich izotermlerine uygunluk durumu korelasyon katsayısı (R^2) sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Korelasyon katsayısı bire yaklařtıķça uygunluğun arttığı bilinmektedir. Kaolin üzerine RB 5 'in adsorpsiyonunun; Langmuir, Freundlich, D-R, ve Temkin izoterm modellerinin uygunluğu incelendiğinde bu dört izoterm modelinden Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyduğu gözlenmiştir. Langmuir izotermi tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonunun geręekleřtięini ve yüzeyin homojen olduğunu kabul eden bir izotermdir. Bu homojen yüzeyi denge anına kadar doldurur. Adsorpsiyon izoterm modellerinden elde edilen, maksimum adsorplama kapasitesi (Q_m) dört ayrı sıcaklık içinde 328 K 'de en yüksek düzeyde (56, 17 mg/g) olduğu saptanmıştır.

Freundlich izoterm modelinde R^2 değerlerine bakıldığında hepsinin 0,98 'den büyük olduğu görölmüştür. Temkin izoterm modelinde ise R^2 değerleri 0,91-0,98 arasında hesaplanmıştır. Verilere göre çalışılan adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline iyi uyum sağladığı söylenebilir. Bununla birlikte Freundlich izoterm modeline ait hesaplanan n değerlerinin 1-10 arasında olması istenilen bir durumdur. Bizim çalışmamızın verilerinin istenilen değerlere uyum sağlaması adsorpsiyon işleminin Freundlich modeline uyduğunu gösteren başka bir ispattır. D-R adsorpsiyon izoterminden elde edilen adsorpsiyon enerjisi tüm sıcaklıklar için 8 kJ/mol'den küçük hesaplanması adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğunu göstermiştir. Diğer yandan Temkin izoterm denge bağlanma sabiti A_T ve Temkin izoterm denge sabiti b_T değerleri en büyük 328 K de sırası ile 1,55 ve 542 olarak elde edilmiştir.

Daha önce denildiği gibi adsorpsiyonun uygunluğunu ve elverişliliğini belirlemek için R_L (dağılma sabiti) hesaplanır. Bu sabitin 0 ile 1 arasında olması

beklenir. Deneyler sonucunda, çalışılan tüm sıcaklıklarda R_L 'nin 0-1 arasında değişen değerler alması iyi bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Deneysel çalışmaların kinetik değerlendirilmesi için adsorpsiyon sonuçlarına birinci derece, ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri uygulandı. Modellere ait kinetik doğrular ve bunların R^2 değerleri incelendiğinde tepkimenin ikinci dereceden yürüdüğü sonucuna ulaşılabilir. Kinetik yöntemlerle belirlenen hesaplanan (q_e) değerleri, deneysel (q_e) değerleri ile karşılaştırıldığında sonuçların birbirine yakın olduğu ve çıkarılan sonucun desteklendiği görülmektedir.

Partikül içi difüzyon modelinde, $t_{1/2}$ 'ye karşı qt grafiği çizildi ve Şekil 4.24 'de gösterildi. Grafik incelendiğinde tüm boyar madde konsantrasyonlarında orijinden geçmediği görülmüştür. Bunun anlamı partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı tek adım olmadığıdır ve adsorpsiyonun başka bir mekanizma ile kontrol edilmesidir. (Jain SN, Gogate PR, 2017)

Adsorpsiyon uygulanabilmesi için termodinamik verilerin incelenmesi önem kazanmaktadır. $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ değerlerini gösteren grafik Şekil 4.25. 'de verilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki ΔG° , ΔH° , ΔS° değerleri çizelge 4.21. 'de gösterilmektedir. Çizlgeden ΔG° değerleri incelendiğinde sonuçların negatif değerler olduğunu görülmektedir. Bu veri de adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini işaret eder. Çizelgede gösterildiği gibi, ΔG° 'nin negatif değerleri, RB 5'in kaolin yüzeyine adsorpsiyonunun sonucudur. Bu da fiziksel emilim anlamına gelmektedir. ΔH° 'ın pozitif değerlerde olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. ΔS° 'nin pozitif değeri ise katı-sıvı ara yüzeyindeki etkileşmelerden dolayı düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Çözeltinin pH'si adsorbanın iyonlaşmasına ve aktif bölgelerindeki fonksiyonel grupların çözültide ayrışmasına neden olarak yüey yükü üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. (Wokurzkiewicz ve Hubicki 2009)

Kaolin üzerine RB 5'in adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi, pH 5-10 aralığında incelenmiştir. pH:5 için en yüksek (%99,12) olarak bulunmuştur. Bunun sonucu olarak pH: 5'den 10'a yükselmesi ile azalmıştır. (pH:10 %98,95) Bunun nedeni ise sulu bir çözültide anyonik boyaların ayrışması ile mümkün olmasıdır.

Bu adsorbanın yüzeyi ile anyonik boyalar arasındaki elektrostatik çekim gücüne ve sonuç olarak daha düşük boya giderim verimliliğine neden olur. Buna göre, bu çalışmada, RB 5'in adsorptif boya giderimi yüksek pH 'ta daha düşüktür.

RB 5 boyar maddesinin kaolin kili üzerindeki adsorpsiyonunda farklı metodların uygulanması ve deneysel prametrelerin genişletilerek ayrı ayrı incelenmesi ile çalışma ileriye dönük daha da genişletilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Acarsoy, A. (1983). Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anadalı Yayınları, İstanbul, s.9.
- Akyüz ve ark.,(2009) Kinetics and Equilibrium Studies for the Removal of Nickel and Zinc from Aqueous Solutions by Ion Exchange Resins, 482-488
- Alkan, S., Kul, A. R., & Yagiz, A. (2017). Adsorption of textile dyes from aqueous solutions by using kiwifruit (ordu) peel. *Feb-Fresenius Environmental Bulletin*, 7045.
- Ayar, E., (2009). Bentonit kili kullanılarak su ortamından fosforun adsorbsiyon ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 107 s.
- Başbüyük, M. & Forster, C.F, (2003). An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) and Live Activated Sludge System, *Process Biochemistry.*, 38: 1311-1316.
- Bozkan, H. (2012). Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- B.O. Isiuku; J.C. Iwu; D.C. E (2009). meagwara and F.C. Ibe. Adsorption performance of acid act vated carbon derived from gmelina arborea in batch removal of methyl violet from aqueous solution I. *chem. Soc. Migeriol*, Vol. 44, No:1 pp 011-021
- Bütün, M., (2006). Sulardaki Kurşun İyonunun Dolgulu Kolonda At Kestanesi ile Adsorpsiyonu, Gazi Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 129 s. Çeşmeli, Ç., 2011, Sentetik Kaynaklı Aktif Karbon ile Pestisit Giderimi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Caliskan, N., Kul, A. R., Alkan, S., Sogut, E. G., & Alacabey, I. (2011). Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *Journal of hazardous materials*, 193, 27-36.
- Çelik, S. (2002), Yumuşak Çelik Ve Bakırın Elektrokimyasal Davranışlarına Bazı Boyar Maddelerin Etkilerinin Sodyum Klorür Ve Sodyum Sülfatlı Ortamlarda Araştırılması. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı
- Chekwube, N., & Dominic, O. O. (2017). Crystal Violet Adsorption onto Kolanut Pod Husk Activated Carbon; Isotherm, Kinetic, And Thermodynamics Studies. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 35(3), 411-426.
- Dehvari, M., Ehrampoush, M. H., Ghaneian, M. T., Jamshidi, B., & Tabatabaee, M. (2017). Adsorption kinetics and equilibrium studies of reactive red 198 dye by cuttlefish bone powder.
- Demir, E. & Yalçın, H. (2014). “Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler”, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2): 70-79.
- Demirbilek, F., 2007. Kaolinitik ve İllitik Seramik Killerinin Farklı Sıcaklıklarda Mineralojik Yapılarının, Plastikliklerinin ve Fiziksel Özelliklerinin Değişimi,

Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

- Dingshuai Xue, Ting Li, Yanhong Liu & Yueheng Yang (2019) „Selective adsorption and recovery of precious metal ions from water and metallurgical slag by polymer brush graphene–polyurethane composite
- Dubinin, M. M. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. In *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*. (Vol. 55, pp. 327-329).
- Ebrahimi, P., & Kumar, A. (2021). Diatomite chemical activation for effective adsorption of methylene blue dye from model textile wastewater.
- Edebali, S. & Pehlivan, E. (2014). “Evaluation of Cr(III) by Ion-Exchange Resins from Aqueous Solution: Equilibrium, Thermodynamics and Kinetics”, *Desalination and Water Treatment*, 52: 7143-7153.
- El Ass, K. (2018). Adsorption of cadmium and copper onto natural clay: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Glob. Nest J*, 20(2).
- Elmas, A. (2014). *Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Elkady, M. F., Ibrahim, A. M., & Abd El-Latif, M. M. (2011). Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination*, 278(1-3), 412-423.
- 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.
- Fırat, B. (2007). Atık sulardan kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 154s, Ankara.
- Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., & Xu, Q. (2015). Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 259, 53-61
- Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H. B., Soylak, M., Ozdes, D., Serencam, H., & Imamoglu, M. (2012). Adsorption of phenol from aqueous solution on a lowcost activated carbon produced from tea industry waste: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(10), 2733- 2743.
- Greg, S.J. & Sing, K.S.W. (1982). Adsorption. Surface Area and Porosity. 2 nd ed. Academic Pres, London
- Hancıoğlu, Ç. (2015). Kaolin ve Bentonit türü killerde bulunan silikaların belirlenmesi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Ankara.

- Harkins, W. D., & Jura, G. (1944). Surfaces of solids. XII. An absolute method for the determination of the area of a finely divided crystalline solid. *Journal of the American Chemical Society*, 66(8), 1362-1366.
- Hayarpi Saroyan , George Z. Kyzas & Eleni A. Deliyann (2019) Effective Dye Degradation by Graphene Oxide Supported Manganese Oxide
- Hines, A. L., & Maddox, R. N. (1985). *Mass transfer: fundamentals and applications* (Vol. 434). Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.
- Ho, Y.S. & McKay, G. (1998). "Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat", *Chemical Engineering Journal*, 70(2): 115-124. Ho, Y.S. and McKay, G. (2000). "The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Peat", *Water Res.*, 34 (3): 735-742.
- Hoseinzadeh, E., Rahmanie, A. R., Asgari, G., McKay, G., & Dehghanian, A. R. (2012). Adsorption of acid black 1 by using activated carbon prepared from scrap tires: kinetic and equilibrium studies.
- Karaman, İ. (2010). *Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Keçeli G. (2004). Sezyum ve Stronsiyum İyonlarının Toprak Bileşenleri Üzerinde Adsorpsiyonunun Kinetiği ve Termodinamiği, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Keller J.U., Staudt R. (2005). *Gas Adsorption Equilibria Experimental Methods And Adsorptive Isotherms*, Springer Science and Business Media, Inc., USA.
- Kıvanç, B. (2011). *Adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden fosfat gideriminin incelenmesi* (Master's thesis, ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kinetic and mechanism of Remove of methylene blue adsorption on varios carbons on comparative study, *J. Dyes*. Fig. 51,25-40
- Koroğlu, Ç. *Ağaçlı Ve Bolluca (2007.) Yöresi Seramik Killerinin Malzeme Özelliklerinin Araştırılması* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kumar, E., Bhatnagar, A., Kumar, U., & Sillanpää, M. (2011). Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: characterization and sorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1042-1049. 186 (2011), 1042-1049
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Longhinotti, E., Pozza, F., Furlan, L., Sanchez, M. D. N. D. M., Klug, M., Laranjeira, M., & Fávere, V. T. (1998). Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9, 435-440.
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu
- Mendil, R., & Nasrallah, N. (2022). Effect of the synthesis pH, the nature of the divalent cations and the metal salt concentration on the formation of layered double hydroxides for removal of Cochineal Red A dye from aqueous solutions. *Journal of Chemical Research*, 46(1), 17475198211060533.

- M.Santhi1 & P.E.Kumar (2015), Adsorption of Rhodamine B from an Aqueous Solution: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies
- Noll, K. E., Gounaris, V., & Hou, W. S. (1992). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control Lewis. *Chelsea, MI*, 21-22.
- Nworie, F. S., Nwabue, F. I., Oti, W., Mbam, E. 1., & Nwali, B. U. (2019). Removal of methylene blue from aqueous solution using activated rice husk biochar: Adsorption isotherms, kinetics and error analysis. *Journal of the Chilean chemical society*, 64(1), 4365-4376.
- Olivares-Marin, M., Del Prete, V., Fernandez-Gonzalez, F., Marcias-Garcia & A., Gomez-Serrano, V., (2009). "The Development of an Activated Carbon from Cherry Stonesits Use in The Removal Ochratoxin a from Red Wine", *Food Control*, 20: 298-303
- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P., & Chacha, J. (2008). Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algaebiosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 605–614.
- Öz, U. M. (2018). *Farklı sınıf tekstil boyalarının alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon ile sudan giderme veriminin incelenmesi* (Master's thesis, Bursa Teknik Üniversitesi).
- Özsoy, M. (2019). Adsorpsiyon yöntemiyle ve sulu Cu (III) iyonlarının gideriminde adsorbe edici olarak midye (*Mytilus edulis*) alımını elde etmek (Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Parlayıcı, Ş. & Altun, T. (2018). Kitosan Kaplı Kaolin Boncukların Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Uzaklaştırılmasında Adsorban Olarak Kullanımı. *Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(1),140-151
- Polanyi, M. (1914). Über die Adsorption vom Standpunkt des dritten Wärmesatzes. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 16, 1012-1016.
- Prof.Dr.Asiye Safa ÖZCAN Fizikokimya, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 2010
- Rivera, O., Pavez, O., Kao, J. L., & Nazer, A. (2016). Metallurgical characterization of kaolin from Atacama, Chile. *REM-International Engineering Journal*, 69, 473-478.
- Salam, Ç. (2004). Fiziksel ve Kimyasal İşlemlerin Kaolin'in Yapısına Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü)
- Sarıkaya, Y., (2005). Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 6.baskı, 1151s.
- Sevil Veli, BilgeAlyüz Doğal kil kullanılarak sulu çözeltilerden bakır ve çinkonun adsorpsiyonu. Kasım 2007, s. 226-233
- Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263

- Sohn, S., & Kim D., (2005). Modification of Langmuir Isotherm in solution systems definition and utilization of concentration dependent factor chemosphere, 58:115-123
- Tamara Kowther Hussein & Nidaa Adil Jasim, Removal of crystal violet and methylene blue from syntetic industrial wastewater using fennel seed as an adsorbent. Journal of Engineering Science and Technology. Vol 14, No:5 (2009) 2947-2963.
- Tanışan, H.H., Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, İzmir, (1986), S.15.
- Uz, B, Mineraller, Kristalografi-Mineraloji, 3. Baskı, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2003,249-434.
- Yıldırım, Ö. (2016). Sulu Ortamdan 4-Nitrofenolün XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Adsorpsiyon ve Desorpsiyonunun Deneysel Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yılmaz, E. (2013). *Epoksi/Kaolin Kompozitlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya).
- Yılmaz, N. (2007). Doğal Kil Minareli Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Yılmaz, Ö. (2016) mikrodalga yöntemiyle aktifleştirilen farklı meyve kabuklarının adsorbsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Yılmaz, Z. (2004). *Hidrotermal yöntemlerle kaolin'in dekompozisyonu* (Master's thesis, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Yufeng Jiang, Long-miao Yuan, & Leiping Shi (2007). Adsorption Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics of Naphthalene onto Loess Soil
- Zulfikar, M. A., Setiyanto, H., & Djajanti, S. D. (2013). Effect of temperature and kinetic modelling of lignosulfonate adsorption onto powdered eggshell in batch systems. *Songklanakarın Journal of Science & Technology*, 35(3).
- Jaerger, S., dos Santos, A., Fernandes, A.N., Almeida, C.A.P. (2015). "Removal of pNitrophenol from Aqueous Solution Using Brazilian Peat: Kinetic and Thermodynamic Studies", *Water Air Soil Pollut*, 226-236.
- Jain S.N. & Gogate PR (2017) Adsorptivite removal of acid violet 17 dye from wastewater using biosorbent obtained from NaOH and H₂SO₄ activation of fallen leaves of Ficus racemosol. *j.mol Lig.* 243 :132-143
- W. Chai, Y. Huang, S. Su, G. Han & J. Liu, (2017) : Adsorption behavior of zn(ii) onto natural minerals in wastewater. A comparative study of bentonite and kaolinite
- Wokurzkiewicz & Hubicki (2009). Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion Exchange resins. *J. Hazard Mater* 164:502-509

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Burcu ADIYAMAN
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
E-Posta Adresi	
Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Uludağ Üniversitesi
Fakülte	Fen Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	18.08.2011
Yüksek Lisans	
Üniversite	Ordu Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Fizikokimya
.Mezuniyet Tarihi	28.07.2023