

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

**DOĞAL DİATOMİT (ÇALDIRAN-VAN) ÜZERİNE BASİC BLUE
VE NEUTRAL RED BOYAR MADDELERİNİN ADSORPSİYON
VE DENGE ÇALIŞMASI**

MELİHA ÇALIŞKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORDU 2018

TEZ ONAY

Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Meliha ÇALIŞKAN tarafından hazırlanan ve Doç. Dr. Salih ALKAN danışmanlığında yürütülen “Doğal Diatomit (Çaldıran-Van) Üzerine Basic Blue ve Neutral Red Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon ve Denge Çalışması ” adlı bu tez, jürimiz tarafından 20/03/2018 tarihinde oy birliği / oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Salih ALKAN

Başkan : Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK
Kimya,
Giresun Üniversitesi

İmza :

Üye : Doç. Dr. Salih ALKAN
Kimya,
Ordu Üniversitesi

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Elvan ÜSTÜN
Kimya,
Ordu Üniversitesi

İmza :

ONAY:

24 / 04 / 2018.. tarihinde enstitüye teslim edilen bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 03/05 / 2018.. tarih ve 2018.. / 234 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Sami GÜLER

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan 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.


Meliha ÇALIŞKAN

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

ÖZET

DOĞAL DIATOMİT (ÇALDIRAN-VAN) ÜZERİNE BASİC BLUE VE NEUTRAL RED BOYAR MADDELERİNİN ADSORPSİYON VE DENGE ÇALIŞMASI

Meliha ÇALIŞKAN

Ordu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, 2018
Yüksek Lisans Tezi, 108 s.

Danışman: Doç. Dr. Salih ALKAN

Diatomit dünyada ve ülkemizde bol miktarda bulunmaktadır. Diatomitin kimyasal analizleri XRF’de incelendi. Bu çalışmada diatomit Neutral Red ve Basic Blue boyar maddelerinin adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılmıştır. Diatomit yüzeyine Neutral Red ve Basic Blue’nun adsorpsiyonu üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve denge temas süresi gibi etkiler incelendi.

Denge izotermelerini açıklamak için Langmuir, Freundlich ve Temkin doğrusal eşitlikleri kullanıldı. Adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir.

Kinetik verileri belirlemek için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelleri kullanıldı. Deneysel veriler adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğunu göstermiştir.

Diatomit ile Neutral Red ve Basic Blue’nun adsorpsiyonu için entalpi (ΔH°), Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler hesaplandı. Elde edilen veriler, adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Basic Blue, Diatomit, izoterm, kinetik, Neutral Red ve termodinamik.

ABSTRACT

ADSORPTION AND BALANCE STUDY OF BASIC BLUE AND NEUTRAL RED SIZE ON NATURAL DIATOMITE (ÇALDIRAN-VAN)

Meliha ÇALIŞKAN

University of Ordu
Institute of Science
Department of Chemistry, 2018
MSc. Thesis, 108 p.

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Salih ALKAN

Diatomite is abundant in the world and in our country. Diatomite chemical analyzes were carried out in XRF. In this study, diatomite was used as an adsorbent for the adsorption of Neutral Red and Basic Blue stain materials. The effects of initial dye concentration on the adsorption of Neutral Red and Basic Blue on the diatomite surface, such as pH, temperature, and equilibrium contact time were examined.

Langmuir, Freundlich and Temkin linear equations were used to explain the equilibrium isotherms. Adsorption was determined to be consistent according to Langmuir isotherm model.

Pseudo first-order, pseudo-second-order, and intra-particle diffusion models were used to determine kinetic data. The experimental data showed that the adsorption was in the pseudo second order kinetic model.

Thermodynamic parameters such as enthalpy (ΔH°), Gibbs free energy (ΔG°), and entropy (ΔS°) for the adsorption of Neutral Red and Basic Blue with diatomite were calculated. The results indicated that the adsorption was spontaneous and endothermic.

Keywords: Adsorption, Basic Blue, Diatomite, isotherm, kinetic, Neutral Red and thermodynamic.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışması yapmak bireysel bir çabanın sonucu olsa da hem laboratuvar aşamalarında hem de tezin yazım aşamasında her zaman engin bilgi ve deneyimleriyle yol gösterici olan saygıdeğer tez danışmanım sayın Doç. Dr. Salih ALKAN'a en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca yanımda olan ve tüm zorluklara göğüs germemi sağlayan değerli aileme destekleri için her zaman minnettarım.

Ayrıca Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı, matematiksel formül yazılım programı ve grafiklerde yol gösterici olan Arş. Gör. Dr. Canan ÇİFTÇİ ve Arş. Gör. Davut CANLI, cihaz kullanımında yardımcı olan Kimya Bölümü Laboratuvar Sorumlusu İlhan İRENDE ve tezin düzenlenmesinde yardımcı olan sayın iş arkadaşım Abdulkadir KARAHAN'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak TF-1604 numaralı Yüksek Lisans Tez Projesi olarak araştırmama katkıda bulunan Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
ÇİZELGELER LİSTESİ	IX
SİMGELER ve KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Diatomit	1
1.1.1. Diatomitlerin Kullanım Alanları	2
1.2. Boyar Maddeler	3
1.2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	3
1.3. Adsorpsiyon	7
1.3.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	8
1.3.2. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	9
1.3.3. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	14
1.3.4. Termodinamik Parametreler	17
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	18
3. MATERYAL ve YÖNTEM	25
3.1. Deneylerde Kullanılan Materyaller	25
3.1.1. Diatomit	25
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Boyar Maddeler	25

3.1.3. Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	26
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Adsorpsiyon.....	27
3.2.2. Çözelti Ortamında Uzaklaştırılan Boyarmadde Miktarının Hesaplanması	28
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	29
4.1. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	29
4.2. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi.....	43
4.3. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	47
4.4. İzoterm İncelemeleri.....	51
4.5. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	61
4.6. Adsorpsiyona İlişkin Termodinamik İncelemeler	67
4.7. İkili Sistemde Adsorpsiyon Çalışması.....	69
4.8. İkili Sistemde İzoterm Hesaplamaları	77
4.8.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	77
4.8.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	79
4.8.3. Temkin İzotermi	80
4.9. İkili Sistemde Kinetik İncelemeler	81
4.9.1. İkili Sistemde Yalancı Birinci Dereceden Tepkime Kinetiği.....	82
4.9.2. İkili Sistemde Yalancı İkinci Dereceden Tepkime Kinetiği.....	83
4.9.3. İkili Sistemde Partikül İçi Difüzyon.....	85
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	87
6. KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	94

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 3. 1.	Basic Blue'nun Kimyasal Yapısı	25
Şekil 3. 2.	Neutral Red'in Kimyasal Yapısı	26
Şekil 4. 1.	Diatomit yüzeyine Basic Blue'nun adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi (a,b,c,d,e) (T:25 °C, pH:6.2, W/V:0.02 g)	31
Şekil 4. 2.	Diatomit yüzeyine Basic Blue'nun adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi (a,b,c,d,e) (T:35 °C, pH:6.2, W/V:0.02 g).....	34
Şekil 4. 3.	Diatomit yüzeyine Basic Blue'nun adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi (a,b,c,d,e) (T:45 °C, pH:6.2, W/V:0.02 g).....	36
Şekil 4. 4.	Diatomit yüzeyine Neutral Red'in adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi (a,b,c,d,e) (T:25 °C, pH:6.9, W/V:0.02 g).....	38
Şekil 4. 5.	Diatomit yüzeyine Neutral Red adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi (a,b,c,d,e) (T: 35 °C, pH:6.9, W/V:0.02 g).....	40
Şekil 4. 6.	Diatomit yüzeyine Neutral Red'in adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi (a,b,c,d,e) (T: 45 °C, pH:6.9, W/V:0.02 g).....	42
Şekil 4. 7.	Diatomit yüzeyine Basic Blue'nun adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (C ₀ : 40 mg/L, T:25 °C)	45
Şekil 4. 8.	Diatomit yüzeyine Neutral Red'in adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (C ₀ : 40 mg/L, T:25 °C)	47
Şekil 4. 9.	Diatomit yüzeyine Basic Blue'nun adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (C ₀ :40 mg/L, Doğal pH:6.2, W/V:0.02 g)	49
Şekil 4. 10.	Diatomit yüzeyine Neutral Red'in adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (C ₀ :40 mg/L, Doğal pH:6.9, W/V:0.02 g)	51
Şekil 4. 11.	Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	53
Şekil 4. 12.	Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	53
Şekil 4. 13.	Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi (a)	57
Şekil 4. 14.	Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi (b)	57
Şekil 4. 15.	Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi (c)	58
Şekil 4. 16.	Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi (d)	58
Şekil 4. 17.	Basic Blue'nin diatomit üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi.	60
Şekil 4. 18.	Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi	60
Şekil 4. 19.	Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği (T: 298 K)	62
Şekil 4. 20.	Farklı konsantrasyonlarda Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği (T: 298 K)..	63
Şekil 4. 21.	Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği (T: 298 K)	65

Şekil 4. 22.	Farklı konsantrasyonlarda Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği (T: 298 K)	65
Şekil 4. 23.	Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetiğinin grafiği	66
Şekil 4. 24.	Farklı konsantrasyonlarda Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetiğinin grafiği	67
Şekil 4. 25.	Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Clasius-Clapeyron grafiği	67
Şekil 4. 26.	Farklı konsantrasyonlarda Neutral Red diatomit üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Clasius-Clapeyron grafiği	68
Şekil 4. 27.	Farklı sıcaklıklarda ikili sistemde 20 mg/L-20 mg/L B.B.-N.R.'nun adsorpsiyonu	76
Şekil 4. 28.	Farklı sıcaklıklarda ikili sistemde 20 mg/L-20 mg/L N.R.-B.B.'nun adsorpsiyonu	77
Şekil 4. 29.	İkili sistemde Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	77
Şekil 4. 30.	İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	78
Şekil 4. 31.	İkili sistemde Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi	79
Şekil 4. 32.	İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi	79
Şekil 4. 33.	İkili sistemde Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun Temkin izotermi	80
Şekil 4. 34.	İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun Temkin izotermi	81
Şekil 4. 35.	İkili sistemde Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden tepkime kinetiği	82
Şekil 4. 36.	İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden tepkime kinetiği	82
Şekil 4. 37.	İkili sistemde Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiği	83
Şekil 4. 38.	İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiği	84
Şekil 4. 39.	İkili sistemde Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon	85
Şekil 4. 40.	İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon	85

ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 4. 1.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:25°C, pH:6.2, W/V:0.02 g)	30
Çizelge 4. 2.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:35°C, pH:6.2, W/V:0.02 g)	33
Çizelge 4. 3.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:45°C, pH:6.2, W/V:0.02 g)	35
Çizelge 4. 4.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:25°C, pH:6.9, W/V:0.02 g)	37
Çizelge 4. 5.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Neutral Red diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:35°C, pH:6.9, W/V:0.02 g)	39
Çizelge 4. 6.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:45°C, pH:6.9, W/V:0.02 g)	41
Çizelge 4. 7.	Farklı pH'larda Basic Blue'nun diatomit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (C ₀ : 40 mg/L, T: 25°)	44
Çizelge 4. 8.	Farklı pH'larda Neutral Red'in diatomit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (C ₀ : 40 mg/L, T: 25°C)	46
Çizelge 4. 9.	Farklı sıcaklıklarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (Doğal pH:6.2, W/V:0.02 g)	48
Çizelge 4. 10.	Farklı sıcaklıklarda Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (Doğal pH:6.9, W/V:0.02 g)	50
Çizelge 4. 11.	Farklı sıcaklıklarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (Doğal pH:6.2, W/V:0.02 g)	52
Çizelge 4. 12.	Farklı sıcaklıklarda Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (Doğal pH:6.9, W/V:0.02 g)	52
Çizelge 4. 13.	Farklı sıcaklıklarda Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri	54
Çizelge 4. 14.	Farklı sıcaklıklarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (Doğal pH:6.2, W/V:0.02 g)	55
Çizelge 4. 15.	Farklı sıcaklıklarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (Doğal pH:6.9, W/V:0.02 g)	56
Çizelge 4. 16.	Farklı sıcaklıklarda Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri	59
Çizelge 4. 17.	Farklı sıcaklıklarda Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm sabitleri	61

Çizelge 4. 18.	Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiğinin parametreleri (298 K)	62
Çizelge 4. 19.	Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin parametreleri (298 K)	64
Çizelge 4. 20.	Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetiğinin parametreleri (298 K)	66
Çizelge 4. 21.	Basic Blue'nun farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri (C ₀ : 20 mg.L ⁻¹ , pH:6.2)	68
Çizelge 4. 22.	Neutral Red'in farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri (C ₀ : 20 mg.L ⁻¹ , pH:6.9)	68
Çizelge 4. 23.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:25°C)	70
Çizelge 4. 24.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:35°C)	71
Çizelge 4. 25.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:45°C)	72
Çizelge 4. 26.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Neutral Red ve Basic Blue diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:25°C)	73
Çizelge 4. 27.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Neutral Red ve Basic Blue diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:35°C).....	74
Çizelge 4. 28.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Neutral Red ve Basic Blue diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:45°C)	75
Çizelge 4. 29.	Tekli ve ikili sistemde farklı konsantrasyonlarda Neutral Red ve Basic Blue'nun maksimum adsorpsiyon değerleri	76
Çizelge 4. 30.	İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri	78
Çizelge 4. 31.	İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri	80
Çizelge 4. 32.	İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit adsorpsiyonunda Temkin izoterm sabitleri	81
Çizelge 4. 33.	İkili sistemde farklı derişimlerde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden tepkime kinetiği parametreleri	83
Çizelge 4. 34.	İkili sistemde farklı derişimlerde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden tepkime kinetiği parametreleri	84
Çizelge 4. 35.	İkili sistemde farklı derişimlerde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetiği parametreleri	86

SİMGELER ve KISALTMALAR

b	: Adsorpsiyonun serbest enerji sabiti
C_e	: Çözeltideki çözeltinin denge konsantrasyonu (mg.L^{-1})
q_e	: Denge adsorbentinin birim ağırlığı başına adsorbe edilen çözünen miktarı (mg.g^{-1})
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg.g^{-1})
K_F	: Adsorbanın bağıl adsorpsiyon kapasitesi ($\text{mg}^{1-(1/n)}.\text{L}^{1/n}.\text{g}^{-1}$)
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu
C_o	: Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg.L^{-1})
V	: Kullanılan çözelti hacmi (L)
m	: Kullanılan adsorbent miktarı (g)
R	: Evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol.K)
T	: Sıcaklık (K)
K_o	: Temkin denge sabiti
θ	: Yüzey kaplama kesri
n_F	: Flory-Huggins izoterm üssü
B_{DR}	: Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti
a_R	: Redlich-Peterson izoterm sabiti ($1.\text{mg}^{-1}$)
a_s	: Sips izoterm sabiti (L.mg^{-1})
a_T	: Toth izoterm sabiti (L.mg^{-1})
A	: Koble-Corrigan izoterm sabiti ($\text{L}^n.\text{mg}^{1-n}/\text{g}$)
dk	: dakika
ΔH°	: Standart Entalpi Değişimi (kJ.mol^{-1})

ΔG°	: Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi (kJ.mol^{-1})
ΔS°	: Standart Entropi Değişimi (kJ.mol^{-1})
nm	: Nanometre
q_t	: t zamanda birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı
k_1	: Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1})
k_2	: Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1})
α	: Başlangıç sorpsiyon hızını (mg.g^{-1})
β	: Yüzey alan kasamı
C_{ads}	: Dengede adsorplanan boyar madde derişimi (mg.L^{-1})
K_c	: Adsorpsiyon denge sabiti
B.B.	: Basic Blue
N.R.	: Neutral Red

1. GİRİŞ

Boyalar, diğer malzemelere göre parlak ve sağlam renk getirebilen aromatik bileşiklerdir. Günümüzde birçok endüstri alanında boyar madde ve pigment kullanılmaktadır. Bu alanlar tekstil, kağıt, kauçuk, plastik, deri, kozmetik, gıda ve ilaç gibi endüstrilerdir. Her yıl dünya genelinde üretilen 100.000'den fazla ticari boyar madde bulunmaktadır ve $7 \cdot 10^5$ metrik tonun üzerinde boya üretimi yapılmaktadır (Pearce ve ark., 2003; McMullan ve ark., 2001). Çeşitli endüstriler tarafından boşaltılan boya atık suları olumsuz çevresel etkilere neden olmaktadır. Bunlar endüstride renkli atık su salmakta, ekotoksik tehlike, potansiyel biyobirikim riski ve insan besin zincirini etkilemektedirler. Boyalar atık su içinde toksik ve bozulma direnci nedeniyle su ömrünü etkilemektedir. Boyaların çoğu alerji, cilt tahrişine neden olan zehirli ve kanserojen maddelerdir. Çevre açısından bakıldığında, atık sulardan boyaların uzaklaştırılması zordur, çünkü bazı boyalar ve metabolitleri toksiktir, kanserojen, mutajenik ve teratojenik olabilir (Mckay ve ark., 1985; Gregory ve ark., 1991).

Atık sudan boyaları çıkarmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon atık sudan boyaları çıkarmak için etkin, düşük maliyetli bir fiziksel ve kimyasal yöntemdir. Doğal adsorbent atık sudan boyaları çıkarmakta önemli rol oynamaktadır. Endüstriyel uygulamalar için en yaygın kullanılan adsorbent aktif karbondur (Walker & Weatherly, 1997; Khalil ve Girgis, 1998; Porter ve ark., 1999). Aktif karbonun maliyetinin yüksek olması nedeniyle yeni adsorbentlerin kullanımı gündeme gelmiştir. Aktif karbona alternatif olarak; diatomit (Al-Ghouti ve ark., 2003), hindistancevizi lifi özü (Namasivayam ve Kadirvelu, 1994), okaliptüs kabuğu (Morais ve ark., 1999), elma posası ve buğday kamışı (Robinson ve ark., 2002), çam ağacı talaşı (Ozacar ve Sengil, 2005), yer fıstığı kabuğu (Gong ve ark., 2005), kitosan boncukları ve insan saçı (Mohan ve ark., 2001) gibi kullanılan adsorbanlar örnek verilebilmektedir.

1.1. Diatomit

Diatomit, su yosunları sınıfında bulunan tek hücreli mikroskobik alglerin fosilleşmesinden oluşan silisli bir kayadır. Diatomit; Latince "*Bacillariophyta*",

İngilizce “*Diatomite*”, Almanca ve Fransızca’da “*Kieselgur (Kizelgur)*” olarak adlandırılmaktadır. Diatomitler genel olarak yapısında $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (silikat hidrat) içermektedirler. Diatomitler rezervlerinin oluşum şartlarına ve yapıya bağlı olarak, kum, kil, volkanik kül ve organik kalıntıları ihtiva etmektedirler. Diatomitler gevşek yapılı, hafif ve rengi beyazdan açık bej, gri ve koyu kahverengiye dönüşebilen oluşumlara sahiptir.

Diatomitler çok büyük miktarda jeolojik devirlerden Kretase çağında meydana geldiği bilinmektedir. Bugün ticari değer arz eden yataklar Miyosen çağında (7-27 milyon yıl önce) meydana gelmiştir. Diatomitlerin suda çözülmüş olan silis oranı büyüme ve çoğalma hızını belirlemektedir. Nem ve ışıkla beslenen diatomitlerin denizlerde, göllerde, hafif tuzlu sularda, tatlı sularda ve nehir kenarları gibi ortamlarda olması çoğalma hızlarını etkilemektedir. Diatomit çeşitlerinin denizlerde, tatlı sularda veya hafif tuzlu sularda 16.000’e ulaştığı bilinmektedir. Diatomitlerin kendine özgü geometrik şekli, gözenek yapısı ve büyüklüğü vardır. Diatomitlerin büyüklüğü 2- 500 mikron arasında değişmekte olup, ülkemizde ise genellikle 5-150 mikron arasındadır.

Ülkemizde bol ve kaliteli ham diatomit rezervleri bulunmaktadır. Bu diatomit rezervleri Afyon, Kütahya, Sivas, Van, Ankara, Aydın, Balıkesir, Bingöl, Çanakkale, Çankırı, Denizli, Eskişehir, Kayseri, Konya ve Niğde’de bulunmaktadır. Türkiye’nin 50 milyon tonluk rezervle en büyük diatomit yatağı ise Kayseri-Hırka bölgesinde yer almaktadır.

1.1.1. Diatomitlerin Kullanım Alanları

Diatomitler boya, ilaç, kozmetik, izolasyon işlemlerinde bira, şarap üretimi, meyve suyu vb. içeceklerin üretiminde, katalizör taşımada, temizlik maddelerinde, kağıt, atık suların arıtımında ve filtrasyon işlemlerinde kullanılmaktadır.

Diatomitler sterildir ve sağlık açısından zararsızdır. Ülkemizde zengin rezervlere sahip olması kullanım açısından kolaylıklar sergilemektedir. Ayrıca genel standartları sağlayacak ölçüde berraklık ve süzme kalitesi göstermesi nedeniyle ülkemizde şeker sanayisinde de tercih edildiği bilinmektedir (Taş ve Çetin, 2012).

Diatomit düşük yoğunluk, yüksek gözeneklilik, yüksek ergime noktası (1400-1750°C), düşük ısı iletkenliği, yüksek alkali çözeltilerde ve HCl de çözünebilmesi gibi karakteristik özelliklere sahip olmasından dolayı endüstriyel kullanımlar için

uygundur. Bunun yanı sıra kozmetik, ilaç ve kimya sanayilerinde de yararlanılmaktadır. Diatomit, izolasyon maddesi olarak boya ve tarım koruma ilaçlarında bulunmaktadır. Diatomitten katalizör olarak; metal oksit, asit-tuz kontaklarında katalizör taşıyıcısı, sülfürlemeden polimerizasyona kadar pek çok işlemde yararlanılmaktadır (Miretyzk ve ark., 2011).

Diatomitin endüstriyel hammadde olarak kullanım alanı malzemenin mineralojik yapısı yanında, adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanı, gözenek hacmi ve yüzey yükü gibi fizikokimyasal özelliklere bağlıdır. Diatomitin adsorpsiyon ve fizikokimyasal özelliklerin iyileştirilmesi için pek çok modifikasyon yöntemi uygulanmaktadır (Çalışkan ve ark., 2011).

Orta Doğu'da bol miktarda bulunan diatomlu toprak özellikle ağır metallerin çıkarılmasında kullanılmıştır (Al-Degs ve ark., 2001).

1.2. Boyar Maddeler

Cisimlerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere boyar madde denir. Boyar maddeler çözeltiler ve süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemlerine göre uygulanmaktadır. Genelde tüm boyar maddeler organik yapıya sahiptirler. Boyanacak cisimler (elyaf, iplik, kumaş vb.) boyar madde ile birlikte kimyasal ve fizikokimyasal olarak etkileşime girerek cismin yüzeyinde değişime sebep olmaktadır. Bu nedenle boyar maddeler cismin yapısını değiştirmektedirler. Boyar maddeler tekstil, gıda, deri, kâğıt ve kozmetik vb. endüstrilerinde kullanılmaktadır.

1.2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler boyama özelliklerine, çözünürlüklerine, kimyasal yapı ve kullanılış yerlerine göre sınıflandırılmaktadır.

1.2.1.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyar maddeler boya özelliklerine göre; bazik (katyonik), asit, direkt, mordan, reaktif, küp, dispers, inkişaf, pigment ve metal kompleks boyar maddeler şeklinde sınıflandırılmaktadır.

Bazik (katyonik) boyar maddelerin genel formülleri $Bm-NH_3^+Cl^-$ şeklinde olup, katyonik grup renkli kısmı taşımaktadır. N ve S atomu içermesi itibariyle pozitif yük

taşıyıcısıdır. İpek, deri, naylon, pamuk, kağıt boyanması işlemlerinde bazik boyar maddeler kullanılmaktadır.

Asit boyar maddelerin genel formülleri $Bm-SO_3^-Na^+$ şeklinde olup, molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu veya karboksilik asit grubu içermektedirler. Besin maddelerinin, poliamid, yün, kağıt, deri, katyonik, ipek ve modifiye akrilonitril elyafların boyanmasında kullanılmaktadır.

Direkt boyar maddeler genellikle kimyasal yapı olarak sülfonik bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklinde olup, genel formülü $[Bm-SO]Na^+$ ile gösterilir. Selülozik elyafa doğrudan doğruya bağlanabilirler.

Mordan boyar maddeler kimyasal yapılarında asidik veya bazik gruplar içerirler. Boyar maddeler incelendiğinde doğal ve sentetik olanların pek çoğunun bu kategoride olduğu görülmektedir.

Reaktif boyarmaddeler, kromofor ile reaktif gruptan oluşurlar. Reaktif gruplar içeren boyar maddeler; elyaf ile kovalent bağlar oluşturur. Baskı ve selülozik elyaf boyanma işleminde kullanıldığı gibi, ipek, poliamid ve yün boyamasında kullanılmaktadır.

Küp boyar maddeler, karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler indirgeme ile suda çözünür hale getirilmektedir. Genel olarak küp boyar maddeleri pamuk boyamacılığında kullanılmaktadırlar.

Dispers boyar maddeler, düşük molekül ağırlığına sahip amino ve hidroksil grupları yapısında bulundurmaktadırlar. Suda çok az çözünmekte ve özellikle polyester elyafların boyanmasında kullanılmaktadırlar.

İnkişaf boyar maddeler suda çözünen bir diazonyum tuzu ile beta-naftol türevinin elyaf üzerinde reaksiyona girmesiyle elde edilmektedir.

Pigment boyar maddeler, suda ve organik solventlerde çözünmeyen tekstil liflerine afinitesi olmayan boyar maddelerdir.

Metal kompleks boyar maddeler, azo boyar maddeler ile metal iyonlarının kompleks oluşturmaları sonucu sentezlenen boyar maddelerdir.

1.2.1.2. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

Boyar maddeleri çözünürlüklerine göre incelediğimizde suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak iki kategoride incelemek mümkündür.

Suda çözünen boyar maddelerin molekül yapısında en az bir tane tuz bulunmaktadır. Eğer başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, bu grup molekülüne sonradan eklenerek yapılarak çözünürlük sağlanabilmektedir. Bu boyar maddeler tuz içeren grubun karakterine göre anyonik suda çözünen, katyonik suda çözünen ve zwitter iyon karakterli boyar maddeler olarak sınıflandırılmaktadır.

Suda çözünen anyonik boyarmaddeler; suda çözünen grup olarak en çok sülfonik [$-\text{SO}_3^-$] ve kısmen de karboksilik [COO^-] asitlerin sodyum tuzlarını [COONa] içermektedirler. Bu boyar maddelerde renk anyonun mezomerisinden ileri gelir.

Suda çözünen katyonik boyar maddeler, molekülde çözünürlüğü sağlanan grup olarak bir bazik grup [$-\text{NH}_2$], asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunurlar. HCl gibi anorganik asitler veya COOH gibi organik asitler kullanılır.

Zwitter iyon karakterli boyar maddeler; molekülde hem asidik hem de bazik gruplar bulundurmaktadırlar. Bu nedenle tuz oluşturmaktadırlar. Anyonik boyar madde gibi davranış göstermesi ise boyama esnasında bazik veya nötral yapılar meydana getirmektedir.

Suda çözünmeyen boyar maddeler; substratta çözünen, organik çözücülerde çözünen boyar maddeler, geçici çözünürlüğü olan, polikondensasyon ve pigment boyar maddeler olarak sınıflandırılmakta ve tekstil alanlarında kullanılmaktadır.

Substratta çözünen boyar maddeler; suda çok ince süspansiyonlar halinde dağılmakta ve boyamayı meydana getirmektedir. Özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeler bu gruba girer.

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler; her çeşit organik çözücülerde çözünmektedirler. Solvent boyar maddeler denilen bu boyar maddeler lak veya sprey halinde uygulanabilir.

Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler; çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirilerek daha sonra elyafa uygulanabilirler. Bu işlemden sonra elyaf

içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilir. Örneğin; küp veya kükürt boyar maddeleri bu prensibe göre yapılmaktadır.

Polikondenzasyon boyar maddeler; elyaf üzerine uygulanırken veya uygulama işlemi yapıldıktan sonra birbirleriyle veya başka moleküllerle etkileşerek büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir.

Pigmentler; elyafa veya diğer substratlara karşı afinitesi olmayan, yapı itibarıyla boyar maddelerden farklı olan bileşiklerdir. Pigmentler yağlar ve reçineler içinde kuruyan süspansiyonlar şeklinde uygulanır.

1.2.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar maddeler

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada, molekülün temel yapısı esas alındığı gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı esas kabul edilmektedir. Buna göre; azo, nitro ve nitrosa, polimetin, arilmetin, aza annulen, karbonil ve kükürt boyar maddeler şeklinde sınıflandırma yapılmaktadır.

Azo boyar maddeler; organik boyar maddelerin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Küpe ve kükürt boyar maddelerin dışında kalan tüm boyar maddelerde azo gruplarını görmek mümkündür. Azo boyar maddeler yapılarında kromofor grup içerirler. Bu gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomuna bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomları biri aromatik (benzen, naftalon ve türevleri) veya heterosiklik halka ile enolleşebilen alifatik zincirine bağlı bir grup olabilir. Molekülde bu nedenle en az bir aril grubu bulunmaktadır. Azo boyar maddeler, $Ar-N=N-R$ şeklinde yazılabilir. R aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir. Alifatik grup içeren azo boyar maddeler renk şiddetleri düşüktür. Renk tonu bakımından geniş bir alana sahiptir. Doğal boyar maddelerde azo grubu bulunmaz. Bu boyar maddelerin tümü sentetik olarak elde edilebilir. Azo boyar maddeler farklı yöntemlere göre elde edilmektedir.

Nitro ve nitrosa boyar maddeler; Bu boyar maddeler nitro ve nitrosa grupları ile birlikte elektrodonör grubu bulundurlar. Ağır metal tuzları ile kompleks oluşturarak boyar madde özelliği göstermektedir.

Polimetin boyar maddeler; Bu boyar maddeler kimyasal yapıları, tek bir metin grubuna konjüge zincirlerle bağlanmış olan boyar maddelerdir.

Arilmetin boyar maddeler; Bu grup boyar maddelerin genel formülü $Ar-X=Ar$ şekliyle ifade edilir. Formüldeki X, $-CH=$ veya $-N=$ şeklinde de olabilir ve adsorpsiyonu sağlamaktadır.

Aza annulen boyar maddeler; Bu boyar maddelerin yapısı 18π elektronlu ve konjüge durum da çift bağları bulunduran aromatik yapıli renk verici halkalar bulundurur.

Karbonil boyar maddeler; molekül yapısında konjüge çift bağları içeren ve bunlara konjüge durumdaki en az iki karbonil grubunun bağlanmasıyla oluşan bileşiklerdir. Örneğin; İndigo ve antrokinon boyar maddeler bu sınıfa girmektedir.

Kükürt boyar maddeler; Bu boyar maddeler aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonuyla oluşan suda çözünmeyen, renkli organik bileşiklerdir.

1.3. Adsorpsiyon

Atom iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunma olayına “adsorpsiyon”, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına “desorpsiyon”, katıya “adsorplayıcı (adsorban)”, katı yüzeyde tutunmuş olan maddeye “adsorplanan (adsorbat)” denir.

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç çeşittir. Fiziksel adsorpsiyon bir yüzeyde dengeyi sağlamak için Van der Wals Kuvvetiyle gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genel olarak tersinirdir. Adsorbe olan madde katı yüzey üzerinde düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikmesi sonucu gevşek bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorplanan moleküller birden fazla tabaka oluşturabilmektedir. Adsorplanan madde ile katı yüzey arasında fonksiyonel grupların etkileşimine kimyasal adsorpsiyon denir. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda ve katı yüzeyin tüm yüzeyinde bulunmaz sadece aktif merkezlerde oluşmaktadır. İyonik adsorpsiyon, adsorbat ile yüzey arasında elektriksel çekim gücüyle olmaktadır.

Atık sulardan renk, ağır metallerin (kurşun, cıva, kadmiyum, kobalt ve çinko vb.), toksinlerin, çevre kirliliğini önlemede fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemler kullanılmıştır. Bunlardan bazıları adsorpsiyon, pıhtılaşma, elektro koagülasyon, flotasyon, membran prosesi, indirgenme ve oksidasyon yöntemleridir. Adsorpsiyon yönteminin en çok kullanılmasının nedeni ise düşük maliyet ve yüksek verimliliğe elverişli olmasıdır.

1.3.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorbatın yüzey alanı, adsorbatın tanecik boyutu, adsorbatın gözenek yapısı ve boyutu, adsorbatın çözünürlüğü, karıştırma hızı, pH ve sıcaklık adsorpsiyona etki eden faktörlerdir.

1.3.1.1. Adsorbatın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olması nedeniyle, adsorbatın yüzey alanının büyüklüğü ile orantılıdır. Bu nedenle adsorpsiyon işleminde adsorbatın yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarında artma meydana gelmektedir.

1.3.1.2. Adsorbatın Tanecik Boyutu

Adsorpsiyon olayında tanecik boyutunun büyük veya küçük olması adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Tanecik boyutunun büyük olması adsorpsiyon hızını düşürmektedir, çünkü yüzey alanı küçüldüğünden dolayı adsorpsiyon düşük oranda gerçekleşmektedir.

1.3.1.3. Adsorbatın Gözenek Yapısı ve Boyutu

Adsorban mikro, mezo veya makro gözenekli yapıdadırlar. 0.8-2 nm arasında olanlar mikropor, 2-50 nm arasında olanlar mezopor, 50 nm üzerindeki makropor yapıda olmaktadır. Adsorbanın gözenek büyüklüğünün artmasıyla adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme olasılığı artacağından adsorpsiyonda artmaktadır.

1.3.1.4. Adsorbatın Çözünürlüğü

Çözünen maddenin çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini etkilemektedir. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenmektedir ve adsorpsiyonunun derecesini azalmaktadır.

1.3.1.5. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı ortamın karıştırma hızına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Karıştırma hızı arttıkça genel olarak adsorpsiyon hızı artmaktadır, fakat belli bir karıştırma hızından sonra adsorpsiyonda azalmalar meydana gelebilmektedir.

1.3.1.6. pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biriside pH'dır. Düşük pH'da elektrostatik itme nedeniyle pozitif yüklü iyonların adsorbe edilmesi uygun sonuç vermemektedir. Yüksek pH'da (negatif yük etkisi ile) yüzeyde daha çok bağlanma olmaktadır.

1.3.1.7. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon reaksiyonlarında endotermik veya ekzotermik oluşuna göre değişkenlik göstermektedir. Sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının arttığı bilinmektedir.

1.3.2. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Genel olarak bir adsorpsiyon izotermi, bir maddenin sulu ortamdan veya sudaki ortamlardan sabit bir sıcaklık ve pH'da bir katı faza tutulumunu (veya salınmasını) açıklayan bir eğridir. Adsorpsiyon dengesi, bir adsorban ile adsorbat temas ettirildiğinde solüsyondaki adsorbat konsantrasyonu, ara yüz konsantrasyonu ile dinamik bir denge oluşturmaktadır.

Fizikokimyasal parametreler temelinde termodinamik varsayımlarla birlikte adsorpsiyon mekanizması, yüzey özellikleri, adsorbentlerin afinitesi ve derecesi hakkında bilgi vermektedir.

1.3.2.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir modeli, yüzey adsorpsiyonun üniform enerjili olduğunu ve yüzey düzleminde adsorbatın göçtüğünü varsaymaktadır. Langmuir denklemi şu şekilde yazılabilir:

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

Burada,

q_e : Denge de adsorbent birim ağırlığı başına adsorbe edilen çözünen miktar (mg g^{-1})

C_e : Çözeltideki çözeltinin denge konsantrasyonu (mg L^{-1}),

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}) ve

b: Adsorpsiyonun serbest enerjisine ($L\ mg^{-1}$) ilişkin sabittir.

1.3.2.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.2)$$

Burada;

K_F : Adsorbanın bağıl adsorpsiyon kapasitesi ($mg^{1-(1/n)} L^{1/n} g^{-1}$)

n : Adsorpsiyon yoğunluğunun bir göstergesi olan sabittir.

Freundlich ifadesi üstel bir eşitliktir, adsorbat konsantrasyonu arttıkça, adsorban yüzeydeki adsorbat konsantrasyonunda arttığını varsaymaktadır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için, sabit başlangıç konsantrasyonu C_0 ve adsorbentın değişen ağırlıkları ile çalışılması gerekmektedir. Böylece, $\ln q_m$ 'e $C = C_0$ için $\ln q$ 'nun ekstrapole edilen değeri olur. K_F Halsey'e göre aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (1.3)$$

Burada

C_0 : Toplu solüsyondaki çözeltinin ($mg\ L^{-1}$) başlangıç konsantrasyonu

q_m : Freundlich maksimum adsorpsiyon kapasitesidir ($mg\ g^{-1}$)

1.3.2.3. Dubinin–Radushkevich İzoterm Modeli

Dubinin-Radushkevich karakteristik eğrisi mikro gözeneklerin hacim dağılımını gösteren Gauss eğrisi olarak varsaymaktadır (Dabrowski, 2001). Bu model, metal iyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu (Dubinin, 1960) ortalama bir serbest enerjiyle, adsorbat molekülü başına E molekülünü ayırmak için genellikle aşağıdaki yöntemle hesaplanabilir (Hobson ve ark., 1969):

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \right] \quad (1.4)$$

Burada B_{DR} izoterm sabiti olarak gösterilir. Bu parametre ε aşağıdaki gibi ilişkilendirilebilir:

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (1.5)$$

Bu eşitlikte, R (8.314 J/mol K) gaz sabitini, T (K) mutlak sıcaklık ve C_e (mg/L) adsorbat denge konsantrasyonunu ifade etmektedir. Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin diğer modellerden farkı sıcaklığa bağlı olmasıdır. Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verileri, adsorbe edilen miktarın logaritması ile potansiyel enerjinin karesi arasındaki bir fonksiyon olarak çizildiğinde, tüm uygun veriler karakteristik eğri olarak adlandırılan aynı eğri üzerinde yer almaktadır.

1.3.2.4. Temkin İzoterm Modeli

Temkin izoterm denklemi, katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, adsorbent-adsorbat etkileşimleri nedeniyle lineer olarak azaldığını belirtir. Temkin modeli:

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 C_e \quad (1.6)$$

Burada,

θ : kesirli kapsamdır,

R: Evrensel gaz sabiti ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T: Sıcaklık (K),

$\Delta Q = (-\Delta H)$ adsorpsiyon enerjisinin değişimi (kJ mol^{-1})

K_0 : Temkin denge sabiti (L mg^{-1})

1.3.2.5. Flory–Huggins İzoterm Modeli

Flory-Huggins izoterm modeli, adsorbe edilen maddenin yüzey kaplama özelliklerinin derecesini türettiğini, bir adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğunu ifade edebilmektedir. Doğrusal olmayan matematiksel formülü aşağıdaki şekilde verilmiştir (Horsfall ve ark., 2005).

$$\frac{\theta}{C_e} = K_{FH} (1-\theta)^{n_{FH}} \quad (1.7)$$

Bu eşitlikte, θ yüzey kapsam derecesini, K_{FH} denge sabiti ve n_{FH} Flory-Huggins izoterm üssüdür. Serbest Gibbs enerjisinin hesaplanmasında kullanılan denge sabiti K_{FH} , denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Vijayaraghavan ve ark., 2006).

$$\Delta G^o = -RT \ln(K_{FH}) \quad (1.8)$$

1.3.2.6. Hill İzoterm Modeli

Hill denklemi, farklı türlerin homojen substratlara bağlanmasını tanımlamak için ifade edilmiştir. Doğrusal olmayan matematiksel formülü aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Hill, 1910).

$$q_e = \frac{q_{sH} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}} \quad (1.9)$$

Bu eşitlikte K_D Hill sabiti, q_{sH} (mg/L) Hill izoterm maksimum tutunma sabiti ve n_H Hill bağ etkileşim sabitidir.

1.3.2.7. Redlich–Peterson İzoterm Modeli

Redlich-Peterson izotermi, diğer izoterm modellerine uygunluk göstermeyen üç parametrelilik ampirik bir denklemdir. Matematiksel formülü aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Redlich ve Peterson, 1959).

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (1.10)$$

Bu eşitlikte K_R (L/g) ve a_R (m g⁻¹) Redlich-Peterson adsorplama sabiti, q_e (mg g⁻¹) birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı ve C_e (mg L⁻¹) adsorplanma sonrası çözeltide kalan maddenin derişimidir.

1.3.2.8. Sips İzoterm Modeli

Sips izotermi, heterojen adsorpsiyon sistemlerini tahmin etmek (Kim ve ark., 2004) ve Freundlich izoterm model ilişkisi ile yükselen adsorbat konsantrasyonunun sınırlandırılmasını önlemek için çıkarılan Langmuir ve Freundlich ifadelerinin kombine bir formudur. Matematiksel formülü aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Sips, 1948).

$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}} \quad (1.11)$$

Bu eşitlikte a_s ve K_s Sips izoterm sabitleridir. Düşük adsorbat konsantrasyonlarında Freundlich izotermi, yüksek konsantrasyonlarda Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi özelliğini taşımaktadır.

1.3.2.9. Toth İzoterm Modeli

Toth izoterm modeli, Langmuir izoterm verilerini iyileştirmek için geliştirilen ve konsantrasyonun hem düşük hem de üst sınırını karşılayan heterojen adsorpsiyon sistemlerini tanımlamak için kullanılan ampirik bir denklemdir (Vijayaraghavan ve ark., 2006). Bu denklem matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Toth, 1971).

$$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}} \quad (1.12)$$

Bu eşitlikte K_T ve a_T Toth izoterm sabitleridir.

1.3.2.10. Koble–Corrigan İzoterm Modeli

Sips izoterm modeline benzeyen, Koble-Corrigan izotermi denge adsorpsiyon verisini ifade etmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini birleştiren üç parametrelilik bir denklemdir. İzoterm sabitleri, A , B ve n , bir deneme yanılma optimizasyonu kullanılarak lineer bölge üzerinde değerlendirilmektedir. Matematiksel formülü aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Koble ve Corrigan, 1952).

$$q_e = \frac{AC_e^n}{1+BC_e^n} \quad (1.13)$$

Bu eşitlikte C_e (mg L^{-1}) adsorplama sonrası çözültide kalan maddenin derişimi, q_e (mg g^{-1}), birim adsorplayıcı üzerine adsorplanan madde miktarı, A (Ln mg n g^{-1}) ve B (Ln mg n^{-1}) Koble-Corrigan adsorplama sabitleridir.

1.3.2.11. Brunauer-Emmett-Teller (Çok Katmanlı Fizisorpsiyon) İzotermi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm teorik bir denklem olup, en çok gaz-katı dengesi sistemlerinde uygulanmaktadır. Çok tabakalı adsorpsiyon sistemlerini türetmek için geliştirildi.

$$\frac{p/p^0}{n \left(1 - \frac{p}{p^0} \right)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \times \frac{p}{p^0} \quad (1.14)$$

Bu eşitlikte n_m tek tabaka kapasitesi, n bağıl denge basıncında adsorplayıcının bir gramında tutunan azotun molar miktarı, p/p_0 denge basıncını, c ise sabittir.

1.3.3. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon prosesini belirleyen, boyar maddelerin adsorbant yüzeyine adsorpsiyonu esnasında hangi mekanizmayı takip ettiğini belirlemek için kullanılan farklı kinetik modeller vardır. Bu modeller yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere üç sınıfta incelenir.

1.3.3.1. Yalancı Birinci dereceden Kinetik Model (Pseudo-first order kinetik model)

Lagergren'in (1898) yalancı birinci dereceden oranı ifadesi genellikle aşağıdaki denklemle açıklanmaktadır (Ho ve McKay, 1998a, 1999; Chiou ve Li, 2003; Jain ve Sharma, 2002; Tseng ve diğerleri, 2003; Uğurlu ve ark. al., 2005).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 / 2.303.t \quad (1.15)$$

Burada

q_e (mg/g): Denge adsorpsiyon kapasitesi

q_t (mg/g): t zamanda birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı

k_1 (dak⁻¹): Hız sabiti

Orandaki k_1 'in, t'ye karşı $\log (q_e - q_t)$ 'nin doğrusal çizgilerinin eğiminden elde edilmektedir.

1.3.3.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo-second order kinetik model)

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, hız sınırlayıcı adımının adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki elektronların paylaşımı veya değişimi yoluyla valans kuvvetlerini içeren kimyasal emilim veya kimyasal adsorpsiyon olabileceği varsayımına dayanmaktadır. Sorpsiyon kapasitesinin, sorbent üzerinde bulunan aktif alanların sayısı ile orantılı olduğu varsayılır ve kinetik hız yasası şu şekilde yazılabilir (Ho ve McKay, 1998b, 1998c, 2000; Ho, 2003; Ho ve Chiang, 2001; Tseng ve diğerleri, 2003; Uğurlu ve diğerleri, 2005).

$$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_e^2 + t/q_t \quad (1.16)$$

Burada

q_e (mg/g): Denge adsorpsiyon kapasitesi

q_t (mg/g): t zamanda birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı

k_2 (g/mg.min⁻¹): Hız sabiti

1.3.3.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Parçacık içi difüzyon üç ardışık basamakla tanımlanabilir (Uğurlu ve diğerleri, 2005):

Toplam çözeltilerden sorbatın veya film difüzyonu olarak bilinen moleküllerin difüzyonla dış yüzeyine taşınması.

İç difüzyon, sorbatın partikül yüzeyinden iç bölgelere taşınması.

Eriyik parçacıklarının aktif bölgelerden gözeneklerin iç yüzeyine çekilmesi.

Sorpsiyon işleminde en yavaş basamak hızı sınırlayan adımla kontrol edilir. Bir partikül sistemindeki hız sınırlama aşamasının doğası, çözünen madde ve sorbentin özelliklerinden belirlenebilir. Hız sınırlayıcı adım olan partikül içi difüzyon model adsorpsiyon sistemlerinde, Weber ve Morris (1963) tarafından tanımlanan parçacık içi difüzyon modeli kullanılır. Parçacık içi difüzyon (k_i) için hız sabitleri, Weber ve Morris (1963) tarafından verilen denklem kullanılarak belirlenir. Bu denklem şu şekilde yazılabilir (Ho ve McKay, 1998; Sivaraj ve ark., 2001; Jain and Sharma, 2002; Basibuyuk ve Forster, 2003 ve Uğurlu ve ark., 2005).

$$q_t = k_i t^{0.5} + c \quad (1.17)$$

Burada k_i parçacık içi difüzyon oranı sabiti ($\text{mg} / \text{g} \cdot \text{dk}^{0.5}$) ve c sabit orandır. k_i , q_t ve $t^{0.5}$ arasındaki eğimdir. Bu bölgelerin genel olarak ikili bir niteliği vardır, yani bir başlangıç kavisli kısmı ve bir son doğrusal kısmıdır. Bu, başlangıçtaki kavisli bölümün sınır tabakası difüzyon etkilerini temsil etmesi ile açıklanmaktadır. Son lineer bölümler parçacık içi difüzyon etkilerinin bir sonucudur (Uğurlu ve ark., 2005). Çizginin doğrusal bölümünün çıkarılması, sınır tabakası kalınlığının derecesine orantılı olan (c) kesitini verir (Jain ve Sharma, 2002).

1.3.3.4. Elovich model

Elovich denklemi, (Ozacar & Sengil, 2005; Elkady ve ark., 2011) olarak verilen kimyasal adsorpsiyonu tanımlamak için verilen modellerden biridir:

$$q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (1.18)$$

Burada α , başlangıç sorpsiyon hızını ($\text{mg} / \text{g} \cdot \text{dakika}$) ve β , yüzey alan kapsamı ve kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi (g/mg) ile ilgilidir. α ve β parametreleri q_t 'nin $\ln t$ 'ye karşı çizgisel grafiğin eğimi ve kesit noktasından hesaplanabilir.

1.3.4. Termodinamik Parametreler

Adsorpsiyon termodinamik parametreleri ΔG° , ΔH° ve ΔS° şeklinde olup ve aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (1.19)$$

$$\Delta \ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.20)$$

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (1.21)$$

Burada;

ΔG° (kJ mol⁻¹): Standart Gibbs serbest enerjisi değişimi

ΔH° (kJ mol⁻¹): Standart entalpi değişimi

ΔS° (J mol⁻¹ K⁻¹): Standart entropi değişimi

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

C_{ads} : Denge de adsorplanan boyar madde derisimini (mg.L⁻¹)

C_e : Denge anında çözültide kalan boyar maddenin derisimini (mg.L⁻¹)

R: Evrensel gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

1/T'nin $\ln K_c$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğimi ΔH° , kesim noktasında ise ΔS° değerleri hesaplanmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Mahramanlioğlu ve ark., (2006), Basic Blue ve Basic Yellow'un aktif karbon üzerine adsorpsiyonu tekli ve ikili bileşenler halinde incelemesi yapılarak adsorpsiyon hız sabitlerini hesaplamışlardır. Her iki boyarmadde denge değerleri için Langmuir ve Freundlich denklemleri kullanılmıştır. Giles sınıflandırma sistemine göre adsorpsiyon H tipi olarak bulunmuştur. Entalpi değişmesinin pozitif olması adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu saptamıştır. Serbest enerji değişiminin negatif olması adsorpsiyon sürecinin çalışılan sıcaklıklarda kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

Gong ve ark., (2009), Tartarik asit ile esterlenmiş buğday samanı üzerine temel boya sorpsiyonu için izotermal, kinetik ve termodinamik çalışmalar yapmışlardır. Sorpsiyon proseslerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğunu, termodinamik inceleme sonucunda boya sorpsiyonlarının kendiliğinden ve endotermik olduğunu bulmuşlardır.

Nirgudi (L. Vitex negudo) bitki tozu sülfirik asit ile aktive edilmiş ve sulu çözeltiden asit boyaların (asit mavisi, asit kırmızısı ve malakit yeşili) uzaklaştırılması için kolayca kullanılabilir, düşük maliyetli ve yenilenebilir biyolojik adsorban kullanmıştır. Deneyle adsorpsiyon kinetiği ve izotermi için yapılmıştır. Çalışılan değişkenler pH, sıcaklık, adsorbent dozu, adsorbatın başlangıç konsantrasyonlarıdır. Adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkta, adsorbent dozu ve pH için geliştirildiği görülmektedir. *Nirgudi* yaprak tozu (NLP) H₂SO₄ çözeltisi ile muamele edilerek verimliliği %80 artmıştır. Adsorpsiyonun kinetik verileri Lagergren'in birinci dereceden denklemine uyduğu görülmüştür. Denge verileri test edilen tüm adsorpsiyon sistemleri için Freundlich ve Langmuir izoterm modeli tarafından temsil edilmiştir. Bunun yanında, asitle aktif hale gelmiş *Nirgudi* yaprak tozu (AANLP) yüzeyine asit boya adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olarak ve prosesin kendiliğinden ekzotermik olduğunu göstermiştir (Shelke ve ark., 2010).

Pandey ve ark., (2010), zeolitNaX üzerinde Cr (VI) iyonlarının toplu adsorpsiyon çalışmasını amaçlamaktadırlar. Cr (VI) adsorpsiyonu ve adsorpsiyon izotermelerinin kinetiği, pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi değişken parametreleri ile belirlemişlerdir. zeoliteNaX, asitli çözeltilerde yaklaşık pH=4'de Cr (VI)'yı ppm seviyesine kadar düşürdüğünü bulmuşlardır. Langmuir, Freundlich,

Temkin ve Redlich-Peterson modelleri adsorpsiyon denge verilerine uygulamışlar ve bu modeller arasından en uygunu Langmuir modeli olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin, birinci dereceden kinetik modele uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon ısı ve standart Gibbs serbest enerjisi gibi termodinamik parametrelerin tahmini değerleri, Cr (VI)'nın zeolitNaX üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu doğrulamaktadırlar.

Çalışkan ve ark., (2011), Zn(II)'nin diatomit ve MnO₂ üzerinde adsorpsiyon ve kinetik çalışmasında, sulu çözeltiden Zn (II) iyonlarının uzaklaştırılması, farklı sıcaklıklarda doğal ve MnO₂ modifiye diatomit örneklerini kullanarak incelemişlerdir. D-R modelinden ortalama adsorpsiyon enerjisi 8 kJ mol⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Bu durum diatomit ve Mn-diatomit üzerine Zn (II) adsorpsiyonunun fiziksel olarak yapıldığını göstermişlerdir. Kinetik verileri belirlemek için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelleri kullanmışlardır.

Dizadji ve ark., (2011), Cu (II) ve Cr (IV) adsorpsiyonunda demlenmiş çay artığının farklı pH değerlerinde sulu çözeltileri incelemişlerdir. Çay kalıntısı pH 5'de 60 mg.g⁻¹ Cu (II) iyonunu adsorbe ederken, krom adsorpsiyonu pH 2'de yaklaşık 19 mg.g⁻¹ olarak kaydetmişlerdir. Denge durumunda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich modelleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar adsorpsiyon kinetiği ile Cu (II) ve Cr (VI) iyonlarının çay çökeltisi ile alımının nispeten daha hızlı olduğunu ve adsorpsiyon prosesinin 20 dakikada tamamlandığını göstermiştir. Ayrıca, Cu (II) ve Cr (VI) iyonları için yalancı ikinci dereceden kinetik model ile ilişkili olduğunu ortaya koymuşlardır.

Kurşun (II) iyonlarının kamış yapraklarından elde edilen sulu çözeltisinden adsorpsiyon çalışmasını yapmışlardır. Pb (II)'nin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için düşük kaliteli adsorban olan kamış yaprakları verimliliği arttırmıştır. Pb (II)'nin giderimi pH=5.8 için %94 olarak belirlemişlerdir. Pb (II)'nin adsorpsiyonu için denge izotermi Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Temkin izoterm modelinin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür (Boudrahem ve ark., 2011).

Toplu adsorpsiyon çalışmaları ile sulu çözeltiden, bakır (II) iyonlarının, kitosan (CS)/sisal (SF)/ muz lifi (BL) hibrit bileşiğine biyosorplanması üzerine bir araştırma

yapılmıştır. Kitosan/sisal/muz fiber hibrit kompozit çözelti karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşik FTIR, X-ışını, DSC ve SEM ölçümleri ile teyit etmişlerdir. Adsorpsiyon etkinliği, çözeltinin pH'sı, temas süresi ve adsorban dozu değiştirilerek değerlendirilmiştir. Optimum pH'da (pH=5) kitosan/sisal/ muz lifi kompozit tarafından Cu (II) iyonlarının maksimum alımı 169 mg/g olarak bulunmuştur. Toplu adsorpsiyon çalışmaları ile sulu çözeltiden Cu (II) iyonlarının Freundlich, Langmuir, Temkin ve DRK izoterm modelleri ile tanımlanmış en uygun sonucun Cu (II) iyonunun Freundlich izoterm modeline uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Kinetik parametreler yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelleri ile test etmişlerdir. Elde edilen veriler yalancı ikinci dereceden modeli ile uyduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda parçacık içi difüzyon modeli ile adsorpsiyonun gelişimini göstermiştir. Bu çalışma kitosan/sisal/muz lifi hibrit kompozitinin Cu(II) iyonlarının sulu solüsyonundan çıkarılmasında son derece ekonomik ve verimli olduğunu düşünmüşlerdir (Bakiya lakshmi ve Sudha, 2012).

Hoseinzadeh ve ark., (2012), Başlangıç boya konsantrasyonu, pH, temas süresi ve adsorbent dozajının etkilerini incelemişlerdir. Aktif karbonun kimyasal bileşimi ve katı yapısı, enerji dağılımlı spektrometri (EDS) ile taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak analiz edilmiştir. Yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi kullanılarak ölçülmüştür. Deneysel veriler Langmuir adsorpsiyon modeli ile uyumlu olduğunu ve AB1, için Q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 14.51 mg.g^{-1} olarak bulunmuştur. Kinetik çalışmalar AB1'in yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu göstermişlerdir.

Akasya tortilis yapraklarını adsorban olarak kullanmışlardır. Başlangıç pH'sı ve temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi üzerinde çalışmışlardır. Toplu deneyler Akasya tortilis yapraklarının üzerindeki kurşun katyonlarının adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için kullanmışlardır. Adsorpsiyon prosesi Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile test edilmiştir. ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik parametreleri hesaplamışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 293, 303, 313, 323, 333 K'de 704.8, 632.3, 437,332, 332 mg/g olarak bulmuşlardır. Çalışmanın amacı akasya tortilis yapraklarının sulu çözeltiden düşük maliyetli tarım atığından katyonların sökülmesidir (Ackacha ve Elsharif, 2012).

Zulfikar ve ark., (2013), Lignosülfatın toz haline getirilmiş yumurta kabuğuna sıcaklığın etkisi altında emilmesini incelemişlerdir. Çeşitli adsorbent dozajları altında yumurta kabuğuna adsorpsiyon hızı araştırılmıştır. Bu araştırmalardan elde edilen kinetik veriler, adsorpsiyon işlemlerinin mekanizmasını aydınlatmak amacıyla birkaç parametre yapmışlardır. Termodinamik parametre verileri, deney koşulları altında sırasıyla entalpi $1.83-1.07 \text{ kJ mol}^{-1}$, entropi için 5.66 kJ mol^{-1} , Gibbs serbest enerjisi $12.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve aktifleşme enerjisi $18.17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulunmuş ve lignosülfonat emme işlemi spontan olmayan ve endotermik olduğunu belirlemişlerdir. Adsorpsiyon mekanizmasının, $0.689-1.430 \text{ mg.g}^{-1}$ 1 dakika aralığında kinetik sabitlerle birlikte, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modeli izlediğini bulmuşlardır. Hem partikül içi difüzyon hem Body kinetik modelleri, sınır tabakası film difüzyonunun, lignosülfonat adsorpsiyon sürecinde ana hız basamağı olduğunu belirlemişlerdir.

Bu çalışmada işlenmiş hayvan kemiğinin (TAB) metilen mavisi (MBD) ile adsorpsiyonu incelenerek, atık sulardan metilen mavisinin uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. Adsorpsiyon prosesi, temas süresi, adsorban dozu, boya konsantrasyonları ve sıcaklıktan etkilenmiştir. İşlem sabit pH (7.1) ve temas süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. Alım yüzdesi, dağılım katsayısı (K_d), boyutsuz ayırma faktörü (R_L) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Metilen mavisi, 25°C 'de % 80'ni hayvan kemiğine muamele edilerek uzaklaştırılmıştır ve 55°C 'de % 90'a ulaşmıştır. İşlenmiş hayvan kemiği üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu Freundlich denklemi ile eşleştiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, TAB'in atık sulardan metilen mavisinin giderilmesi için uygun ve ucuz bir adsorbent olduğunu göstermiştir (Shehata, 2013).

Sulu çözeltilerden metilen mavisinin uzaklaştırılması ve boya adsorpsiyonu için diatomitin, NaOH çözeltisi ile yıkanarak yüzey özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. Kirliliklerden temizlenen diatomitin yüzey alanının iki kat arttığı görülmüştür. Kinetik verilerin ise yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğunu saptamışlardır (Zhang ve ark., 2013).

Sulu çözeltilerden kurşun ve çinkonun uzaklaştırılması için *Terminilia Catappa L.*'nin kapasitesi araştırılmıştır. Deneysel ve denge verilerini göstermek için Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin adsorpsiyon modellerini kullanmışlardır. Kurşun için Langmuir, Temkin izotermi ve Çinko için Langmuir ve Freundlich izotermi ile uyumlu olduğunu gözlemlemişlerdir. Çalışılan parametreler temas süresi, başlangıç metal konsantrasyonu, dozaj, partikül boyutu ve çözeltilerin pH'sı gibi etkiler incelenmiştir. Kaldırma yüzdesi pH 2'den 6'ya kadar artar ve pH 6'da maksimuma ulaşmaktadır. Temas süresini Pb ve Zn için sırasıyla 20 ve 10 dakika olarak belirlenmiştir. *Terminilia Catappa L.* parçacıkları üzerindeki kurşun ve çinko sorpsiyon işlemi yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğunu belirlemişlerdir (Rao, 2013).

Sulu çözeltilerden metilen mavisinin (MB) uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorban olarak, uygun koşullar altında mısır saplarından seyreltik alkali çözeltisiyle izole edilen alkaline ekstrakte edilen lignini (AEL) kullanmışlardır. Toplu adsorpsiyon çalışmaları pH'nın, temas süresinin ve MB'nin çıkarılması için başlangıçtaki boya konsantrasyonu gibi çeşitli deneysel parametrelerin değerlendirilmesi için yürütülmüştür. Kinetik veriler yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modeller kullanılarak analiz edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile uygun olduğunu bulmuşlardır. Freundlich izoterm denklemleri ile karşılaştırıldığında, denge verileri Langmuir izoterm denklemlerine uyum sağlamıştır. Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline dayanarak, tahmin edilen maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 30°C'de 121.20 mg.g⁻¹ bulunmuştur. Sonuçlar, bu adsorbent yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve bu yüzden boya giderimi için umut verici olduğunu göstermiştir (Feng ve ark., 2014).

Cr (VI)'nın sulu solüsyonlarda uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılan *Neem Leaves* tozunun (NLP) adsorpsiyon kapasitesini araştırmışlardır. Adsorpsiyon işlemi sırasında parti tekniği kullanılmıştır. Sabit pH 6.4 ve 30°C'de başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, adsorbent dozu, sıcaklık, pH ve uyarılma süresinin adsorpsiyon hızına etkisi incelemişlerdir. Sonuçlar Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak test edilmiştir. Langmuir izoterm verilerinin daha uygun bir şekilde açıkladığını göstermişlerdir. Cr (VI) için

adsorpsiyon kapasitesi (Q_m) 125.83 mg.g^{-1} olarak bulunmuştur ve kinetik veriler yalancı ikinci dereceden modele uyduğunu göstermiştir. *Neem Leaves* tozunun (NLP) sulu çözeltilerden Cr (VI)'nın uzaklaştırılmasında etkin adsorbent olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğu gözlenmiştir. Gibbs serbest enerjisinin negatif değeri sistemin kendiliğinden olduğunu işaret ederken, entopi ve entalpi negatif değeri adsorpsiyonunun ekzotermik yapıda olduğunu göstermektedir (Kovo ve ark., 2014).

Kivi kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonu çalışmasında metilen mavisi ve Rodamine B boyar maddeleri adsorbent olarak kullanılmıştır. Boyar maddelerin biyorspsiyonu üzerine pH, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve denge temas süresi gibi etkileri incelenmiştir. Veriler Lagergen, Ho-Mckay, Weber-Morris kinetik modelleri ile Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin Ho-Mckay'a adsorpsiyon izotermine metilen mavisi için Langmuir modeline, Rodamine B için ise Freundlich modeline uyduğunu belirlenmiştir (A. Yağız, 2016).

Zhang ve ark., (2017), sazan samanlarından elde edilen ve belediye kanalizasyon çamurundan türetilen biyolojik karbonsal kloramfenikol adsorpsiyonunun karşılaştırılması çalışmasında yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyumlu olduğunu belirlemişlerdir.

Nas ve ark., (2017), Krill kiline adsorbe edilen katalaz enziminin adsorpsiyon ve kinetik parametrelerini çalışmışlardır. Adsorbanlar X-Işını, flüoresan ve taramalı elektron mikroskopu yöntemi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, krill kilinin katalaz enzimi için etkili bir hareketsizleştirme destekçisi olduğunu ve krill kilinin bu enzimin immobilizasyonunun da uygun bir adsorban olarak kullanılabilceğini belirlemişlerdir.

Mürekkep balığı kemik tozunun reaktif kırmızısı 198 boya üzerinde adsorpsiyon kinetiği ve denge çalışmasını yapmışlardır. Bu çalışmada, mürekkep balığı kemik tozunun reaktif kırmızı boyası ile (RR-198) uzaklaştırılmıştır. Adsorbent dozu, pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve temas süresi parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. SEM migrografları ve XRD sonuçları mürekkep balığı kemiğinin yüzeyinde gözenekli ve kristalleşmiş bir formu olduğunu göstermişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre,

adsorban dozu ve tutma süresinin artırılmasıyla boya çıkarma verimi önemli derecede arttığını gözlemişlerdir. Boya konsantrasyonu (50 mg/L) için adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich modelleri ile uygun olduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları, RR-198 boyasının adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğunu ortaya koymuşlardır (Dehvari ve ark., 2017).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. DeneYlerde Kullanılan Materyaller

3.1.1. Diatomit

DeneYlerde, Van İli Çaldıran ilçesinden temin edilen diatomit üzerine bazı boyar maddelerin (Neutral Red, Basic Blue) karakterizasyon ve adsorpsiyon özellikleri çalışıldı.

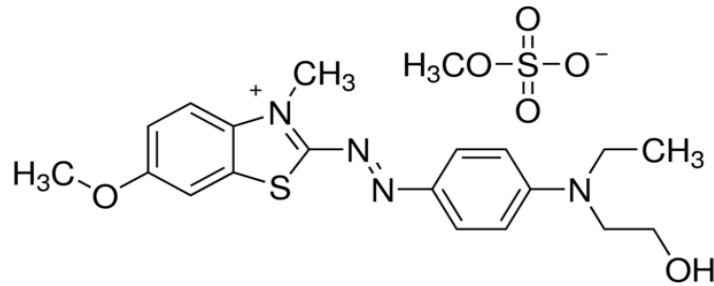
Van-Çaldıran bölgesinden toplanan diatomit örnekleri porselen havanda toz haline getirildi. 100 g diatomit 2 L saf su ile 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çökmesi için bekletildi. Çözelti süzülerek ayrıldı ve etüvde 110°C’de kurutuldu. 400 mesh elekten geçirildikten sonra polimer poşetlerde muhafaza edildi (Kraisheh. 2004).

3.1.2. DeneYlerde Kullanılan Boyar Maddeler

3.1.2.1. Basic Blue

DeneYlerde Sigma-Aldrich marka Basic Blue 41 (temel mavi) boyarmaddesi kullanıldı. Basic Blue’nun molekül ağırlığı 482.57 g/mol, molekül formülü $C_{20}H_{16}N_4O_6S_2$ ’dir. Parlak mavi, koyu menekşe tozlu ve suda kolaylıkla çözünebilmektedir. 20°C suyun çözünürlüğü 40 g/L iken su çözeltisi mavi renklidir. 120°C’te yüksek sıcaklık boyamada renk değişmez.

6-Metoksibenzo [d] tiazol-2-amin diazo ve N-etil-N-hidroksietilanilin birleştirilmesi ve daha sonra dördüncül amonyum tuzu dimetil sülfat kullanılmaktadır.

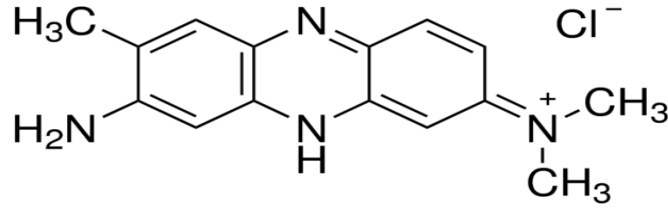


Şekil 3. 1. Basic Blue’nun Kimyasal Yapısı

3.1.2.2. Neutral Red

Deneyleerde Sigma-Aldrich marka Neutral Red (doğal kırmızı) kullanıldı. Neutral Red'in moleköl ağırlığı 288.78 g/mol, moleköl formölü C₁₅H₁₇ClN₄'dir. Metil kırmızısı (2-N,N-dimetil-4-aminofenil) azo benzen karboksilik asittir. Bir azo boyadır ve koyu kırmızı kristal tozdur. Metil kırmızısının göstergesi; pH 4.4 kırmızı, pH 6.2'de sarı ve pH 5.1 de turuncudur. Müreksid ve metilen kırmızı, klorlanmış hidrokarbon kirleticilerin sonokimyasal tahribatının umut verici arttırıcıları olarak araştırılmaktadır.

2-(4-Dimetilaminofenilazo) benzoik asit, 4-Dimetilaminoazobenzen-2'- karboksilik asit, Asit Kırmızısı 2.



Şekil 3. 2. Neutral Red'in Kimyasal Yapısı

3.1.2.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması

Boyarmadde çözeltilerini hazırlamak için, 500-1000 mg/L (ppm)'lik stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra istenen konsantrasyonlardaki (20, 40, 80, 100 ve 140 mg/L) boya çözeltileri stok çözeltilerden seyreltme yapılarak elde edildi. Boya çözeltilerinin pH'larını 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

3.1.3. Deneyleerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Çalışmada malzeme olarak porselen havan, farklı ebatlarda beher, şişe, pipetler, santrifüj tüpleri, mezür ve küvet kullanıldı.

Elek Seti (LOYKA ESM-200); Diatomitin 400 mesh elekten eleme işlemi gerçekleştirildi.

Hassas Terazı (RADWAG AS 220/C/2); Boyaların ve diatomitin hassas bir şekilde tartılmasında kullanıldı.

Çalkalayıcı, Karıştırıcı ve İnkübatörler Su Banyosu (Nüve ST 30); Adsorpsiyon çalışmalarının (1, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 dk) gerçekleştirmesinde kullanıldı.

Santrifüj (Nüve CN180); Numunelerdeki adsorbentın çöktürülmesinde kullanıldı.

pH metre (ISOLAB markasız); Boya çözeltilerinin başlangıç pH'ları ile deneylerde çalışılan pH'larının ayarlanmasında kullanıldı.

Mikropipet ; Numunelerin alınmasında kullanıldı.

Spektrofotometre (SHIMADZU UV-1800); Boyarmaddenin maksimum dalga boyundaki absorbansının belirlenmesinde kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Adsorpsiyon

Tekli ve ikili sistemdeki adsorpsiyon deneyleri 0.02 g diatomit üzerine 10 ml boya çözeltileri ilave edilerek 120 rpm karıştırma hızında sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında (1, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dk) cam tüplerdeki numuneler alınarak 3500 rpm'de 3 dk santrifüjleme işlemi gerçekleştirildi. Santrifüjleme işleminden sonra numunelerin yüzeydeki üst sıvıları alındı. Bu numunelerin maksimum absorbansları, UV-visible spektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda Neutral Red için 533 nm'de, Basic Blue için 617 nm'de ölçüldü. Diatomit üzerine adsorplanan boyarmadde miktarları, boyanın başlangıç konsantrasyonu çıkarılarak hesaplandı. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyon, pH, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi.

Tekli sistemdeki deneylerde adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için 20, 40, 80, 100 ve 140 mg/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak yapıldı. Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunu her bir derişim için 25°C, 35°C ve 45°C'de sıcaklıklarda çalışıldı. Tekli sistemde boyar maddelerin diatomit tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi, Neutral Red ve Basic Blue için pH 5, 7 ve 9'da çalışıldı. Deneylerdeki her iki boyarmadde için sıcaklık 25°C'de 40 mg/L derişimde gerçekleştirildi. Tekli sistemde her iki boyarmaddenin diatomit üzerine

adsorpsiyonunu her derişim için sıcaklığın etkisi 25°C, 35°C ve 45°C’de tüm derişimler (20, 40, 80, 100 ve 140 mg/L) için çalışıldı.

İkili sistemdeki deneylerde boyarmadde karışımlarının diatomit üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Neutral Red 20, 40, 80 mg/L ve Basic Blue’nun 20, 40, 80 mg/L derişimlerinin karıştırılmasıyla deneyler doğal pH’da, sıcaklık 25°C, 35°C ve 45°C’de çalışıldı.

3.2.2. Çözelti Ortamında Uzaklaştırılan Boyarmadde Miktarının Hesaplanması

Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

Burada;

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{W} \quad (3.1)$$

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

C_o : 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

Bu çalışmada, diatomit adsorbent olarak kullanılarak sulu ortamda Neutral Red ve Basic Blue boyar maddelerinin tekli ve ikili sistemlerdeki adsorpsiyonu yapılarak adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi çalışıldı. Her iki boyar maddenin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında başlangıç boyar madde konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık ve pH etkileri incelendi. Tekli sistemde Neutral Red ve Basic Blue için izoterm verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin denklem izoterm modellerine uygunluğu incelendi. Her iki boyar madde için adsorpsiyon kinetiği incelenerek termodinamik parametreler hesaplandı.

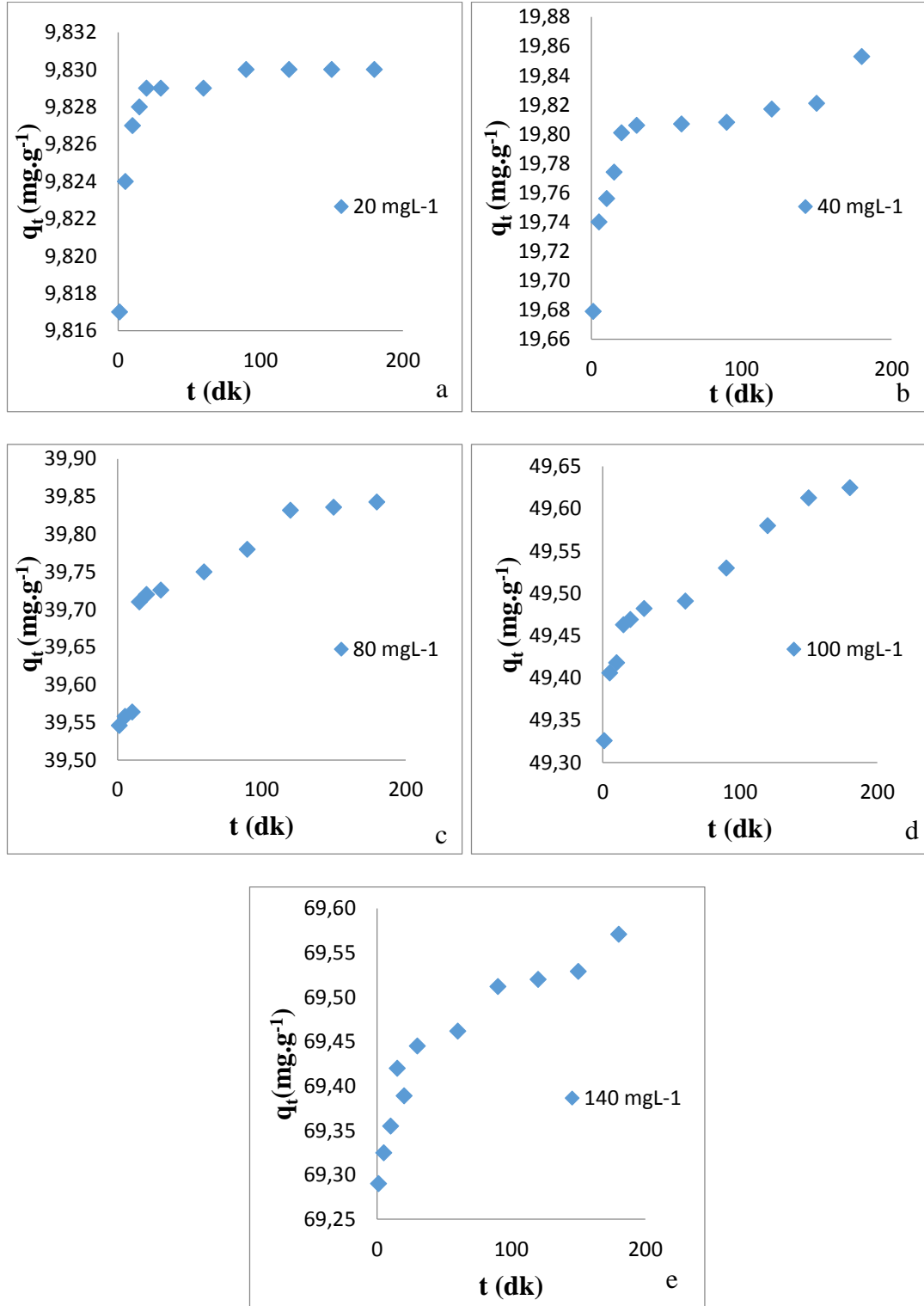
4.1. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisini belirlemek için Neutral Red ve Basic Blue'nun 20, 40, 80, 100 ve 140 mg/L'lik konsantrasyonlarda çalışıldı. Basic Blue için elde edilen bulgular Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Neutral Red için Çizelge 4.4, Çizelge 4.5, Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4. 1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:25°C, pH:6.2, W/V:0.02 g)

C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
20 mg/L	1	0.366	19.634	9.817	98.17
	5	0.351	19.649	9.824	98.24
	10	0.346	19.654	9.827	98.27
	15	0.343	19.657	9.828	98.28
	20	0.342	19.658	9.829	98.29
	30	0.341	19.659	9.829	98.29
	60	0.341	19.659	9.829	98.29
	90	0.340	19.660	9.830	98.3
	120	0.340	19.660	9.830	98.3
	150	0.340	19.660	9.830	98.3
180	0.340	19.660	9.830	98.3	
40 mg/L	1	0.641	39.359	19.679	98.397
	5	0.520	39.48	19.74	98.700
	10	0.488	39.512	19.756	98.780
	15	0.452	39.548	19.774	98.870
	20	0.398	39.602	19.801	98.005
	30	0.387	39.613	19.806	98.032
	60	0.385	39.615	19.807	98.037
	90	0.384	39.616	19.808	98.040
	120	0.365	39.635	19.817	98.087
	150	0.357	39.643	19.821	98.107
180	0.294	39.706	19.853	98.265	
80 mg/L	1	0.908	79.092	39.546	98.865
	5	0.884	79.116	39.558	98.895
	10	0.872	79.128	39.564	98.91
	15	0.58	79.42	39.71	98.275
	20	0.56	79.44	39.72	99.3
	30	0.548	79.452	39.726	99.315
	60	0.500	79.5	39.75	99.375
	90	0.440	79.56	39.78	99.45
	120	0.336	79.664	39.832	99.58
	150	0.328	79.672	39.836	99.59
180	0.314	79.686	39.843	99.607	
100 mg/L	1	1.347	98.653	49.326	98.653
	5	1.188	98.812	49.406	98.812
	10	1.164	98.836	49.418	98.836
	15	1.074	98.826	49.463	98.826
	20	1.062	98.938	49.469	98.938
	30	1.035	98.965	49.482	98.965
	60	1.017	98.983	49.491	99.983
	90	0.939	99.061	49.530	99.061
	120	0.840	99.16	49.58	99.16
	150	0.774	99.226	49.613	99.226
180	0.750	99.25	49.625	99.25	
140 mg/L	1	1.419	138.581	69.290	99.986
	5	1.350	138.65	69.325	99.035
	10	1.290	138.71	69.355	99.078
	15	1.160	138.84	69.42	99.171
	20	1.122	138.778	69.389	99.127
	30	1.110	138.89	69.445	99.207
	60	1.075	138.925	69.462	99.232
	90	0.975	139.025	69.512	99.303
	120	0.960	139.04	69.52	99.314
	150	0.942	139.058	69.529	99.327
180	0.858	139.142	69.571	99.387	

Çizelge 4.1’de elde edilen verilere göre Basic Blue’nun her bir konsantrasyonu için zamana karşı adsorplanan q_t değerleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

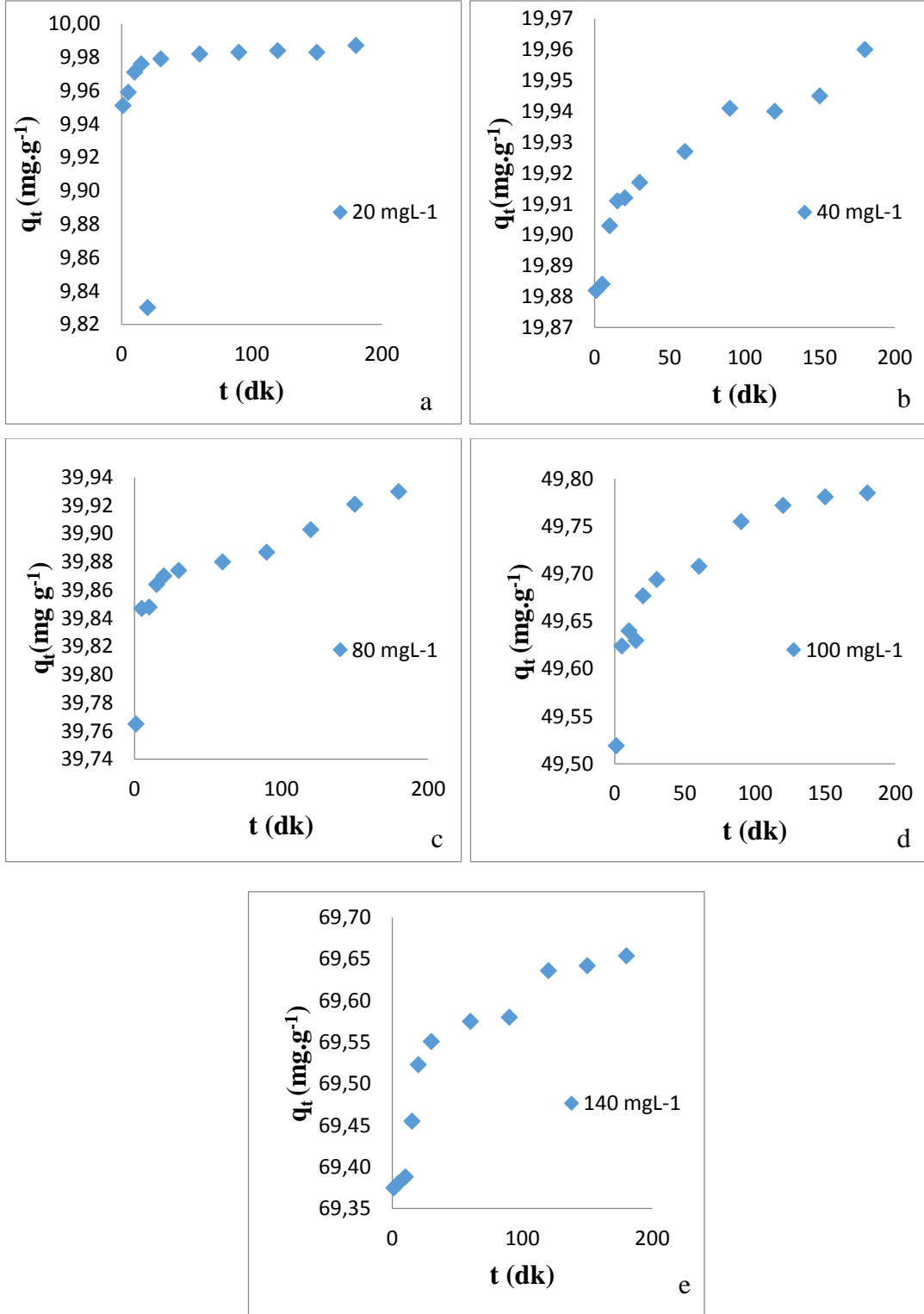


Şekil 4. 1. Diatomit yüzeyine Basic Blue’nun adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi (a,b,c,d,e) (T:25°C, pH:6.2, W/V:0.02 g)

Çizelge 4.1’de Basic Blue için bulunan değerlere bakıldığında 20 ve 40 mgL⁻¹lik konsantrasyonlarda 20. dakikada 19.658 mg.g⁻¹ ve 39.602 mg.g⁻¹, 80 mg.L⁻¹,100 mg.L⁻¹ ve 140 mg.L⁻¹ için 150. dakikada sırasıyla 79.672 mg.g⁻¹, 99.226 mg.g⁻¹ ve 139.058 mg.g⁻¹ olarak belirlendi. Düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyonda benzer özelliklerin olduğu ve çok düşük sürelerde yüksek giderim sonucu dengeye ulaşmaktadır. Bu noktadan sonra adsorplanan madde miktarında önemli değişiklik olmamaktadır. Artan konsantrasyonla adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 4. 2. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:35°C, pH:6.2, W/V:0.02 g)

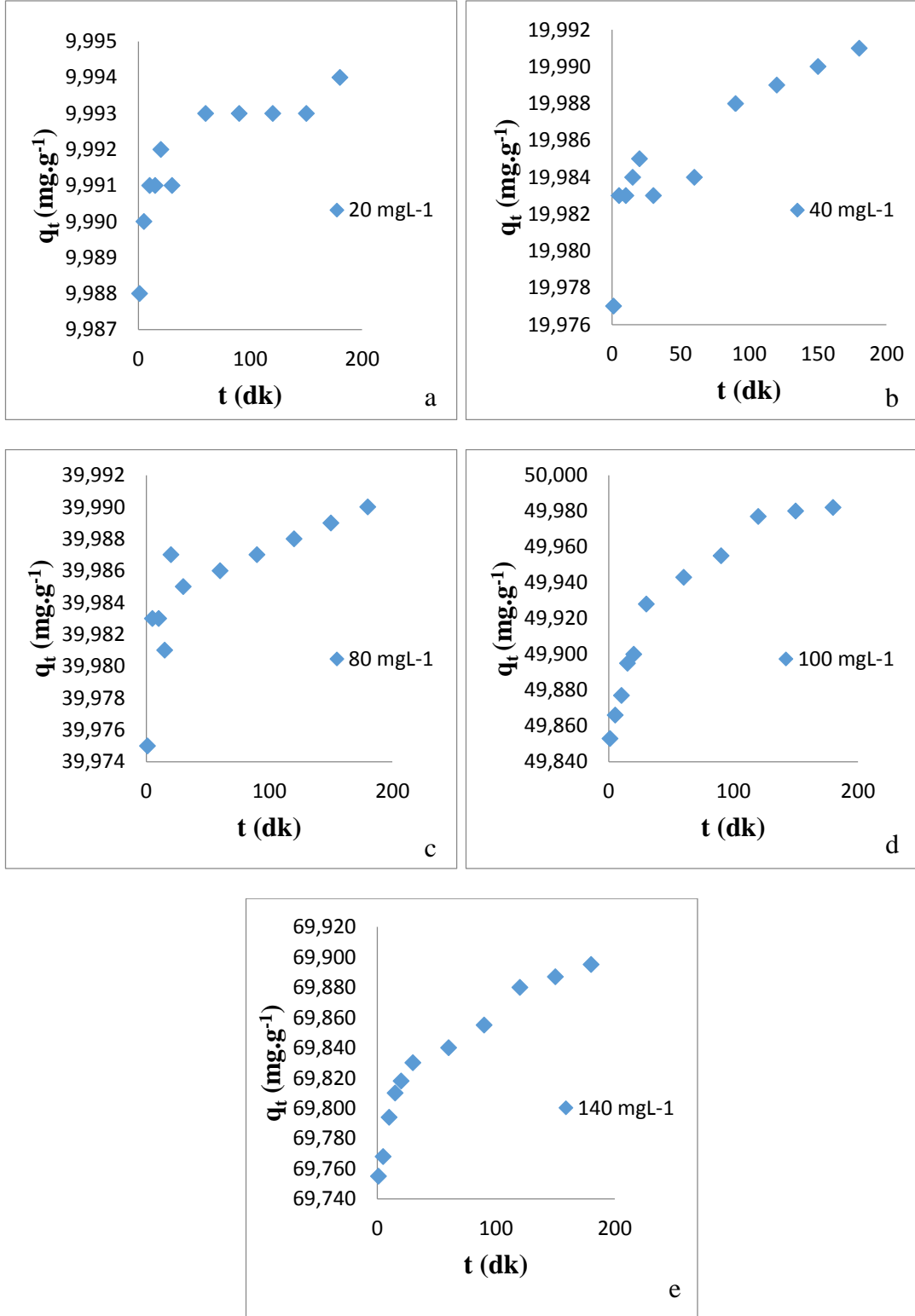
C_0	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
20 mg/L	1	0.098	19.902	9.951	99.51
	5	0.082	19.918	9.959	99.59
	10	0.057	19.943	9.971	99.71
	15	0.047	19.953	9.976	99.76
	20	0.040	19.960	9.830	99.80
	30	0.041	19.959	9.979	99.79
	60	0.036	19.964	9.982	99.82
	90	0.034	19.966	9.983	99.83
	120	0.032	19.968	9.984	99.84
	150	0.033	19.967	9.983	99.83
180	0.026	19.974	9.987	99.87	
40 mg/L	1	0.236	39.764	19.882	99.410
	5	0.231	39.769	19.884	99.422
	10	0.194	39.806	19.903	99.515
	15	0.177	39.823	19.911	99.557
	20	0.176	39.824	19.912	99.560
	30	0.166	39.834	19.917	99.585
	60	0.146	39.854	19.927	99.635
	90	0.117	39.883	19.941	99.707
	120	0.120	39.88	19.94	99.700
	150	0.109	39.891	19.945	99.727
180	0.080	39.920	19.960	99.800	
80 mg/L	1	0.470	79.530	39.765	99.412
	5	0.306	79.694	39.847	99.617
	10	0.303	79.697	39.848	99.621
	15	0.271	79.729	39.864	99.661
	20	0.260	79.740	39.870	99.675
	30	0.251	79.749	39.874	99.686
	60	0.240	79.760	39.88	99.700
	90	0.225	79.776	39.887	99.718
	120	0.194	79.806	39.903	99.757
	150	0.157	79.843	39.921	99.803
180	0.140	79.860	39.930	99.825	
100 mg/L	1	0.962	99.038	49.519	99.038
	5	0.751	99.249	49.624	99.249
	10	0.720	99.28	49.640	99.280
	15	0.740	99.26	49.630	99.260
	20	0.645	99.355	49.677	99.355
	30	0.612	99.388	49.694	99.388
	60	0.584	99.416	49.708	99.416
	90	0.490	99.51	49.755	99.510
	120	0.456	99.544	49.772	99.544
	150	0.437	99.563	49.781	99.563
180	0.430	99.570	49.785	99.57	
140 mg/L	1	1.249	138.751	69.375	99.107
	5	1.237	138.763	69.381	99.116
	10	1.223	138.777	69.388	99.126
	15	1.090	138.91	69.455	99.221
	20	0.953	139.047	69.523	99.319
	30	0.897	139.103	69.551	99.359
	60	0.850	139.15	69.575	99.392
	90	0.840	139.16	69.58	99.400
	120	0.727	139.273	69.636	99.48
	150	0.716	139.284	69.642	99.488
180	0.692	139.308	69.654	99.505	



Şekil 4. 2. Diatomit yüzeyine Basic Blue'nun adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi (a,b,c,d,e) (T:35°C, pH:6.2, W/V:0.02 g)

Çizelge 4. 3. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:45°C, pH:6.2, W/V:0.02 g)

C_0	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
20 mg/L	1	0.023	19.977	9.988	99.88
	5	0.019	19.981	9.990	99.90
	10	0.018	19.982	9.991	99.91
	15	0.017	19.983	9.991	99.91
	20	0.015	19.985	9.992	99.92
	30	0.018	19.982	9.991	99.91
	60	0.014	19.986	9.993	99.93
	90	0.014	19.987	9.993	99.93
	120	0.013	19.987	9.993	99.93
	150	0.013	19.987	9.993	99.93
180	0.012	19.988	9.994	99.94	
40 mg/L	1	0.046	39.954	19.977	99.885
	5	0.033	39.967	19.983	99.917
	10	0.034	39.966	19.983	99.915
	15	0.032	39.968	19.984	99.920
	20	0.030	39.970	19.985	99.925
	30	0.033	39.967	19.983	99.917
	60	0.031	39.969	19.984	99.922
	90	0.024	39.976	19.988	99.940
	120	0.022	39.978	19.989	99.945
	150	0.020	39.980	19.990	99.950
180	0.017	39.983	19.991	99.957	
80 mg/L	1	0.050	79.950	39.975	99.937
	5	0.034	79.966	39.983	99.957
	10	0.034	79.966	39.983	99.957
	15	0.037	79.963	39.981	99.953
	20	0.026	79.974	39.987	99.967
	30	0.030	79.970	39.985	99.962
	60	0.028	79.972	39.986	99.965
	90	0.025	79.975	39.987	99.968
	120	0.023	79.977	39.988	99.971
	150	0.021	79.979	39.989	99.973
180	0.020	79.980	39.99	99.975	
100 mg/L	1	0.294	99.710	49.853	99.706
	5	0.268	99.732	49.866	99.732
	10	0.246	99.754	49.877	99.754
	15	0.210	99.790	49.895	99.79
	20	0.200	99.800	49.900	99.800
	30	0.144	99.856	49.928	99.856
	60	0.114	99.886	49.943	99.886
	90	0.090	99.910	49.955	99.910
	120	0.045	99.955	49.977	99.955
	150	0.040	99.860	49.980	99.860
180	0.035	99.965	49.982	99.965	
140 mg/L	1	0.490	139.510	69.755	99.650
	5	0.464	139.536	69.768	99.668
	10	0.412	139.588	69.794	99.705
	15	0.380	139.620	69.810	99.728
	20	0.364	139.636	69.818	99.740
	30	0.340	139.660	69.830	99.757
	60	0.320	139.68	69.840	99.771
	90	0.290	139.71	69.855	99.792
	120	0.240	139.76	69.880	99.828
	150	0.225	139.775	69.887	99.839
180	0.210	139.790	69.895	99.850	

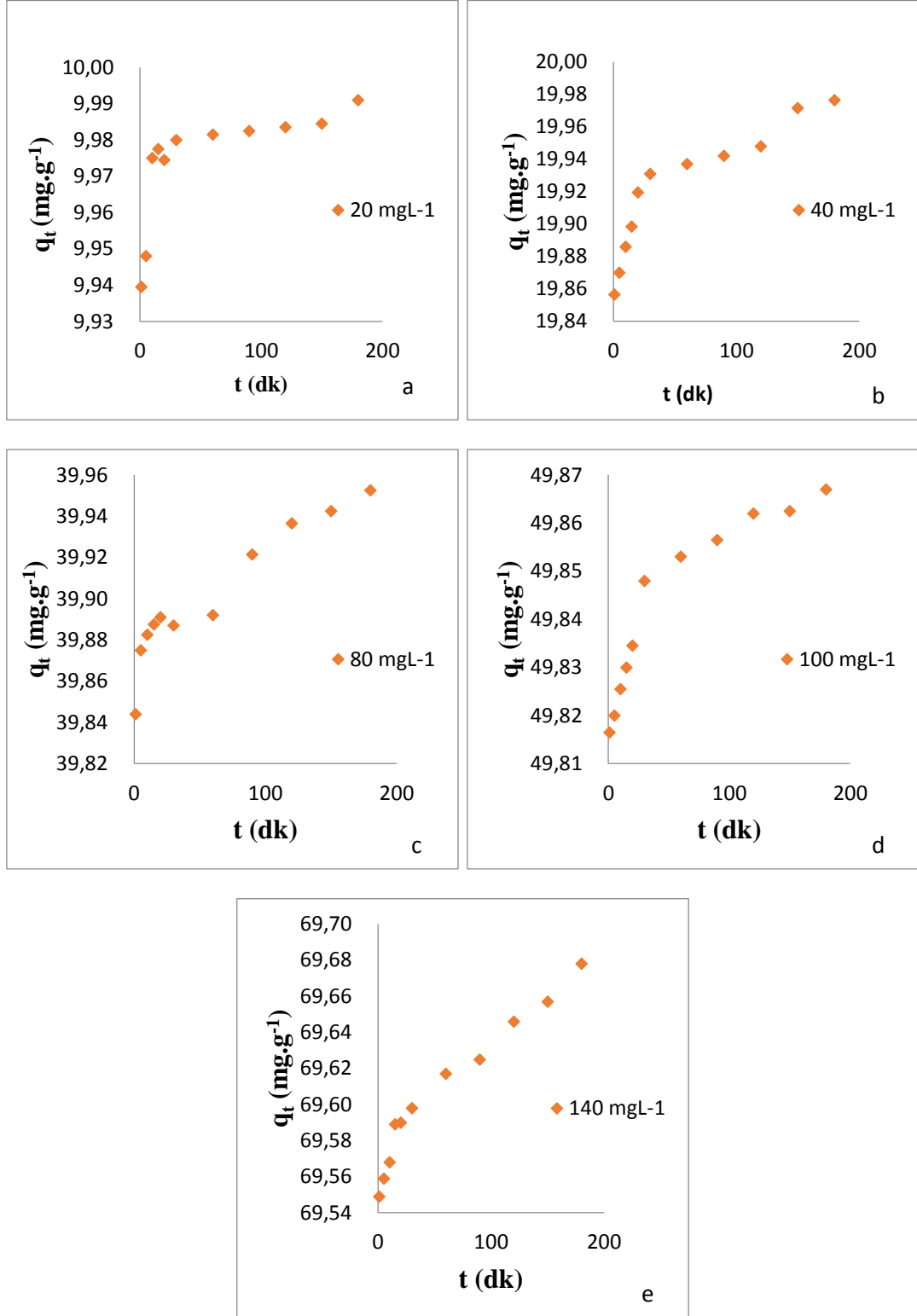


Şekil 4. 3. Diatomit yüzeyine Basic Blue'nun adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi (a,b,c,d,e) (T:45°C, pH:6.2, W/V:0.02 g)

Çizelge 4. 4. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler(T:25°C, pH:6.9,W/V:0.02 g)

C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	Ca (mg/L)	qe (mg/g)	% Ads
20 mg/L	1	0.121	19.879	9.940	99.395
	5	0.104	19.896	9.948	99.480
	10	0.050	19.500	9.975	99.75
	15	0.045	19.550	9.9775	99.775
	20	0.051	19.490	9.9745	99.745
	30	0.040	19.600	9.980	99.800
	60	0.037	19.630	9.9815	99.815
	90	0.035	19.650	9.983	99.825
	120	0.033	19.670	9.984	99.835
	150	0.031	19.690	9.985	99.845
180	0.018	19.820	9.991	99.91	
40 mg/L	1	0.287	39.713	19.8565	99.2825
	5	0.260	39.740	19.87	99.350
	10	0.228	39.772	19.886	99.430
	15	0.203	39.797	19.8985	99.4925
	20	0.161	39.839	19.9195	99.5975
	30	0.138	39.862	19.931	99.655
	60	0.126	39.874	19.937	99.685
	90	0.116	39.884	19.942	99.710
	120	0.104	39.896	19.948	99.740
	150	0.057	39.943	19.9715	99.8575
180	0.047	39.953	19.9765	99.8825	
80 mg/L	1	0.312	79.688	39.844	99.61
	5	0.250	79.75	39.875	99.6875
	10	0.235	79.765	39.8825	99.7063
	15	0.225	79.775	39.8875	99.7187
	20	0.218	79.782	39.891	99.7275
	30	0.226	79.774	39.887	99.718
	60	0.216	79.784	39.892	99.73
	90	0.157	79.843	39.9215	99.8037
	120	0.127	79.873	39.9365	99.8412
	150	0.115	79.885	39.9425	99.8562
180	0.095	79.905	39.9525	99.881	
100 mg/L	1	0.367	99.633	49.8165	99.633
	5	0.360	99.64	49.82	99.64
	10	0.349	99.651	49.8255	99.651
	15	0.340	99.66	49.83	99.66
	20	0.331	99.669	49.8345	99.669
	30	0.304	99.696	49.848	99.696
	60	0.294	99.706	49.853	99.706
	90	0.287	99.713	49.8565	99.713
	120	0.276	99.724	49.862	99.724
	150	0.275	99.725	49.8625	99.725
180	0.266	99.734	49.867	99.734	
140 mg/L	1	0.902	139.098	69.549	99.3557
	5	0.882	139.118	69.559	99.370
	10	0.864	139.136	69.568	99.3828
	15	0.822	139.178	69.589	99.4128
	20	0.820	139.18	69.59	99.4143
	30	0.804	139.196	69.598	99.4257
	60	0.766	139.234	69.617	99.4528
	90	0.750	139.25	69.625	99.4643
	120	0.708	139.292	69.646	99.4943
	150	0.686	139.314	69.657	99.51
180	0.644	139.356	69.678	99.54	

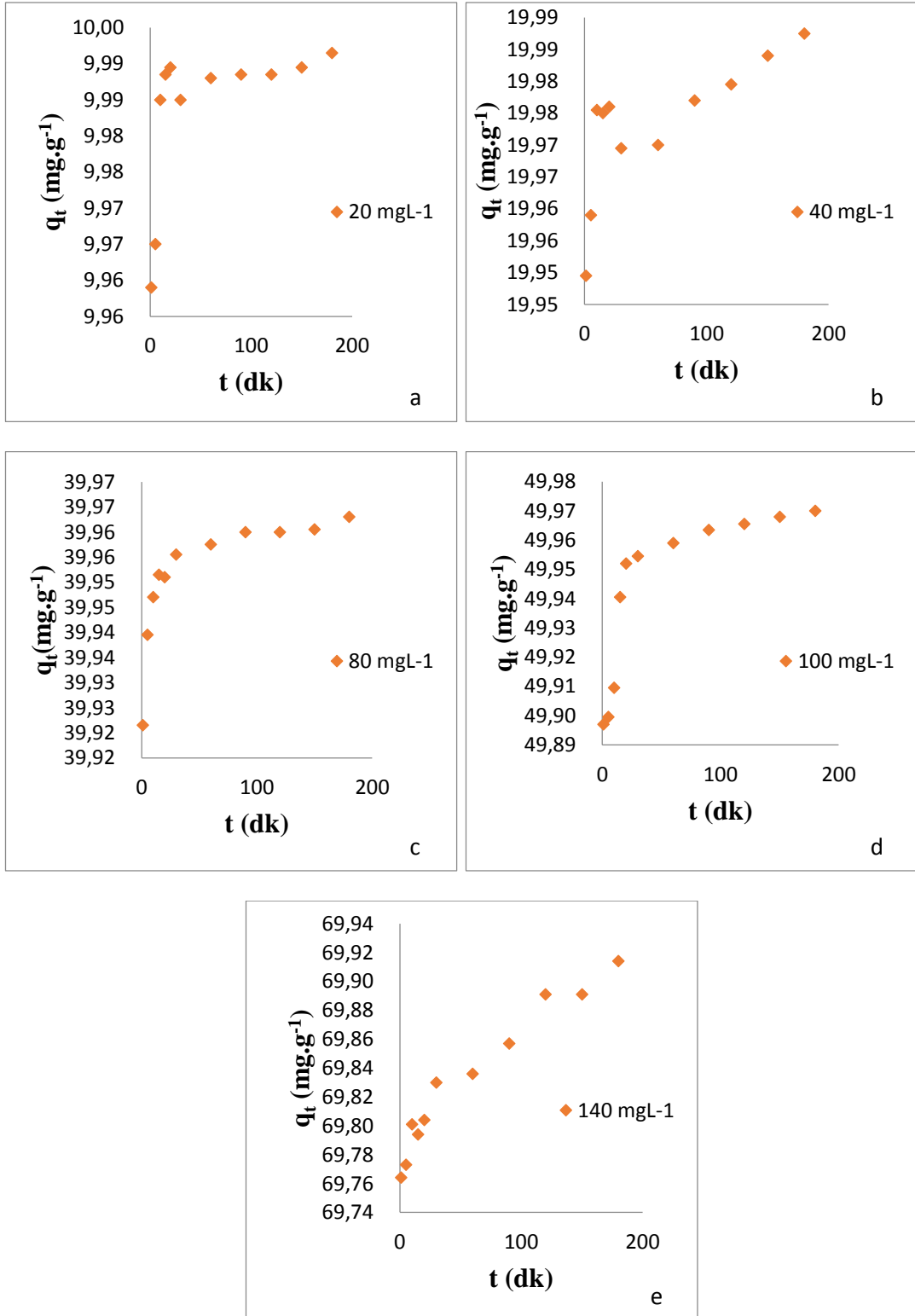
Çizelge 4.4’de elde edilen verilere göre Neutral Red’in her bir konsantrasyonu için zamana karşı adsorplanan q_t değerleri Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 4. Diatomit yüzeyine Neutral Red’in adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi (a,b,c,d,e) (T:25°C, pH:6.9, W/V:0.02 g)

Çizelge 4. 5. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Neutral Red diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:35°C, pH:6.9, W/V:0.02 g)

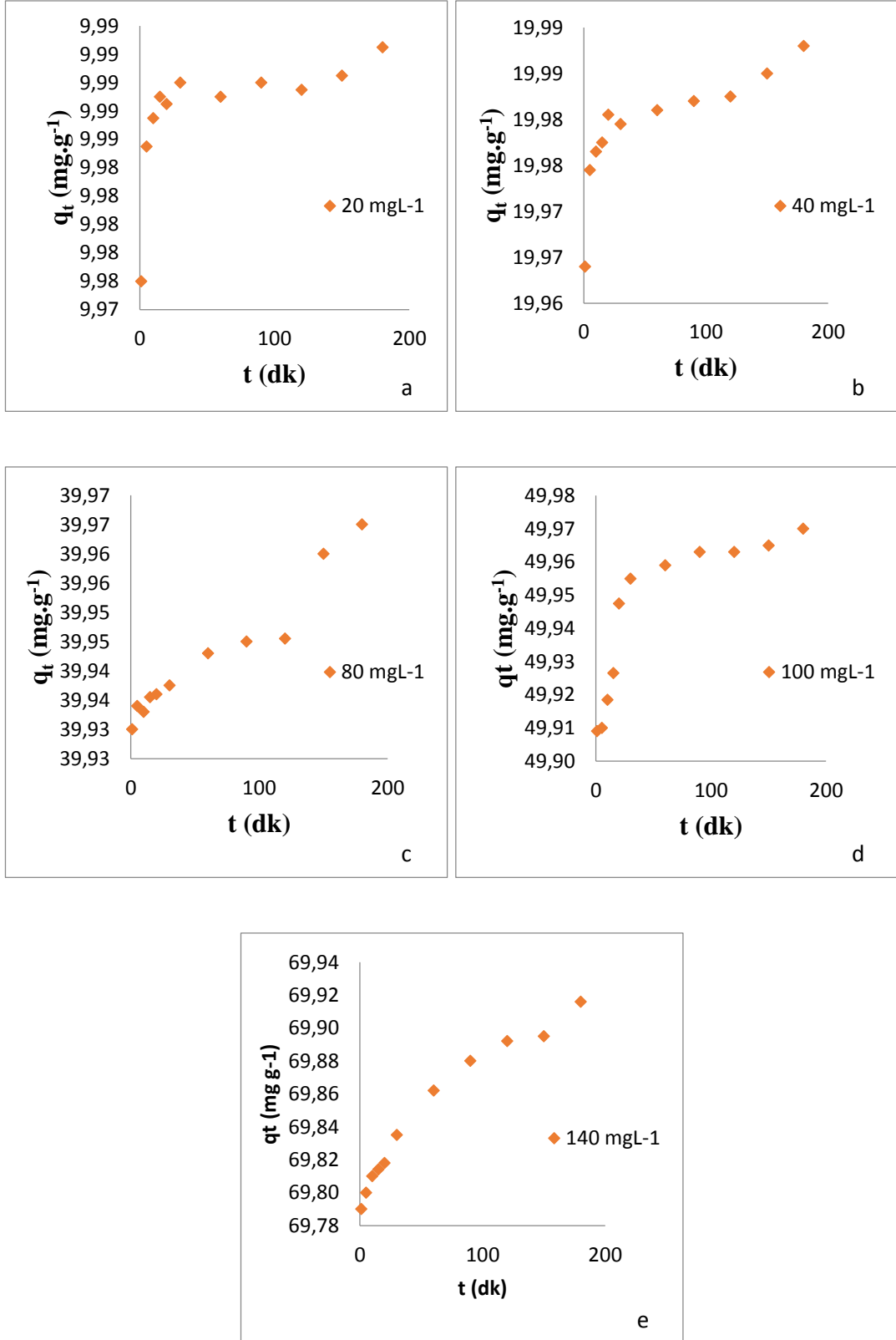
C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
20 mg/L	1	0.082	19.18	9.959	99.59
	5	0.070	19.3	9.965	99.65
	10	0.030	19.7	9.985	99.85
	15	0.023	19.77	9.9885	99.885
	20	0.021	19.79	9.9895	99.895
	30	0.030	19.7	9.985	99.85
	60	0.024	19.76	9.988	99.88
	90	0.023	19.77	9.9885	99.885
	120	0.023	19.77	9.9885	99.885
	150	0.021	19.79	9.9895	99.895
180	0.017	19.83	9.9915	99.915	
40 mg/L	1	0.101	39.899	19.9495	99.7475
	5	0.082	39.918	19.959	99.795
	10	0.049	39.951	19.9755	99.8775
	15	0.050	39.95	19.975	99.875
	20	0.048	39.952	19.976	99.88
	30	0.061	39.939	19.9695	99.8475
	60	0.060	39.94	19.97	99.85
	90	0.046	39.954	19.977	99.885
	120	0.041	39.959	19.9795	99.8975
	150	0.032	39.968	19.984	99.92
180	0.025	39.975	19.9875	99.9375	
80 mg/L	1	0.157	79.843	39.9215	99.8037
	5	0.121	79.879	39.9395	99.8487
	10	0.106	79.894	39.947	99.8675
	15	0.097	79.903	39.9515	99.8787
	20	0.098	79.902	39.951	99.8775
	30	0.089	79.911	39.9555	99.8887
	60	0.085	79.915	39.9575	99.8937
	90	0.080	79.92	39.96	99.9
	120	0.080	79.92	39.96	99.9
	150	0.079	79.921	39.9605	99.9013
180	0.074	79.926	39.963	99.9075	
100 mg/L	1	0.206	99.794	49.897	99.794
	5	0.201	99.799	49.8995	99.799
	10	0.181	99.819	49.9095	99.819
	15	0.119	99.881	49.9405	99.881
	20	0.096	99.904	49.952	99.904
	30	0.091	99.909	49.9545	99.909
	60	0.082	99.918	49.959	99.918
	90	0.073	99.927	49.9635	99.927
	120	0.069	99.931	49.9655	99.931
	150	0.064	99.936	49.968	99.936
180	0.060	99.94	49.97	99.94	
140 mg/L	1	0.472	139.528	69.764	99.6628
	5	0.454	139.546	69.773	99.6757
	10	0.398	139.602	69.801	99.7157
	15	0.412	139.588	69.794	99.7057
	20	0.392	139.608	69.804	99.72
	30	0.340	139.66	69.83	99.7571
	60	0.328	139.672	69.836	99.7657
	90	0.286	139.714	69.857	99.7957
	120	0.220	139.78	69.89	99.8428
	150	0.218	139.782	69.891	99.8443
180	0.172	139.828	69.914	99.8771	



Şekil 4. 5. Diatomit yüzeyine Neutral Red adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi (a,b,c,d,e) (T: 35°C, pH:6.9, W/V:0.02 g)

Çizelge 4. 6. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:45°C, pH:6.9, W/V:0.02 g)

C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
20 mg/L	1	0.048	19.952	9.976	99.76
	5	0.029	19.971	9.9855	99.855
	10	0.025	19.975	9.9875	99.875
	15	0.022	19.978	9.989	99.89
	20	0.023	19.977	9.9885	99.885
	30	0.020	19.98	9.99	99.9
	60	0.022	19.978	9.989	99.89
	90	0.020	19.98	9.99	99.9
	120	0.021	19.979	9.9895	99.895
	150	0.019	19.981	9.9905	99.905
180	0.015	19.985	9.9925	99.925	
40 mg/L	1	0.072	39.928	19.964	99.82
	5	0.051	39.949	19.9745	99.8725
	10	0.047	39.953	19.9765	99.8825
	15	0.045	39.955	19.9775	99.8875
	20	0.039	39.961	19.9805	99.9025
	30	0.041	39.959	19.9795	99.8975
	60	0.038	39.962	19.981	99.905
	90	0.036	39.964	19.982	99.91
	120	0.035	39.965	19.9825	99.9125
	150	0.030	39.97	19.985	99.925
180	0.024	39.976	19.988	99.94	
80 mg/L	1	0.140	79.86	39.93	99.825
	5	0.132	79.868	39.934	99.835
	10	0.134	79.866	39.933	99.8325
	15	0.129	79.871	39.9355	99.8387
	20	0.128	79.872	39.936	99.84
	30	0.125	79.875	39.9375	99.8437
	60	0.114	79.886	39.943	99.8575
	90	0.110	79.89	39.945	99.8625
	120	0.109	79.891	39.9455	99.8637
	150	0.080	79.920	39.96	99.9
180	0.070	79.93	39.97	99.9125	
100 mg/L	1	0.182	99.818	49.909	99.818
	5	0.180	99.82	49.91	99.82
	10	0.163	99.837	49.9185	99.837
	15	0.147	99.853	49.9265	99.853
	20	0.105	99.895	49.9475	99.895
	30	0.090	99.91	49.955	99.91
	60	0.082	99.918	49.959	99.918
	90	0.074	99.926	49.963	99.926
	120	0.074	99.926	49.963	99.926
	150	0.070	99.93	49.965	99.93
180	0.060	99.94	49.970	99.94	
140 mg/L	1	0.420	139.58	69.79	99.7
	5	0.400	139.6	69.8	99.7143
	10	0.380	139.62	69.81	99.7286
	15	0.372	139.628	69.814	99.7343
	20	0.364	139.636	69.818	99.74
	30	0.330	139.67	69.835	99.7643
	60	0.276	139.724	69.862	99.8028
	90	0.240	139.76	69.88	99.8285
	120	0.216	139.784	69.892	99.8457
	150	0.210	139.79	69.895	99.85
180	0.168	139.832	69.916	99.88	



Şekil 4. 6. Diatomit yüzeyine Neutral Red'in adsorpsiyonu üzerine konsantrasyon etkisi (a,b,c,d,e) ($T: 45^\circ\text{C}$, $\text{pH}: 6.9$, $\text{W/V}: 0.02 \text{ g}$)

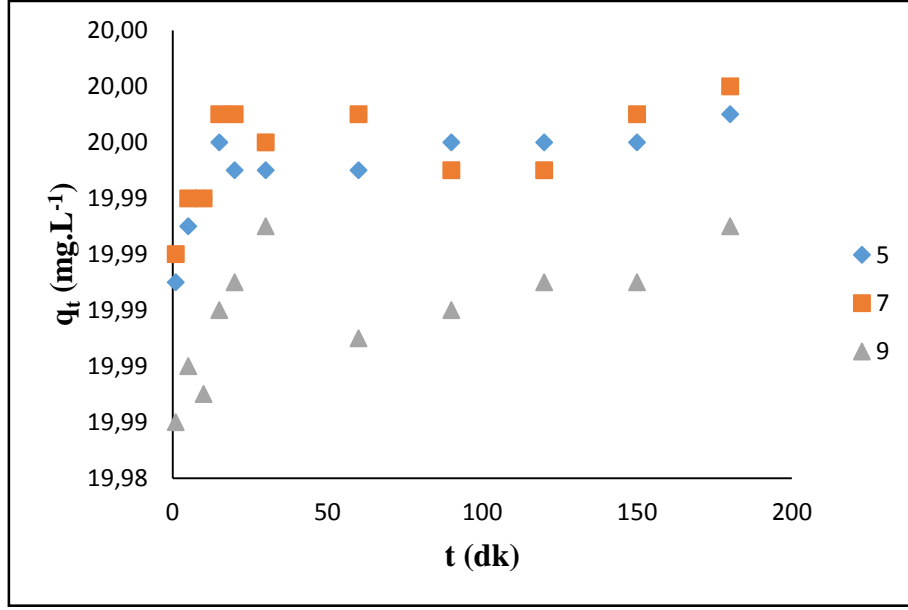
Çizelge 4.4’de Neutral Red için bulunan değerleri bakıldığında 20 ve 40 mgL⁻¹lik konsantrasyonlarda 20. dakikada 19.49 mg.g⁻¹ ve 39.839 mg.g⁻¹, 80 mg.L⁻¹, 100 mg.L⁻¹ ve 140 mg.L⁻¹ için 150. dakikada sırasıyla 79.885 mg.g⁻¹, 99.725 mg.g⁻¹ ve 139.314 mg.g⁻¹ olarak belirlendi. Düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyonda benzer özelliklerin olduğu ve çok düşük sürelerde yüksek giderim sonucu dengeye ulaşmaktadır. Bu noktadan sonra adsorplanan madde miktarında önemli değişiklik olmamaktadır. Artan konsantrasyonla adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir.

4.2. Adsorpsiyon Üzerine pH’nın Etkisi

Boya adsorpsiyonu için pH faktörü önemlidir. Ortamın pH değeri iyonize boya moleküllerin kazandırdığı elektrostatik yüklerin büyüklüğünü kontrol eder. Adsorpsiyon hızı ortamın pH’sına göre değişecektir. Düşük pH da adsorpsiyon, adsorbe edici yüzey adsorpsiyonu boya üzerindeki katyon grupları ile H⁺ iyonları varlığına bağlı olarak pozitif yüklü olabilmektedir. Daha yüksek pH’larda adsorban yüzey elektrostatik çekim kuvvetleri etkisi ile negatif yüklü olabilmektedir. Neutral Red ve Basic Blue boyar maddelerin adsorpsiyon üzerine pH etkisi her ikisi içinde 5, 7 ve 9 pH’larda çalışıldı. Deneylerdeki sonuç veriler Çizelge 4.7 ve 4.8’de belirtildi. Diatomitin Neutral Red ve Basic Blue boyar maddelerinin adsorpsiyonu üzerine pH etkisi zamana bağlı olarak Şekil 4.7 ve 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 7. Farklı pH'larda Basic Blue'nun diatomit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (C₀: 40 mg/L, T: 25°)

pH	t (dk)	Ce (mg/L)	Ca (mg/L)	qe (mg/g)	% Ads
5	1	0.018	39.982	19.991	99.955
	5	0.015	39.985	19.993	99.963
	10	0.013	39.987	19.994	99.968
	15	0.009	39.991	19.996	99.978
	20	0.010	39.99	19.995	99.975
	30	0.011	39.989	19.995	99.973
	60	0.010	39.99	19.995	99.975
	90	0.008	39.992	19.996	99.98
	120	0.008	39.992	19.996	99.98
	150	0.009	39.991	19.996	99.978
	180	0.007	39.993	19.997	99.983
7	1	0.016	39.984	19.992	99.96
	5	0.013	39.987	19.994	99.968
	10	0.012	39.988	19.994	99.97
	15	0.007	39.993	19.997	99.983
	20	0.006	39.994	19.997	99.985
	30	0.009	39.991	19.996	99.978
	60	0.007	39.993	19.997	99.983
	90	0.011	39.989	19.995	99.973
	120	0.011	39.989	19.995	99.973
	150	0.007	39.993	19.997	99.983
	180	0.004	39.996	19.998	99.99
9	1	0.028	39.972	19.986	99.93
	5	0.025	39.975	19.988	99.938
	10	0.026	39.974	19.987	99.935
	15	0.021	39.979	19.990	99.948
	20	0.018	39.982	19.991	99.955
	30	0.015	39.985	19.993	99.963
	60	0.023	39.977	19.989	99.943
	90	0.020	39.98	19.99	99.95
	120	0.019	39.981	19.991	99.953
	150	0.018	39.982	19.991	99.955
	180	0.015	39.985	19.993	99.963

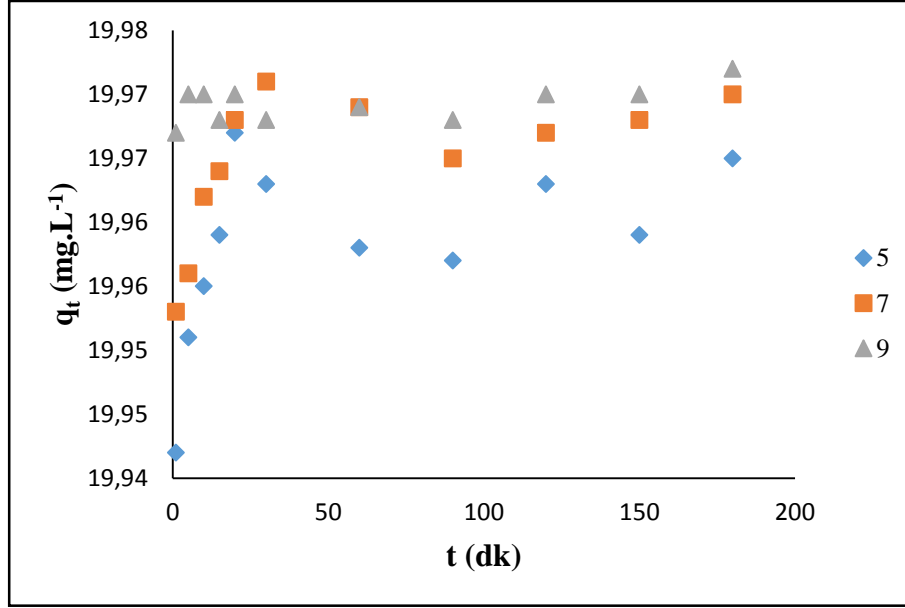


Şekil 4. 7. Diatomit yüzeyine Basic Blue'nun adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (C_0 : 40 mg/L, T :25°C)

Şekil 4.7'de Basic Blue'nun diatomit tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisini göstermektedir. pH 5'de en düşük adsorpsiyon 1. Dakikada 39.982 mg/L iken 20. dakikada maksimum adsorpsiyon 39.99 mg/L, pH 7'de en düşük adsorpsiyon 1. dakikada 39.984 mg/L iken 180. dakikada 39.996 mg/L, pH 9'da 1. dakikada 39.972 mg/L iken 90. dakikada 39.98 mg/L olarak belirlendi.

Çizelge 4. 8. Farklı pH'larda Neutral Red'in diatomit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (C₀: 40 mg/L, T: 25°C)

pH	t (dk)	Ce (mg/L)	Ca (mg/L)	qe (mg/g)	% Ads
5	1	0.117	39.883	19.942	99.708
	5	0.098	39.902	19.951	99.755
	10	0.091	39.909	19.955	99.773
	15	0.083	39.917	19.959	99.793
	20	0.067	39.933	19.967	99.833
	30	0.074	39.926	19.963	99.815
	60	0.085	39.915	19.958	99.788
	90	0.087	39.913	19.957	99.783
	120	0.075	39.925	19.963	99.813
	150	0.082	39.918	19.959	99.795
	180	0.070	39.930	19.965	99.825
7	1	0.095	39.905	19.953	99.763
	5	0.088	39.912	19.956	99.78
	10	0.077	39.923	19.962	99.808
	15	0.072	39.928	19.964	99.82
	20	0.064	39.936	19.968	99.84
	30	0.059	39.941	19.971	99.853
	60	0.062	39.938	19.969	99.845
	90	0.071	39.929	19.965	99.823
	120	0.067	39.933	19.967	99.833
	150	0.065	39.935	19.968	99.838
	180	0.060	39.940	19.97	99.85
9	1	0.066	39.934	19.967	99.835
	5	0.060	39.94	19.97	99.85
	10	0.060	39.94	19.97	99.85
	15	0.064	39.936	19.968	99.84
	20	0.060	39.94	19.97	99.85
	30	0.064	39.936	19.968	99.84
	60	0.062	39.938	19.969	99.845
	90	0.063	39.937	19.968	99.843
	120	0.061	39.939	19.970	99.848
	150	0.061	39.939	19.970	99.848
	180	0.056	39.944	19.972	99.86



Şekil 4. 8. Diatomit yüzeyine Neutral Red'in adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (C_0 : 40 mg/L, T :25°C)

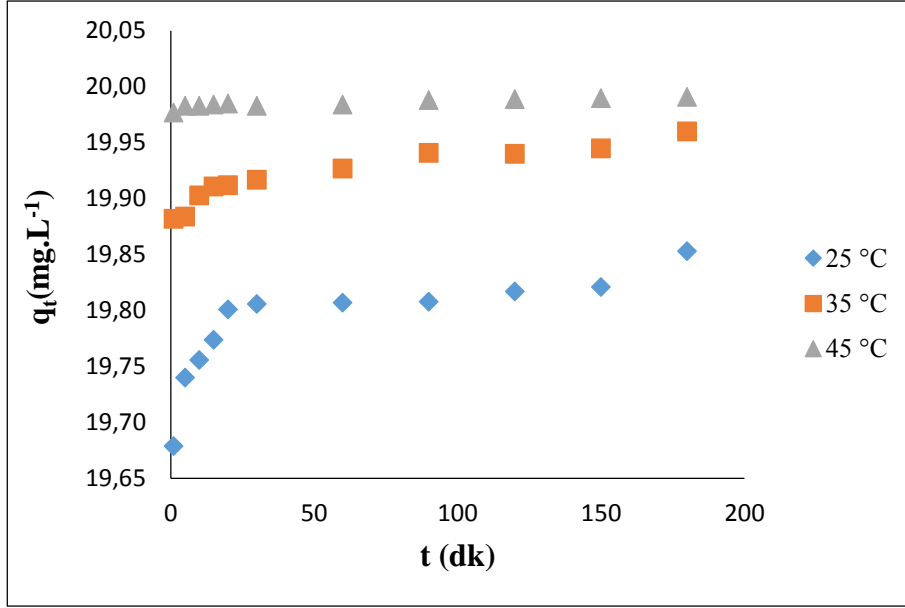
Şekilde 4.8'de görüldüğü gibi pH 5, 7 ve 9 da başlangıçta yüksek bir adsorpsiyon gözlenmiştir. 90. dakikada ise maksimum seviyeye ulaşmıştır. En düşük adsorpsiyon pH 5'de 1. dakikada 39.883 mg/L iken 20. dakikada 39.983 mg/L, pH 7'de 1. dakikada 39.905 mg/L iken 30. dakikada 39.941 mg/L, pH 9'da ise 1. dakikada 39.934 mg/L iken 180. dakikada maksimum adsorpsiyon 39.944 mg/L olarak gözlemlendi.

4.3. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi 25°C, 35 °C ve 45°C'de yapılan deneysel çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit adsorpsiyonu üzerine yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen veriler Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir. Diatomitin Neutral Red ve Basic Blue boyar maddelerinin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi zamana bağlı olarak Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4. 9. Farklı sıcaklıklarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (Doğal pH:6.2, W/V:0.02 g)

T (°C)	t (dk)	Ce (mg/L)	Ca (mg/L)	qe (mg/g)	% Ads
25°C	1	0.641	39.359	19.679	98.397
	5	0.520	39.48	19.74	98.7
	10	0.488	39.512	19.756	98.78
	15	0.452	39.548	19.774	98.87
	20	0.398	39.602	19.801	98.005
	30	0.387	39.613	19.806	98.032
	60	0.385	39.615	19.807	98.037
	90	0.384	39.616	19.808	98.04
	120	0.365	39.635	19.817	98.087
	150	0.357	39.643	19.821	98.107
	180	0.294	39.706	19.853	98.265
35°C	1	0.236	39.764	19.882	99.41
	5	0.231	39.769	19.884	99.422
	10	0.194	39.806	19.903	99.515
	15	0.177	39.823	19.911	99.557
	20	0.176	39.824	19.912	99.56
	30	0.166	39.834	19.917	99.585
	60	0.146	39.854	19.927	99.635
	90	0.117	39.883	19.941	99.707
	120	0.120	39.88	19.94	99.7
	150	0.109	39.891	19.945	99.727
	180	0.080	39.92	19.96	99.8
45°C	1	0.046	39.954	19.977	99.885
	5	0.033	39.967	19.983	99.917
	10	0.034	39.966	19.983	99.915
	15	0.032	39.968	19.984	99.92
	20	0.030	39.97	19.985	99.925
	30	0.033	39.967	19.983	99.917
	60	0.031	39.969	19.984	99.922
	90	0.024	39.976	19.988	99.94
	120	0.022	39.978	19.989	99.945
	150	0.020	39.980	19.990	99.95
	180	0.017	39.983	19.991	99.957

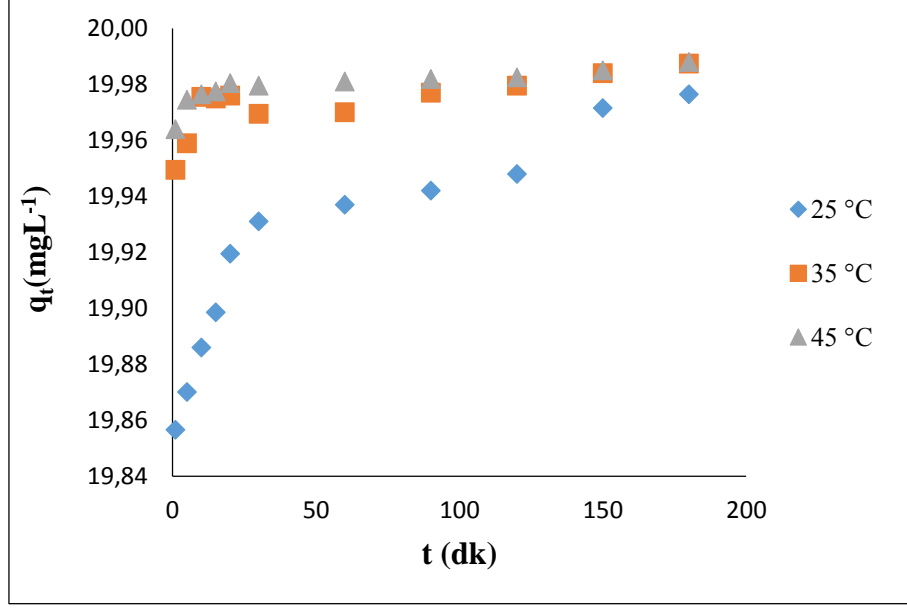


Şekil 4. 9. Diatomit yüzeyine Basic Blue'nun adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (C_0 :40 mg/L, Doğal pH:6.2, W/V:0.02 g)

Basic Blue'nun diatomit tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 40 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonunda çalışıldı. Başlangıçtan itibaren adsorpsiyon arttığı gözlenmiş ve 90. dakikada maksimum düzeye ulaştığı görülmüştür. 90. dakikada 25°C için 19.808 mg/g (%98.04), 35°C için 19.941 mg/g (%99.707) ve 45 °C için 19.988 mg/g (%99.94) adsorpsiyona ulaşılmıştır. 120, 150 ve 180 dakikalarda ise bütün sıcaklıklar için adsorpsiyon değerleri birbirine yakın çıkmıştır.

Çizelge 4. 10. Farklı sıcaklıklarda Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (Doğal pH:6.9, W/V:0.02 g)

T (°C)	t (dk)	Ce (mg/L)	Ca (mg/L)	qe (mg/g)	% Ads
25°C	1	0.287	39.713	19.8565	99.2825
	5	0.260	39.74	19.87	99.35
	10	0.228	39.772	19.886	99.43
	15	0.203	39.797	19.8985	99.4925
	20	0.161	39.839	19.9195	99.5975
	30	0.138	39.862	19.931	99.655
	60	0.126	39.874	19.937	99.685
	90	0.116	39.884	19.942	99.71
	120	0.104	39.896	19.948	99.74
	150	0.057	39.943	19.9715	99.8575
	180	0.047	39.953	19.9765	99.8825
35°C	1	0.101	39.899	19.9495	99.7475
	5	0.082	39.918	19.959	99.795
	10	0.049	39.951	19.9755	99.8775
	15	0.050	39.95	19.975	99.875
	20	0.048	39.952	19.976	99.88
	30	0.061	39.939	19.9695	99.8475
	60	0.060	39.94	19.97	99.85
	90	0.046	39.954	19.977	99.885
	120	0.041	39.959	19.9795	99.8975
	150	0.032	39.968	19.984	99.92
	180	0.025	39.975	19.9875	99.9375
45°C	1	0.072	39.928	19.964	99.82
	5	0.051	39.949	19.9745	99.8725
	10	0.047	39.953	19.9765	99.8825
	15	0.045	39.955	19.9775	99.8875
	20	0.039	39.961	19.9805	99.9025
	30	0.041	39.959	19.9795	99.8975
	60	0.038	39.962	19.981	99.905
	90	0.036	39.964	19.982	99.91
	120	0.035	39.965	19.9825	99.9125
	150	0.030	39.97	19.985	99.925
	180	0.024	39.976	19.988	99.94



Şekil 4. 10. Diatomit yüzeyine Neutral Red'in adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (C_0 :40 mg/L, Doğal pH:6.9, W/V:0.02 g)

Neutral Red'in diatomit tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 40 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonunda çalışıldı. Başlangıçtan itibaren adsorpsiyon arttığı gözlenmiş ve 90. dakikada maksimum düzeye ulaştığı görülmüştür. 90. dakikada 25°C için 19.942 mg/g (%99.71), 35°C için 19.977 mg/g (%99.885) ve 45°C için 19.982 mg/g (%99.91) elde edilmiştir. 120, 150 ve 180 dakikalarda ise bütün sıcaklıklar için adsorpsiyon değerleri birbirine yakın çıkmıştır.

4.4. İzoterm İncelemeleri

Basic Blue ve Neutral Red'in tekli sistemde diatomit tarafından adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda izoterm çalışması yapılmıştır.

4.4.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

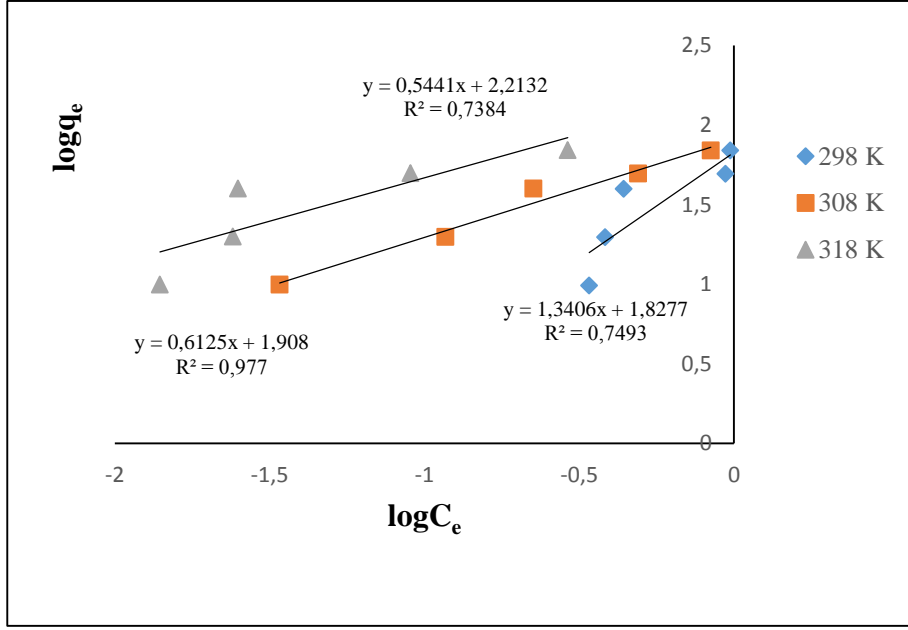
Diatomit üzerine Neutral Red ve Basic Blue'nun adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda ve doğal pH'larda 6.9 ve 6.2 olan çözeltiler için hesaplanan deneysel veriler Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'de verilmiştir. Elde edilen veriler sonucunda Freundlich izotermi Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 11. Farklı sıcaklıklarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (Doğal pH:6.2, W/V:0.02 g)

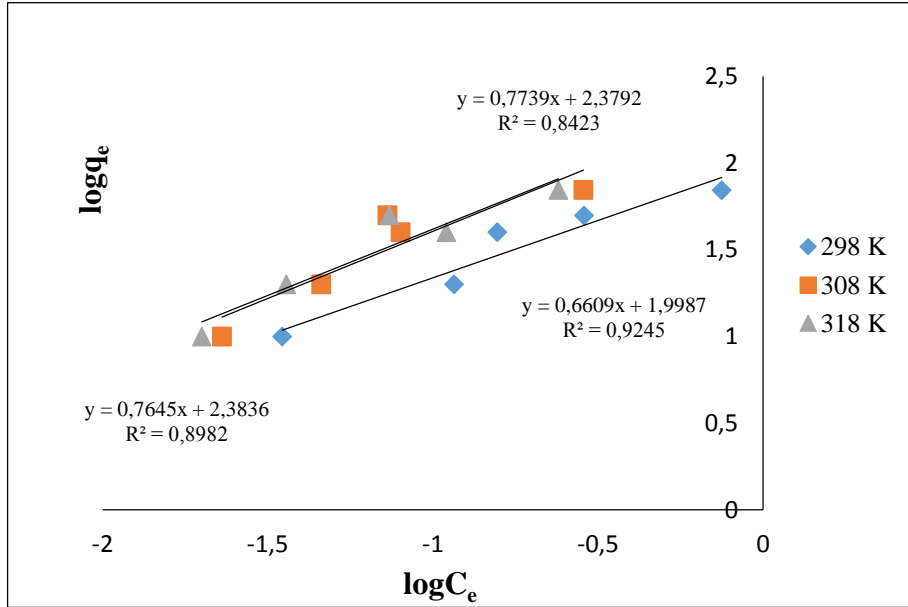
T (°C)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	logC _e	logq _e
25°C	0.340	9.83	-0.469	0.992
	0.384	19.808	-0.416	1.297
	0.440	39.78	-0.356	1.599
	0.939	49.53	-0.027	1.695
	0.975	69.512	-0.011	1.842
35°C	0.034	9.983	-1.468	0.999
	0.117	19.941	-0.932	1.299
	0.225	39.887	-0.648	1.601
	0.490	49.775	-0.309	1.697
	0.840	69.58	-0.075	1.842
45°C	0.014	9.993	-1.854	0.999
	0.024	19.988	-1.619	1.301
	0.025	39.987	-1.602	1.602
	0.090	49.955	-1.045	1.698
	0.290	69.855	-0.537	1.844

Çizelge 4. 12. Farklı sıcaklıklarda Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (Doğal pH:6.9, W/V:0.02 g)

T (°C)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	logC _e	logq _e
25°C	0.035	9.9825	-1.4559	0.9992
	0.116	19.942	-0.9355	1.2997
	0.157	39.9215	-0.8041	1.6012
	0.287	49.8565	-0.5421	1.6977
	0.750	69.625	-0.1249	1.8427
35°C	0.023	9.9885	-0.6382	0.9995
	0.046	19.977	-1.3372	1.3005
	0.080	39.96	-1.0969	1.6016
	0.073	49.9635	-1.1366	1.6986
	0.286	69.857	-0.5436	1.8442
45°C	0.020	9.99	-1.6989	0.9995
	0.036	19.982	-1.4436	1.3006
	0.110	39.945	-0.9586	1.6014
	0.074	49.963	-1.1307	1.6986
	0.240	69.88	-0.6197	1.8443



Şekil 4. 11. Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi



Şekil 4. 12. Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Diatomit üzerine Basic Blue ve Neutral Red'in adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda çizilen Freundlich izotermi Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Bu iki boyar maddeye ait Freundlich sabitleri ve n değerleri ile çizilen doğruların korelasyon değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.

n değerinin 1'den büyük olması diatomit tarafından Neutral Red için elde edilen korelasyon değerleri dikkate alındığında Freundlich izotermine uyduğunu, Basic Blue

için ise 308 K’de uyduğunu göstermektedir. Freundlich denkleminde elde edilen eğim ve kaymalar pozitifdir. Elde edilen verilerden Freundlich grafiği çizilmiştir.

Ackacha ve ark., (2012) akasya yapraklarının Pb iyonlarının adsorpsiyonunda denge, kinetik ve termodinamik çalışmasında korelasyon değerlerinin 25°C için $R^2=0.9912$ olduğunu ve diğer sıcaklıklar içinde korelasyon değerlerini 35°C için $R^2=0.9903$ ve 45°C $R^2=0.99$ olarak bulunmuştur.

Freundlich izoterm grafiğinin 4. bölgede çıkması çözeltide adsorbe olan madde miktarının çok düşük olduğunun belirtisidir. Malachite yeşili ve asit mavi 161 boyalarının ahşap mermer tozu adsorpsiyon çalışmasında Freundlich izoterm modelinde benzer sonuçlar elde edilmiştir (Çoruh ve ark., 2014). Freundlich izotermi heterojen yüzeyindeki adsorpsiyona dayanan ampirik bir modeldir.

Çizelge 4. 13. Farklı sıcaklıklarda Basic Blue ve Neutral Red’in diatomit üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri

	Neutral Red			Basic Blue		
T (K)	298	308	318	298	308	318
K_F (mg.g ⁻¹)	0.3007	0.3764	0.3772	0.2850	0.2805	0.3450
n	1.5130	1.2921	1.3080	0.7459	1.6326	1.8378
R^2	0.9245	0.8423	0.8982	0.7493	0.9770	0.7384

4.4.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

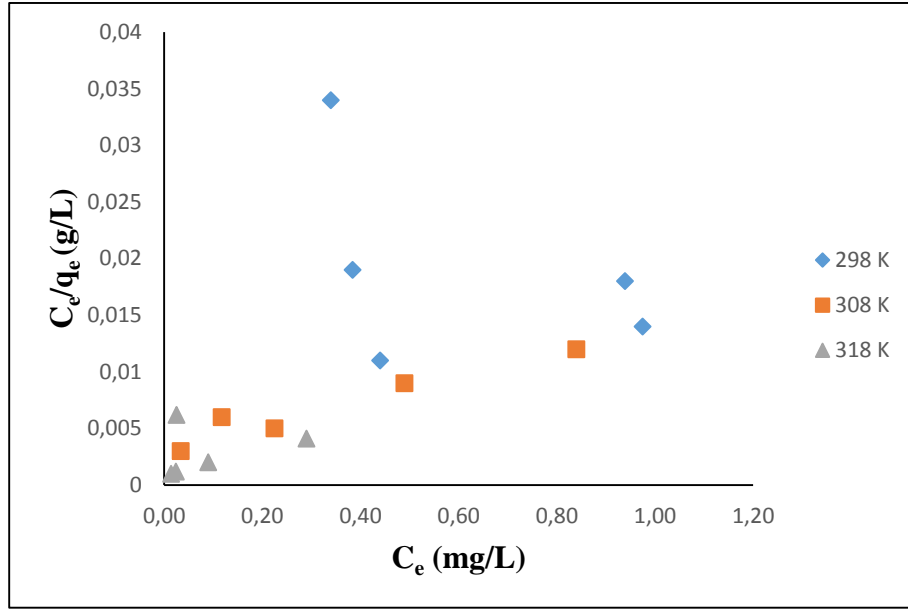
Diatomit üzerine Basic Blue ve Neutral Red’in adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda, hesaplanan deneysel veriler Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15’de gösterilmiştir. Elde edilen veriler sonucunda çizilen Langmuir izotermi C_e ’e karşı C_e/q_e grafikleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de, C_e ’e karşı $1/q_e$ grafikleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da gösterilmiştir.

Çizelge 4. 14. Farklı sıcaklıklarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (Doğal pH:6.2, W/V:0.02 g)

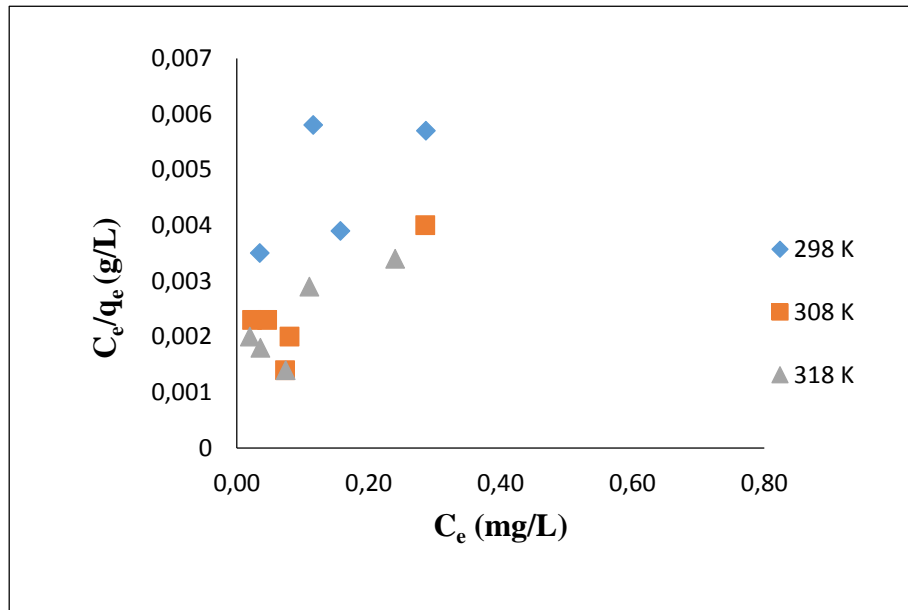
T (°C)	Ce(mg/L)	qe(mg/g)	1/Ce(mg/L)	1/qe(mg/g)	Ce/qe(g/L)
25	0.340	9.83	2.941	0.102	0.034
	0.384	19.808	2.604	0.050	0.019
	0.440	39.78	2.272	0.025	0.011
	0.939	49.530	1.065	0.020	0.018
	0.975	69.512	1.026	0.014	0.014
35	0.034	9.983	29.412	0.100	0.003
	0.117	19.941	8.547	0.050	0.006
	0.225	39.887	4.444	0.025	0.005
	0.490	49.755	2.041	0.020	0.009
	0.840	69.58	1.190	0.014	0.012
45	0.014	9.993	71.428	0.100	0.001
	0.024	19.988	41.67	0.050	0.001
	0.025	39.987	40	0.025	0.002
	0.090	49.955	11.11	0.020	0.002
	0.290	69.855	34.48	0.014	0.004

Çizelge 4. 15. Farklı sıcaklıklarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı veriler (Doğal pH:6.9, W/V:0.02 g)

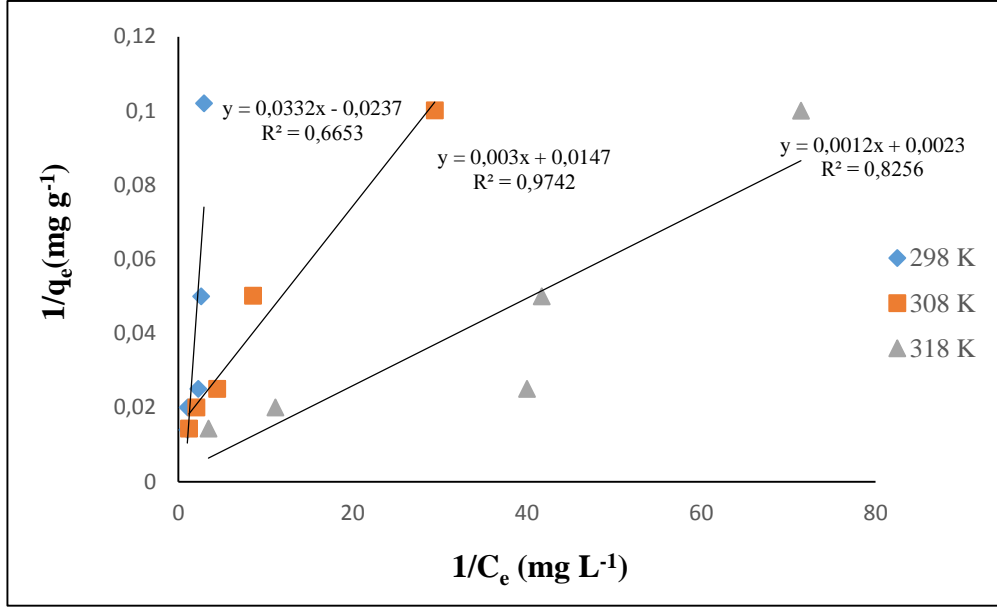
T (°C)	Ce(mg/L)	qe(mg/g)	1/Ce(mg/L)	1/qe(mg/g)	Ce/qe(g/L)
25	0.035	9.9825	28.5714	0.1002	0.0035
	0.116	19.942	8.6206	0.0501	0.0051
	0.157	39.9215	6.3694	0.0250	0.0039
	0.287	49.8565	3.4843	0.0200	0.0057
	0.750	69.625	1.3333	0.0143	0.0001
35	0.023	9.9885	43.4782	0.1001	0.0023
	0.046	19.977	21.7391	0.0500	0.0023
	0.080	39.96	12.5	0.0250	0.0020
	0.073	49.9635	13.6986	0.0200	0.0014
	0.286	69.857	3.4965	0.0143	0.0004
45	0.020	9.99	50	0.1001	0.0020
	0.036	19.982	27.7778	0.0500	0.0018
	0.110	39.945	9.0909	0.0250	0.0029
	0.074	49.963	13.5135	0.0200	0.0014
	0.240	69.88	4.1667	0.0143	0.0034



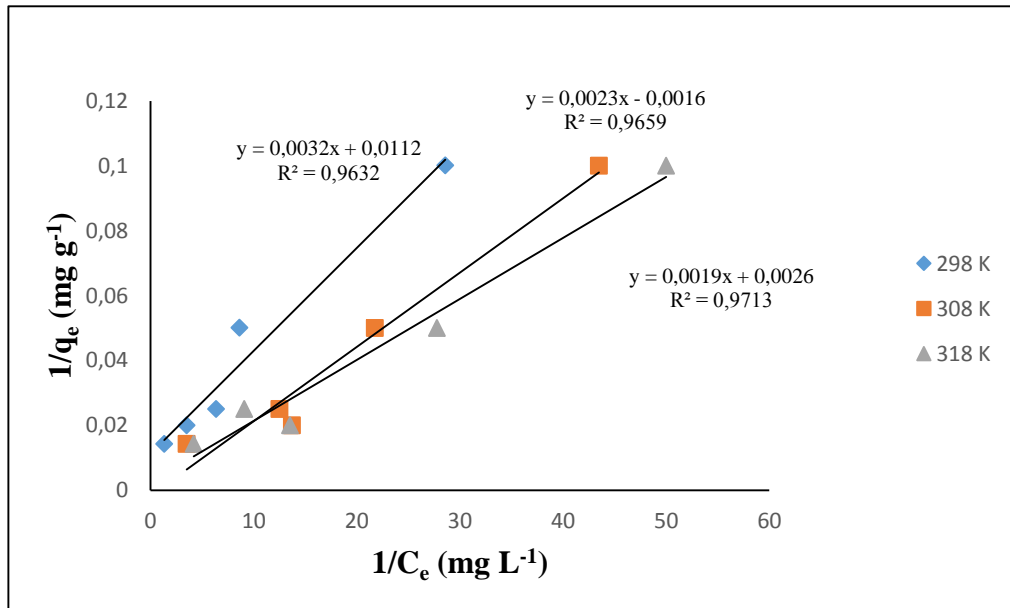
Şekil 4. 13. Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi (a)



Şekil 4. 14. Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi (b)



Şekil 4. 15. Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi (c)



Şekil 4. 16. Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi (d)

Farklı sıcaklıklarda Basic Blue ve Neutral Red'e ait Langmuir sabitleri q_m ve b değerleri ile korelasyon değerleri Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15'de verilmiştir. Çizelge 4.16'da görüldüğü gibi Neutral Red için farklı sıcaklıklardaki korelasyon değerleri yüksek olduğundan Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu söylenebilir. Basic Blue için 308 K'de uyduğu görülmüştür. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi q_m Neutral Red için 25°C'de 312.5 mg.g⁻¹, 35°C'de 434.78 mg.g⁻¹ ve 45°C'de 536.31 mg.g⁻¹, Basic Blue için ise aynı sıcaklıklarda sırası ile 30.12 mg.g⁻¹, 333.3 mg.g⁻¹ ve 833.3 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon enerjisini ifade eden b değerleri ise Neutral Red 25°C için 0.2857 L.mg⁻¹, 35°C'de 1.5174 L.mg⁻¹ ve 45°C'de 0.7307 L.mg⁻¹, Basic Blue için 25°C için 1.4009 L.mg⁻¹, 35°C için 0.204 L.mg⁻¹ ve 45°C için 0.523 L.mg⁻¹ olarak bulunmuştur. Buna göre Neutral Red için adsorpsiyonun diatomit üzerindeki homojen bölgelerde, Basic Blue için ise kısmen gerçekleştiği söylenebilir. *Langsat* kabuğu ile sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon çalışmasında benzer sonuçlar elde edilmiştir (Saleh ve ark., 2012).

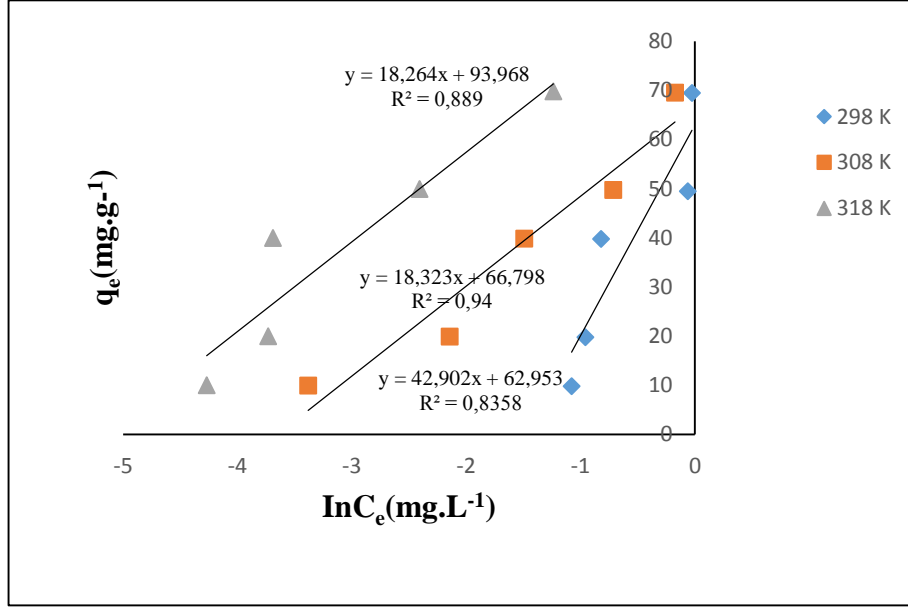
Saleh ve ark., (2017) Ce/Fe nanopartikülleri aktif karbon kullanılarak tiyofenillerin kükürt giderim etkilerini araştırmışlar ve Throphone için 298 K'de (q_m :0.33, K_L :0.019, R_L :0.493) olarak bulmuşlardır.

Çizelge 4. 16. Farklı sıcaklıklarda Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri

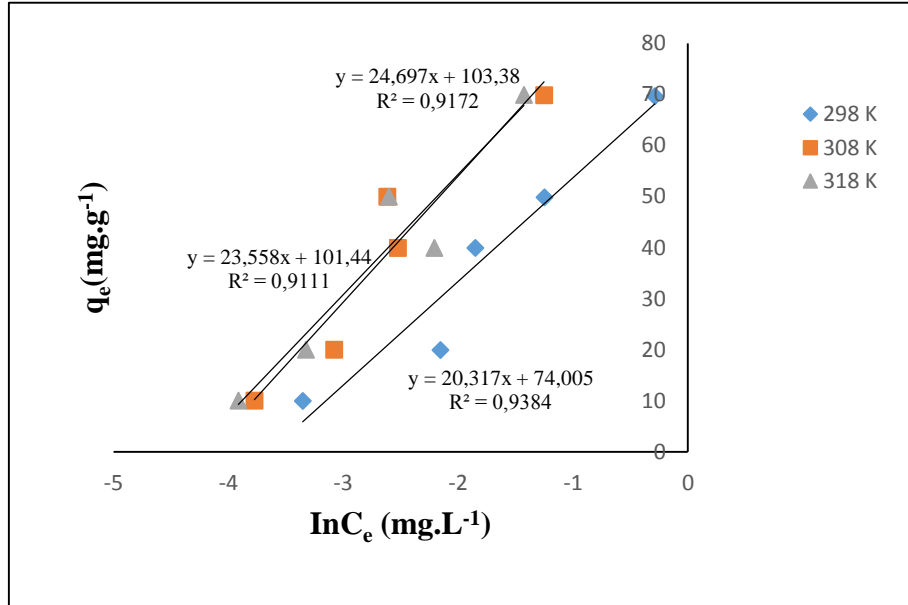
T (K)	Neutral Red			Basic Blue		
	298	308	318	298	308	318
b (L/mg)	0.2857	1.5174	0.7307	1.4009	0.204	0.523
q_m (mg.g)	312.5	434.78	526.31	30.12	333.3	833.3
R^2	0.9632	0.9659	0.9713	0.6653	0.9742	0.8256
R_L	0.1489	0.0318	0.0640	0.1492	0.0297	0.0264

4.4.3. Temkin İzotermi

Adsorbe olan türler ile adsorbent arasındaki etkileşimler alınarak elde edilen veriler Temkin izoterm eşitliği kullanılarak Basic Blue ve Neutral Red için çizilen izotermeler Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4. 17. Basic Blue'nin diatomit üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi



Şekil 4. 18. Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi

Basic Blue ve Neutral Red için Temkin izotermi Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmiştir. Her iki boyar madde için Temkin izoterm denge bağlanma sabiti A_T ve adsorpsiyon ısısı olarak bilinen $B=RT/b_T$ ile korelasyon değerleri Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4. 17. Farklı sıcaklıklarda Basic Blue ve Neutral Red’in diatomit üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm sabitleri

T (K)	Neutral Red			Basic Blue		
	298	308	318	298	308	318
b_T	121.94	108.69	107.05	57.74	139.75	144.75
A_T	121.94	108.69	107.05	57.74	139.75	144.75
R^2	0.9384	0.9111	0.9172	0.8358	0.94	0.889

Her iki boyar madde için elde edilen korelasyon değerleri göz önüne alındığında Neutral Red için Temkin izotermi uyumlu, Basic Blue için ise 308 K’de uyumlu olduğu söylenebilir. Buna göre Neutral Red için tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının ve adsorbat etkileşimlerinden dolayı lineer olarak azaldığı, Basic Blue için kısmen azaldığı görülmüştür.

4.5. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

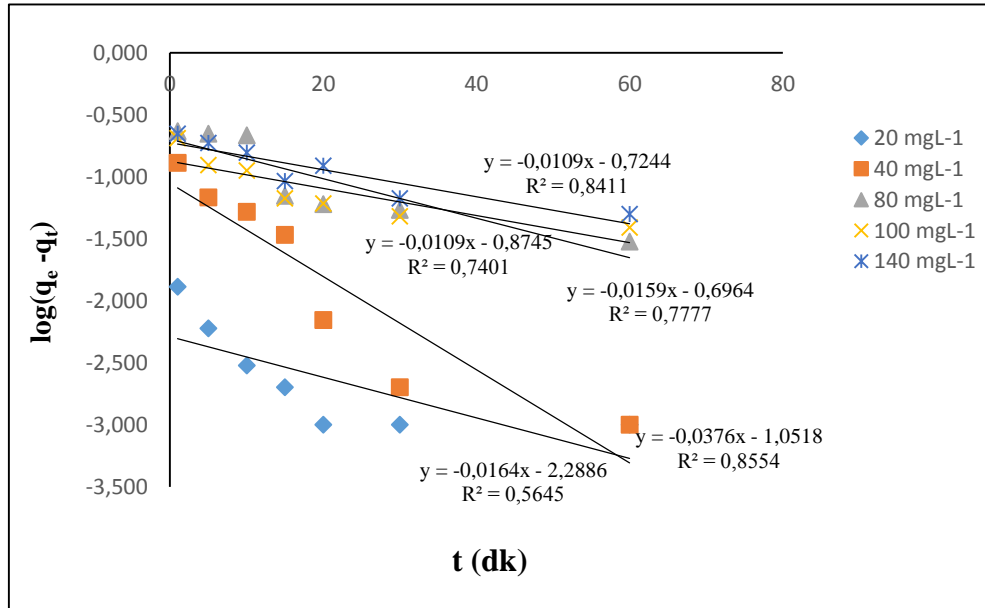
Diatomit üzerine Basic Blue ve Neutral Red’in adsorpsiyonunun kinetiği yalancı birinci dereceden (Pseudo first-order), yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) ve partikül içi difüzyon (Intra-particle diffusion) modellerine göre incelendi.

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

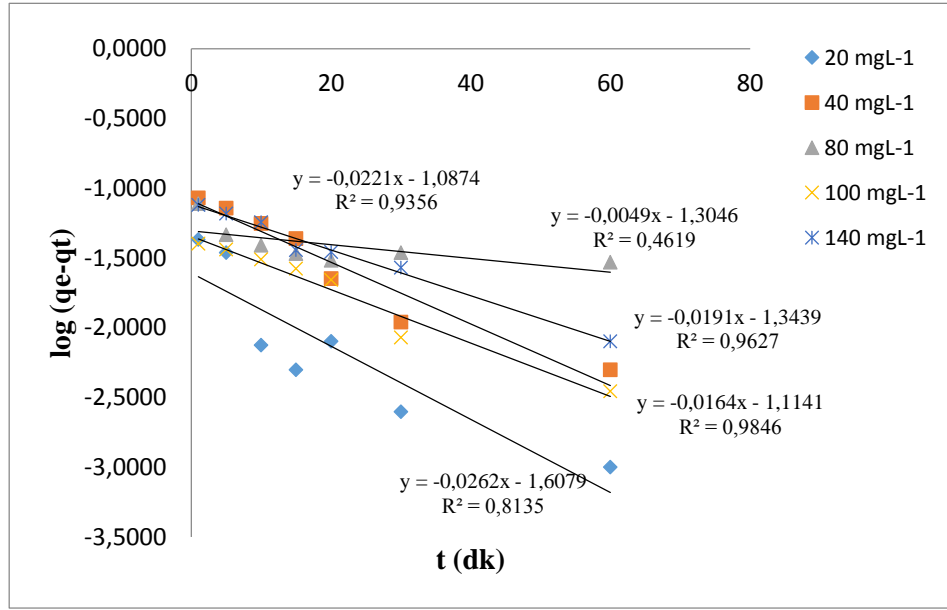
Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue ve Neutral Red için elde edilen veriler Çizelge 4.18’de verilmiştir. Diatomit üzerine Basic Blue ve Neutral Red’in yalancı birinci dereceden kinetik model grafikleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de gösterildi.

Çizelge 4. 18. Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinciden kinetiğinin parametreleri (298 K)

	Konsantrasyonlar (mg.L ⁻¹)	DeneySEL q _e (mg.g ⁻¹)	k ₁ (dk ⁻¹)	Hesaplanan q _e (mg.g ⁻¹)	R ²
Neutral Red	20	9.98	0.063	0.0246	0.8135
	40	19.97	0.0439	0.0450	0.9627
	80	39.96	0.0508	0.0817	0.9356
	100	49.96	0.0377	0.0768	0.9846
	140	99.79	0.0112	0.0499	0.4619
Basic Blue	20	9.98	0.0377	5.145	0.5648
	40	19.94	0.0865	0.088	0.8554
	80	39.88	0.0250	0.133	0.7401
	100	49.75	0.0366	0.201	0.7777
	140	69.58	0.0251	0.188	0.8411



Şekil 4. 19. Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinciden kinetik grafiği (T: 298 K)



Şekil 4. 20. Farklı konsantrasyonlarda Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği (T: 298 K)

Çizelge 4.18'de görüldüğü gibi korelasyon değerlerinin düşük olması adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik modele uymadığı söylenebilir. Denklemlerden elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e değerleri ile aynı veya birbirine yakın olması gerekir (Wang ve ark. 2007; Han ve ark. 2010).

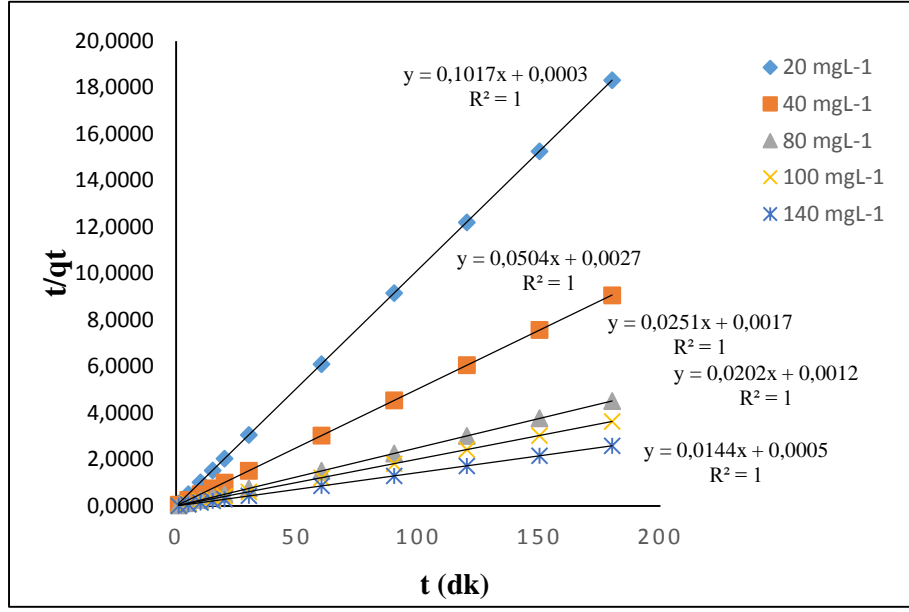
4.5.2. Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo Second-Order) Kinetik Modeli

Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue ve Neutral Red için elde edilen veriler Çizelge 4.19'da verilmiştir. Diatomit üzerine Neutral Red ve Basic Blue'nun yalancı ikinci dereceden grafikleri Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de gösterildi.

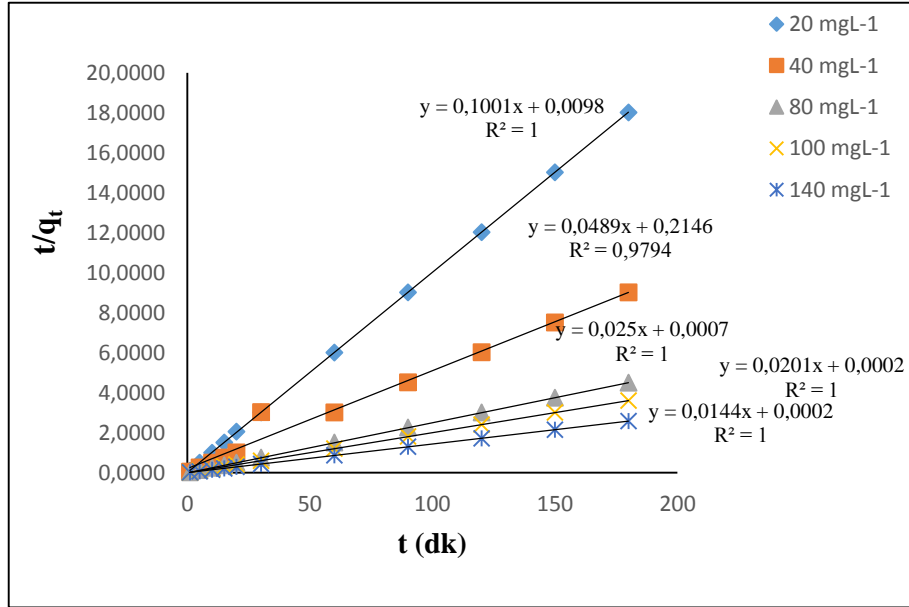
Çizelge 4. 19. Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin parametreleri (298 K)

	Konsantrasyonlar (mg.L ⁻¹)	Deneysel q _e (mg.g ⁻¹)	Hesaplanan q _e (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	R ²
Neutral Red	20	9.98	9.99	1.022	1
	40	19.97	20.449	0.011	0.97
	80	39.96	40	0.892	1
	100	49.96	49.75	2.02	1
	140	69.79	69.44	0.964	1
Basic Blue	20	9.98	9.83	3.44	1
	40	19.94	19.84	0.94	1
	80	39.88	39.84	0.371	1
	100	49.75	49.50	0.340	1
	140	69.58	69.44	0.414	1

Çizelge 4.19'da dikkat edilirse, Neutral Red ve Basic Blue için elde edilen kinetik doğruları ve korelasyon değerleri (R²=1) olduğu görülür. Denklemlerden elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine yakın olması adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik model uyduğu söylenebilir. Bu durum her iki boyar maddenin diatomit ile kimyasal bir etkileşiminin olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4. 21. Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalnız ikinci dereceden kinetik grafiği (T: 298 K).



Şekil 4. 22. Farklı konsantrasyonlarda Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalnız ikinci dereceden kinetik grafiği (T: 298 K)

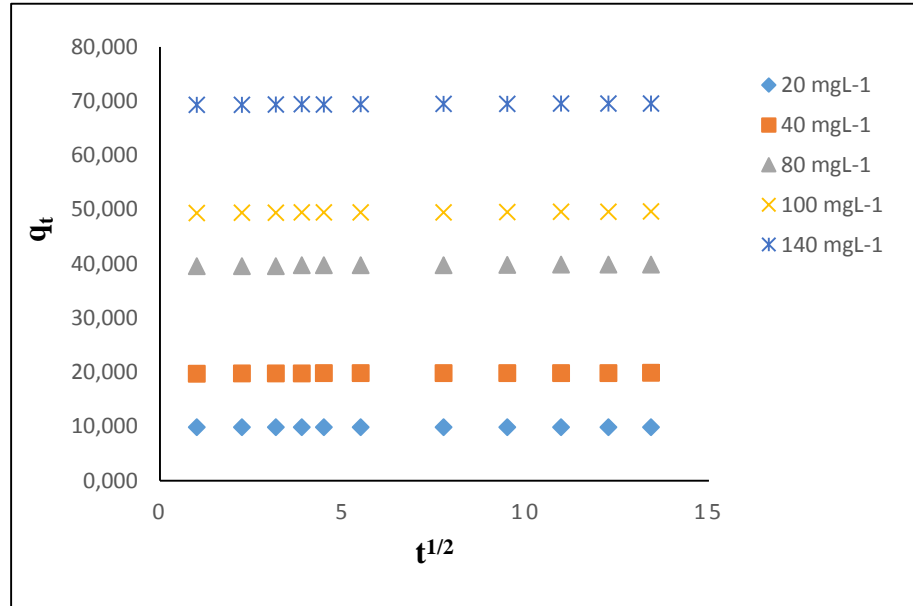
4.5.3. Partikül İçi Difüzyon (Intra-Particle Diffusion) Modeli

Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue ve Neutral Red için elde edilen veriler Çizelge 4.20'de verilmiştir. Basic Blue ve Neutral Red için partikül içi difüzyon kinetiğini gösteren grafikler Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de gösterildi.

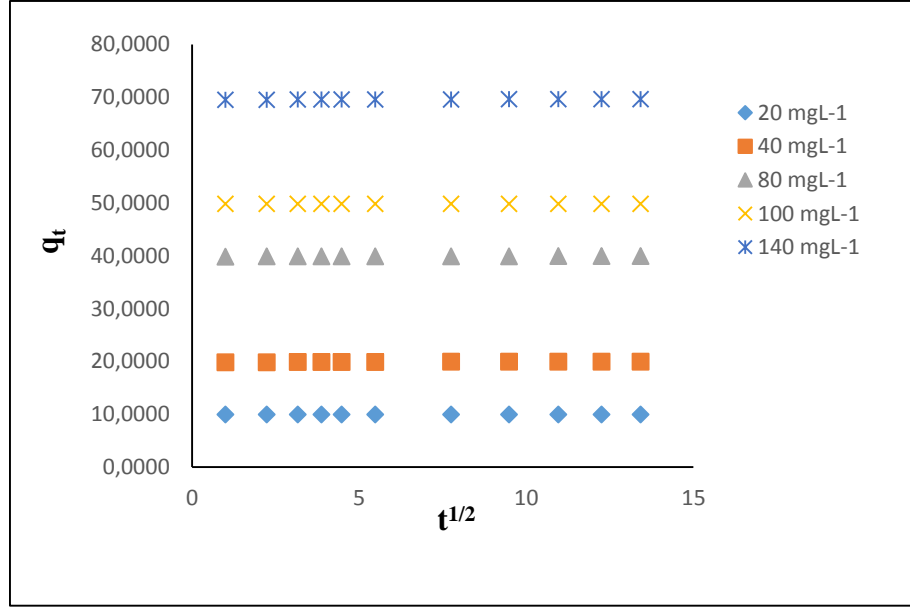
Çizelge 4. 20. Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetiğinin parametreleri (298 K)

	Konsantrasyonlar (mg.L ⁻¹)	k _i	R ²
Neutral Red	20	0.029	0.6204
	40	0.089	0.9166
	80	0.075	0.9312
	100	2.042	0.9399
	140	0.097	0.9825
Basic Blue	20	0.0007	0.5174
	40	0.096	0.7420
	80	0.0243	0.8541
	100	0.0208	0.9408
	140	0.0207	0.9395

Partikül içi difüzyon doğrusu incelendiğinde partikül içi hız sabiti değerlerinin derişim arttıkça arttığı gözlenmektedir (Uğurlu ve Karaoğlu, 2011).



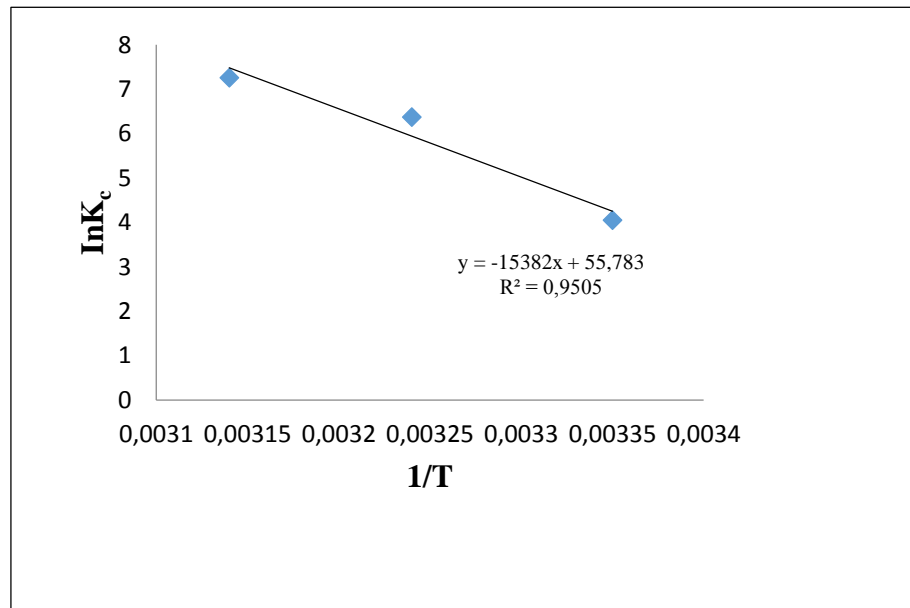
Şekil 4. 23. Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetiğinin grafiği



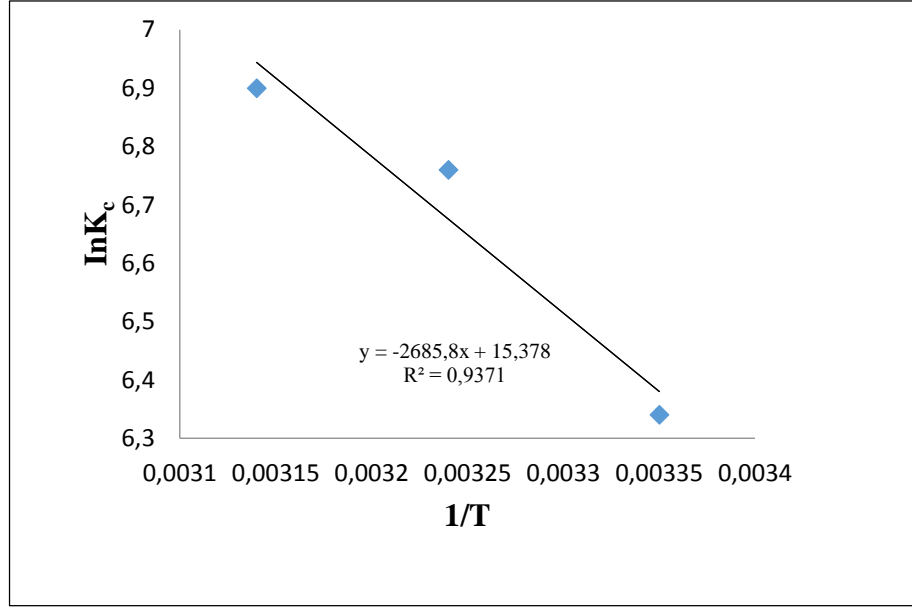
Şekil 4. 24. Farklı konsantrasyonlarda Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetiğinin grafiği

4.6. Adsorpsiyona İlişkin Termodinamik İncelemeler

Basic Blue ve Neutral Red boyar maddelerinin diatomit üzerine adsorpsiyonunun termodinamik incelemeleri her iki boyar madde için 20 mg.L⁻¹'lik boyar madde konsantrasyonunda ve doğal pH değerlerinde (Neutral Red pH:6.9, Basic Blue için pH:6.2) 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 25. Farklı konsantrasyonlarda Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Clasius-Clapeyron grafiği



Şekil 4. 26. Farklı konsantrasyonlarda Neutral Red diatomit üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Clarius-Clapeyron grafiği

Çizelge 4. 21. Basic Blue'nun farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri (C₀: 20 mg.L⁻¹, pH:6.2)

Sıcaklık (K)	K _c	ΔG° (J.mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	4.05	-10034.16		
308	6.37	-16311.73	126904.89	461.26
318	7.26	-19194.36		

Çizelge 4. 22. Neutral Red'in farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri (C₀: 20 mg.L⁻¹, pH:6.9)

Sıcaklık (K)	K _c	ΔG° (J.mol ⁻¹)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	6.34	-15707.80		
308	6.76	-17029.39	22323.4	127.20
318	6.90	-18242.57		

Neutral Red ve Basic Blue için standart gibbs serbest enerjisi (ΔG°) değerleri negatif bulundu. Buna göre, her iki boyar maddenin diatomit tarafından adsorplanma işlemlerinin kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğu söylenebilir. Bu iki boyar madde için artan sıcaklıkta ΔG° azalmaktadır. Neutral Red ve Basic Blue'ya ait standart entalpi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri pozitif olarak bulunmuştur.

Entalpinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, pozitif ΔS° değerleri ise adsorbant yüzeyinde yapısal değişimlerin olabileceğini göstermektedir.

4.7. İkili Sistemde Adsorpsiyon Çalışması

İkili adsorpsiyon sisteminde Neutral Red ve Basic Blue için farklı konsantrasyonlarda (20 mg/L-20 mg/L N.R-B.B, 40 mg/L-40 mg/L N.R-B.B, 80 mg/L-80 mg/L N.R-B.B) hazırlanan 10 ml'lik çözeltilere 0.02 g diatomit ilave edilerek 25°C'de belirli zaman aralıklarında 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. İkili sistemde elde edilen deneysel veriler Çizelge 4.23, Çizelge 4.24, Çizelge 4.25, Çizelge 4.26, Çizelge 4.27 ve Çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4. 23. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:25°C)

C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
20 mg/L	1	0.020	19.98	9.99	99.9
	5	0.016	19.984	9.992	99.92
	10	0.011	19.989	9.995	99.95
	15	0.010	19.99	9.995	99.95
	20	0.007	19.993	9.997	99.97
	30	0.007	19.993	9.997	99.97
	60	0.010	19.99	9.995	99.95
	90	0.012	19.988	9.994	99.94
	120	0.009	19.991	9.996	99.96
	150	0.007	19.993	9.997	99.97
	180	0.005	19.95	9.975	99.75
40 mg/L	1	0.028	39.972	19.986	99.93
	5	0.022	39.978	19.989	99.945
	10	0.014	39.986	19.993	99.965
	15	0.012	39.988	19.994	99.97
	20	0.010	39.99	19.995	99.975
	30	0.013	39.987	19.994	99.968
	60	0.010	39.99	19.995	99.975
	90	0.009	39.991	19.996	99.978
	120	0.007	39.993	19.997	99.983
	150	0.007	39.993	19.997	99.983
	180	0.006	39.994	19.997	99.985
80 mg/L	1	0.063	79.937	39.969	99.921
	5	0.056	79.944	39.972	99.93
	10	0.055	79.945	39.973	99.931
	15	0.056	79.944	39.972	99.93
	20	0.047	79.953	39.977	99.941
	30	0.045	79.955	39.978	99.944
	60	0.044	79.956	39.978	99.945
	90	0.041	79.959	39.980	99.948
	120	0.039	79.961	39.981	99.951
	150	0.038	79.962	39.981	99.953
	180	0.035	79.965	39.983	99.956

Çizelge 4. 24. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:35°C)

C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
20 mg/L	1	0.015	19.985	9.993	99.93
	5	0.013	19.987	9.994	99.94
	10	0.009	19.991	9.996	99.96
	15	0.008	19.992	9.996	99.96
	20	0.007	19.993	9.997	99.97
	30	0.006	19.994	9.997	99.97
	60	0.008	19.992	9.996	99.96
	90	0.008	19.992	9.996	99.96
	120	0.005	19.995	9.998	99.98
	150	0.005	19.995	9.998	99.98
	180	0.004	19.996	9.998	99.98
40 mg/L	1	0.026	39.974	19.987	99.935
	5	0.018	39.982	19.991	99.955
	10	0.012	39.988	19.994	99.97
	15	0.013	39.987	19.994	99.968
	20	0.009	39.991	19.996	99.978
	30	0.010	39.99	19.995	99.975
	60	0.011	39.989	19.995	99.973
	90	0.008	39.992	19.996	99.98
	120	0.007	39.993	19.997	99.983
	150	0.007	39.993	19.997	99.983
	180	0.006	39.994	19.997	99.985
80 mg/L	1	0.058	79.942	39.971	99.928
	5	0.056	79.944	39.972	99.93
	10	0.050	79.95	39.975	99.938
	15	0.052	79.948	39.974	99.935
	20	0.045	79.955	39.978	99.944
	30	0.034	79.966	39.983	99.958
	60	0.035	79.965	39.983	99.956
	90	0.032	79.968	39.984	99.960
	120	0.027	79.973	39.987	99.966
	150	0.029	79.971	39.986	99.964
	180	0.026	79.974	39.987	99.968

Çizelge 4. 25. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:45°C)

C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
20 mg/L	1	0.011	19.989	9.995	99.95
	5	0.011	19.989	9.995	99.95
	10	0.010	19.99	9.995	99.95
	15	0.008	19.992	9.996	99.96
	20	0.008	19.992	9.996	99.96
	30	0.007	19.993	9.997	99.97
	60	0.007	19.993	9.997	99.97
	90	0.006	19.994	9.997	99.97
	120	0.005	19.995	9.998	99.98
	150	0.005	19.995	9.998	99.98
	180	0.003	19.997	9.999	99.99
40 mg/L	1	0.014	39.986	19.993	99.965
	5	0.011	39.989	19.995	99.973
	10	0.009	39.991	19.996	99.978
	15	0.010	39.99	19.995	99.975
	20	0.006	39.994	19.997	99.985
	30	0.011	39.989	19.995	99.973
	60	0.009	39.991	19.996	99.973
	90	0.008	39.992	19.996	99.98
	120	0.006	39.994	19.997	99.985
	150	0.005	39.995	19.998	99.988
	180	0.005	39.995	19.998	99.998
80 mg/L	1	0.052	79.948	39.974	99.935
	5	0.050	79.95	39.975	99.938
	10	0.045	79.955	39.978	99.944
	15	0.044	79.956	39.978	99.945
	20	0.040	79.96	39.98	99.95
	30	0.034	79.966	39.983	99.958
	60	0.033	79.967	39.984	99.958
	90	0.033	79.967	39.984	99.958
	120	0.030	79.97	39.985	99.963
	150	0.025	79.975	39.988	99.968
	180	0.020	79.98	39.99	99.975

Çizelge 4. 26. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Neutral Red ve Basic Blue diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:25°C)

C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
20 mg/L	1	0.026	19.974	9.987	99.87
	5	0.025	19.975	9.988	99.88
	10	0.022	19.978	9.989	99.89
	15	0.021	19.979	9.990	99.90
	20	0.021	19.979	9.990	99.90
	30	0.019	19.981	9.991	99.91
	60	0.022	19.978	9.989	99.89
	90	0.024	19.976	9.988	99.88
	120	0.023	19.977	9.989	99.89
	150	0.021	19.979	9.990	99.9
180	0.018	19.982	9.991	99.91	
40 mg/L	1	0.051	39.949	19.975	99.873
	5	0.050	39.50	19.975	99.875
	10	0.040	39.96	19.98	99.9
	15	0.040	39.96	19.98	99.9
	20	0.039	39.961	19.981	99.903
	30	0.035	39.965	19.983	99.913
	60	0.034	39.966	19.983	99.915
	90	0.029	39.971	19.986	99.928
	120	0.027	39.973	19.987	99.933
	150	0.024	39.976	19.988	99.94
180	0.022	39.978	19.989	99.945	
80 mg/L	1	0.130	79.87	39.935	99.838
	5	0.124	79.876	39.938	99.845
	10	0.123	79.877	39.939	99.846
	15	0.122	79.878	39.939	99.847
	20	0.116	79.884	39.942	99.855
	30	0.117	79.883	39.942	99.854
	60	0.116	79.884	39.942	99.855
	90	0.114	79.886	39.943	99.858
	120	0.110	79.89	39.945	99.863
	150	0.102	79.898	39.949	99.873
180	0.100	79.9	39.95	99.875	

Çizelge 4. 27. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Neutral Red ve Basic Blue diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:35°C)

C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
20 mg/L	1	0.025	19.975	9.988	99.88
	5	0.023	19.977	9.989	99.89
	10	0.023	19.977	9.989	99.89
	15	0.020	19.98	9.99	99.9
	20	0.021	19.979	9.990	99.90
	30	0.021	19.979	9.990	99.90
	60	0.020	19.98	9.99	99.9
	90	0.021	19.979	9.990	99.90
	120	0.020	19.98	9.99	99.9
	150	0.018	19.982	9.991	99.91
180	0.016	19.984	9.992	99.92	
40 mg/L	1	0.033	39.967	19.984	99.918
	5	0.027	39.973	19.987	99.933
	10	0.025	39.967	19.988	99.938
	15	0.024	39.975	19.988	99.94
	20	0.019	39.981	19.991	99.953
	30	0.020	39.980	19.99	99.95
	60	0.022	39.978	19.989	99.945
	90	0.021	39.979	19.990	99.948
	120	0.024	39.976	19.988	99.94
	150	0.022	39.978	19.989	99.945
180	0.019	39.981	19.991	99.953	
80 mg/L	1	0.128	79.872	39.936	99.84
	5	0.124	79.876	39.938	99.845
	10	0.097	79.903	39.952	99.879
	15	0.090	79.91	39.955	99.888
	20	0.086	79.914	39.957	99.893
	30	0.085	79.915	39.958	99.894
	60	0.081	79.919	39.960	99.899
	90	0.090	79.91	39.955	99.879
	120	0.085	79.915	39.958	99.894
	150	0.082	79.918	39.959	99.898
180	0.075	79.925	39.963	99.906	

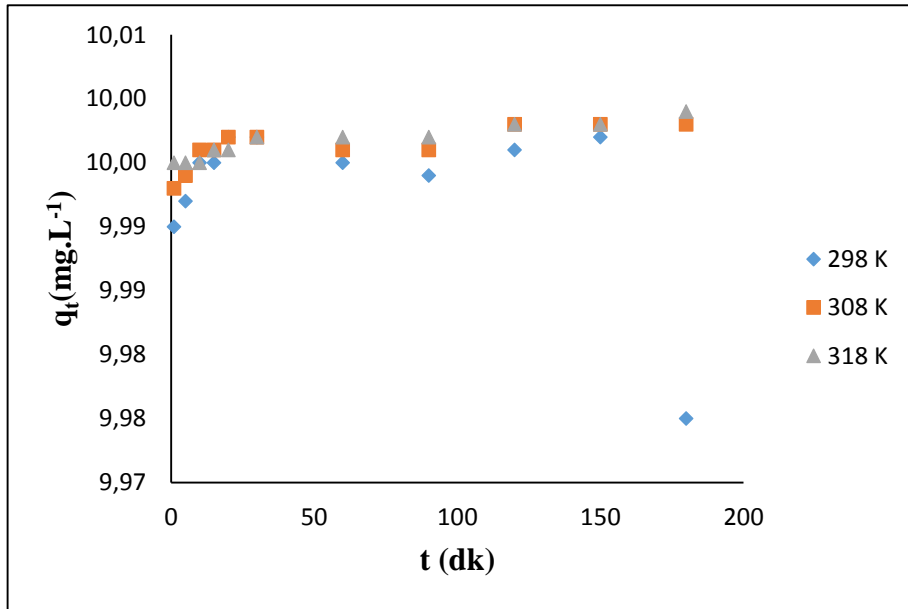
Çizelge 4. 28. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Neutral Red ve Basic Blue diatomit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen veriler (T:45°C)

C₀	t (dk)	C_e (mg/L)	C_a (mg/L)	q_e (mg/g)	% Ads
20 mg/L	1	0.024	19.976	9.988	99.88
	5	0.022	19.978	9.989	99.89
	10	0.019	19.981	9.991	99.91
	15	0.020	19.98	9.99	99.9
	20	0.017	19.983	9.992	99.92
	30	0.016	19.984	9.992	99.92
	60	0.018	19.982	9.991	99.91
	90	0.020	19.98	9.99	99.9
	120	0.018	19.982	9.991	99.91
	150	0.016	19.984	9.992	99.92
180	0.014	19.986	9.993	99.93	
40 mg/L	1	0.030	39.97	19.985	99.925
	5	0.027	39.973	19.987	99.933
	10	0.025	39.975	19.988	99.938
	15	0.022	39.978	19.989	99.945
	20	0.020	39.980	19.99	99.95
	30	0.018	39.982	19.991	99.955
	60	0.018	39.982	19.991	99.955
	90	0.019	39.981	19.991	99.953
	120	0.016	39.984	19.992	99.96
	150	0.014	39.986	19.993	99.965
180	0.014	39.986	19.993	99.965	
80 mg/L	1	0.126	79.874	39.937	99.843
	5	0.123	79.877	39.939	99.846
	10	0.120	79.88	39.94	99.85
	15	0.100	79.9	39.95	99.875
	20	0.082	79.18	39.96	99.897
	30	0.080	79.2	39.960	99.9
	60	0.074	79.926	39.963	99.908
	90	0.070	79.93	39.965	99.913
	120	0.069	79.931	39.965	99.913
	150	0.063	79.937	39.968	99.921
180	0.060	79.94	39.97	99.925	

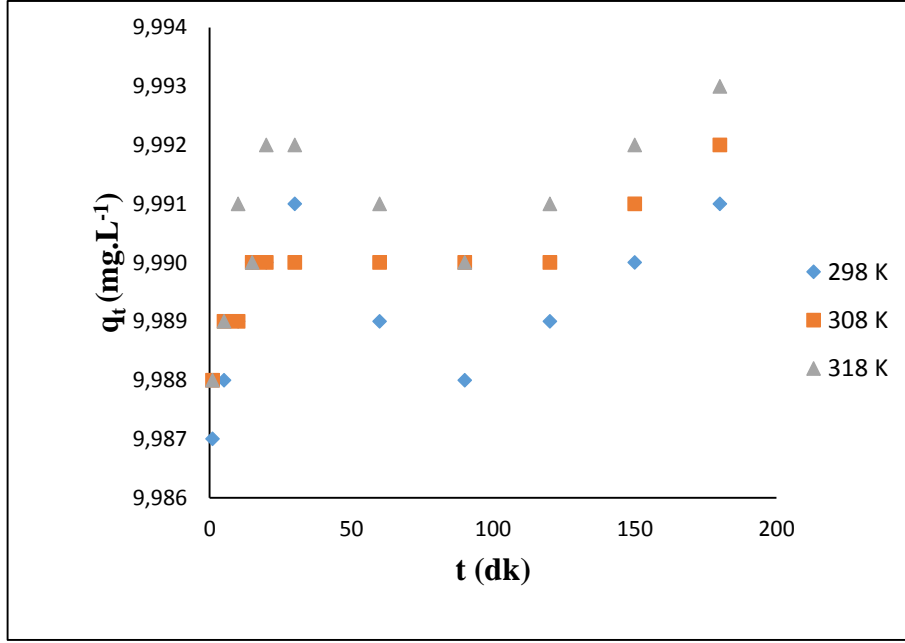
Çizelge 4. 29. Tekli ve ikili sistemde farklı konsantrasyonlarda Neutral Red ve Basic Blue'nun maksimum adsorpsiyon değerleri

Konsantrasyonlar	Neutral Red Mak. Adsorpsiyon			Basic Blue Mak. Adsorpsiyon		
	80	40	20	80	40	20
Tekli Sistemde	0.157	0.116	0.035	0.440	0.384	0.340
İkili Sistemde	0.090	0.029	0.024	0.032	0.009	0.012

Çizelge 4.29'da görüldüğü gibi yarışmalı adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarları, tekli durumlardaki adsorplanan miktarlardan daha azdır.



Şekil 4. 27. Farklı sıcaklıklarda ikili sistemde 20 mg/L-20 mg/L B.B.-N.R.'nun adsorpsiyonu

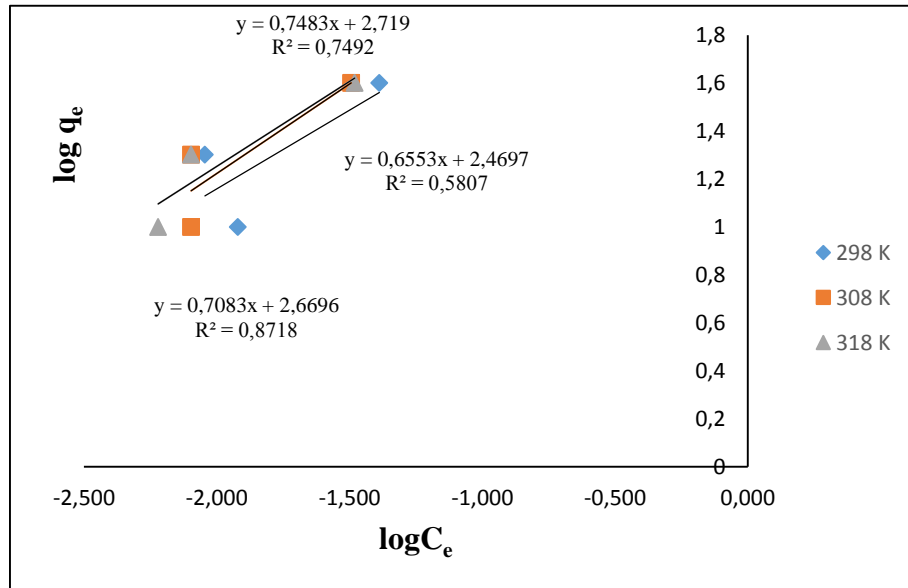


Şekil 4. 28. Farklı sıcaklıklarda ikili sistemde 20 mg/L-20 mg/L N.R.-B.B.'nun adsorpsiyonu

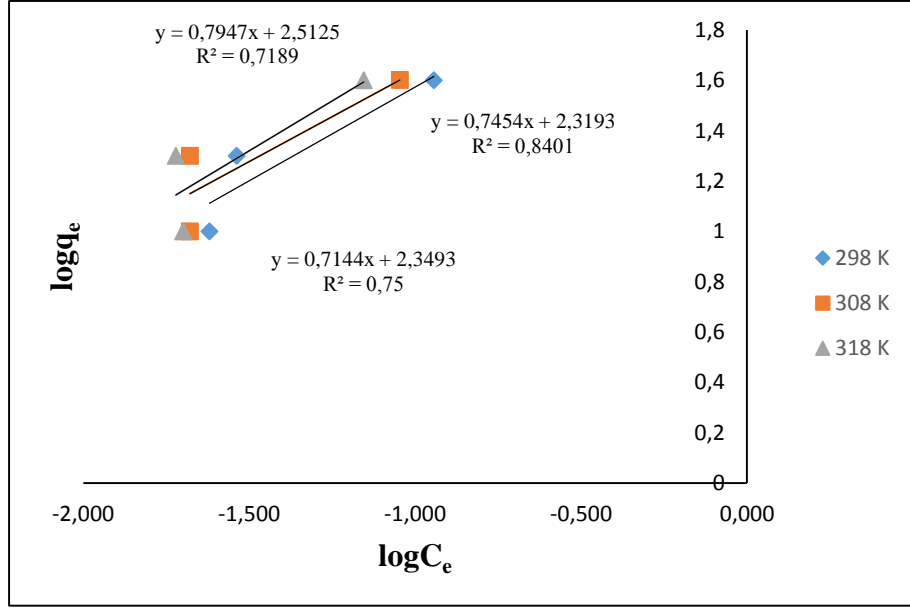
4.8. İkili Sistemde İzoterm Hesaplamaları

4.8.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermine uygunluk durumu korelasyon katsayısı (R^2) sonuçlarına göre değerlendirildi. Korelasyon katsayısı 1'e yaklaştığında uygunluk arttığı bilinmektedir.



Şekil 4. 29. İkili sistemde Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

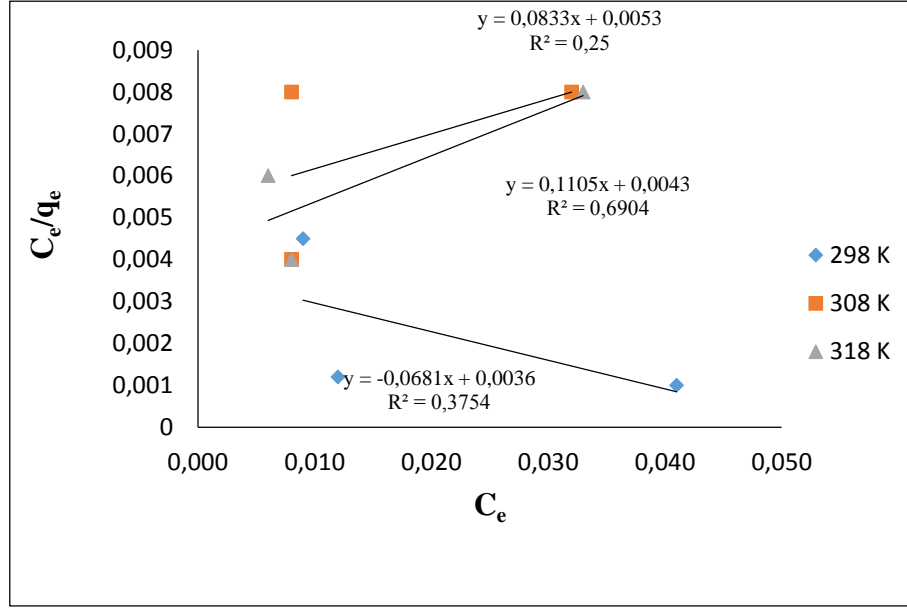


Şekil 4. 30. İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

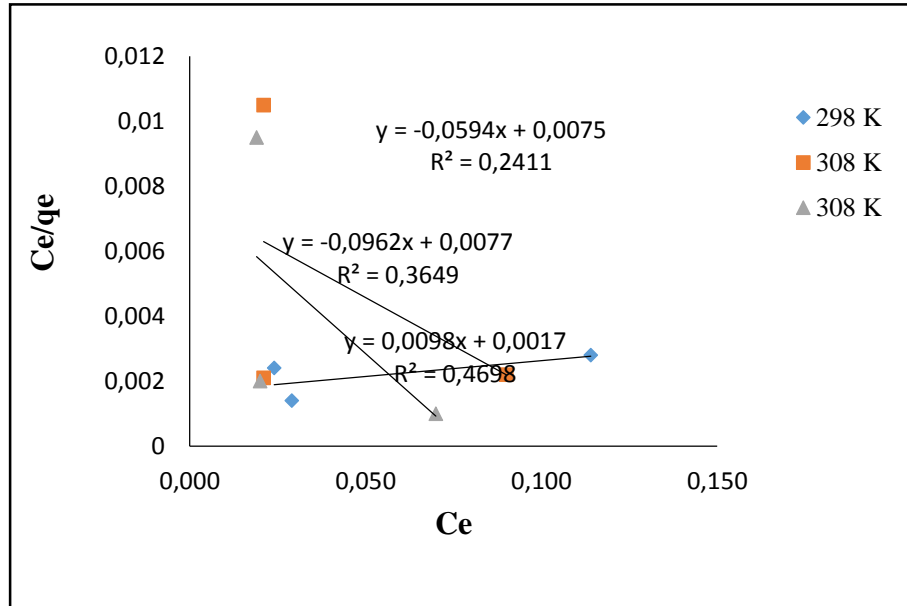
Çizelge 4. 30. İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri

	Neutral Red-Basic Blue			Basic Blue-Neutral Red		
T (K)	298	308	318	298	308	318
K_F	0.3653	0.3709	0.4001	0.3926	0.4264	0.4344
n	1.3415	1.3997	1.2583	1.5260	1.4118	1.3363
R^2	0.8401	0.75	0.71	0.58	0.8718	0.7492

4.8.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 4. 31. İkili sistemde Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi



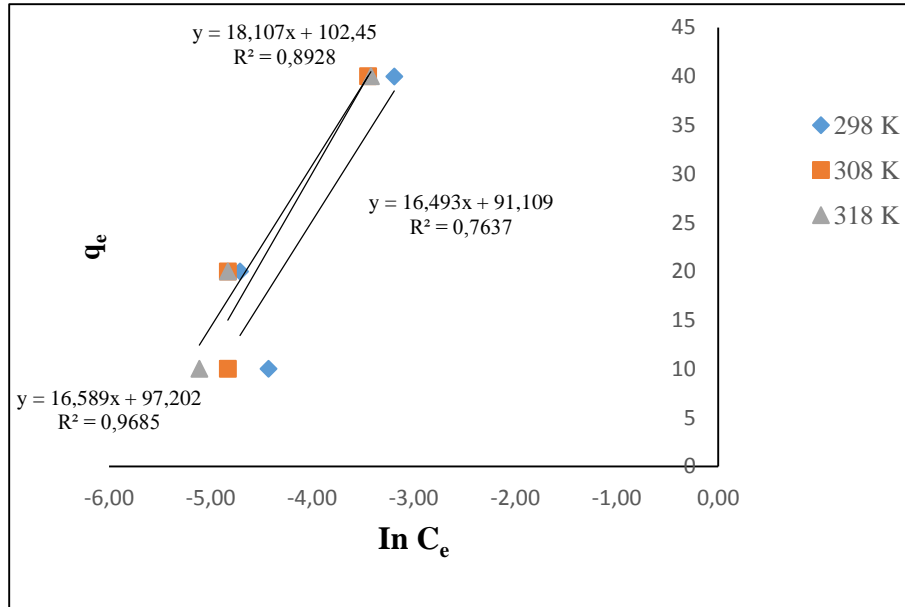
Şekil 4. 32. İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

Çizelge 4. 31. İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri

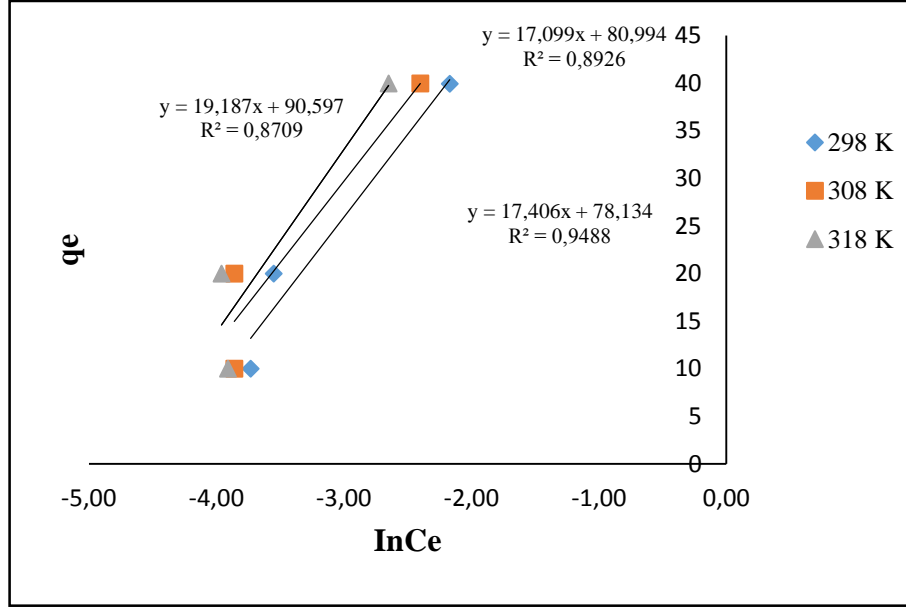
	Neutral Red-Basic Blue			Basic Blue-Neutral Red		
	298	308	318	298	308	318
T (K)	298	308	318	298	308	318
b (L/mg)	5.7670	-0.7920	-12.5	-144.92	15.87	2.57
$q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	102.04	-16.83	-10.39	-19.23	12.00	9.04
R^2	0.4698	0.2411	0.3754	0.3754	0.25	0.6904

Çizelge 4.31'de görüldüğü gibi ikili sistem için farklı sıcaklıklardaki korelasyon değerleri çok düşük çıktığından Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uymadığı söylenebilir.

4.8.3. Temkin İzotermi



Şekil 4. 33. İkili sistemde Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun Temkin izotermi



Şekil 4. 34. İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun Temkin izotermi

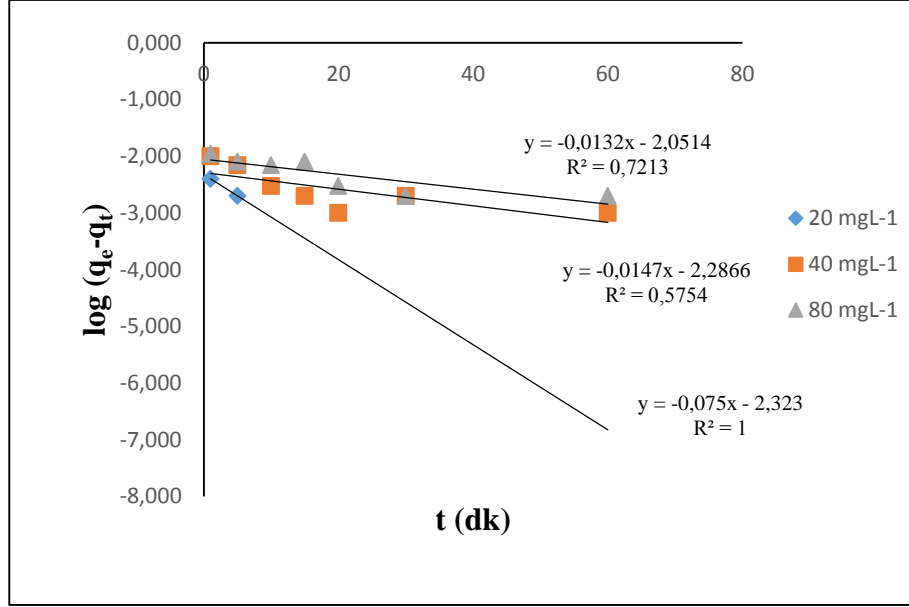
Çizelge 4. 32. İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit adsorpsiyonunda Temkin izoterm sabitleri

	Neutral Red-Basic Blue			Basic Blue-Neutral Red		
	298	308	318	298	308	318
T (K)	298	308	318	298	308	318
b_T	142.34	149.75	133.46	150.21	154.35	146.01
A_T	-0.889	-1.1157	-1.2726	-1.1011	-1.209	-1.215
R^2	0.9488	0.8926	0.3754	0.7637	0.9655	0.8928

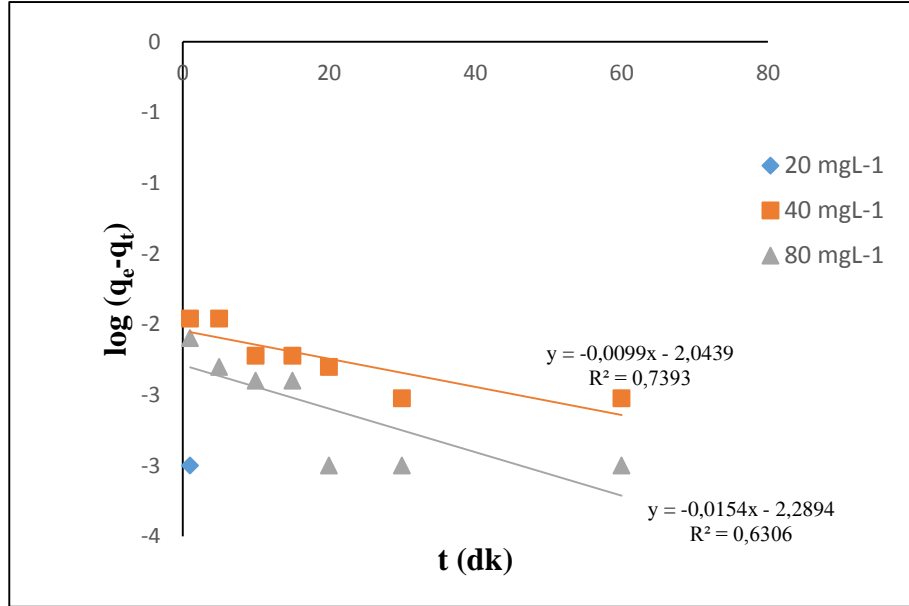
4.9. İkili Sistemde Kinetik İncelemeler

İkili sistem için elde edilen deneysel veriler yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modeline göre incelendi.

4.9.1. İkili Sistemde Yalancı Birinci Dereceden Tepkime Kinetiği



Şekil 4. 35. İkili sistemde Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden tepkime kinetiği

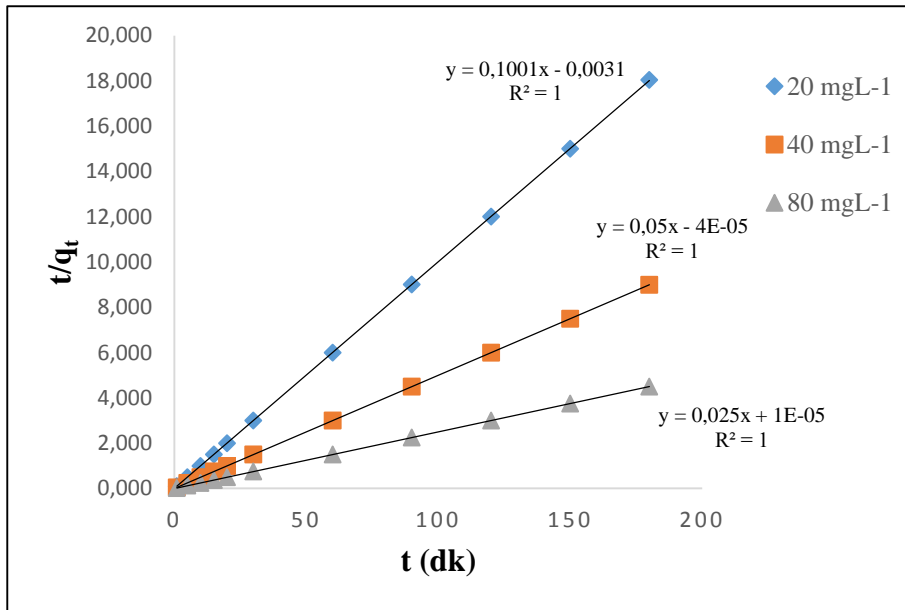


Şekil 4. 36. İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden tepkime kinetiği

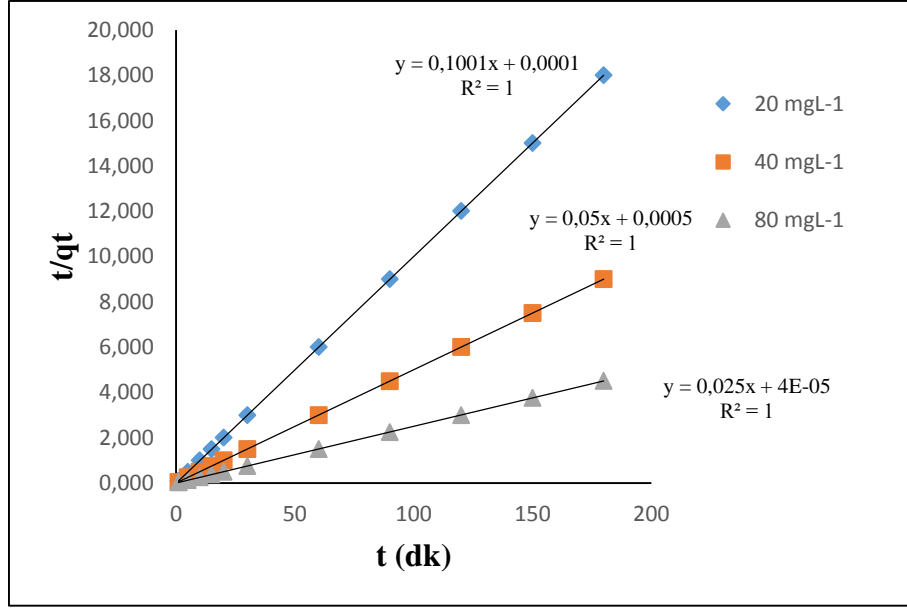
Çizelge 4. 33. İkili sistemde farklı derişimlerde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden tepkime kinetiği parametreleri

	Neutral Red-Basic Blue			Basic Blue-Neutral Red		
Konsantrasyon	20	40	80	20	40	80
k_1 (dk ⁻¹)	-	0.0227	0.0354	0.0303	0.0338	0.1727
q_e (mg.g ⁻¹)	-	$-9.03 \cdot 10^{-3}$	$5.13 \cdot 10^{-3}$	$8.88 \cdot 10^{-3}$	$5.16 \cdot 10^{-3}$	$4.75 \cdot 10^{-3}$
R^2	-	0.7393	0.6306	0.7213	0.5754	1

4.9.2. İkili Sistemde Yalancı İkinci Dereceden Tepkime Kinetiği



Şekil 4. 37. İkili sistemde Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiği

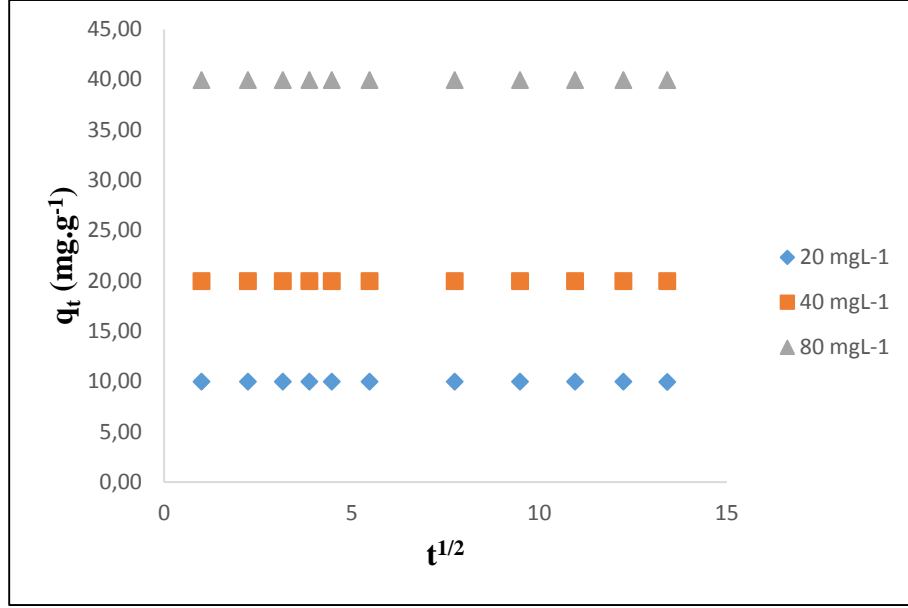


Şekil 4. 38. İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiği

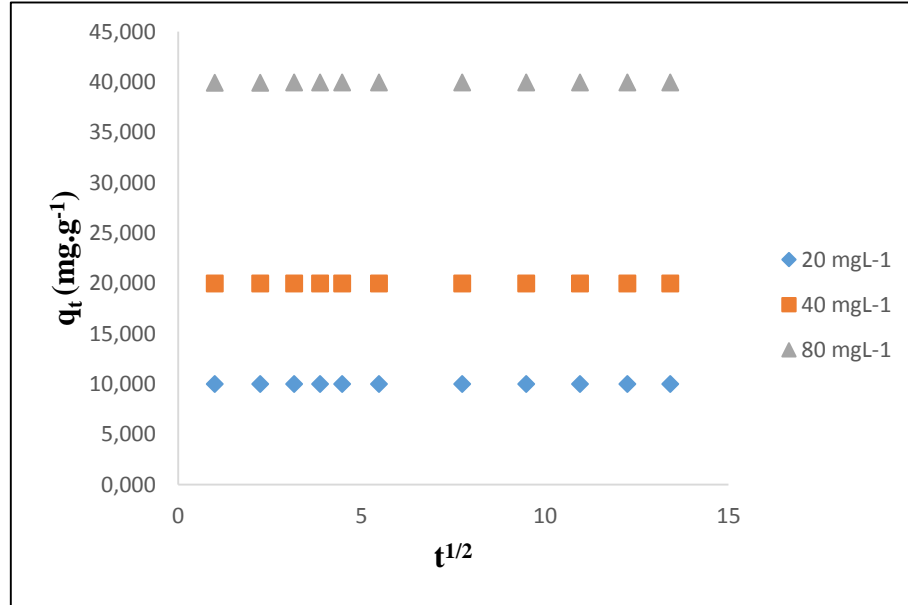
Çizelge 4. 34. İkili sistemde farklı derişimlerde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden tepkime kinetiği parametreleri

	Neutral Red-Basic Blue			Basic Blue-Neutral Red		
Konsantrasyon	20	40	80	20	40	80
$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	9.99	20	40	0.998	20	40
k_2	100.20	50	12.5	-324	-62.5	-62.5
R^2	1	1	1	1	1	1

4.9.3. İkili Sistemde Partikül İçi Difüzyon



Şekil 4. 39. İkili sistemde Basic Blue ve Neutral Red'in diatomit üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon



Şekil 4. 40. İkili sistemde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon

Çizelge 4. 35. İkili sistemde farklı derişimlerde Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit üzerine adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetiği parametreleri

	Neutral Red-Basic Blue			Basic Blue-Neutral Red		
Konsantrasyon	20	40	80	20	40	80
k_i	0.001	0.0011	0.001	-0.0005	0.0007	0.001
R^2	0.2028	0.9289	0.9124	0.1006	0.7025	0.8925

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, tekli ve ikili sistemde Neutral Red ve Basic Blue boyar maddelerinin diatomit yüzeyine adsorpsiyonu incelenmiştir. Her iki boyar maddenin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında çözelti konsantrasyonu, temas süresi, pH ve sıcaklığın etkisi çalışılmıştır.

Deneylemler sonucunda Neutral Red ve Basic Blue için ilk dakikalarda hızlı bir adsorpsiyon meydana geldiği, düşük konsantrasyonlar için kısa sürede tamamlanarak %98.17 değerine, yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyonun uzun sürede tamamlanarak %99.986 değerine ulaştığı görülmüştür.

Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde, başlangıçtan itibaren adsorpsiyonun arttığı gözlenmiş ve 90. dakikada maksimum düzeye ulaştığı görülmüştür.

Adsorpsiyon hızı ortamın pH'sına göre değişmektedir. Düşük pH'larda adsorpsiyon adsorbe edici yüzey adsorpsiyonu boya üzerindeki katyon grupları ile H⁺ iyonlarının varlığına bağlı olarak pozitif yüklü olabilmektedir. Daha yüksek pH'larda ise adsorban yüzey elektrostatik çekim kuvvetleri etkisi ile negatif yüklüdürler.

İzoterm incelemelerine göre, Neutral Red için Langmuir izoterm modeline en iyi uyduğu, Basic Blue için 308 K'de uyduğu görülmüştür. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 25°C'de Neutral Red için 321 mg.g⁻¹, Basic Blue için 30.12 mg.g⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Her iki boyar madde için elde edilen korelasyon değerleri göz önüne alındığında Neutral Red için Temkin izotermine uyumlu, Basic Blue için kısmen uyumlu olduğu söylenebilir. Freundlich izotermi için K_F değerleri 298 K'de Neutral Red için 0.3007, Basic Blue için ise 0.2850 bulunmuştur.

Kinetik incelemelere göre, Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit yüzeyine adsorpsiyonunun en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir.

Termodinamik incelemelere göre, Neutral Red ve Basic Blue'nun diatomit yüzeyine adsorpsiyonunda, serbest enerji değişimi (ΔG°) bütün sıcaklıklar için negatif olarak bulunmuştur. Standart entalpi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri ise pozitif olarak bulunmuştur.

Neutral Red ve Basic Blue için ikili sistemde diatomit yüzeyine adsorpsiyonunda sonuçlar uygun çıkmadığından dikkate alınmamıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada Neutral Red ve Basic Blue'nun adsorpsiyonu için kullanılan diatomitin uygun bir adsorbent olduğu ve diğer boyar maddelerin adsorpsiyonu içinde alternatif bir adsorbent olarak kullanılabilceği kanaatine varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Ackacha, M., Elsharif, L.A. 2012. The use of accia tortilis leaves as low cost adsorbent to reduce the lead cations from an aquatic environment. International Conference on Geological and Environmental Sciences, 36:80-84.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Tutunji, M.F. 2001. Sorption of lead ions on diatomite and manganese-oxides modified diatomite. Water Research, 35 (15):3724-3728.
- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad M.N. 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. Journal of Environmental Management, 69(3):229-238.
- Anonim, 2014. <http://www.marbleport.com/dogal-kaynaklar/38/diatomit> (Erişim Tarihi: 25.12.2017).
- Anonim, 2015. <http://www.tekstildershanesi.com.tr/bilgi-deposu/tekskilde-boya-ve-boyarmaddeler-1.html> (Erişim Tarihi: 20.12.2017).
- Bakiya lakshmi, K., Sudha, P.H. 2012. Adsorption of Copper (II) ion onto chitosan/sisal/banana fiber hybrid composite. International Journal of Environmental Sciences, 3(1):453-470.
- Basibuyuk, M., Forster, C.F. 2003. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) onto live activated sludge system. Process Biochemistry, 38(9):1-6.
- Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., Soulah, A. 2011. Adsorption of Lead (II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent. Journal Chemical Engineering 56(5):1804-1812.
- Çalışkan, N., Kul, A.R., Alkan, S., Söğüt, E., Alacabey, İ. 2011. Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. Journal of Hazardous Materials, 193:27-36.
- Çanakçı, D. 2010. Azo boyarmadde polimerlerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve tekstil boyacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- Çoruh, S., Gürkan, H.E., Kılıç, E., Geyikçi, F. 2014. Prediction of adsorption efficiency for the removal malachite green and acid blue 161 dyes by waste marble dust using a. Global NEST Journal, 16(4):676-689.
- Chiou, M.S., Li, H.Y. 2003. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. Chemosphere, 50:1095-1105.
- Dabrowski, A. 2001. Adsorption-from theory to practice. Advances Colloid Interface Science, 93:135-224.
- Danmaliki, G.I., Saleh, T.A. 2017. Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon. Chemical Engineering Journal, 307:914-927.

- Dizadji, N., Abootalebi Anaraki, N., Nouri, N. 2011. Adsorption of chromium and copper in aqueous solutions using tea residu. *International*, 8(3): 631-638.
- Dörtkol, M. 2014. Doğal ve Modifiye kil ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Nevşehir.
- Dubinin, M.M. 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. *Chemical Reviews*, 60:235-266.
- Elkady, M.F., Ibrahim, A.M., Abd El-Latif, M.M. 2011. Assesment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination*, 278:412-423.
- Eryılmaz, M. 2010. Biyokütleden elde edilen aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden ağır metal ve boyarmadde giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Feng, Q., Cheng, H., Li, J., Wang, P., Xie, Y. 2014. Adsorption behavior of basic dye from aqueous solution onto alkali extracted lignin. *BioResources* 9(2):3602-3612.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156:2-10.
- Freundlich, H.M.F. 1906. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57:385-470.
- Gong, R., Li, M., Yang, C., Sun, Y., Chen, J. 2005. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hell. *Journal of Hazardous Materials*, 137:865-870.
- Gong, R., Liu, Y., Jiang, Y., Li, C. 2009. Isothermal, kinetic and thermodynamic studies on basic dye sorption onto tartaric acid esterified wheat straw. *African Journal of Biotechnology*, 8 (24): 7138-7147.
- Gregory, AR., Elliot, S., Kluge, P. 1991. Ames testing of direct black 3B parallel carcinogenicity. *Journal of Appiled Toxicology*, 1:308-313.
- Halsey, G.D. 1952. The role of surface heterogeneity. *Advances in Catalysis*, 4:259-269.
- Han, B.P., Wang, Y., Sun, Q., Wang, L., Song, J., He, X., Dou, C. 2010. Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1056.
- Ho, Y.S., Mckay, G. 1998a. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70:115-124.
- Ho, Y.S., Mckay, G. 1998b. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76 (4):822-827.
- Ho, Y.S., Mckay, G. 1998c. Kinetic model for model lead (II) sorption on to peat. *Adsorption Science and Technology*, 16(4):243-255.

- Ho, Y.S., McKay, G. 1999. The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Research*, 33:578-584.
- Ho, Y.S., McKay, G. 2000. The kinetics of sorption studies of divalent metal ions onto sphagnum moss flat. *Water Research*, 34 (3):735-742.
- Hobson, J.P. 1969. Physical adsorption isotherms extending from ultra high vacuum to vapor pressure. *Journal Physical Chemistry*, 73:2720-2727.
- Horsfall, M., Spiff, A.I. 2005. Equilibrium sorption study of Al^{+3} , Co^{+2} and Ag^{+2} in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK) waste biomass. *Acta Chimica Slovenica* 52:174-181.
- 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. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 71:682-689.
- Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengraj, S., Yi, J. 2004. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. *Environmental Science Technology*, 38:924-931.
- Koble, R.A., Corrigan, T.E. 1952. Adsorption isotherm for pure hydrocarbons. *Industrial Engineering Chemistry*, 44:383-387.
- Koçer, O. 2013. Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kilis Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kilis.
- Kovo, A.S., Olu, S.C., Gwatana, E.S. 2014. Adsorption of chromium (IV) by a low cost adsorbent prepared from Neem Leaves. *Iranica Journal of Energy and Environment*, 5(3):277-286.
- Khalil, L.B., Girgis, B.S. 1998. Column removal of some dyestuffs by activated carbons derived from apricot stone shells. *Adsorption Science and Technology*, 16:405-414.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38 (11):2221-2295.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., Çınarlı, A. 2006. Bazik boyar maddelerin ağaçlı kömürlerinden elde edilen aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu. *Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 21: 3-4.
- McKay, G., Otterburn, MS., Aga, D.A. 1985. Fullers earth and fired clay as adsorbent for dye stuffs, equilibrium and rate constants. *Water Air Soil Pollution*, 24:307-322.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, IM., Marchant, R., Smyth, WF. 2001. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56:81-87.
- Miretzky, P., Cirelli, A.F. 2011. fluoride removal from water by chitosan derivates and composites. a review. *Journal of Fluorine Chemistry*, 132-4:231-240.

- Mohan, D., Gupta, V.K., Srivastava, S.K., Chander, S. 2001. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. *Colloid Surface*, 177(2-3):169-181.
- Mond Salleh, M.A., Khalid Mahmoud, D., Abu, Abdul Karim, N.A., İdris, A.B. 2012. Methylene Blue adsorption from aqueous solution by langstat peel. *Journal of Purity Utility Reaction and Enviromental*, 1(10):472-495.
- Morais, L.C., Freitas, O.M., Goncalves, E.P., Vasconcelos, L.T., Beca, C.G.G. 1999. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalytus bark: variables that define the process. *Water Research*, 33:979-988.
- Namasivayam, C., Kadirvelu, K. 1994. Coirpith, an agricultural waste by-product for the treatment of dyeing wastewater. *Bioresource Technology*, 48:79-81.
- Nas, M.S., Gür, A., Gür, T. 2017. Exploring thermodynamics and kinetic parameters of immobilized catalase enzyme via adsorption on krill clay. *Desalination and Water Treatment*. 67: 178-186.
- Oğuz, A. 2008. Yüksek fırın cürufu ve kazanaltı külünün asidik boyarmaddelerinin gideriminde kullanabilirliği. Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak.
- Ozacar, M., Şengil, A.I. 2005. Adsorption of metalcomplex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*, 96:791-795.
- Pandey, P.K., Sharma, S.K., Sambhi, S.S. 2010. Kinetics and equilibrium study of chorium adsorption on zeoliteNaX. *International Journal Environmental Science Tech*, 7(2):395-404.
- Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T. 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and Pigments*. 58:179-196.
- Porter, J.F., McKay, G., Choy, K.H. 1999. The prediction of sorption from a binary mixture acid dyes using single and mixed isotherm variants of the ideal absorbed solte theory. *Chemical Engineering Science*. 54:5863-5885.
- Rao, L.N. 2013. Adsorption of lead and zinc from aqueous solution using Terminilia Catappa l. as adsorbent. *International Journal of Engineering Research and Science&Technology*, 2(2):66-76.
- Redlich, O. Peterson, D.L. 1959. A useful adsorption isotherm. *Journal Physical Chemistry*, 63:1024-1026.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P. 2002. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Research*, 36:2824-2830.
- Shehata, A.M.A. 2013. Removal of methylene blue dyes from aqueous solutions by using treated animal bone as a cheap natural adsorbent. *International Journal of Emerging Techonology and Advanced Engineering*, 3(12):507-513.
- Shelke, R., Bharad, J., Madje, B., Ubale, M. 2010. Adsorption of acid dyes from aqueous solution onto the surface of acid activated Nirgudi Leaf powder

- (AANLP): A case study. *International Journal of ChemTech Resarch*, 2(4):2046-2051.
- Sips, R. 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *Journal Chemistry Physical*, 16:490-495.
- Şenol, H. 2015. Boyarmadde ve ağır metallerin bentonit ile adsorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Sivas.
- Taş, B., Çetin, M. 2012. Biyolojik orijinli tek doğal mineral: diyatomit. *Tübav Bilim Dergisi*, 5 (2): 28-46.
- Taşcı, Ç., 2010. Boyar maddeler. Bitirme Ödevi, Kimya Bölümü, Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Sakarya.
- Toth, J. 1971. State equations of the solid gas interface layer. *Acta Chemecial Academy Hung.*, 69:311-317.
- Yağız, A. 2016. Kivi kabuğu (Ordu) kullanılarak sulu çözeltilerden tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Velan, M. 2006. Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models. *Journal Hazardous Materials*, 133:304-308.
- Zhang, H., Wang, Z., Xie, X., Gao, J., Zhu, J., Xie, C. 2017. Comporisan of Choramphenical adsorption behavior on biochars derived from reed straws and municipal sewage sludge. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26 (7): 4390-4399.
- Zhang, J., Ping, Q., Niu, M., Shi, H., Li, N. 2013. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. *Applied Clay Science*, 83-84: 12-16.
- Zulfikar, M.A., Setiyanto, H., Djajanti, S.D. 2013. Effect of temperature and kinetic modelling of lignosulfonate adsorption onto powered eggshell in batch systems. *Songklanakarın Journal of Science and Technology*, 35 (3):309-316.
- Walker, G.M., Weatherley, L.R. 1998. Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon. *Enviromental Pollution*, 99:133-136.
- Wang, S., Ariyonto, E. 2007. Competitive adsorption of malachite gren and Pb^{+2} ions on natural zeolite. *Journal of Colloid Interface Science*, 314(1):25-31.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Meliha ÇALIŞKAN
Doğum Yeri : Malatya
Doğum Tarihi : 12.05.1987
E-mail : meliha_clskn@hotmail.com
İletişim Bilgileri : Ordu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Öğrenim Durumu :

Derece	Fakülte/Bölüm	Üniversite	Yıl
Önlisans	Yakınca Meslek Yüksekokulu Teknik Programlar Bölümü Tekstil Programı	İnönü Üniversitesi	2009
Lisans	Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü	Çukurova Üniversitesi	2014

İş Deneyimi:

Görev	Görev Yeri	Yıl
Bilgisayar İşletmeni	Ordu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi	2012
Şef	Ordu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi	2018