

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR İLE ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ DOĞAL
ZEOLİTLER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
METİL VİOLET GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Açelya ALSANCAK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ

NİSAN 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR İLE ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ DOĞAL
ZEOLİTLER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
METİL VİOLET GİDERİMİ

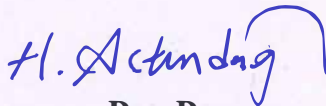
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Açelya ALSANCAK

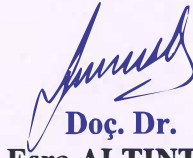
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 10/04/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
Hüseyin ALTUNDAĞ
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
Esra ALTINTIĞ
Üye



Dr. Öğr.Üyesi.
Hülya DEMİRHAN
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Açelya ALSANCAK

10.04.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e ve bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin KARACA'a, ve sayın hocam Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a, yüksek kimyager Muhammet Emre HİŐİR'e, beni bugünlere getiren, maddi manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen annem Tülay ALSANCAK ve kardeşim Cansu ALSANCAK'a yanımda olmasa da her zaman varlığını hissettiğim babam Atila ALSANCAK'a teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2017-50-01-080) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
ZEOLİT VE BOYALAR.....	3
2.1. Doğal Zeolitlerin Oluşumu	3
2.2. Zeolitlerin Minerallerin Özellikleri.....	3
2.3. Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	4
2.3.1. Kirlilik kontrolü.....	4
2.3.2. Enerji	5
2.3.3. Tarım ve hayvancılık	5
2.3.4. Madencilik ve metalürji	5
2.3.5. Diğer kullanım alanları.....	5
2.4. Boyar Maddeler	6
2.4.1. Boyar maddeler ve etkileri	7
2.5. Konu İle İlgili Yapılmış Çalışmalar	7

BÖLÜM 3.

ADSORPSİYON.....	11
3.1. Adsorpsiyonun Tanımı	11
3.2. Sıvı ve Gazların Adsorpsiyonu	12
3.3. Katı ve Sıvı Adsorpsiyonu	12
3.4. Katı - Gaz Adsorpsiyon.....	12
3.5. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	13
3.5.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	13
3.5.2. Kimyasal adsorpsiyon	13
3.5.3. İyon (elektrostatik) adsorpsiyonu.....	14
3.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	14
3.6.1. Freundlich izotermi	15
3.6.2. Langmuir izotermi.....	15
3.6.3. Brunauer, emmett ve teller (B.E.T) izotermi.....	16
3.6.4. Temkin izotermi	16
3.7. Partikül İçi Difüzyon Modeli	17
3.8. Adsorpsiyon Etkileyen Faktörler	17
3.8.1. Adsorban özellikleri	17
3.8.2. Adsorplanan madde özellikleri.....	18
3.8.3. pH.....	18
3.8.4. Sıcaklık.....	18
3.8.5. Ortamdaki iyonların varlığı.....	19
3.9. Adsorpsiyon Kinetiği	19
3.9.1. Birinci derece kinetik model	20
3.9.2. Psödo - birinci derece kinetik model.....	20
3.9.3. İkinci derece kinetik model	21
3.9.4. Psödo- ikinci derece kinetik model	21
3.10. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	22

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE METOT	23
4.1. Hammadde ve Hazırlanması	23

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	23
4.3. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması	24
4.4. Sulu Çözeltiden Metil Violet Adsorpsiyonu	25
4.5. Klinoptilolit Fe ₃ O ₄ ile Kaplanması	25
4.6. Desorpsiyon Çalışmaları.....	26
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	27
5.1. XRD Sonuçları.....	27
5.2. SEM Sonuçları.....	29
5.3. SEM/EDS Görüntüleri	32
5.4. FTIR Sonuçları.....	33
5.5. pH'ın MV Adsorpsiyona Etkisi	36
5.6. MV Adsorpsiyonuna Adsorbant Miktarının Etkisi	37
5.7. Temas Süresinin MV Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	38
5.8. Başlangıç Konsantrasyonunun MV Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi	39
5.9. Sıcaklığın MV Adsorpsiyonuna Etkisi.....	40
5.10. MV Adsorpsiyon İzotermi	42
5.11. Adsorpsiyon Kinetiği	49
5.12. Partikül İçi Difüzyon Modeli	51
5.13. Desorpsiyon	53
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR	54
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ	62

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	:Yüzde
μm	:Mikrometre
Å	:Anstrom
Al_2O_3	:Alüminyum oksit
A_s	:Sips izoterm sabiti
A_T	:Temkin izoterm denge bağlama sabiti
B_R	:Redlich-Peterson izoterm sabiti
B_t	:Temkin izoterm sabiti
C_0	:Başlangıç boyar madde konsantrasyonu
CaO	:Kalsiyum oksit
C_e	:Adsorpsiyon sonrasında çözültide kalan maddenin konsantrasyonu
dk	:Dakika
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektroskopisi)
EDX	:Enerji Dağılımlı X ışını (Energy Dispersive x ray)
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$:Manyetit Zeolit
Fe_2O_3	:Demir III oksit
FeSO_4	:Demir II sülfat
FeCl_3	:Demir III klorür
FTIR	:Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
g	:Gram
K_1	:Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti
K_2	:Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti
K_2O	:Potasyum oksit
K_f	:Freundlich izoterm sabiti
K_L	:Langmuir izoterm sabiti

K_{PR}	:Redlich izoetern sabiti
K_S	:Sips izoterm sabiti
K_T	:Toth izoterm sabiti
M	:Adsorbentin kütlesi
M_A	:Boyar maddenin molekül ağırlığı
mg	:Milligram
mL	:Mililitre
MnO	:Mangan oksit
MV	:Metil Viyole
N	:Adsorpsiyon yoğunluğu
Na_2O	:Sodyum oksit
nm	:Nanometre
P_0	:T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı
Q_e	:Adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı
R_L	:Ayrırma faktörü
SEM	:Scanning Electron Microscopy (Taramalı elektron mikroskop)
SiO_2	:Silisyum oksit
t	:Zaman
TiO_2	:Titanyum oksit
V	:P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart hacmi
ΔG°	:Serbest enerji değişimi
ΔH°	:Entalpi değişimi
ΔS°	:Entropi değişimi
E	:Polanyi potansiyeli
α	:Başlangıç adsorpsiyon hızı
β	:Desorpsiyon sabiti
XRD	:X-Ray Diffraction (X-ışını kırınımı)
UV	:Ultra viyole
Z	: Zeolit

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Bir absorban taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri [Perry R., 1984].	11
Şekil 3.2. İzoterm tipleri [Berkem, A. R., 1994].	14
Şekil 4.1. MV molekülünün açık formülü	23
Şekil 4.2. Fe ₃ O ₄ -Z sorbenti sentezinin şematik gösterimi.	26
Şekil 5.1. Z'nin saf halinin XRD spektrumları	27
Şekil 5.2. Fe ₃ O ₄ -Z'nin XRDspektrumları	28
Şekil 5.3. Z'nin adsorpsiyon sonrası XRD spektrumları	28
Şekil 5.4. Fe ₃ O ₄ -Z adsorpsiyon sonrası XRD spektrumları	29
Şekil 5.5. Z'nin Saf halinin SEM görüntüsü (10µm)	30
Şekil 5.6. Fe ₃ O ₄ -Z saf halinin SEM görüntüsü (10µm)	30
Şekil 5.7. Z'nin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü (10µm)	31
Şekil 5.8. Fe ₃ O ₄ - Z'nin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü (10µm).	31
Şekil 5.9. Fe ₃ O ₄ -Z Sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüleri.	32
Şekil 5.10. Fe ₃ O ₄ -Z'nin EDS analiz sonuçları	33
Şekil 5.11. Z' nin FTIR spektrumu	34
Şekil 5.12. Fe ₃ O ₄ -Z 'nin FTIR spektrumu	34
Şekil 5.13. MV adsorpsiyonu sonrası Z' nin FTIR spektrumu	35
Şekil 5.14 MV adsorpsiyonu sonrası Fe ₃ O ₄ -Z' nin FTIR spektrumu	35
Şekil 5.15. pH'ın MV giderimi verimine etkisi (MV konsantrasyonu: 100 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,2 g/100mL).	37
Şekil 5.16. Madde miktarının MV giderimine etkisi (MVkonsantrasyonu: 100 mg/L, sıcaklık: 298 K; pH:7).	38
Şekil 5.17. Temas süresinin MV adsorpsiyonu üzerindeki etkisi (pH: 7, MV konsantrasyonu: 100 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,2 g/100mL).	39

Şekil 5.18. Başlangıç konsantrasyonunun MV giderimi üzerindeki etkisi (pH: 7, sıcaklık: 298 K, miktar:0,2 g).	40
Şekil 5.19. Sıcaklığın Z ve Fe ₃ O ₄ -Z Adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	40
Şekil 5.20. Fe ₃ O ₄ -Z ve Z'nin MV adsorpsiyonu ln Kd ve 1/T grafiği.....	41
Şekil 5.21. 0,2 g Z için 298 K'deki Langmuir izoterm grafiği	42
Şekil 5.22. 0,2 g Z için 298 K'deki Freundlich izoterm grafiği.....	43
Şekil 5.23. 0,2 g Z için 308K'deki Langmuir izoterm grafiği	43
Şekil 5.24. 0,2 g Z için 308 K'deki Freundlich izoterm grafiği.....	44
Şekil 5.25. 0,2 g Z için 318 K'deki Langmuir izoterm grafiği	44
Şekil 5.26. 0,2 g Z için 318 K'deki Freundlich izoterm grafiği.....	45
Şekil 5.27. 0,2 g Fe ₃ O ₄ -Z için 298 K'deki Langmuir izoterm grafiği	45
Şekil 5.28. 0,2 g Fe ₃ O ₄ -Z için 298 K'deki Freundlich izoterm grafiği.....	46
Şekil 5.29. 0,2 g Fe ₃ O ₄ -Z için 308 K'deki Langmuir izoterm grafiği	46
Şekil 5.30. 0,2 g Fe ₃ O ₄ -Z için 308 K'deki Freundlich izoterm grafiği.....	47
Şekil 5.31. 0,2 g Fe ₃ O ₄ -Z için 318 K'deki Langmuir izoterm grafiği	47
Şekil 5.32. 0,2 g Fe ₃ O ₄ -Z için 318 K'deki Freundlich izoterm grafiği.....	48
Şekil 5.33. Z ve Fe ₃ O ₄ -Z için psödo 1. Derece denklem grafiği.....	49
Şekil 5.34. Z ve Fe ₃ O ₄ -Z için psödo 2. Derece denklem grafiği.....	50
Şekil 5.35. Fe ₃ O ₄ -Z nin partikül içi difüzyon modeli	52
Şekil 5.36. Z nin partikül içi difüzyonu	52
Şekil 5.37. Fe ₃ O ₄ -Z'nin adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği.....	53

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Doğal zeolitlerin oluşumu [Köktürk 1995].....	3
Tablo 2.2. Klinoptolit yapıların kimyasal yapısı [Belç Baykal B, Oldenburg M., Sekoulov I., 1996b].....	4
Tablo 2.3. Farklı adsorbanlar arasında MV adsorpsiyonunun karşılaştırılması.....	10
Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon ayırt edici özellikleri [Berkam A., 1994]	13
Tablo 5.1. MVadsorpsiyonu başlangıç pH üzerine etkisi	36
Tablo 5.2. Madde miktarının MV adsorpsiyonuna etkisi	38
Tablo 5.3. Temas süresinin MV adsorpsiyonu üzerine etkisi	38
Tablo 5.4. MV Başlangıç Konsantrasyonun % Adsorpsiyon Giderimi	39
Tablo 5.5. Z için MV adsorpsiyonun termodinamik parametreleri	41
Tablo 5.6. Fe ₃ O ₄ -Z için MV adsorpsiyonun termodinamik parametreleri	41
Tablo 5.7. Z için 298 K'deki Langmuir ve Freundlich izoterm verileri	42
Tablo 5.8. Z için 308 K'deki Langmuir ve Freundlich izoterm verileri	43
Tablo 5.9. Z için 318 K'deki Langmuir ve Freundlich izoterm verileri	44
Tablo 5.10. Fe ₃ O ₄ - Z için 298 K'deki Langmuir ve Freundlich izoterm verileri	45
Tablo 5.11. Fe ₃ O ₄ - Z için 308 K'deki Langmuir ve Freundlich izoterm verileri	46
Tablo 5.12. Fe ₃ O ₄ - Z için 318 K'deki Langmuir ve Freundlich izoterm verileri	47
Tablo 5.13. MV adsorpsiyonu için 0,2 g Z Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.....	48
Tablo 5.14. MV adsorpsiyonu için 0,2 g Fe ₃ O ₄ -Z Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.....	48
Tablo 5.15. Z ve Fe ₃ O ₄ -Z için psödo 1. Derece denklem verileri.....	49

Tablo 5.16. Z ve Fe ₃ O ₄ -Z için psödo 2. Derece denklem verileri.....	50
Tablo 5.17. MV adsorpsiyonu için Z'nin psödo birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri.....	51
Tablo 5.18. MV adsorpsiyonu için Fe ₃ O ₄ -Z 'nin psödo birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri.....	51
Tablo 5.19. MV adsorpsiyonu için Fe ₃ O ₄ -Z ve Z nin partikül içi difüzyonu	51
Tablo 5.20. MV Z ve Fe ₃ O ₄ -Z ile partikül içi difüzyon içi parametreleri	52

ÖZET

Anahtar kelimeler: Klinoptiolit, metil violet, adsorpsiyon, desorpsiyon

Bu çalışmada Fe_3O_4 kaplı klinoptiolit magnetit nanoparçacıklar; Fe^{+2} ve Fe^{+3} 'ün kimyasal birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenen Fe_3O_4 /Klinoptilolitin (Fe_3O_4 -Z) nanoparçacıkları ile sentetik olarak hazırlanan metil violet çözeltisinin giderimi araştırılmıştır. Bu giderimde Fe_3O_4 'in magnetik özelliği ve klinoptilolitin boyar madde giderme kapasitesinde göz önüne alınmıştır.

Fe_3O_4 -Z magnetit nanoparçacıkların karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR), X ışınları difraksiyonu (XRD) ve Elementel Analiz (EDS) cihazları kullanılmıştır. Bu sentezin amacı Fe_3O_4 magnetit yapının oluşturulması ve klinoptilolitin Fe_3O_4 ile kaplanmasıdır.

Sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan nanoparçacıkların boyar madde giderim parametrelerinin belirlenmesi için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar ile başlangıç pH (1-9), temas süresi (5-240) dakika, adsorbent miktarı (0,1-1,0) g ve boyar madde başlangıç konsantrasyonu (25-150 mg/L) olarak tanımlanmıştır. Çalkalama analizi ile yapılan deneylerde boyar madde çözeltilerinin başlangıç ve çözeltide kalan konsantrasyonları Ultraviole (UV) cihazı kullanılarak 579 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Optimizasyon çalışmaları sonucunda pH 7, adsorpsiyon süresi 150 dakika olarak tespit edilmiştir. Sentezlenen parçacıklar ile boya giderim giderim yüzdeleri yaklaşık %92- %97 aralığında bulunmuştur.

IRON ENRICHMENT OF NATURAL ZEOLITES FOR METHYL VIOLET REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

SUMMARY

Key words: Clinoptilolite, methyl violet, adsorption, desorption

In this study, Fe₃O₄ coated clinoptilolite magnetite nanoparticles; Fe⁺² and Fe⁺³ were synthesized using the chemical co-precipitation method. The removal of the methyl violet solution prepared with the nanoparticles of Fe₃O₄/Clinoptilolite (Fe₃O₄-Z) synthesized by chemical precipitation method was investigated. In this removal, the magnetic properties of Fe₃O₄ and clinoptilolite were considered in the dye removal capacity.

For the characterization of Fe₃O₄-Z magnetite nanoparticles, scanning electron microscopy (SEM), fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and elemental analysis (EDS) devices were used. The purpose of this synthesis is the formation of the Fe₃O₄ magnetite structure and the coating of clinoptilolite with this structure.

Optimization studies were carried out to determine the dye removal parameters of the synthesized and characterized nanoparticles. The optimum conditions were determined by working within the range of pH 1-9, contact time between 5-240 minutes, adsorbent amount within the range of 0.1-1.0 g and initial dye concentration in the range of 25-150 mg/L. In the experiments conducted in the shaker, the starting and residual concentrations of the dyestuff solutions were measured at 579 nm wavelength using the ultraviolet visible (UV-vis) spectrophotometer. As a result of the optimization studies, pH was determined as 7 and adsorption time was determined as 150 minutes. The dye removal using the synthesized particles was found in the range of about 92% to about 97%.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünyada istenmeyen çevresel sorunlardan biride su kirliliğidir [M. Kousha, S. Tovokoli, 2015]. Gözle görülen kirleticilerin başında boya, tekstil, deri, gıda işleme, boyama, kâğıt hamuru ve kâğıt gibi endüstride kullanılan başka kimyasallar atık suyun içinde bulunur. Reaktif boyalar renklendirme tekstili için kullanılan yüksek dereceli renkli organik maddeler içerir [N.F. Cardoso, 2012, A. Çelikli 2014]. Boyaların %10-%60'ında büyük miktarda tekstil sırasında üretilen boyamalar sonucunda kaybedilmektedir. Kimyasal oksidasyon, fenton, katalizör, ıslak oksidasyon, ozonlama, elektro koagülas reaktif boyar maddelerin ve pigmentlerin atık sulardan uzaklaştırılması araştırmacılar için cilt tahrişine, mutasyon, kansere ve suda yaşamayan toksisiteye neden olduğundan önemli bir konudur. Kimyasal oksidasyon [D. Rajkuman 2007], fenton [S. Meriç 2004], katalizör, ıslak oksidasyon [S.C. Kim 2004], ozonlama [J. Wu 1998], elektro koagülasyon [A. Alinsafi 2005], ileri oksidasyon [M.H. Dehgnahi 2015], UV/ZnO [M.H. Dehghani 2016] ve iyon değişimi gibi boyaların uzaklaştırılması için farklı teknikler bulunmuştur. Uygulanan muamele seçenekleri arasında adsorpsiyon en etkili yöntemlerden biridir.

Endüstriyel atık sulardan renk vericilerin uzaklaştırılması ve uygun adsorbentlerin kullanılması adsorpsiyon işleminin en önemli uygulamasıdır. Aktif karbon [K. Nagarethinam, M. Mariappan, 2002], zeolit [O. Ozdemir 2004], biyokütle [YFu, T. Viraraghavan 2002], ve killer [M.M. Kamel, B.M 1991] birçok farklı adsorbenttir. Sulu atıklardan rengin giderilmesi için en uygun yöntem zeolitlerin adsorpsiyonudur. Boyar maddelerin giderilmesi için en kolay en ekonomik olan çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Son yıllarda, doğal zeolitlerin iyon değişim kapasitelerinin yüksek, maliyetlerin düşük olmalarından dolayı sıkça kullanılan yöntemler arasında bulunmaktadır. Özellikle atık suların arıtımında zeolitler sıkça kullanılmaktadır. Dünyanın en fazla kullanılan ve bulunan zeolitlerinden biri olan klinoptiolit heulant

üyesidir. Ca^{+2} , Na^+ , K^+ , ve Mg^{+2} gibi katyon iyonları üç boyutlu kristal yapılıdır. [G. Rodriguez-Fuentes, L.C. de Menorval, E. Reguera, F. Chavez Rivas 2008]. Bu katyonlar organik ve inorganik katyonlarla değiştirilebilir. Zeolitlerin fizikokimyasal özellikleri değiştirilebilir. Klinoptilolit ile sulu solüsyonlarda adsorpsiyon özelliklerine sahip fonksiyonelleşmiş zeolit malzeme hazırlamak için Fe^{+3} graftlamdan modifiye edilmiştir [Dong, Z. Xu, S.M. 2009].

Bu çalışmada Fe_3O_4 klinoptilolit kaplı magnetit nanoparçacıkları Fe^{+2} ve Fe^{+3} 'e kimyasal birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ ve Z 'nin adsorpsiyon deneylerinde önce yapının aydınlatılması için XRD, FTIR ve SEM/EDS analizleri yapılmıştır. Daha sonra Z ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ adsorbentleri ile MV boyar maddesinin giderimi için çeşitli adsorpsiyon parametreleri incelenmiştir. Z ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ adsorbentlerin sonuçları karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM 2. ZEOLİT VE BOYALAR

2.1. Doğal Zeolitlerin Oluşumu

Grup mineral ismi olan zeolitler volkanik küllerin su ortamından uzaklaştırılması sonucu oluşmuştur. Son 200 yılda rezerve edilerek kullanılan 200'ün üstünde sentetik, 50 çeşit doğal ve 9 çeşit mineralli zeolit doğada mevcuttur. Bunlar sırasıyla; klinoptilolit, analsim, şabazit, erionit, ferriyonit, hōlandit, lamonit, mordenit, gismodin, tombsosit ve filipsittir. Klinoptilolit dünya da rezerve olarak kullanılan bir zeolit türüdür. Genellikle tortullar arasında görülen orjinlerin volkanik olup olmadığını belirlenemeyen denizsel ya da gölsel ortamlarda oluşan zeolit yatakları Tablo 2.1.'de zeolitlerin oluşumda sıcaklığın nasıl etkilediği görülmektedir. Klinoptilolit; zararlı elementleri içermeyen, 750 °C ye kadar sıcaklığa, asit ve bazlara dayanabilen su, gaz ve metal iyonları bünyesinde değiştirebilir durumda tutan doğal bir cevherdir [Melenova ve ark., 2003].

Tablo 2.1. Doğal zeolitlerin oluşumu [Köktürk 1995].

Oluşum Tipi	Sıcaklık (C _o)	Cinsi
Derin ve Deniz Çökeltileri Bozunma	4-50	Filipsit, Klinoptilonit, Analsim Filipsit, Klinoptilonit, Şabazit, Erionit, Mordenit
Alkali ve Tuzlu Göller	20-50	Gismodin, Fojasit, Gonaidit, Natrolit, Analsim
Süzülen Yer altı Suları	20-50	Filipsit, Şabazit, Erionit, Mordenit, Tomsonit, Mesolit
Düşük Isılı Hidrotermal	25-100	Skolesit, Holandit,
Düşük Metamorfizma	200	Analsim
Primer Magnetik	200	Analsim

2.2. Zeolitlerin Minerallerin Özellikleri

Zeolitler, yapı olarak bal peteği veya kafese benzemektedir. 2-12 Å boyutlarında değişebilir katyon ve su ihtiva eden milyonlarca kanal ve boşluktan oluşmuştur. Zeolitler moleküller elek yapıdadır. Bunun nedeni, yer değiştirme özelliği olan sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlarından oluşmasıdır. Zeolitler katyon değişim

kapasitesine sahip bazı kil minerallerinden farklı olup buldukları ortamda çok uzun süre kalabilen ve suda çözünmeyen yüksek minerallerdir [Çelebi ve ark., 2004]. Alüminyum ve silis sayesinde birbirleri ile tetrahedral yapıda bağlanmışlardır [Zeolyst International 2009].

Doğal zeolitler klinoptilolit; toprak alkali katyonlar ve alkali elementler olan Na, K, Ca ve Mg gibi sulu alimono silikatlardır. Tablo 2.2.'de klinoptolit içinde bulunan bileşikler ve yüzde oranları verilmiştir.

Tablo 2.2. Klinoptolit yapıların kimyasal yapısı [Belor Baykal B, Oldenburg M., Sekoulov I., 1996b].

Kimyasal İçerik	Yüzde Oran %
SiO ₂	65-72
CaO	2,5-3,7
Fe ₂ O ₃	0,8-1,9
Al ₂ O ₃	10-12
K ₂ O	2,3-3,5
MgO	0,9-1,2
Na ₂ O	0,3-0,65
TiO ₂	0-0,1
MnO	0-0,08
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	9-125, 4,0-6,0

Kanada, Çin, İtalya, Bulgaristan ABD, Japonya, Avustralya, Macaristan ve Kore dünyada zeolit üretici ülkeler olarak ilk başta gelmektedir. Türkiye'de ise İzmir, Ankara, Kütahya, Kapadokya, Balıkesir ve Manisa'da bulunmaktadır [Çetinel 1993].

2.3. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliği incelendiği zaman; iyon değişikliği yapması, silis oranı, moleküler elek yapısının oluşu, torul yapısının oluşu, kristal yapısının gözenekli olması ve renklerinin açık olmasından dolayı endüstriyel alanda kullanılması için uygun görülmüştür. Son zamanlarda önemli bir yere sahip olan doğal zeolitlerin kullanım alanları; kirlilik kontrolü, tarım ve hayvancılık, enerji, maden-metalurji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana kısımda incelenebilir [DPT, 2001].

2.3.1. Kirlilik kontrolü

Zeolit minerallerin kirlilik kontrolünde yaygın olarak kullanılmasının sebebi; iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleridir. Zeolitler; sudaki atıkların tutulmasında, atık sularındaki metal iyonları ve azot bileşiklerinin tutulmasında, bacadan çıkan gazların adsorplanmasında, petrolden oluşan sızıntıların temizlenmesinde, çöplerin depolanmasında, oksijen üretiminde kullanılmaya başlamıştır.

2.3.2. Enerji

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacını kömür ve petrol karşılamaktadır. Bununla birlikte nükleer ve güneş enerjisi gibi enerji türleri kullanılmaktadır. Geliřtirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya başlanılmıştır. Bu kaynakların enerjiye dönüşümünde sentetik ve doğal zeolitlerden yararlanılmaktadır.

2.3.3. Tarım ve hayvancılık

Zeolitler gübrelerin kokusunu gidermek için kullanılmaktadır. Doğal zeolitler; toprak hazırlanmasında ve gübrelemede, gübre taşıyıcı tarımda ise ilaç taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Besicilikte hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

2.3.4. Madencilik ve metalürji

Zeolitler madencilikte maden yataklarının aranmasında kullanılmaktadır. Metalürji dalında ağır metallerin tutulmasında zeolitler yer almaktadır.

2.3.5. Diğer kullanım alanları

Zeolitler; Kirlilik oranı, enerji, tarım ve hayvancılık, madencilik ve metalürji alanlarının dışında kâğıt, inşaat, sağlık ve deterjan gibi farklı çalışma alanlarında kullanılmaktadır [DPT 2001].

2.4. Boyar Maddeler

Boyar maddeler; karmaşık molekül yapısına sahip, yüksek molekül ağırlıklı, sentetik ve organik bileşiklerdir. Bunun dışında; ısıya, suya ve birçok kimyasala karşı direnç gösterebilmektedir. Dekolorizasyonları oldukça güçtür. Bunun nedeni kompleks sentetik yapıların olmasıdır. Boyar madde atıklarının sularda tehlikeli olduğu belirlenmiştir. [Li-yan Fu 2001; Li, Z., Yuan, H., ve Hu, X. 2007].

Boyar maddeler azo boyar madde, antrakinin, indigo, azomethin, trimetil metan, poliolefin, nitro, ftolasiyanin, mandon, pigment, asidik ve bazik boyalar olarak farklı sınıflara ayrılmaktadır [Kocaer, O.F. ve Alkan, U. 2002].

Endüstri alanındaki sınıfları ise; azo boyalar, antrokinon temelli boyalar, sülfür, indigoid, trifenil metil ve fitalosiyenin temelli boyalardır. Tekstil endüstrisinde ise azo boya ve türevleri kullanılmaktadır [Esther F., Tibor, C., Gyula, O. 2004].

Günümüz teknolojisinde geniş ölçüde sentetik boyar maddeler kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi, deri tabaklama endüstrisi, kâğıt sanayinde, gıda teknolojilerinde, zirai araştırmalarda, saç boyama ve kozmetik alanlarında kullanılmaktadır [Esther vd 2004]. Boyar maddelerin oluşturmuş olduğu atık sularda oluşan renkler doğaya ve çevreye aşırı derecede zarar vermektedir. Atık sulara bakıldığı zaman ilk istenilmeyen madde renktir. Bu renklenme sudaki canlıların ışığı rahat kullanmalarını önlediğinden dolayı canlıların besin üretmesini de engellemektedir. Yapılarında bulunan metal ve kloridlerden dolayı toksit oluşturmaktadır. Estetik açıdan bakıldığı zamanda kötü görünmektedir. Bu nedenle boya giderimi oldukça önemlidir.

Ülkemizde su kirliliği kontrol yönetmeliğinde renk giderimi ile ilgili parametreler bulunmamaktadır. Avrupa Birliği Çevre Yasaları veya EPA kriterleri göz önüne alındığında tekstil endüstrisi için su kirliliği giderilmesi zor bir parametre haline gelmiştir [Clarke, EA. ve Anliker R. 1980].

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler karmaşık polimer yapılara sahiptir. Bunun nedeni, biyolojik arıtma dirençli, toksik ve refrakte maddeler olmasıdır. Bu maddeler degrasyona uğradıkları için oluşmuş olan aromatik halka yapısı ekosisteme zarar vermektedir [Sumathi, S. ve Manju, B.S. 2000].

2.4.1. Boyar maddeler ve etkileri

Asidik boyar maddeler ve suda çözünen reaktifler problemlerin en çok yaşandığı gruplardır. Kullanılan klasik arıtım yöntemleri bu boyar maddeler üzerinde etkili değildir. Reaktif boyar maddeler yüksek sıcaklık ve alkali ortamda koton fiberler üzerine tutunurlar. Bu boyar maddeler zayıf bağlanmalarından dolayı yaklaşık %40 ı koton fiberler üzerine tutunamadığından boyar madde atığı olarak kalır [Sumathi, S. ve Manju, B.S. 2000]. Non iyonik boyalar suda çözünmedikleri gibi iyonize de olmazlar. Bu yüzden toprakta yaşayan mikroorganizmalar ve bitkilere ciddi zarar vermektedir [Esther ve ark., 2004]. Ticari anlamda en çok azo grubu boyalar kullanılmaktadır. Bu boya grupları mikroorganizmalar tarafından kolayca tüf edilemezler. Tekstil atıklarında %60-%70 arasında azo grubu boyar maddeler bulunmaktadır. Bu boyar maddeler solüsyonlarda çözündükleri için klasik arıtım teknikleriyle arıtımları çok güçtür. Renklerinin parlak olması, düşük enerji maliyetine sahip olmasından dolayı sanayide kullanılmaktadır. Az konsantrasyonlar da bile suyun estetik özelliğini değiştirmesinin yanında çözünürlüğünü de düşürmektedir [Esther ve ark., 2004].

2.5. Konu İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Özdemir tarafından 2005 yapılan araştırmada, sulu çözeltilerden sepiyonit yüzeyine MV ve MM'nin adsorpsiyonu pH, iyon şiddeti ve sıcaklık, karıştırma hızı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna bağlı olarak çalışmalar yapılmıştır. Analiz sonuçlarında Langmuir izotermine uygunluk saptanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece olduğu ve adsorpsiyon prosesinde hız kontrol basamağının tanecik içi difüzyon olduğu izlenmiştir [Özdemir Y., 2005].

Elizondo ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılan çalışmada radyoaktif maddelerin sıvı atıklarında Cs ve Sr 'nin kliptonolit kullanılarak artırılması incelenmiştir. Kliptonolit öğütülmesi, miktarı, çözelti pH'ın verim üzerinde etkisi vardır. Sonuç olarak klinoptilolit etkin bir filtre olarak kabul edilmiştir [Elizondo N. V., Ballesteros E., Kharisov B. I., 2000].

Tekstil sanayisinde Scarlet B boyar maddesi çok miktarda kullanılmaktadır. Annadurai 2000 yılında yaptığı çalışmada tekstil atık sularında sıcaklık, pH, parçacık boyutları ve parametre adsorpsiyona etkisi kitosan giderimi ile incelenmiştir. [Annadurai, G., 2000].

Gautam ve arkadaşlarının 2015 yılında yapılan çalışmalarında Fe-Zn nanoparçacıklarını birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak çalışmaları sentezlemişlerdir. Nanokompozitler ile atık sulardan Malahit Yeşili ve Kongo Kırmızısı giderimini gerçekleştirmişlerdir. Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Malahit Yeşilinde 21,74 ve Kongo Kırmızısında 28,56 mg/g olarak bulmuşlardır [Gautam, R. K., 2015].

Hameed 2008 yılında yaptığı çalışmada ayçiçeği tohum kabuğu ile metil violet boyası ile ilgili deney yapmıştır. Çalışmada MV boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması analizlerini yapmışlardır. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon denklemleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [Hameed B.H.,2008].

Annadurai ve arkadaşlarının 2002 yılında yapmış oldukları analizlerde muz ve portakal kabuğu kullanılmasının sebebi düşük maliyetli adsorbent olmasıdır. Metil turuncu, Metilen mavisi, Rodamin B, Kongo kırmızı, Metil violet ve Amido siyah 10B boyalarının giderimi 30 °C'de ve 10-120 mg/L çalışmalar yapılmıştır. Boyar madde giderimi alkali pH'da daha başarılıdır. Muz kabuğunun pH'ın alkali olmasından dolayı portakal kabuğuna göre boya gideriminde daha iyi bir adsorbent olduğunu ortaya koymuşlardır [Annadurai, G., ve ark., 2002].

Özdemir ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları MV giderimi çalışmalarında, adsorban olarak sebiyonit kullanmışlardır. Adsorbsiyon işlemi üç saat sürmüştür. Langmuir izotermi ile oldukça iyi korelasyon gösterdiği bulunmuştur [Özdemir, Y., 2016].

Ahmad 2009 yılında yapmış olduğu çalışmada, iğne yapraklı pinus kabuğu tozunun, MV sulu çözeltilerden giderilmesi için potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Deneyleri, temas süresi, konsantrasyon, sıcaklık, pH ve dozajın bir fonksiyonu olarak gerçekleştirmişlerdir. Denge süresini 2 saat olarak bulmuşlardır. Boyar madde giderimi (mg / g), boyar madde konsantrasyonundaki ve temas süresindeki artışla birlikte arttığını bulmuşlardır. Termodinamik parametreler sonucunda pozitif değere sahip adsorpsiyon endotermik yapısı olduğunu göstermiştir [Ahmad. R., 2009].

Moradi ve arkadaşları 2016 yılında yapmış olduğu bu analizlerinde düşük maliyetli yöntemler kullanmıştır. Nano yapılı karbon kaplı kumdan hazırlanan numune su arıtımında kullanılmıştır. MV adsorban olarak kullanılmıştır [Moradi. S., 2016].

Nandi 2007 yılında yapmış olduğu çalışmada kaolin üzerinde MV adsorpsiyonu deneyi yapmışlardır. Adsorpsiyon analizleri psödö birinci ve ikinci derece denklemler ile analiz edilmiştir. İzoterm olarak Langmuir izotermine uygun olduğu bulunmuştur [Nandi. B.k., 2007].

Miyah ve arkadaşlarının 2015 yılında prolitif yüzey üzerine MV giderimi çalışmaları yapmışlardır. Optimum pH değerini olarak 6-8 olarak hesaplamışlardır. Adsorpsiyon denklemleri incelendiğinde psödo ikinci derece denkleme uygun olduğu görülmüştür. Langmuir izotermi için uygundur. Yapı olarak endotermiktir [Miyah. Et.al.,2015].

Farklı adsorbanların ve çalışmamızda kullandığımız adsorbanlarımızın adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırmalı olarak Tablo 2.3.'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Farklı adsorbanlar arasında MV adsorpsiyonunun karşılaştırılması

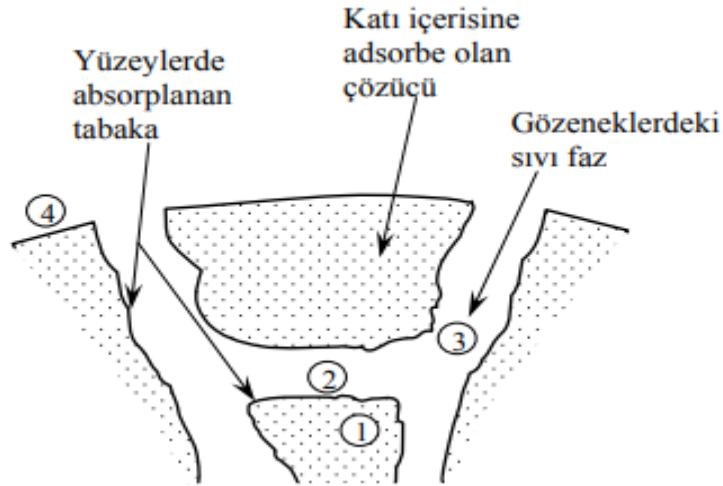
Adsorbent	pH	Sıcaklık (K)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Kaolin	7	303	47.27	Nandi, 2007.
Moroccan pyrophyllite	6.8	293	9.58	Miyah et al., 2015.
Sepiolite	6-7	333	10.24	Yas, 2006 [45]
Coniferous pinus bark powder	8	303	32.78	Ahmad, R. [2009]
chitin nano whiskers	7	298	39.56	Özdemir, Y.[2016].
HNT-Fe ₃ O ₄	7	303	20.04	Bonetto 2015 [48]
Carbon coated Sand	7	298	49.03	Moradi 2016 [49]
Z				This Study
Fe ₃ O ₄ -Z	6	298	56,82	This Study

Tablo 2.3. incelendiğinde ve bizim çalışmamız ile kıyaslandığında, düşük sıcaklıkta yüksek adsorpsiyon kapasitesinden dolayı, Fe₃O₄-Z adsorbentinin MV gideriminde uygun bir adsorban olabileceği sonucuna varılmıştır.

BÖLÜM 3. ADSORPSİYON

3.1. Adsorpsiyonun Tanımı

Adsorpsiyon; akışkan madde içerisinde çözülmüş halde bulunan birleşenlerin katı bir adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan yüzey bazında gerçekleşen yüzeyde tutunmasına denir. Şekil 3.1. adsorpsiyon mekanizması gösterilmektedir [Perry, R. H. ve Green, D., 1984].



Şekil 3.1. Bir adsorbent taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri [Perry R., 1984].

Şekil 3.1.'de ki yerleri ve fiziksel yapısı gösterilmektedir. Şekildeki numaralar ise kütle transfer mekanizmasını göstermektedir. Her bir aşama matematiksel olarak incelenebilir. Bu kademeler [Perry R., 1984];

- Adsorplanmış durumda difüzyon
- Faz sınır tabakalarında tepkime
- Tanecikler içinde sıvı fazda gözenek difüzyonu

- Taneciklerin dış yüzeyleri ve onu çevreleyen akışkan faz arasındaki kütle transferi

3.2. Sıvı ve Gazların Adsorpsiyonu

Zeolit üzerinde bir maddenin adsorpsiyonu 3 temel aşamada gerçekleşmektedir [Berkam A., 1994]:

- Zeolitin dış yüzeyine adsorplanması
- Zeolitin gözenekleri içine hareketi
- Zeolitin iç duvarına adsorplanması

3.3. Katı ve Sıvı Adsorpsiyonu

Katı_ sıvı adsorpsiyonun mikro taşının makro taşının ve sorpsiyon olmak üzere 3 ana başlıkta gerçekleşmektedir. Makro taşınım, adsorplanacak maddenin sıvı fazdan, sıvı- katı ara yüzeyine doğru olan difüzyon işlemidir. Mikro taşınım ise adsorplanacak maddenin mikro ve mikro altı gözeneklerindeki adsorpsiyon noktalarına doğru difüzyon hareketine denir. Adsorplanacak maddenin adsorban üzerindeki mekanizmasına ise sorpsiyon denir. Adsorbanın kalitesinin tamamlandığı yer sorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğu zamandır [Berkam A., 1994].

Adsorpsiyon sırasında, adsorplanan maddenin konsantrasyonu, analizin olduğu sıcaklık ve katı- sıvı adsorpsiyonu sırasında ortamın pH değeri, denge adsorpsiyon kapasitesini etkileyen parametrelerdir. Katı- sıvı adsorpsiyon sırasında pH etkisi, kullanılan absorbe edici maddenin yapısı ve adsorplanan maddenin özelliğine göre farklılıklar göstermektedir [Berkam A., 1994].

3.4. Katı - Gaz Adsorpsiyon

Gaz/ katı ara yüzeyinde gaz adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Gaz içerisinde bulunan birden fazla bileşenin katı yüzeyinde tutunmasına gaz adsorpsiyonu denir.

Adsorplanacak katının yüzeyi, miktarı, basınç ve sıcaklığına bağlıdır. Sıcaklık ve basınç sabit tutulacak olursa adsorplanan gazın miktarı katı yüzeyin alanına bağlı olacaktır. Adsorpsiyon özellikle mikro gözeneklerde gerçekleşmektedir [Berkam A., 1994].

3.5. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin bir kombinasyonu önem taşır. Fiziksel adsorpsiyon (Van der waals adsorpsiyonu), kimyasal adsorpsiyon ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç şekilde gerçekleşmektedir. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler bu arada çözünürlük adsorpsiyonu için önem taşır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edici özellikleri Tablo 3.1.'de görülmektedir [Nas, Z.M., 2006].

Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon ayırt edici özellikleri [Berkam A., 1994]

Özellik	Fiziksel	Kimyasal
Adsorpsiyon ısısı kJ/mol	20-40	>80
Adsorpsiyon hızı	273 K' de hızlı	273 K' de yavaş
Desorpsiyon	Kolay	Zor
Spesifik olma	Spesifik değil	Çok spesifik
Kaplama	Çok tabaka	Tek tabaka

3.5.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon; adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve tersinir bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonda basıncın azalmasıyla desorpsiyon meydana gelir. Adsorpsiyon eğrisinin tersi yönünde gerçekleşmektedir [Savcı S., 2005].

3.5.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel gruplarının kimyasal reaksiyonları ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tepkimesi tersinmez ve tek tabakalıdır. Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmez. Sıcaklıkla kimyasal

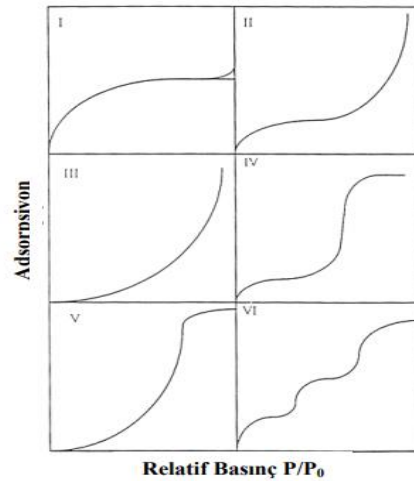
adsorpsiyon artmaktadır. Gaz ve katı arasındaki reaksiyon eğilimin bulunduğu hallerde kimyasal adsorpsiyon kendini göstermektedir [Beyhan, M., 2003].

3.5.3. İyon (elektrostatik) adsorpsiyonu

İyon adsorpsiyonu adsorban yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki elektriksel çekim kuvvetinden kaynaklanmaktadır. Adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi zıt elektrik yüklerinden kaynaklanmaktadır [Seyidoğlu, G. 2009].

3.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı, adsorbantın derişimine ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Sabit sıcaklık altında adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi, zeolitin bir maddeyi ne kadar adsorplayabileceği konusunda fikir vermektedir. Adsorplanan maddenin miktarı, derişimi, sıcaklığı ve adsorplanacak maddenin özellikleri bağlıdır. Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait izotermi vardır. Bunlar Şekil 3.2.'de görölmektedir [Berkem, A. R., 1994].



Şekil 3.2. İzoterm tipleri [Berkem, A. R., 1994].

3.6.1. Freundlich izotermi

Belli bir miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce basınçla hızla artmakta ve katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla madde miktarı daha yavaş artış izlemektedir. Suda ve atık suyun işlenmesinde kullanılan adsorpsiyon karakteristikler için freundlich izotermi kullanılmaktadır. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde matematiksel olarak ifade edilmektedir [Beyhan, 2003] (Denklem 3.1):

$$q_e = Kf \cdot C_e^{1/n} \quad (3.1)$$

q_e : m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı

C_e : adsorplanan maddenin derişimi

Kf ve n : adsorban ve adsorplan madde ile sıcaklıktır.

3.6.2. Langmuir izotermi

Langmuir izoterminde, yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorlandığı bir adsorpsiyondur. Adsorpsiyonda yüzeyin her tarafında örtülmediği yer yer örtülmelerin olduğu yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi var sayımlar söz konusudur [Langmuir, I., 1916]. Langmuir izotermi aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir (Denklem 3.2):

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.2)$$

q_e : m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı

q_m : m kütlesinin adsorpladığı maksimum madde miktarı

C_e : adsorplanan maddenin derişimi

b : adsorban ve adsorplanan madde ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

3.6.3. Brunauer, emmett ve teller (B.E.T) izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller [Brunauer, S., Emmett, S. P. H. and Teller, E., 1972].
Aşağıda yer alan varsayımları yapmışlardır:

- Katının yüzeyi tek bir molekül tarafından kaplanmadan önce çoklu moleküller tabaka oluşturmaktadır,
- Her biri için denge meydana geldiğinde Adsorpsiyon dengesi gerçekleşmiştir.
- Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğu ve her tabakanın eşit olduğu kabul edilen BET çok tabakalı adsorpsiyonu gösterir.

BET, bu varsayımlarla hareketle şu bağıntıyı önermiştir (Denklem 3.3):

$$V = V_m \frac{c.P}{(P_0 - P) \left[1 + \frac{(c-1).P}{P_0} \right]} \quad (3.3)$$

V: P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart hacmi,

P₀: T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı,

V_m: Yüzeyin tek bir moleküler tabaka tarafından kaplanması durumunda adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri,

c: verilen herhangi bir sıcaklık sabitidir.

3.6.4. Temkin izotermi

Adsorpsiyon enerjisinin düşük olmasının nedeni Freundlich eğişitliğindeki gibi üstel olmayıp doğrusal olması temkin izoterminde açıklanmıştır. Temkin izotermi şu şekilde ifade edilmektedir [Şencan., 2001]. (Denklem 3.4).

$$qe = \frac{R.T}{b_T} \ln(A_T \cdot C_e) \quad (3.4)$$

A_T: Temkin izoterm sabiti (I/mmol);

b_T: Temkin izoterm sabiti,

R: Gaz sabiti (J/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (K)dır.

3.7. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Adsorbantlar çözeltili kütlesinde katı faz içerisine partikül olarak taşınmaktadır. Hızlı karıştırıcılan kesikli reaktörlerden dolayı adsorpsiyon işlemlerinde sınırlı bir basamak olmaktadır [El Nemr, A., Abdelwahab, O., 2009]. Bundan dolayı adsorpsiyon işlemi partikül içi difüzyon ile izlenebilmektedir. Partikül içi difüzyon modeli şu şekilde ifade edilmektedir [Mohanty, K., 2005]. (Denklem 3.5).

$$q_t = k_p \cdot t^{1/2} + C \quad (3.5)$$

q_t : t zamanında birim adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

k_p : Molekül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{1/2})

$t^{1/2}$: Yarı zaman (dk^{1/2})

C: Sınır tabaka kalınlığı

3.8. Adsorpsiyon Etkileyen Faktörler

Adsorplanan madde ve adsorban özellikleri adsorpsiyon işleminde ortam koşullarını etkilemektedir [Savcı, S., 2005].

3.8.1. Adsorban özellikleri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etmen adsorbanın özelliğidir. Adsorbanın yüzey alanı ve gözenek dağılımı en önemli özelliklerindedir. Adsorbanın yüzey alanı ile doğru orantılı olarak yüzey alanının artmasından dolayı adsorpsiyonda artar [Rao, M., ve ark., 2002]. Gözenekli yüzey alanı arttırıcı etkiye sahiptir. Bu yüzden gözenek hacmine sahip olan malzemeler daha çok kullanılmaktadır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Önemli özelliklerinden bir tanesi de tanecik boyutudur. Tanecik boyutundaki azalma

adsorpsiyon kapasitesinin artmış olduğunu belirtmektedir [Han, R., Zou. W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y., Shi., J., 2006].

3.8.2. Adsorplanan madde özellikleri

Adsorpsiyonu etkileyen önemli etmenlerden biri adsorplanan maddenin özelliğidir. Adsorpsiyon ile çözünürlük ters orantılıdır. Suyu seven (hidrofilik) bir madde suyu sevmeyen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe etmektedir. Hidrofilik, hidrofobik özelliğe sahip iki farklı grubu içeren bir molekül hidrofobik ucu tutmayı sağlamaktadır. Adsorplanan maddenin gözenek yapısı büyük ise gözenekler tıkanabilir ve gözenekteki aktif olan merkezler işlevlerini yerine getiremez [Savcı, S., 2005]. Bundan dolayı adsorpsiyon kapasitesi düşer. Adsorplanan maddenin iyonizasyonu değişim adsorpsiyonuna etki eden bir fonksiyondur. İyonize olmuş maddeler nötr olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artabilir. Adsorplana maddenin polaritesi adsorpsiyon üzerinde etkili olmaktadır.

3.8.3. pH

pH değeri adsorplanan maddenin çözeltide yer alacak iyonun türünü belirlemektedir. Adsorban yüzeyindeki hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının adsorbe olması nedeniyle etkilenmesidir. Adsorpsiyon iyonun belirli bir pH aralığında olması değerini maksimum değere ulaşmasını sağlamaktadır. Metallerin olması pH değerini değiştirmektedir [Savcı, S., 2005].

3.8.4. Sıcaklık

Endotermik ve ekzotermik sıcaklık adsorpsiyonunun etkisini değiştirmektedir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Ekzotermik özellik gösteren adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklık ile ters orantılıdır [Erkurt, F. E., 2006].

3.8.5. Ortamdaki iyonların varlığı

Çözelti içerisinde bulunan maddelerin saf olarak bulunması çözeltideki duruma göre az veya çok adsorbe etmesine bağlıdır. Bunun nedeni aynı çözeltideki birlikte bulunduğu maddelerin birbirleriyle olan etkileşimleridir [Nas, Z. M., 2006].

3.9. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği etkin adsorplanan madde- adsorban temas süresi belirlendiği gibi adsorpsiyon işleminin hızını ve hangi basamak tarafından anlaşıldığı da belirlenmektedir. Adsorpsiyon olayı dört basamakta meydana gelir:

- Kaplanan flim tabakanın sınıra doğru hareket etmesinin nedeni gaz veya sıvı fazdaki adsorplanan maddelerden kaynaklanmaktadır. Bu olay yığın akışkan kademe olarak adlandırılır. Adsorpsiyon hızı belirleyici değildir. Bu basamak adsorpsiyon düzeyinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
- Film tabakasında meydana gelen adsorbant buradaki durgun kısımdan geçerek adsorban gözeneklerine doğru hareket eder. Bu olaya film kütle transferi adı verilir.
- Adsorplanan madde adsorpsiyonun gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonu yapacağı yöne doğru hareket eder. Bu olaya gözenek difüzyonu adı verilir.
- En son olarak da adsorbantın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Sıvı adsorsiyon çalışmaları; [Türkyılmaz, H., 2011].

- Birinci Derece Denklem
- Psödo Birinci derece Denklem (Lagergen Denklemi)
- İkinci Derece Denklem
- Psödo İkinci Derece Denklem
- Üstel Eşitlik
- Elovich Eşitliği

3.9.1. Birinci derece kinetik model

Çok sayıda adsorpsiyon kinetiğinin açıklanabilmesine rağmen adsorpsiyon kinetiğinin ilk 20-30 dakikasında uygulanır. [Mohanty ve ark., 2006].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t) \quad (3.6)$$

Eşitliğinde $t=0$ 'da ve $t=t$ 'ye ve $q_t=0$ ve $q_t= q_t$ ye sınır şartlarında integral alınırsa eşitlik; (Denklem 3.7).

$$\log(q - q_t) = \log q - \frac{k}{2,303} xt \quad (3.7)$$

Burada;

q : Dengede birim kütle başına adsorplanan sorbent miktarı (mmol/g)

q_t : Herhangi bir t anında birim kütle başına adsorplanan sorbent miktarı

t : Zaman (dk)

3.9.2. Psödo - birinci derece kinetik model

Basit bir kinetik model olan psödo birinci derece kinetik model (Denklem 3.8) şekilde ifade edilir [Sulak, M.T., 2007].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_I(q_e - q_t) \quad (3.8)$$

K_I : Adsorpsiyonun birinci derece hız sabiti;

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı;

q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarıdır.

3.9.3. İkinci derece kinetik model

İkinci derece kinetik model (Denklem 3.9) şu şekilde ifade edilir [Goswami, S. ve Ghosh, U. C., 2005].

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 \cdot t \quad (3.9)$$

C; t zamandaki derişim,

C₀; başlangıç derişimi,

t; süredir.

3.9.4. Psödo- ikinci derece kinetik model

Psödo ikinci derece denklem (Denklem 3.10) şu şekilde ifade edilmektedir [Ho, Y. S., Ng, J. C. Y. ve McKay, G., 2000].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.10)$$

k₂: psödo ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti,

q_e: denge durumunda adsorplanan madde miktarı,

q_t: t süre sonunda adsorplanan madde miktarı olarak ifade edilir.

Denklem 3.10 yeniden düzenleyip t= 0 ve anında q₀= 0 ve t= t anında q_t= q_t koşulları için integral alınır şu şekilde ifade edilir [McKay, G., 2000], (Denklem 3.11).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.11)$$

3.10. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun termodinamik enerji kaynakları iki farklı aşamada hesaplanarak ifade edilmektedir. Bunlar;

1. Adsorpsiyonda; düzenli hale gelmek için adsorplanan madde miktarını geçirmek için entropi değerini azaltmaktadır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmesi için temel termodinamik eşitliği (Denklem 3.12) göre adsorpsiyon olayının ekzotermik olması gerekmektedir [Singh, T. S. ve Pant, K. K., 2003].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (3.12)$$

ya da

$$\ln k_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.13)$$

ΔG° : Gibbs serbest enerji deđiđi (kJ/mol);

ΔH° : entalpi deđiđimi (kJ/mol);

ΔS° : entropi deđiđimi (kJ/molK);

T: mutlak sıcaklık (K);

R: gaz sabiti (8,314 J/molK);

K_e : denge sabitidir.

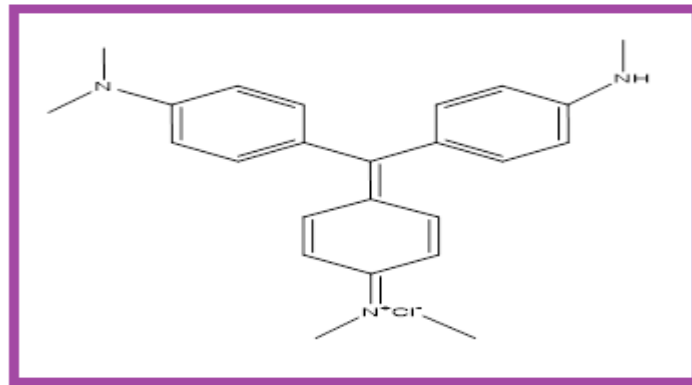
BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1. Hammadde ve Hazırlanması

Bu çalışmada, klinoptilolit ((Na_{0.5}K_{2.5}) (Ca_{1.0}Mg_{0.5}) (Al₆Si₃₀) O₇₂.24H₂O) Manisa ili Gördes ilçesinde ve çevresinden temin edilmiştir. Bu çalışmada zeolitler dövülerek boyutları 1-4 mm aralığına getirilmiştir. Uygun boyuta getirilen zeolitler ağzı kapalı kaplarda hava almayacak şekilde muhafaza edilmiştir.

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. NaOH, HCl, MV, FeSO₄.7H₂O ve FeCl₃.6H₂O kimyasallarının analitik derecedir (Merck, Almanya). Deneylede kapalı formülü C₂₄H₂₈N₃Cl ve molekül ağırlığı 393 g/mol olan MV firmasından satın alınmıştır. Kimyasal maddelerin karışımı IKA-WERKE GmbH & Co.kG KS 501 digital marka karıştırıcı ile yapılmıştır. Numunelerin analizi için ISOLAB Laborgerate GmbH elektronik pipet ile ölçülüp süzme işlemi mavi bantlı süzgeç kâğıdı Macherey-Nagel ile belirlenmiştir. Maddelerin kurutma işlemi Blulab marka etüv kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.1. MV molekülünün açık formülü

Z ve Fe₃O₄-Z örneklerinin morfolojisinin belirlenmesi SEM/EDS cihazları ile yapılmıştır. SEM/EDS analiz fotoğrafları Jeol JSM-6060LV marka cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için toz halindeki numuneye iletkenlik sağlanması için önce altın kaplama işlemi uygulanmıştır. SEM ile 1.000x-300.000x büyütme ve 50 µm-200 nm çözünürlük aralığında görüntüler kaydedilmiştir. EDS analizleri ise numune üzerinde belirli bir noktaya odaklanılarak bu alanın taranması ile görüntülenmiştir. Sonuçlar % elementel oranı olarak grafiğe yansıtılmıştır.

Z ve Fe₃O₄-Z örneklerinin yapısında bulunan fonksiyonel grupların tayinleri; 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında Perkin Elmer Spektrum Two marka FTIR cihazı ile belirlenmiştir.

Z ve Fe₃O₄-Z örneklerinin kristal yapısı X-Ray difraktometre (Rigaku) markalı XRD cihaz ile belirlenmiştir. XRD, her bir fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Z ve Fe₃O₄-Z örnekleri 10°-80°2θ açısı arasındaki konumlarda analiz edilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde; görünür ışık (UV-Vis) ölçümlerini Shimadzu UV-2600 Spectrophometer marka cihazı yapılmıştır. Ölçüm aralığı 579 nm olarak alınmıştır.

pH ayarlaması Mettler TOLEDO Seven Compact marka cihaz ile kayıt edilmiştir.

4.3. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Stok sulu (MV) çözeltisi 1000 (mg/L)'lik konsantrasyonda hazırlandı. Standart çözeltiler (1- 20 mg/L) ve çalışma çözeltileri (25-150 mg/L) stok çözeltilerden deiyonize su ile (kimyasal direnci: 18 MΩ cm) seyreltme yapılarak hazırlandı. MV çözeltilerinin pH ayarlaması 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanılarak yapıldı.

4.4. Sulu Çözeltiden Metil Violet Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilirken işlem süresi (5-240 dk.), boyar madde konsantrasyonu (25-150, mg/L), adsorbent miktarı (0,1- 1,0 gr) ve pH'ı (1-9), işlem sıcaklığı (278-313 K) parametrelerinin etkileri ayrı ayrı olarak belirlenmiştir.

Analizlerde çözeltinin pH'ının etkisinin incelenmesi ile başlanılmıştır. İşlem sonunda çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesi için Shimadzu Ultraviolet marka UV-Vis spektrofotometre cihazı ile 579 nm dalga boyunda ölçümler yapılmıştır. Çözücü olarak ise destile su ve 1 cm' lik quartz küvetler kullanılmıştır.

Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye ulaştığında adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, basınç veya denge basıncının fonksiyonları içindedir. Sıcaklığın sabit tutulduğuda ise bu fonksiyon aşağıdaki denkleme eşit olmaktadır; (Denklem 4.1), [JIS K 1940., 1991].

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (4.1)$$

$$\text{Giderim(\%)} = 100 \times \frac{C_o - C_e}{C_o} \quad (4.2)$$

q_e = Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

C_o = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg/L, mol/L)

C_e = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg/L, mol/L)

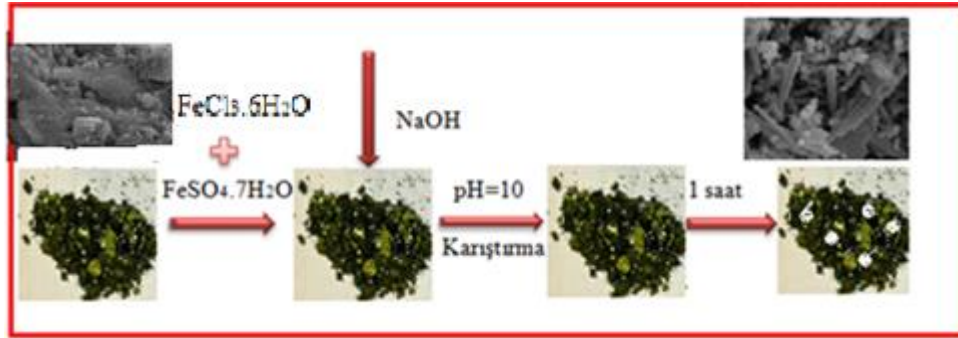
V = Çözelti hacmi (L)

m = Adsorbentin ağırlığı (g)

4.5. Klinoptilolit Fe₃O₄ ile Kaplanması

400 mL lik bir behere FeSO₄.7H₂O (3,9 gram) ve FeCl₃ (7,8 gram) çözeltileri eklendi. 293 K'e kadar manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda ısıtıldı. Karışımın üzerinenklinoptilit tartılıp karışıma eklendi (3,3 gram). Daha sonra 5 M NaOH çözeltisin (yaklaşık 100

mL) damla damla ilave edilerek Fe_3O_4 'ün çökmesi sağlandı. Elde edilen $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ destile deiyonize su ile yıkanıp mavi bantlı süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü. Daha sonra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ 353 K etüvde 2 saat boyunca kurutuldu. Manyetik özellik gösterdiği neodyum mıknatıs kullanılarak ön denemeler ile belirlendi [Harris LA., 2003].



Şekil 4.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ sorbenti sentezinin şematik gösterimi.

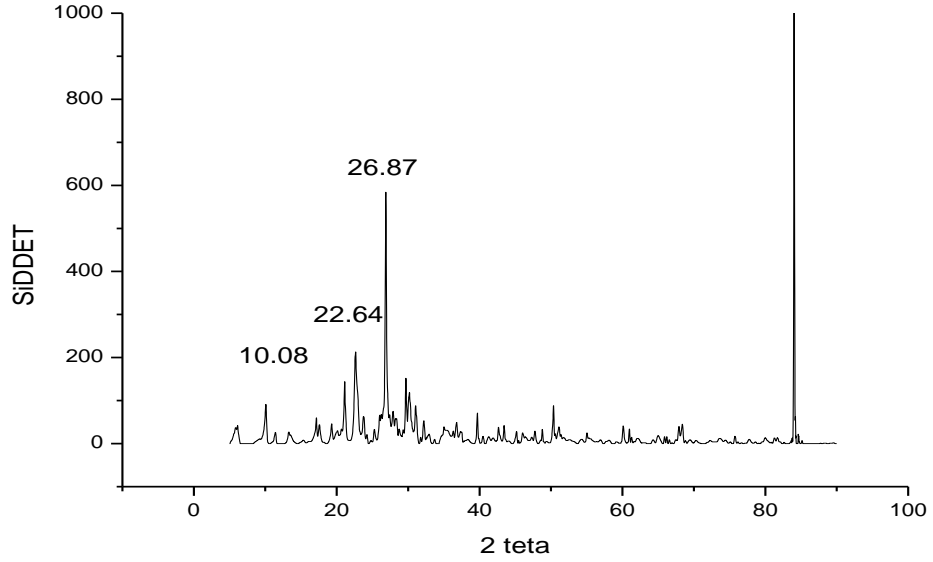
4.6. Desorpsiyon Çalışmaları

Klinoptilolit yüzeyinde tutunmuş olan MV'ni geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasına ait bilgi elde etmek için, deiyonize su bazik 0,1 M NaOH ile desorbentlerle desorpsiyon çalışması yapıldı. Bu işlem yapılırken her bir adsorplayıcının 0,1 g'ı 100 mg/L olan derişimindeki MV çözeltilerinde, 150 rpm çalkalama hızında, 293 K sıcaklığında 2 saat boyunca çalkalandı. MV çözeltilerinden ayrılarak saf su ile yıkanıp adsorplanmış olan MV'den ayrıldıktan sonar daha önceden sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanmış olan etüvde 24 saat boyunca kurutmaya bırakıldı. Kurutulan MV adsorplayıcılardan 0,1 g alınıp, desorbent olarak kullanılan 0,1 M'lık 100 mL çözeltilerde 293 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında 2 saat boyunca çalkalama işlemi yapıldı. Sonradan ise numuneler mavi süzgeç bantı ile süzülerek, süzüntüleri UV spektrofotometresi ile ölçüldü. Adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri karşılaştırıldı.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

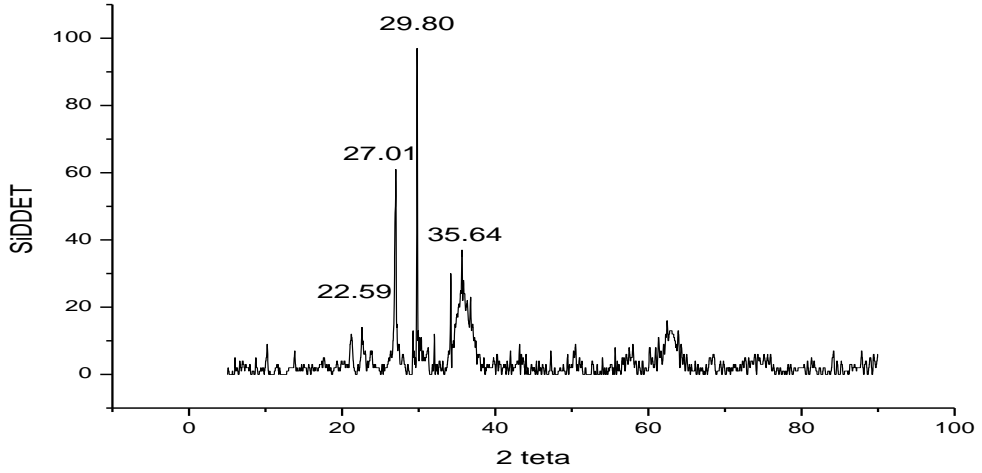
5.1. XRD Sonuçları

Z ve Fe₃O₄-Z'nin adsorpsiyon sonrasında ait örneklerin kristal yapısını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır.



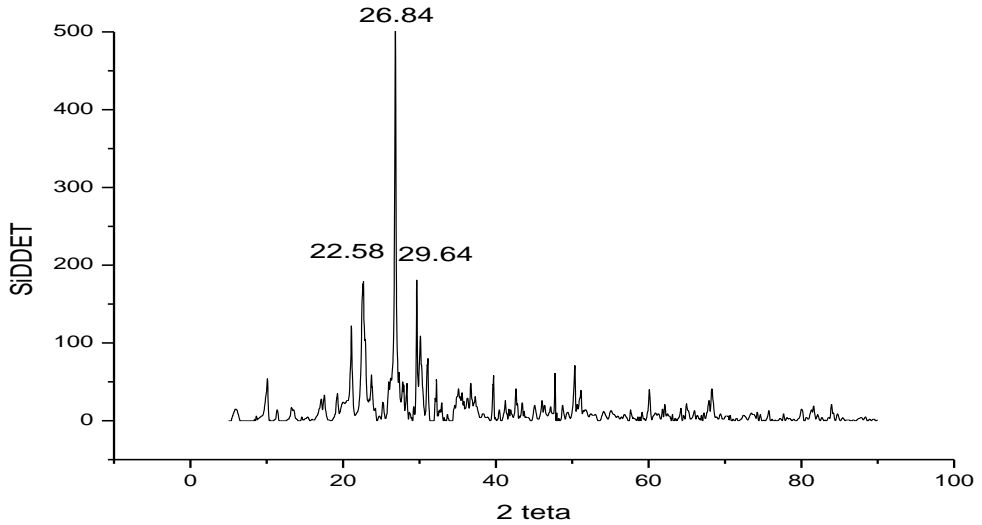
Şekil 5.1. Z'nin saf halinin XRD spekturumları

XRD spektrumu incelendiği 2 θ karakteristik yansıma pikleri 10,08°, 22,64°, 26,87° de görülmüştür. Şekil 5.1.'de Z'nin keskin pikler gösterdiği görülmektedir. Görülen bu keskin pikler klinoptilolitin yüksek kristalinite yapıda olduğunu işaret eder. Literatürde benzer sonuçları mevcuttur [Antonino, R. S. C. M. W., Fook, B. R. P. L, Lima, V. A. O. 2017].



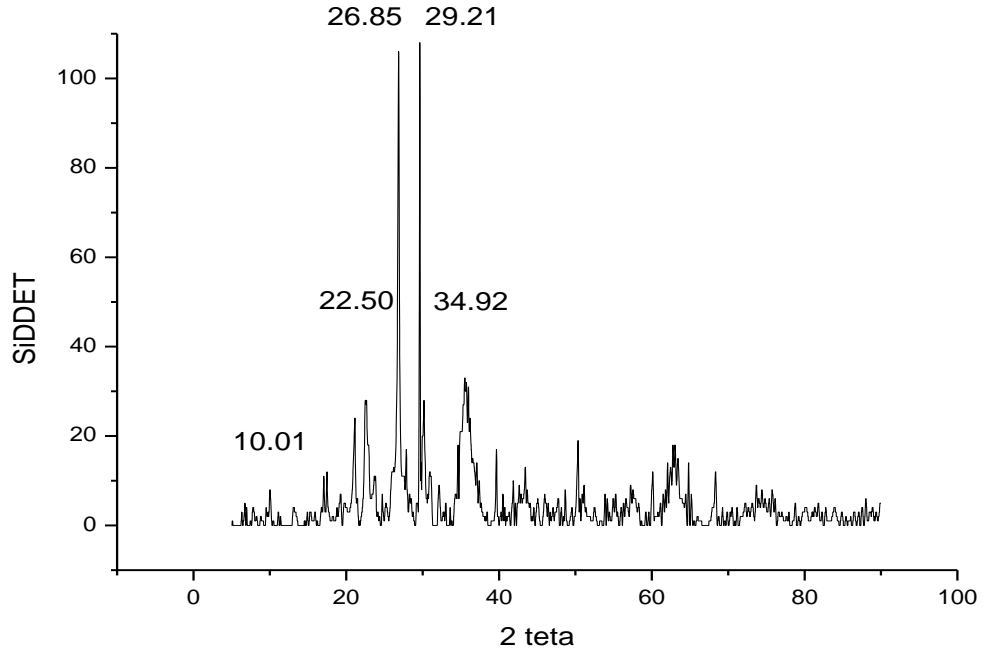
Şekil 5.2. Fe₃O₄-Z'nin XRDspektrumları

Şekil 5.2.'de 22,59°, 27,01°, 29,80°, 35,64° 'da pikleri görülmüştür. Görülen bu keskin pikler Fe₃O₄-Z'nin yüksek kristalite yapıda olduğunu işaret etmektedir. 35,64° 'de görülen pik demirin varlığını bize göstermektedir.



Şekil 5.3. Z'nin adsorpsiyon sonrası XRD spektrumları

Şekil 5.3.'de 2θ karakteristik yansıma pikleri 22,58°, 26,84°, 29,64° 'de görülmüştür. Görülen bu pikler Z kısmının amorf yapıda olduğunu bize göstermektedir. Bu durum sonrasında karakteristik göstermediği gözlenmiştir.

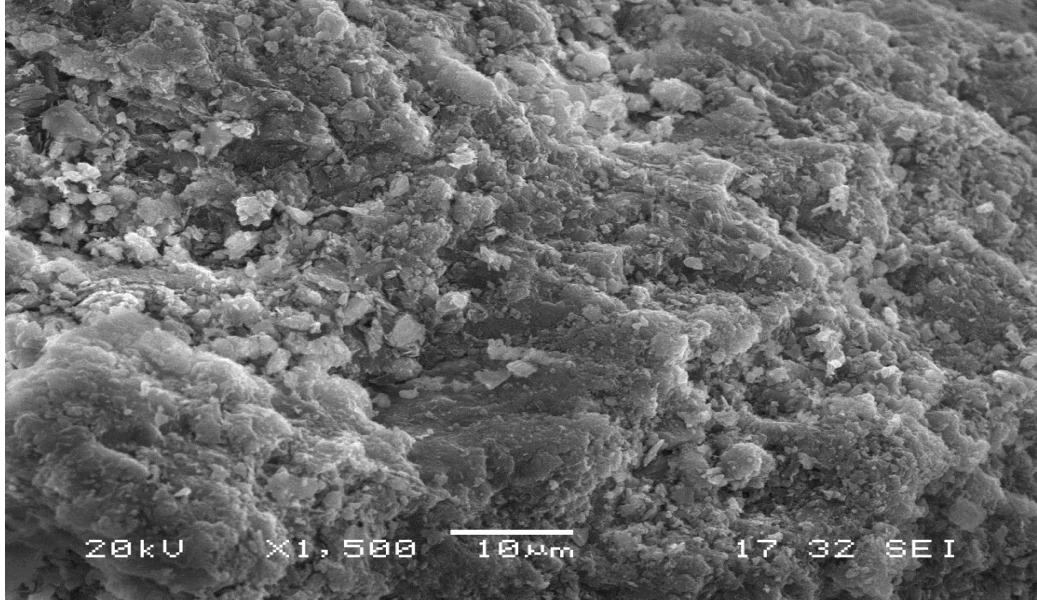


Şekil 5.4. Fe_3O_4 -Z adsorpsiyon sonrası XRD spektrumları

Şekil 5.4.'de manyetik klinoptilolit in boyalı spektrumları $10,01^\circ$, $22,50^\circ$, $26,85^\circ$, $29,21^\circ$, $34,92^\circ$ 'da verilmiştir. Burada Fe_3O_4 -Z'nin boyalı kısmı amorf yapıda olduğu gözlenmiştir.

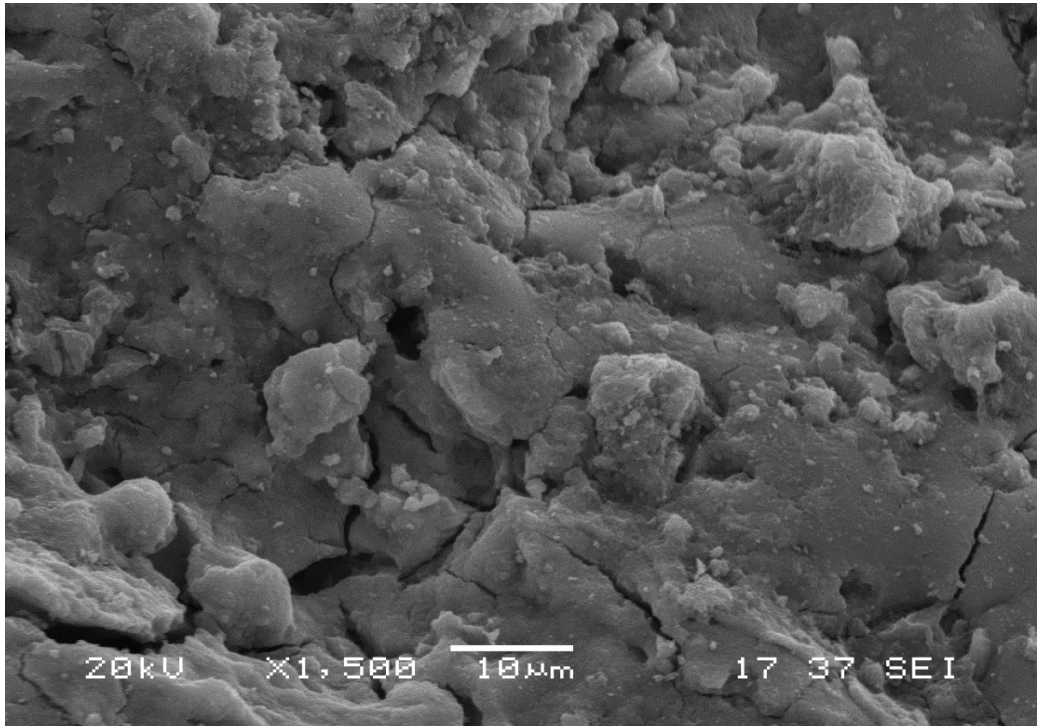
5.2. SEM Sonuçları

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği 1500 defa büyütülerek Z ve Fe_3O_4 -Z, MV ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon sonrasındaki taneciklerinin yüzey fiziksel morfojolojisini araştırmak için kullanıldı ve SEM görüntüleri sırası ile Şekil 5.5.- 5.8. arasın'da gösterilmektedir.



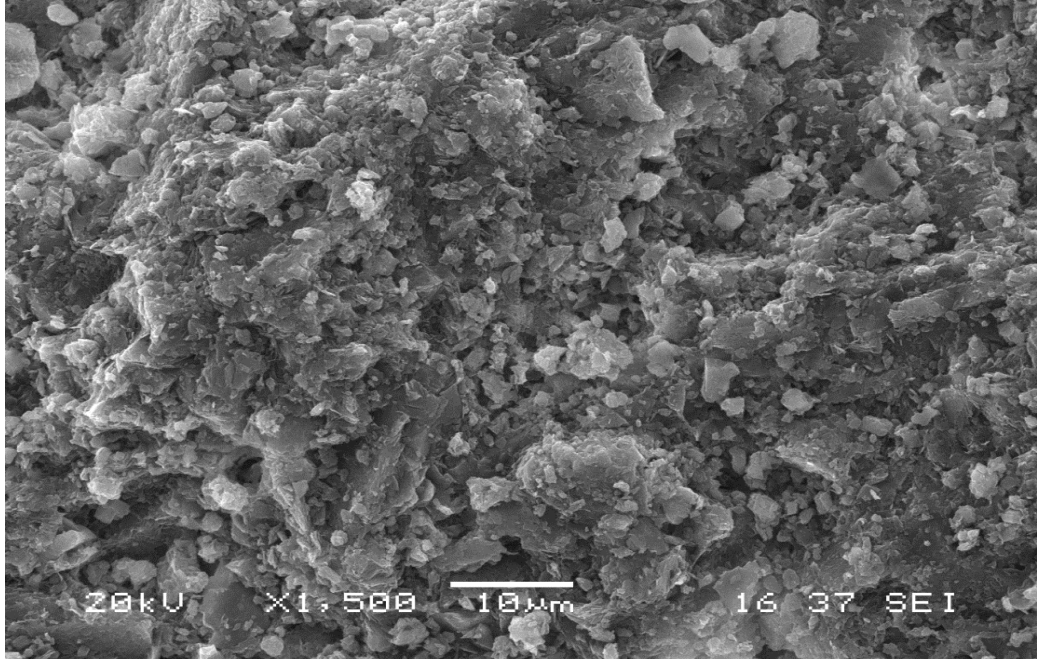
Şekil 5.5. Z'nin Saf halinin SEM görüntüsü (10µm)

Z'nin adsorpsiyonu öncesi ile görüntüsü Şekil 5.5.'te açıkça görüldüğü gibi yüzeyi gözenekli dokular içermektedir.



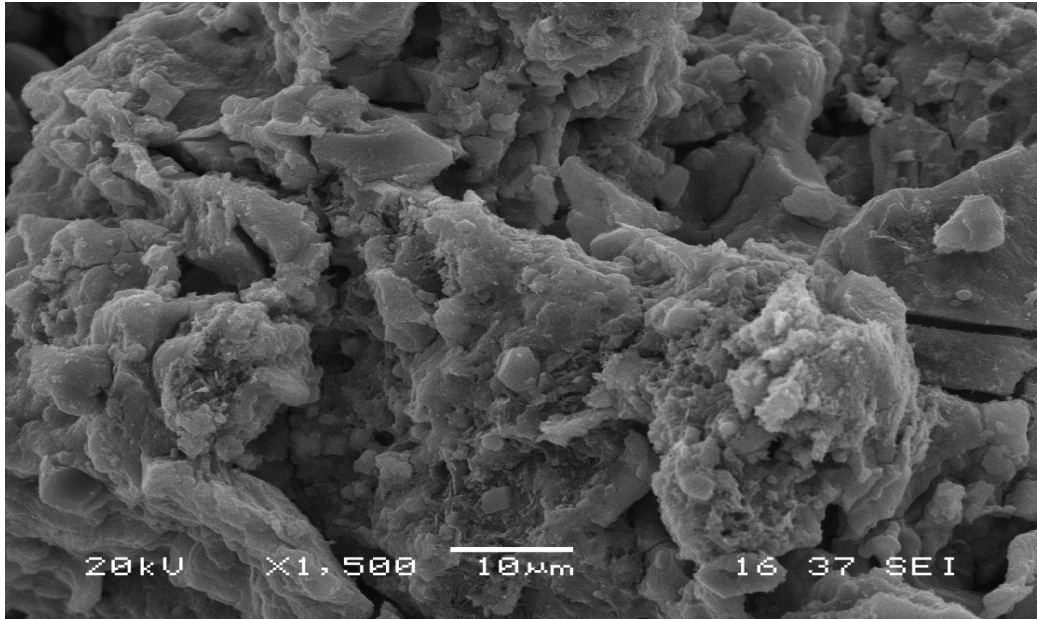
Şekil 5.6. Fe₃O₄-Z saf halinin SEM görüntüsü (10µm)

Kliptonolit in Fe_3O_4 -Z in nano taneceklerinin analiz adsorpsiyonu sonrası Şekil 5.6.'da SEM görüntüleri ile desteklenmektedir.



Şekil 5.7. Z'nin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü (10µm)

Şekil 5.7. incelendiği zaman görülen SEM sonuçlarında tabakalı yapıdaki kristaller kliptonolit in minerallerini göstermektedir.

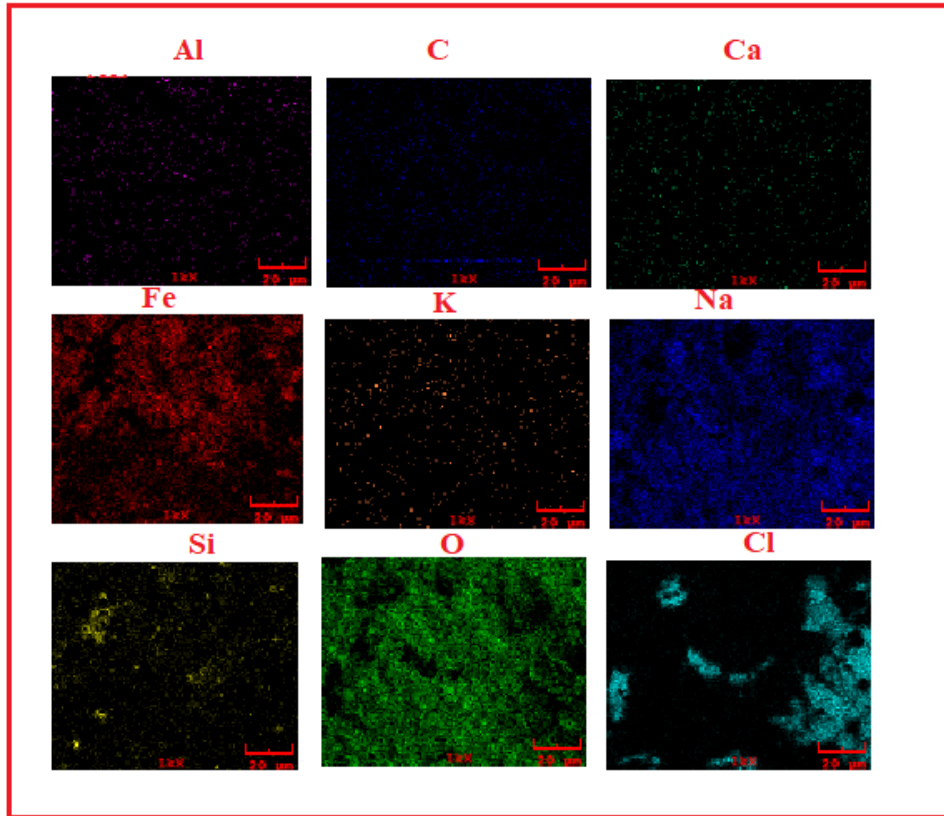


Şekil 5.8. Fe_3O_4 -Z'nin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü (10µm).

Şekil 5.8.'de Fe_3O_4 -Z adsorpsiyonu sonucunda parçacıkların gözenekler ile kısmen etkileşmesi ile birlikte fotoğrafları incelendiğinde ise MV'nin gözenekli yüzeyine ve partikül içlerine tutunduğu, yüzeyinin ise daha homojen bir görünüm kazandığı görülmektedir [Eninanç, O., 2013].

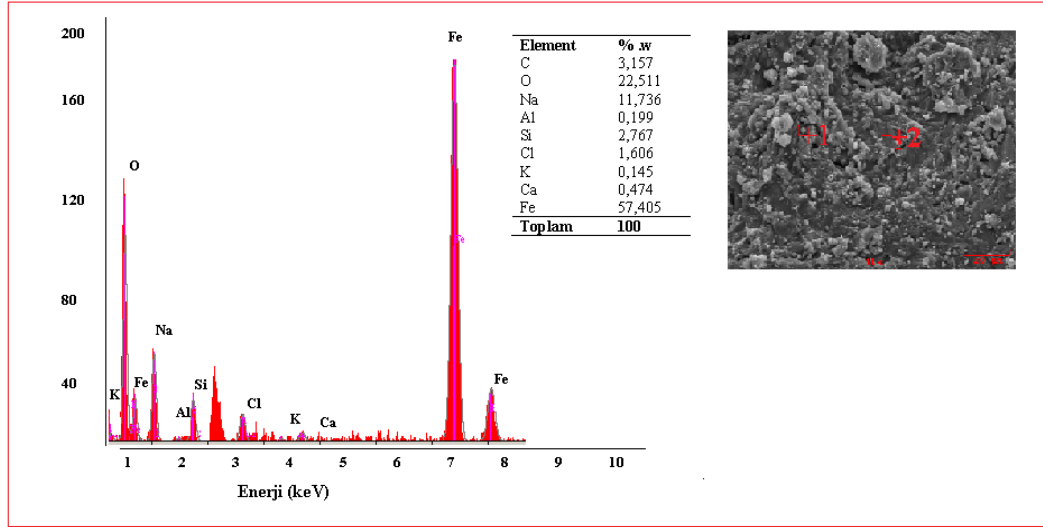
5.3. SEM/EDS Görüntüleri

Fe_3O_4 -Z sorbenti element yapısı hakkında bilgi edinebilmek için SEM görüntülerinden EDS analizleri yapılmıştır. Fe_3O_4 -Z sorbentinin SEM/EDS görüntüleri Şekil 5.9.'da verilmiştir.



Şekil 5.9. Fe_3O_4 -Z Sorbenti için elde edilen SEM/EDS görüntüleri

Şekil 5.10.'da verilen EDS grafiğinde Fe_3O_4 -Z sorbentinin esas olarak Z ile Fe_3O_4 -Z sorbentlerinden üretilen Si, O, C ve Fe elementlerinden oluşurken eser miktarı olarak Al, Cl, Na, K ve Ca elementi bulunmaktadır.



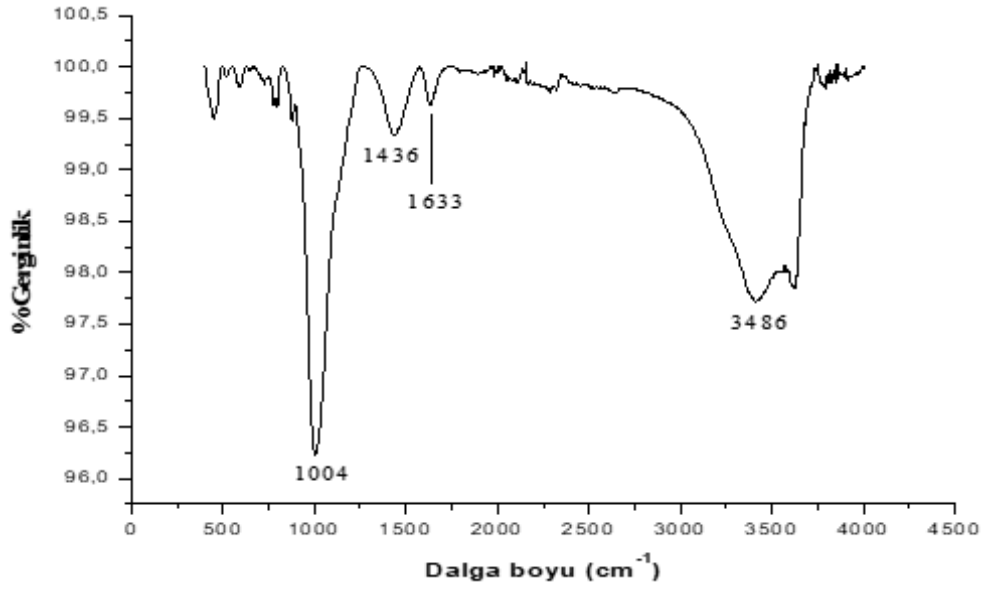
Şekil 5.10. Fe₃O₄-Z'nin EDS analiz sonuçları

Şekil 5.10.'da da gösterildiği gibi patiküllerin EDS sonuçları incelendiği zaman % ağırlıkça oranı en yüksek Fe bulunmuştur. Kaynak olarak Fe₃O₄ tespit edilmiştir. Klinoptilotten Si ve O elementleri gelmektedir. FeSO₄ ve FeCl₃ etkileşimden kaynaklı olarak Cl elementi etkileşime girmiştir. Fe₃O₄ partiküllerinden Fe ve O elementleri manyetit sorbent olduğundan dolayı yüzeye homojen olarak dağıldığı gözlenmektedir..

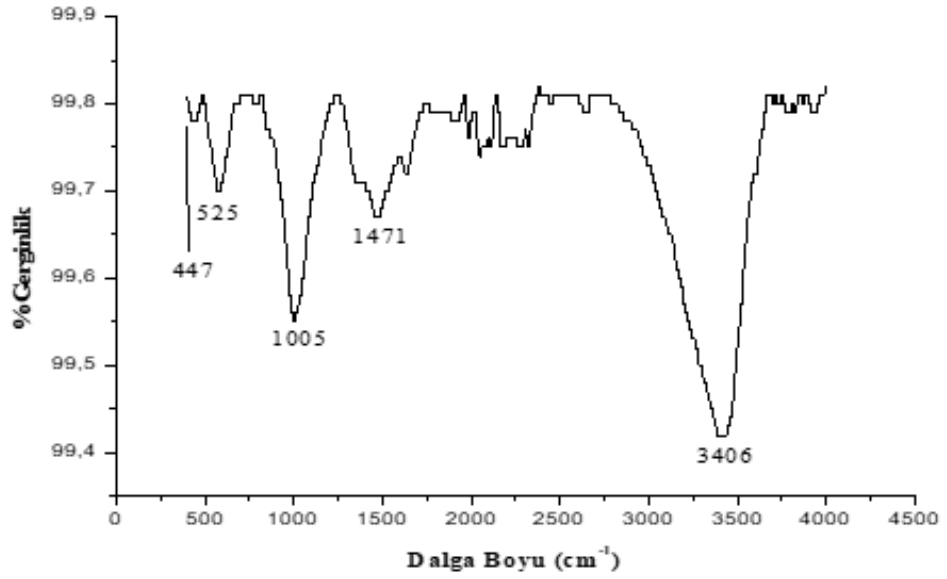
5.4. FTIR Sonuçları

FTIR spektrumları 968, 666, 460, 1003, 668ve 462 cm⁻¹ bantları mevcut olup iç asimetrik germe bant titreşimidir. Tetrahedral yapıda olduğu için Silisyum ve Alüminyum 541 cm⁻¹ de bant vermektedir. Zeolitin ana yapısı ise 1650 cm⁻¹ deki kıvrım ile yapıya bağlanır [K.P.R. Yun Kyung Kim, J.-S. Yu.,2013].

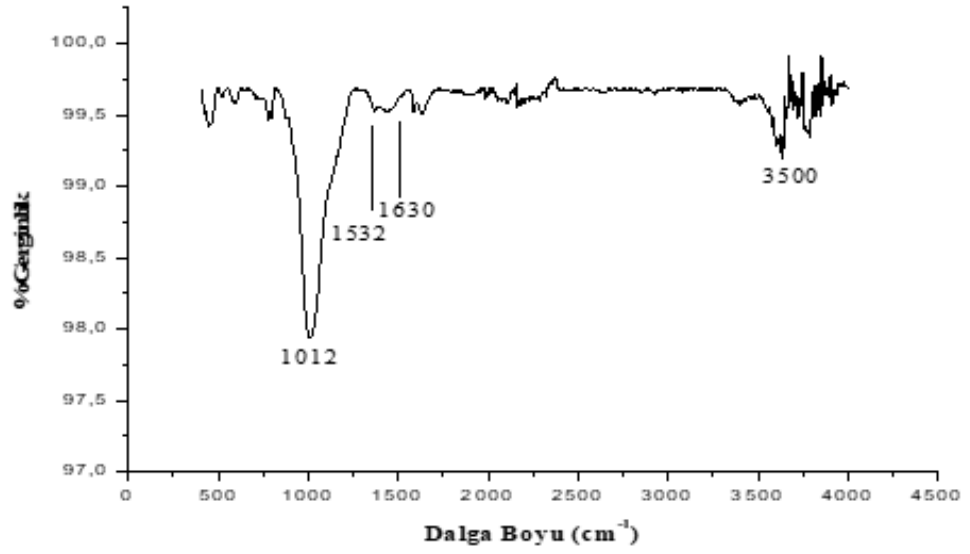
Şekil 5.11.'de ise Z ile MV ile boyanmış olan zeolitlerin FTIR sonuçları görünmektedir. Z; 3486, 1633, 1436,1004 ve 447 cm⁻¹ de pik vermiştir.



Şekil 5.11. Z' nin FTIR spektrumu

Şekil 5.12. Fe₃O₄-Z 'nin FTIR spektrumu

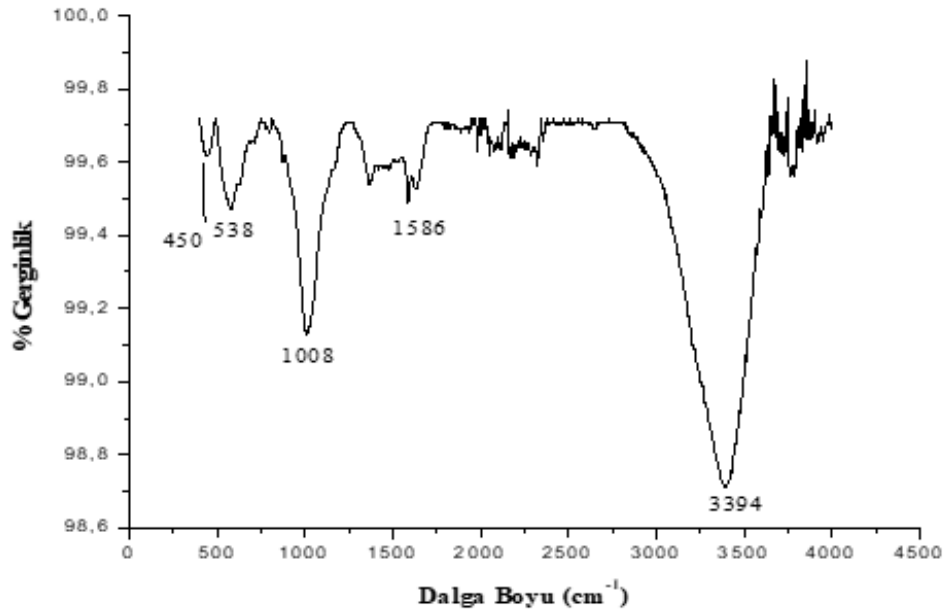
Şekil 5.12.'te ise Fe₃O₄-Z'nin FTIR sonuçları görünmektedir. Fe₃O₄-Z 3406, 1471,1005 cm⁻¹ de bant vermektedir.



Şekil 5.13. MV adsorpsiyonu sonrası Z' nin FTIR spektrumu

Şekil 5.13.'de Z MV ile adsorpsiyonundan sonra 1630, 1532, 1012 cm^{-1} de pik vermektendir.

Boyar madde adsorpsiyonu sonrası elde edilen 1630 cm^{-1} ' de N-H ve C=O gerilme titreşimleri 3500 cm^{-1} ' de ise Ca ve OH bağlarından kaynaklıdır.



Şekil 5.14 MV adsorpsiyonu sonrası Fe₃O₄-Z' nin FTIR spektrumu

Şekil 5.14.'de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ MV ile boyar madde adsorpsiyonu sonrası ise 3394, 1586 ve 1008 cm^{-1} de bant vermektedir.

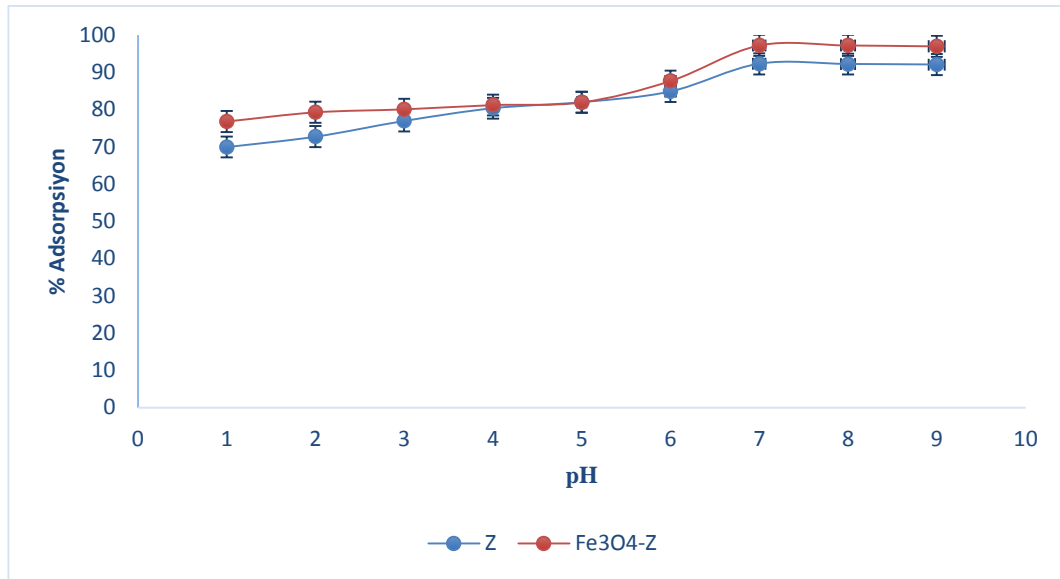
Bizim bu çalışmamızda $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ örneklerinde 538 cm^{-1} civarında görülen bant Fe-O titreşim bandıdır. 1005 cm^{-1} 'deki büyük bant kesitli yapısındaki SiO_2 bağlı olan su moleküllerini göstermektedir. 1471 'deki tespit edilen bantlar N-H ve C-O-C gerilim titreşimleri 3500 cm^{-1} civarında ise Ca ve OH bağlarından kaynaklanmaktadır [Kim et al., 2013].

5.5. pH'ın MV Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon iyonlaşma derecesini ölçen etkili faktörlerden biride pH'dır. Sulu çözeltilerin pH'ı sadece adsorbanların iyon değişiminde değil adsorbanların yüzeylerinde de etkili olur [Liu, L., Lin, Y., Liu, Y., Zhu, H., He, Q., 2013]. MV'nin klinoptilolit ve manyetik klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunda pH etkisini incelemek için 1 ile 9 arasında değişen çözeltiler hazırlandı. Manyetik ve saf klinoptilolit üzerine etki eden parametre değerleri ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.1.'de gösterilmektedir. MV adsorpsiyonunun pH arttıkça arttığı gözlenmiştir. Buna rağmen pH 7 den sonra azaldığı gözlenmektedir. Literatür de benzer sonuçlar mevcuttur. En yüksek verim elde edilen pH'ın 7 olduğu saptanmıştır. pH'ın qe olan grafikleri Şekil 5.15.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. MVadsorpsiyonunun başlangıç pH'ı üzerine etkisi

pH	MV adsorpsiyonu (%)	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$	Z
1	76,85	69,98
2	79,30	72,77
3	80,11	76,98
4	81,25	80,40
5	81,98	82,03
6	87,70	84,89
7	97,25	92,32
8	97,25	92,25
9	97,01	92,10



Şekil 5.15. pH'nin MV giderimi verimine etkisi (MV konsantrasyonu: 100 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,2 g/100mL).

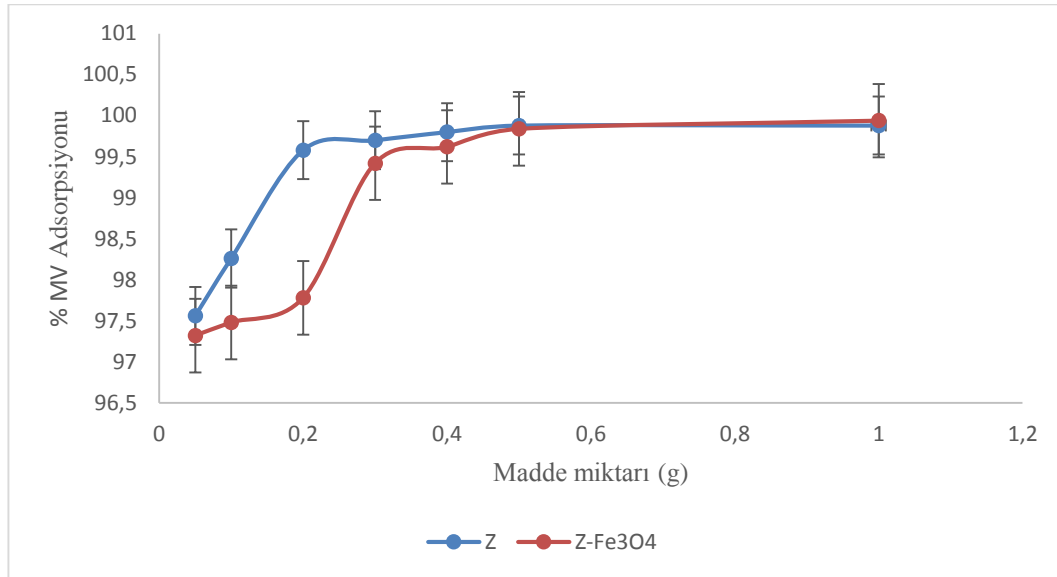
Şekil 5.15.'de görüldüğü gibi MV'nin giderim verimi çözelti pH'ının artması ile birlikte boyar madde adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir. pH 7 dan sonra sabitlendiği görülmektedir. Bunun nedeni ise ortamdaki OH iyonlarının fazlalığı ve boyar maddenin katyonik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. MV konsantrasyonunda $\text{pH} \geq 6$ olduğu durumlardaki MV adsorpsiyonu, asidik pH ortamlarındaki adsorpsiyonlarından daha yüksek görülmektedir. Her iki durumdada pH 7 optimum olarak belirlenmiştir.

5.6. MV Adsorpsiyonuna Adsorbant Miktarının Etkisi

Z ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ doz miktarını MV adsorpsiyonuna etkisi farklı miktarlarda adsorban kullanılarak incelendi. Z miktarlarının MV adsorpsiyonu üzerine etkisi parametreleri değerleri ve elde edilen verimler Tablo 5.2.'de ve Şekil 5.16.'da verilmiştir. Z ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ MV adsorpsiyonu üzerine etkisini 50 mg L^{-1} konsantrasyonunda 0,1-1 gram kliptonolitler kullanılarak çalışıldı. 0,2 gramdan sonra çok fazla bir artış gözlenmedi. O yüzden dolayı 0,2 gram ile çalışmalara devam edildi.

Tablo 5.2. Madde miktarının MV adsorpsiyonuna etkisi

Madde miktarı	MV adsorpsiyonu (%)	
	Z	Fe ₃ O ₄ -Z
0,05	97,56	97,32
0,1	98,26	97,48
0,2	99,58	97,78
0,3	99,7	99,85
1	99,88	99,88



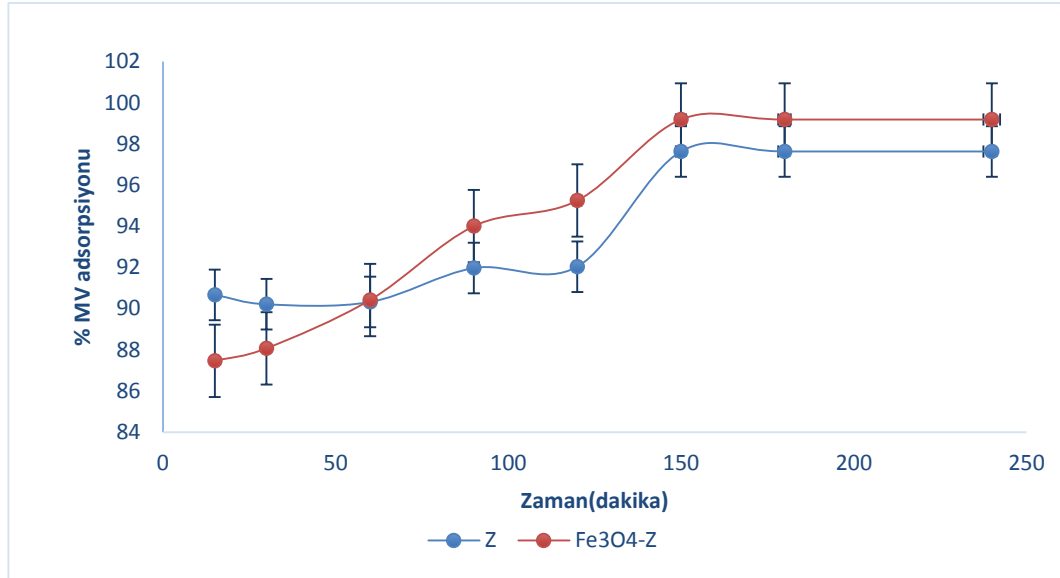
Şekil 5.16. Madde miktarının MV giderimine etkisi (MV konsantrasyonu: 100 mg/L, sıcaklık: 298 K; pH:7).

5.7. Temas Süresinin MV Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

MV adsorpsiyonuna süre etkisini incelemek için 0,2 g alınan Z ve Fe₃O₄-Z 0-240 dakika arasındaki değişen sürelerde incelenmiştir. Temas süresinin artması ile MV adsorpsiyonunun 150. Dakikaya kadar arttığı ve sonrasında sabitlendiği gözlenmiştir. MV adsorpsiyonunun denge zamanı 150 dakika olarak bulunmuştur Z ve Fe₃O₄-Z MV adsorpsiyonu üzerine etkisi Tablo 5.3.'te ve Şekil 5.17.'de gösterilmektedir.

Tablo 5.3. Temas süresinin MV adsorpsiyonu üzerine etkisi

Zaman(dk)	% MV adsorpsiyonu	
	Z	Fe ₃ O ₄ -Z
15	90,67	87,47
30	90,211	88,07
60	90,32	90,42
90	91,97	94,01
120	92,04	95,26
150	97,63	99,19
180	97,63	99,19
240	97,63	99,19



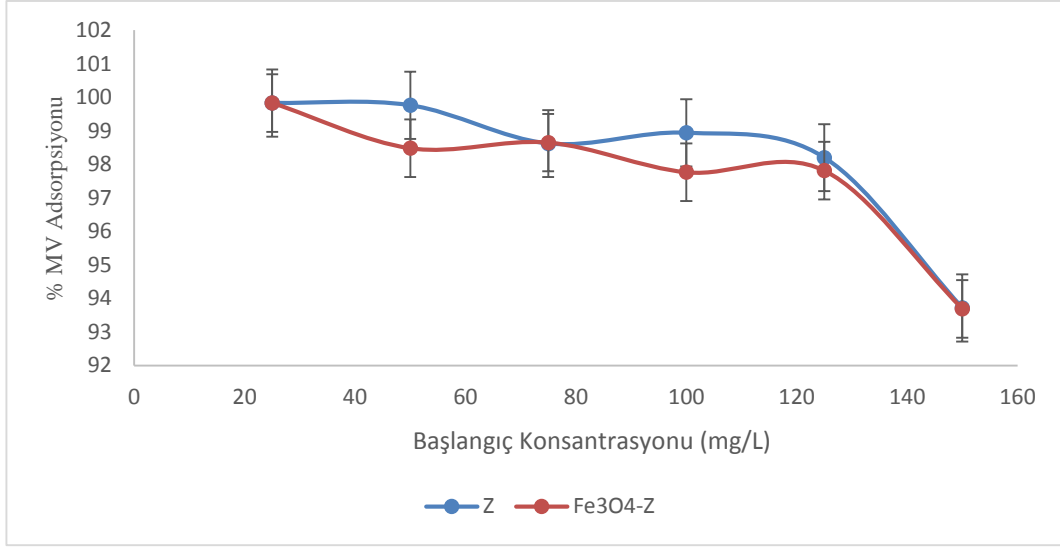
Şekil 5.17. Temas süresinin MV adsorpsiyonu üzerindeki etkisi (pH: 7, MV konsantrasyonu: 100 mg/L, sıcaklık: 298 K, adsorban miktarı: 0,2 g/100mL).

5.8. Başlangıç Konsantrasyonunun MV Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Başlangıç konsantrasyonu etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda adsorbanlardan Z ve Fe₃O₄-Z 0,2 g miktar alınarak adsorpsiyon analizleri yapıldı. Analiz sonuçları değerlendirildi. Başlangıç konsantrasyonuna karşı adsorplanan madde miktarı Tablo 5.1.'de ve Şekil 5.18.'de verilmiştir.

Tablo 5.4. MV Başlangıç Konsantrasyonun % MV Giderimi

MV Başlangıç konsantrasyonu mg/L	% Giderim	
	0,2 g Z	0,2 g Fe ₃ O ₄ -Z
25	99,83	99,83
50	99,76	98,48
75	96,62	98,65
100	98,94	97,76
125	98,20	97,81
150	93,72	93,70

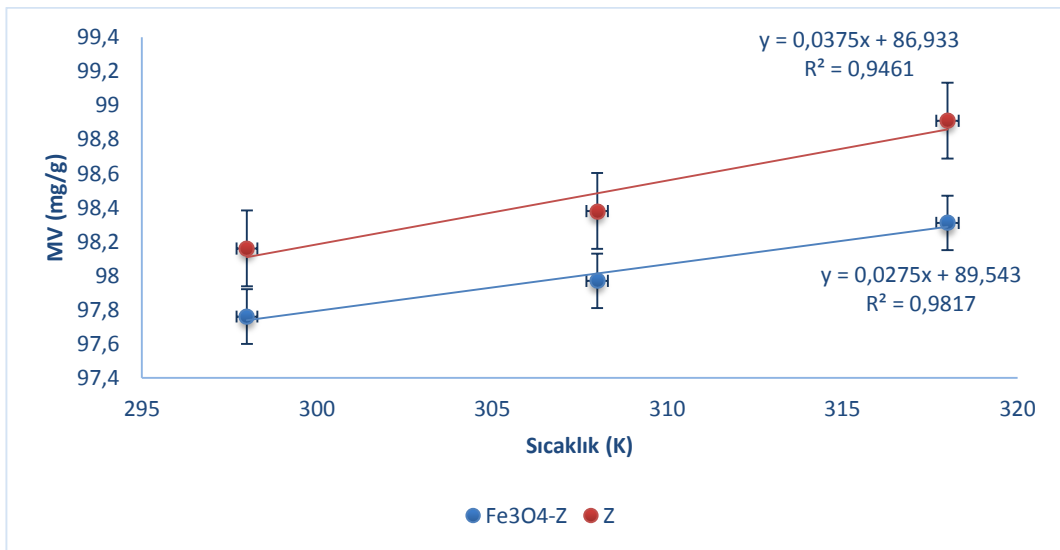


Şekil 5.18. Başlangıç konsantrasyonunun MV giderimi üzerindeki etkisi (pH: 7, sıcaklık: 298 K, miktar:0,2 g).

Şekil 5.18.'de her iki adsorban için MV adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna ait grafik çizilmiştir. Bu grafikte boyar madde konsantrasyonu ilk başta yüksek iken daha sonradan düşmeye başlamıştır. Bunun nedeni ise konsantrasyon miktarı az iken daha iyi adsorpladığı gözlenmiştir.

5.9. Sıcaklığın MV Adsorpsiyonuna Etkisi

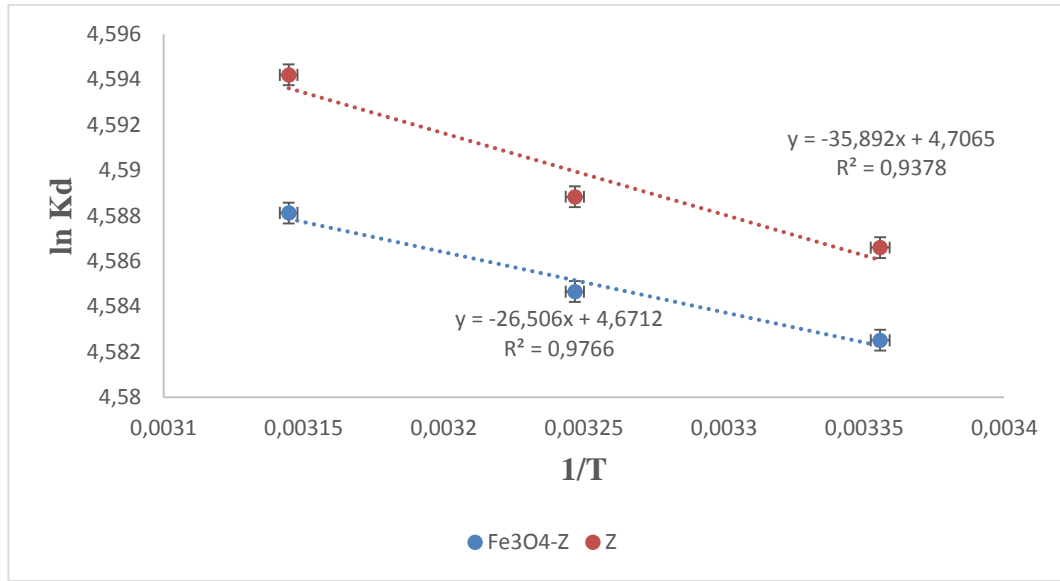
Sıcaklığın MV adsorpsiyonu üzerine etkisi 0,2 g Z ve Fe₃O₄-Z ve 100 mg/L MV çözeltileri kullanılarak 298- 318 K sıcaklıkları arasında yapıldı.



Şekil 5.19. Sıcaklığın Z ve Fe₃O₄-Z Adsorpsiyonu üzerine etkisi

Sıcaklığın etkisi ile MV adsorpsiyonu paralel olarak artmıştır. Artış olmasından dolayı endotermiktir [Liu et al., 2012].

MV adsorpsiyonu için termodinamik veriler değerlendirilerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. MV adsorpsiyonunun Şekil 5.20.'de $\ln K_d$ ve $1/T$ grafiği gösterilmiştir.



Şekil 5.20. Fe₃O₄-Z ve Z'nin MV adsorpsiyonu $\ln K_d$ ve $1/T$ grafiği

MV adsorpsiyonu termodinamik parametreleri Tablo 5.5. ve Tablo 5.6.'da gösterilmiştir.

Tablo 5.5. Z için MV adsorpsiyonun termodinamik parametreleri

T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔH° (kJ/mol)
298	-11,38		
308	-11,76	37,82	11,65
318	-12,13		

Tablo 5.6. Fe₃O₄-Z için MV adsorpsiyonun termodinamik parametreleri

T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔH° (kJ/mol)
298	-11,35		
308	-11,73	38,82	11,96
318	-12,13		

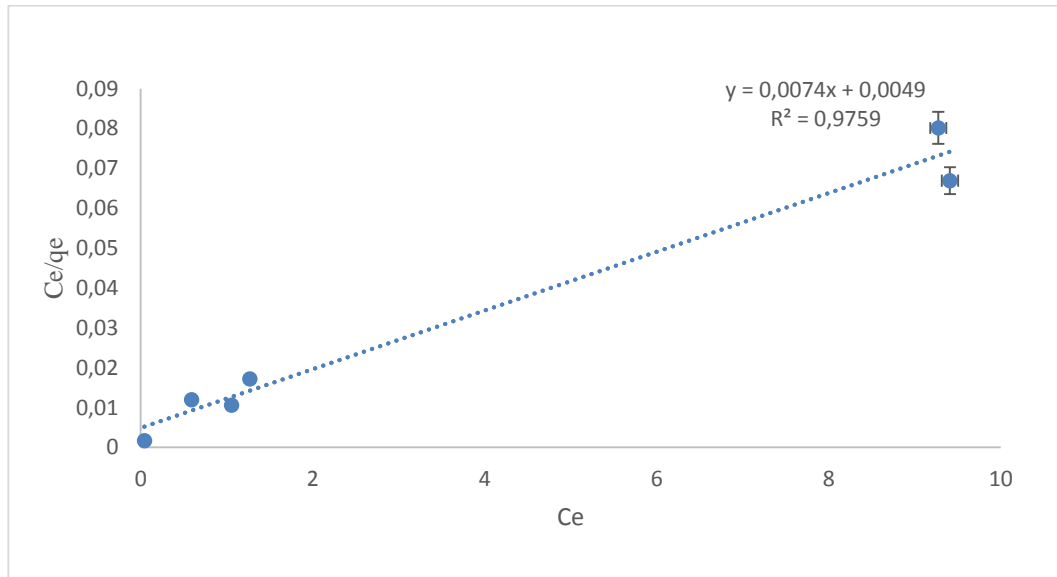
Adsorpsiyon verileri incelendiği zaman ΔG° değerlerinin tüm sıcaklıklarda negatif olduğu görülmektedir. Bu durumda adsorpsiyonun spontana olduğunu teyit eder. ΔH° pozitif çıkması ise endotermik olduğunu gösterir. Pozitif çıkan ΔS° değerleri adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ve ara yüzey artmış olan rastlantılığı göstermektedir [Liu, T. Y., Zhao, L., Wang, Z. L., 2012].

5.10. MV Adsorpsiyon İzotermi

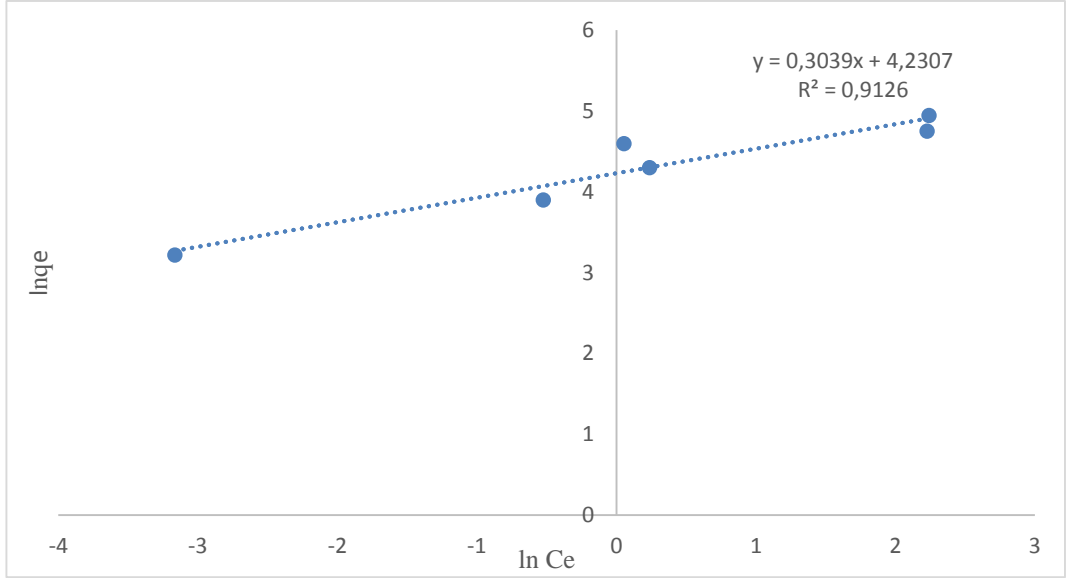
Farklı sıcaklık için denge derişimlerine karşı Z ve Fe₃O₄-Z ile MV adsorplama analizleri yapılmıştır. Klinoptilolitin Freundlich ve Langmuir izotermi sıcaklık 298-318 K'de Tablo 5.7.- 5.9.'da ve Şekil 5.21.-5.26.'da gösterilmiştir.

Tablo 5.7. Z için 298 K'deki Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

Başlangıç MV (mg/L)	Absorbans	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Ce/qe	ln ce	ln qe
25	0,005	0,04223	24,95777	0,001692	-3,16463	3,217185
50	0,014	0,591216	49,40878	0,011966	-0,52557	3,900128
75	0,03	1,266892	73,73311	0,017182	0,236567	4,300452
100	0,125	1,055743	98,94426	0,01067	0,054245	4,594557
125	1,098	9,273649	115,7264	0,080134	2,227177	4,751228
150	1,114	9,408784	140,5912	0,066923	2,241644	4,945857



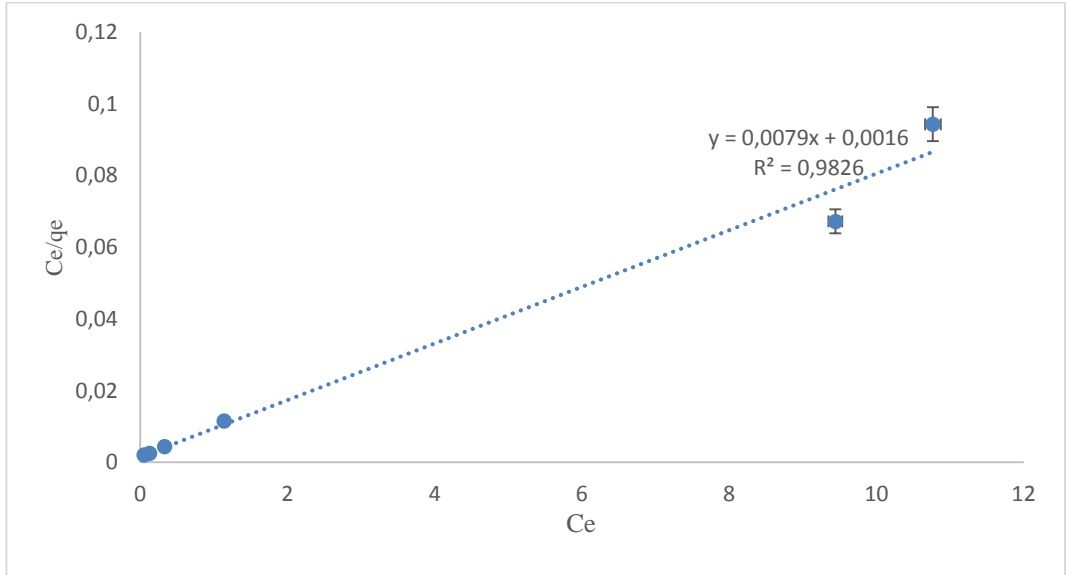
Şekil 5.21. 0,2 g Z için 298 K'deki Langmuir izoterm grafiği



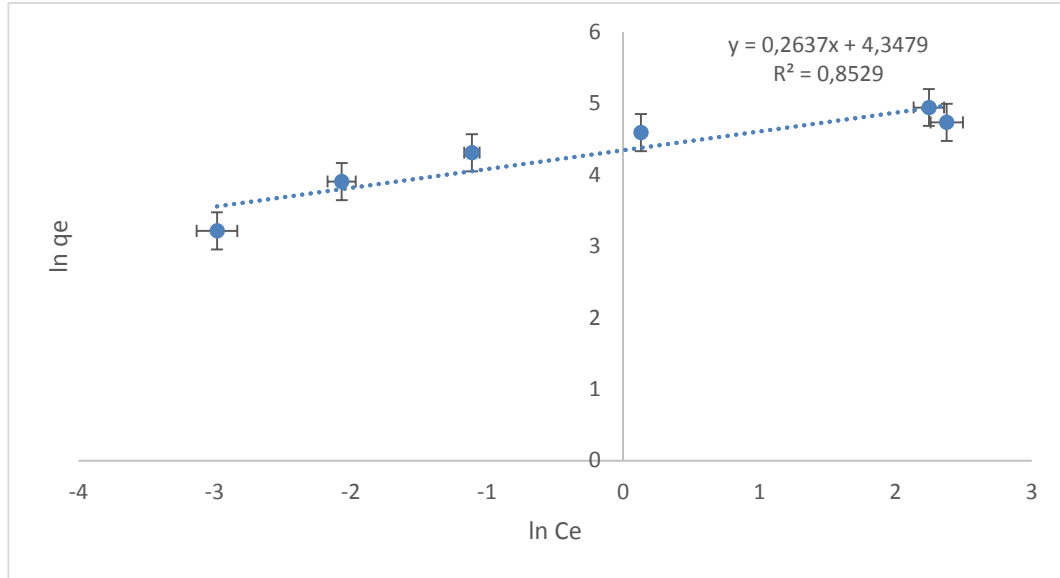
Şekil 5.22. 0,2 g Z için 298 K'deki Freundlich izoterm grafiği

Tablo 5.8. Z için 308 K'deki Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

Başlangıç MV (mg/L)	Absorbans	Ce	qe	Ce/qe	ln Ce	ln qe
25	0,006	0,050	24,94	0,002031	-2,98231	3,216847
50	0,015	0,126	49,87	0,00254	-2,06602	3,909486
75	0,039	0,32	74,67	0,004411	-1,11051	4,313087
100	0,135	1,14	98,86	0,011534	0,131206	4,593703
125	1,275	10,76	114,23	0,09427	2,376633	4,738226
150	1,118	9,44	140,55	0,067179	2,245228	4,945616



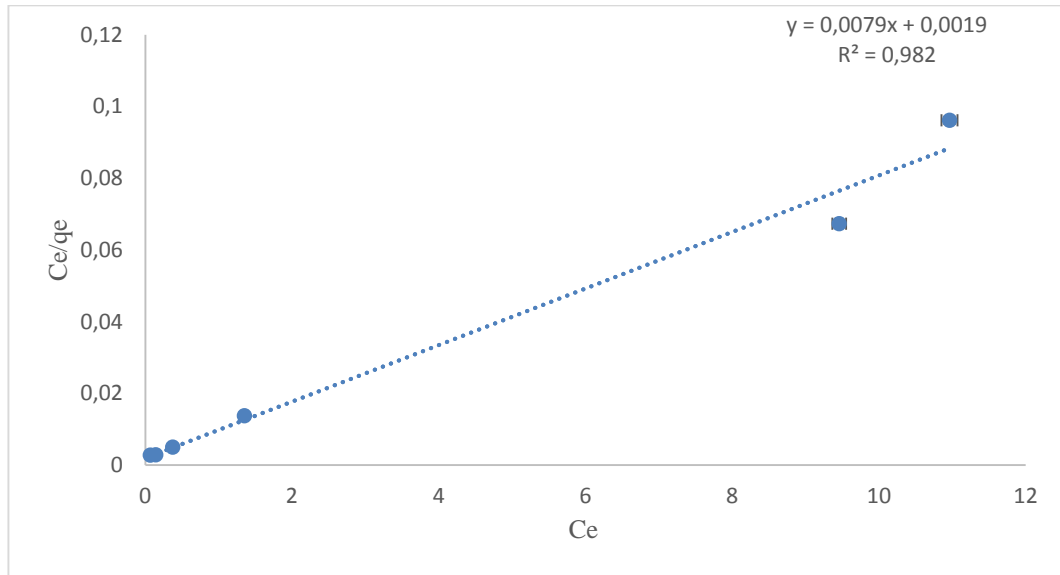
Şekil 5.23. 0,2 g Z için 308K'deki Langmuir izoterm grafiği



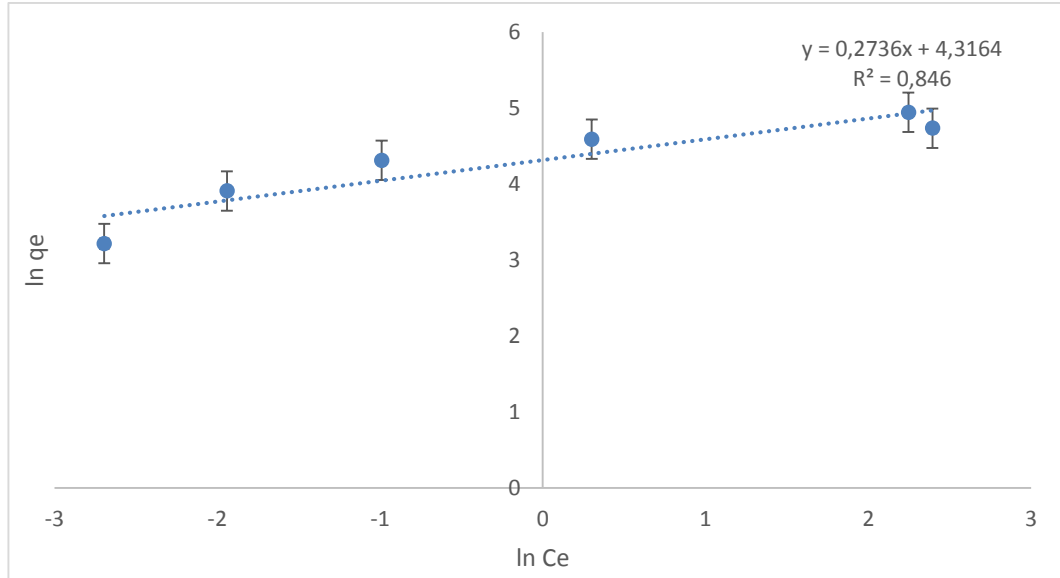
Şekil 5.24. 0,2 g Z için 308 K'deki Freundlich izoterm grafiği

Tablo 5.9. Z için 318 K'deki Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

Başlangıç MV (mg/L)	Absorbans	Ce	qe	Ce/qe	ln Ce	ln Qe
25	0,008	0,067	24,93	0,0027	-2,69	3,21
50	0,017	0,143	49,85	0,002	-1,94	3,91
75	0,044	0,372	74,63	0,004	-0,99	4,31
100	0,16	1,351	98,65	0,013	0,30	4,59
125	1,298	10,962	114,03	0,096	2,39	4,74
150	1,12	9,459	140,54	0,067	2,25	4,94



Şekil 5.25. 0,2 g Z için 318 K'deki Langmuir izoterm grafiği

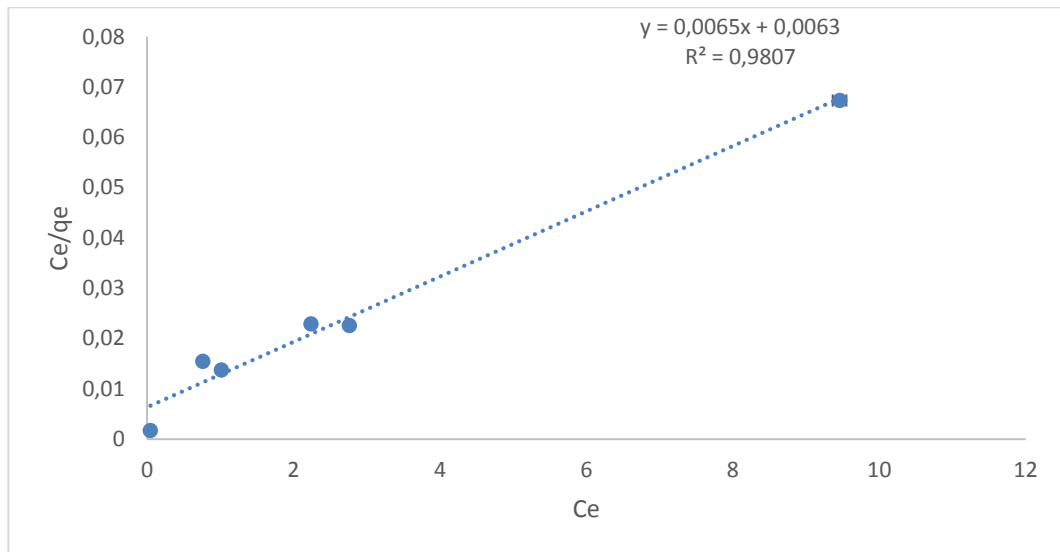


Şekil 5.26. 0,2 g Z için 318 K'deki Freundlich izoterm grafiği

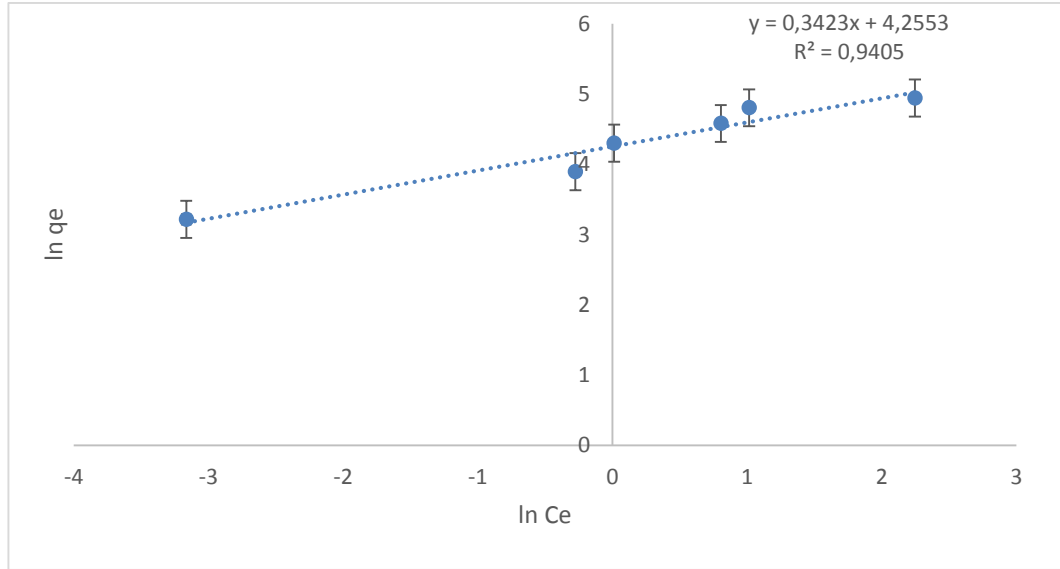
Fe₃O₄-Z Freundlich ve Langmuir izotermeleri sıcaklık 298-318 K'de Tablo 5.10.-5.12.'de ve Şekil 5.27.- 5.32.'de verilmiştir.

Tablo 5.10. Fe₃O₄- Z için 298 K'deki Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

Başlangıç MV (mg/L)	Absorbans	Ce	qe	Ce/qe	ln ce	ln qe
25	0,005	0,042	24,96	0,0017	-3,16	3,22
50	0,09	0,760	49,24	0,015	-0,27	3,90
75	0,12	1,013	73,98	0,014	0,013	4,30
100	0,265	2,23	97,76	0,023	0,80	4,58
125	0,327	2,76	122,24	0,022	1,01	4,80
150	1,12	9,46	140,54	0,067	2,25	4,94



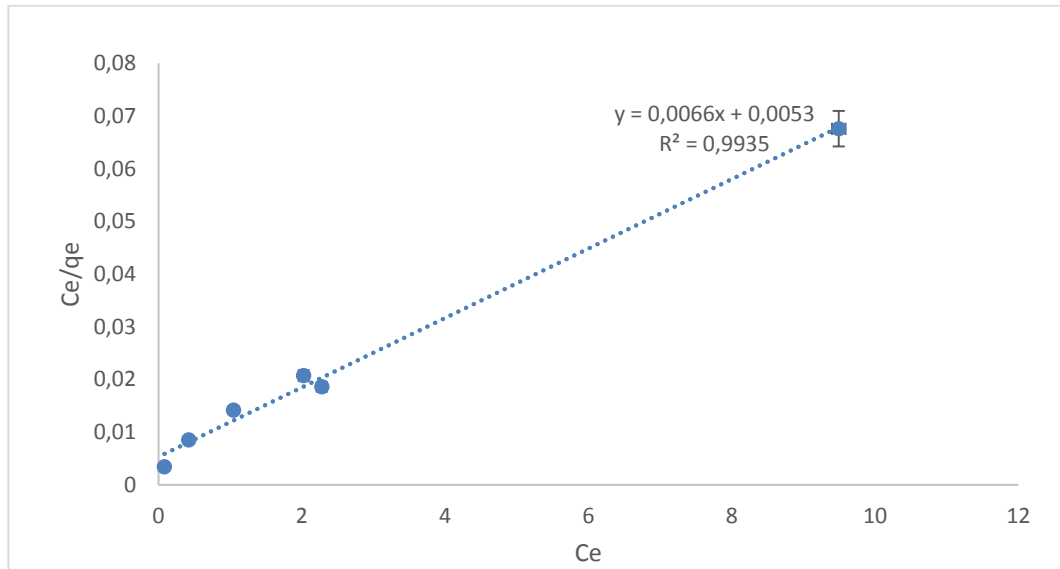
Şekil 5.27. 0,2 g Fe₃O₄-Z için 298 K'deki Langmuir izoterm grafiği



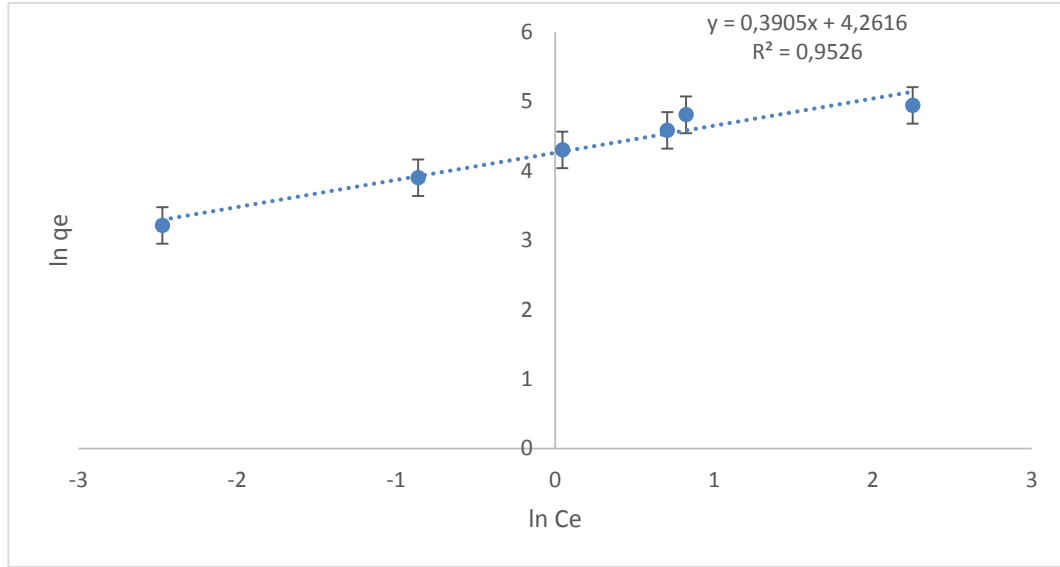
Şekil 5.28. 0,2 g Fe₃O₄-Z için 298 K'deki Freundlich izoterm grafiği

Tablo 5.11. Fe₃O₄- Z için 308 K'deki Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

Başlangıç MV (mg/L)	Absorbans	Ce	qe	Ce/qe	ln Ce	ln qe
25	0,01	0,084	24,91	0,003	-2,47	3,21
50	0,05	0,422	49,58	0,008	-0,86	3,90
75	0,12	1,047	73,95	0,014	0,046	4,30
100	0,24	2,027	97,97	0,020	0,70	4,58
125	0,27	2,280	122,71	0,018	0,82	4,81
150	1,12	9,493	140,51	0,067	2,25	4,94



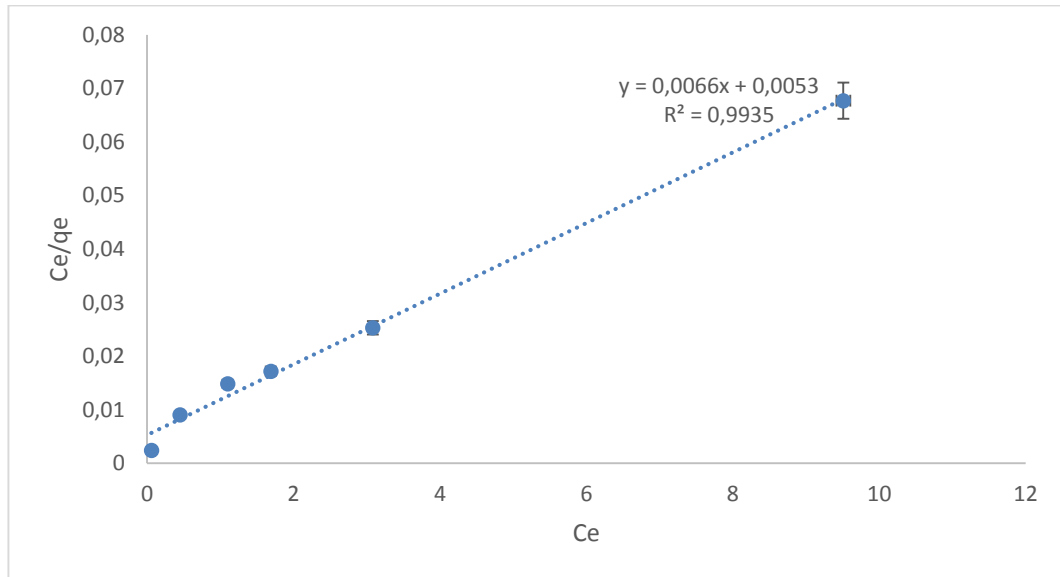
Şekil 5.29. 0,2 g Fe₃O₄-Z için 308 K'deki Langmuir izoterm grafiği



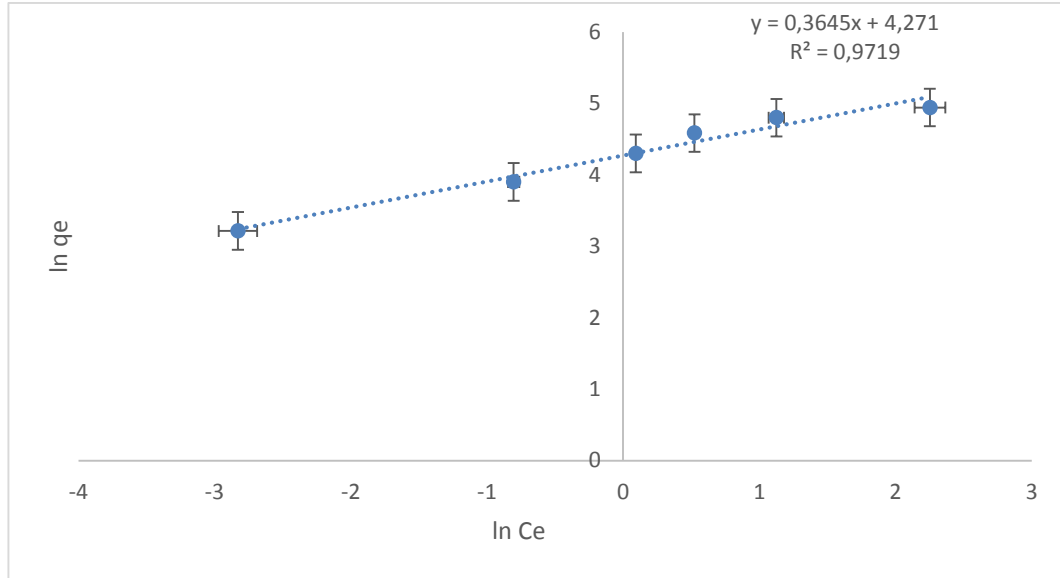
Şekil 5.30. 0,2 g Fe₃O₄-Z için 308 K'deki Freundlich izoterm grafiği

Tablo 5.12. Fe₃O₄- Z için 318 K'deki Langmuir ve Freundlich izoterm verileri

Başlangıç MV (mg/L)	Absorbans	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Ce/qe	ln Ce	ln qe
25	0,007	0,059	24,94	0,002	-2,83	3,21
50	0,053	0,44	49,55	0,009	-0,80	3,90
75	0,13	1,09	73,90	0,014	0,093	4,30
100	0,2	1,68	98,31	0,017	0,52	4,59
125	0,365	3,08	121,92	0,025	1,12	4,80
150	1,126	9,51	140,49	0,067	2,25	4,94



Şekil 5.31. 0,2 g Fe₃O₄-Z için 318 K'deki Langmuir izoterm grafiği



Şekil 5.32. 0,2 g Fe₃O₄-Z için 318 K'deki Freundlich izoterm grafiği

Üç farklı sıcaklık için denge derişimlerine karşı 0,2 g Z ve Fe₃O₄-Z ile adsorplanan MV'in Freundlich ve Langmuir İzoterm verileri Tablo 5.13. ve 5.14.'de verilmiştir. Elde edilen Langmuir ve Freundlich verileri sonucunda Z ve Fe₃O₄-Z' nin Z'ye göre daha fazla adsorplama özelliği olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.13. MV adsorpsiyonu için 0,2 g Z Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri

0,2 g Z	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q_{max} (mg g ⁻¹)	$K_L \times 10$ (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹)	n	R^2
298 K	135,13	1,51	0,9759	68,76	3,29	0,9126
308 K	126,58	4,93	0,9826	77,31	3,79	0,8529
318 K	126,58	4,15	0,982	74,92	3,65	0,846

Tablo 5.14. MV adsorpsiyonu için 0,2 g Fe₃O₄-Z Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri

0,2 g Fe ₃ O ₄ -Z	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q_{max} (mg g ⁻¹)	$K_L \times 10$ (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹)	n	R^2
298 K	153,85	1,03	0,9807	70,48	2,92	0,9405
308 K	151,51	1,24	0,9935	70,92	2,56	0,9526
318 K	126,58	4,15	0,982	71,59	2,74	0,9719

Tablo 5.13.'de q_{max} değeri 135,13 mg/g olarak bulunmuştur. Tablo 5.14.'de q_{max} değeri 153,85 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü gibi Fe₃O₄-Z' nin Z'ye göre adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. R^2 değerinin 0-1 arasında olması tüm sıcaklıklar için Langmuir izotermi uygun olduğunu göstermektedir.

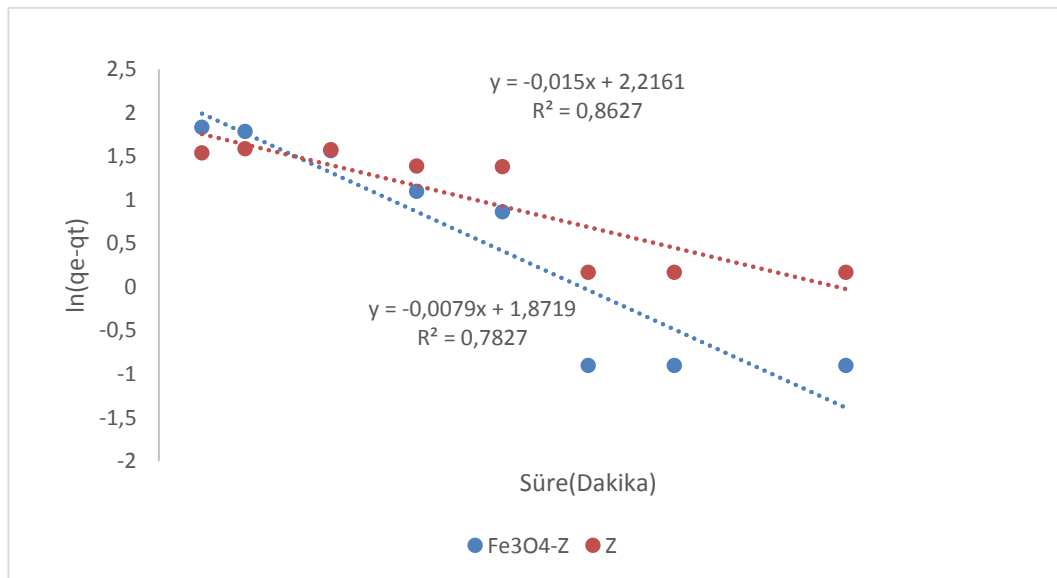
Freundlich izotermi sonucu n değerlerinin 2'e yakın olması yüzeyin heterojen olduğunu ve adsorpsiyon yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Z için 298 K adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu sıcaklıktır. Sıcaklık arttıkça maksimum adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.

5.11. Adsorpsiyon Kinetiği

Çalışmada hazırlanan 0,2 g Z ve Fe₃O₄-Z ile 100 mg/L başlangıç derişimde ki çözeltilere ait olan psödo birinci derece denklem verileri Tablo 5.15.'de verildi. MV çözeltisinin zamana karşı $\ln(q_e - q_t)$ doğrusu Şekil 5.33.'de gösterildi.

Tablo 5.15. Z ve Fe₃O₄-Z için psödo 1. Derece denklem verileri

Zaman(Dakika)	Fe ₃ O ₄ -Z			Z		
	q _e	q _e -q _t	ln(q _e -q _t)	q _e	q _e -q _t	ln(q _e -q _t)
15	43,73243	6,26757	1,835389	45,33616	4,663844	1,53984
30	44,03895	5,96105	1,785247	45,10584	4,894157	1,588042
60	45,2127	4,787299	1,565966	45,1619	4,838103	1,576523
90	47,00423	2,995766	1,0972	45,98645	4,013548	1,389676
120	47,62693	2,373074	0,864186	46,02032	3,979678	1,381201
150	49,59356	0,406435	-0,90033	48,81456	1,185436	0,170111
180	49,59356	0,406435	-0,90033	48,81456	1,185436	0,170111
240	49,59356	0,406435	-0,90033	48,81456	1,185436	0,170111

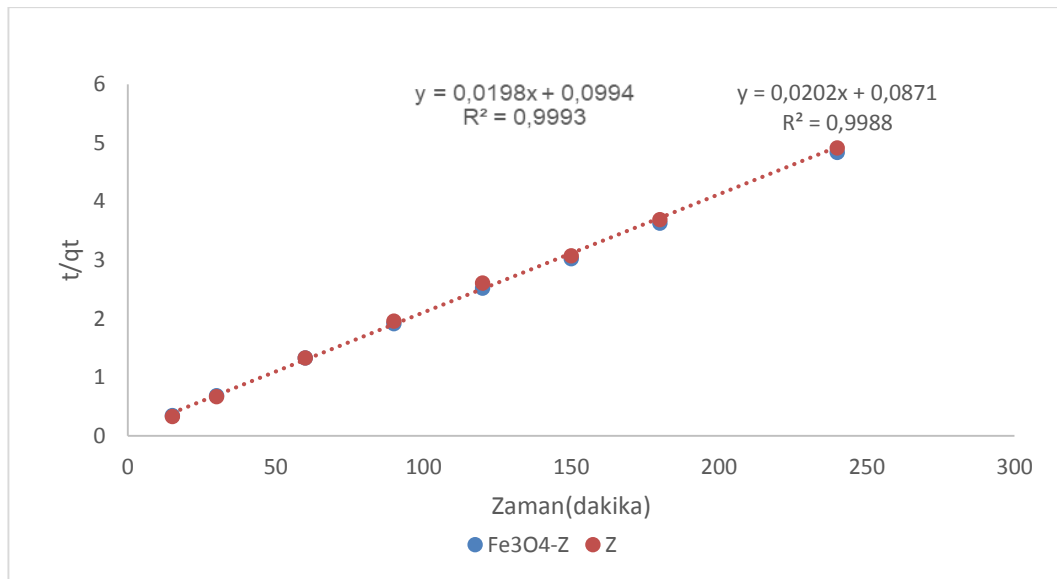


Şekil 5.33. Z ve Fe₃O₄-Z için psödo 1. Derece denklem grafiği

Çalışmada hazırlanan Z ile $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ 100 mg/L başlangıç derişimdeki MV çözeltilerindeki adsorpsiyona ait psödo ikinci derece denklem verileri Tablo 5.16.'da verildi. 100 mg/L başlangıç derişimdeki MV çözeltilerin zamana karşı t/qt doğrusu Şekil 5.34.'de gösterildi.

Tablo 5.16. Z ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ için psödo 2. Derece denklem verileri

Zaman(Dakika)	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$		Z	
	qt	t/qt	qt	t/qt
15	43,73243	0,342995	45,33616	0,330862
30	44,03895	0,681215	45,10584	0,665102
60	45,2127	1,327061	45,1619	1,328554
90	47,00423	1,914721	45,98645	1,957098
120	47,62693	2,519583	46,02032	2,607544
150	49,59356	3,024586	48,81456	3,072853
180	49,59356	3,629503	48,81456	3,687424
240	49,59356	4,839338	48,81456	4,916565



Şekil 5.34. Z ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Z}$ için psödo 2. Derece denklem grafiği

Sonuçlarda elde edilen q_e değerleri, hesaplanan hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.17.-5.18.'de gösterildi. Adsorpsiyon kinetiğini aydınlatabilmek için kinetik veriler Yalancı birinci ve ikinci kinetik modelinde uygulanmıştır.

Tablo 5.17. MV adsorpsiyonu için Z'nin psödo birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri

C ₀ (mg L ⁻¹)	q _{e exp}	Yalancı birinci derece			Yalancı ikinci derece		
		k ₁ x10 (dak ⁻¹)	q _{e cal} (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ x10 ³ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	q _{e cal} (mg g ⁻¹)	R ²
100	48,81	0,079	6,50	0,7827	231,9	49,50	0,9988

Tablo 5.18. MV adsorpsiyonu için Fe₃O₄-Z 'nin psödo birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri

C ₀ (mg/L)	q _{e exp}	Psödö birinci derece			Psödö ikinci derece		
		k ₁ x10 (dak ⁻¹)	q _{e cal} (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ x10 ³ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	q _{e cal} (mg g ⁻¹)	R ²
100	49,59	0,15	9,17	0,8627	199	50,50	0,9993

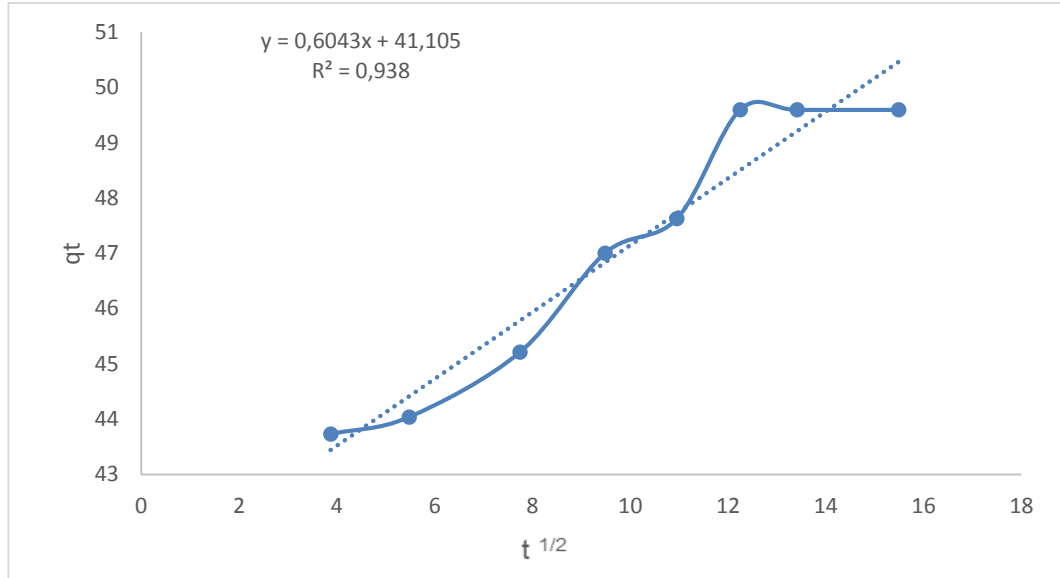
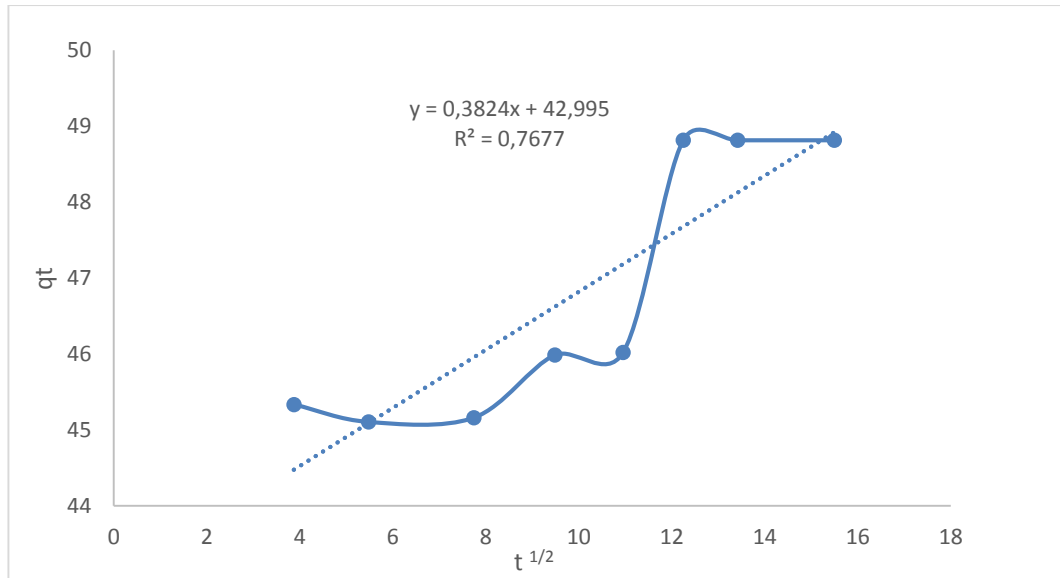
Z'nin psödo birinci derece denklemdeki R² değeri 1'den oldukça düşüktür. Psödo ikinci derece denklemdeki R² değeri 1'e yakındır. Bundan dolayı absorban başına uzaklaşan MV miktarı birinci dereceden denkleme göre fazla olmasından dolayı adsorpsiyon kinetiğini aydınlatılabilmek için ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Fe₃O₄-Z ile kıyasalama yapıldığı zaman Z'nin R² değerleri Fe₃O₄-Z göre düşüktür. Bundan dolayı adsorpsiyon kinetiği aydınlatması Fe₃O₄-Z daha uygundur. Deneysel olarak hesaplanan q_e değerleri Z için 48,81; Fe₃O₄-Z için 49,59'dur. Teorik olarak hesaplanan değerler sırasıyla 49,50; 50,50'dir. Aynı zamanda bu yakın değerlerden dolayı adsorpsiyon psödö ikinci dereceden kinetik modele uymaktadır.

5.12. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Denklem 4. Eşitliğinden yararlanılarak t^{1/2} değerlerine karşılık q_e değerleri Tablo 5.19.-5.20.'de ve Şekil 5.35.-5.36.'da verilmiştir.

Tablo 5.19. MV adsorpsiyonu için Fe₃O₄-Z ve Z nin partikül içi difüzyonu

Fe ₃ O ₄ -Z			Z		
Zaman	t ^{1/2}	q _e	Zaman	t ^{1/2}	q _e
15	3,872983	43,73243	15	3,872983	45,33616
30	5,477226	44,03895	30	5,477226	45,10584
60	7,745967	45,2127	60	7,745967	45,1619
90	9,486833	47,00423	90	9,486833	45,98645
120	10,95445	47,62693	120	10,95445	46,02032
150	12,24745	49,59356	150	12,24745	48,81456
180	13,41641	49,59356	180	13,41641	48,81456
240	15,49193	49,59356	240	15,49193	48,81456

Şekil 5.35. Fe₃O₄-Z nin partikül içi difüzyon modeli

Şekil 5.36. Z nin partikül içi difüzyonu

Tablo 5.20. MV Z ve Fe₃O₄-Z ile partikül içi difüzyon için parametreleri

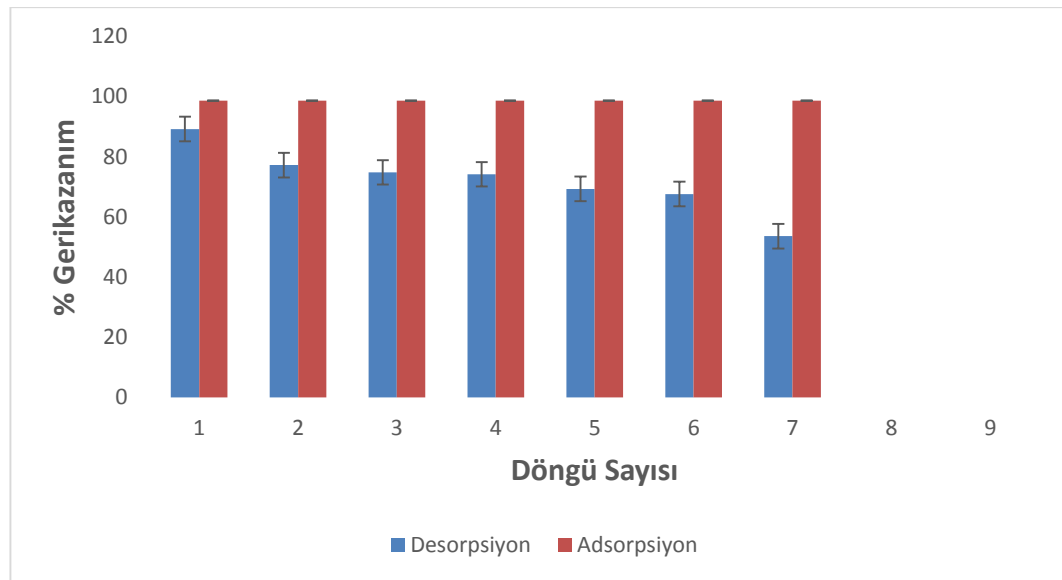
	Partikül içi Difüzyon	
	Fe ₃ O ₄ -Z	Z
k _p (mg/g dk ^{1/2})	0,6043	0,3824
C(mg/g)	41,105	42,995
R ²	0,938	0,7677

Partikül içi difüzyon verilerine ait grafik incelendiği zaman elde edilen sonuçlarda doğrunun orjinden geçmediği görülmektedir. Ayrıca sıcaklık artışı ile sınır tabaka

kalınlığı (C) artışı gözlenmiştir. Bu da adsorpsiyon hızının partikül içi difüzyon ile birlikte film difüzyonu ile kontrol edildiğini kanıtlamıştır [Wang, Y., Mu, Y., 2006].

5.13. Desorpsiyon

Şekil 5.37.'de Fe_3O_4-Z 'ye ait geri kazanım performans grafiği verilmiştir. Fe_3O_4-Z üzerinde tutunmuş olan MV' i geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için, 0.2 g Fe_3O_4-Z ile 0,05; 0,1; 0,2 M NaOH çözeltileriyle desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.37. Fe_3O_4-Z 'nin adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği

Adsorpsiyonda yapılan döngüler boyunca bir azalma görülmemiştir. Desorpsiyonda 1. ve 7. döngüde %17 azalma meydana gelmiştir ayrıca 4. ve 5. döngüde ise %3 azalma meydana gelmiştir. Bu azalmalarla da görülmektedir ki Kliptonolit tekrar kullanım için uygun bir adsorbenttir. Bu çalışma sonucu en yüksek verimi 0,2 M NaOH ile elde ettiğimiz için döngü çalışmasına 0,2 M NaOH ile devam edilmiştir. İşlemler sonucunda MV' in %53 ü geri kazanılmıştır bu da tekrar kullanılabilirlik açısından uygunluğunu göz önüne sermektedir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Yapılan deneyler sonucunda Z ve Fe₃O₄-Z adsorbent malzemenin adsorpsiyon kapasitesileri karşılaştırılmıştır.

SEM görüntülerinden Fe₃O₄-Z'nin gözenekli bir yapıda ve manyetit olmasından dolayıyla adsorpsiyon işleminde başarı sağladığı görülmüştür.

XRD sonuçları incelendiği zaman Fe₃O₄-Z yapının ve kristalli olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmamızdan elde edilen deneysel sonuçlara göre her iki adsorbanında yüksek korelasyon sayından dolayı Langmuir izoterme uyduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada tüm sıcaklık şartları altında Fe₃O₄-Z üzerine MV Fe₃O₄-Z_{q_{max}} değeri 153,85 mg/g iken Z q_{max} değeri 135,13 mg/g olarak bulunmuştur. Her iki koralesyon katsayıları kıyaslandığında MV adsoprpsiyonuna ai ten uygun sıcaklık 298 K olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon verileri incelendiği zaman ΔG° değerleri Fe₃O₄-Z için, -11,35; 11,73; -12,13 iken Z için -11,38; -11,76; -12,13 tüm sıcaklıklarda negatif olduğu görülmektedir. Bu durumda adsorsiyonun spontana olduğunu teyit eder. ΔH° değerleri Fe₃O₄-Z için, 11,96 iken Z için 11,65 pozitif çıkması ise endotermik olduğunu gösterir. Pozitif çıkan ΔS° değerleri Fe₃O₄-Z için 38,82 iken Z için 37,82 adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ve ara yüzey artmış olan rastlantılığı göstermektedir

Sonuçlardan görüldüğü üzere Fe₃O₄-Z örneklerinin MV gideriminde etkili olmasından dolayı sulardaki boyar maddelerin uzaklaştırılmasında çevre dostu, ucuz maliyetli ve etkili yöntem olarak çalışılabileceği umut verici olmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abd-Elkader, O. H. ve Deraz, N. M. 2013. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 8614.
- Ahmad, R. 2009. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP), *J. Hazard. Mat.* 171, 767–773.
- Alfaro, S., Rodríguez, C., Valenzuela, M. A. ve Bosch, P. 2007. Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template, *Mater. Lett.* 61, 4655–4658.
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M., Leclerc, J., Yaacoubi, A., Benhammou, A., ve Nejmeddine, A. 2005. *Chem. Eng. Process.* 44 (461).
- Annadurai, G. 2000. Design of optimum response surface experiments for adsorption of direct dye on chitosan. İçinde: *Bioprocess Engineering* 23.Edition, Springer, Berlin, 451-455.
- Annadurai, G., Juang, R. S. ve Lee, D. J. 2002. Use of cellulose-based for adsorption of dyes from aqueous solution, *Journal of Hazardous Material*, B92 263- 274.
- Arthy, M. ve Saravanakumar, M. P. 2013. *J. Mol. Liq.* 187-189.
- Arun, K. ve Venkobachar, C. 1984. Removal of cadmium (II) by low cost adsorbents, *Journal of Environmental Engineering*, 110, 110–122.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F. ve Weand, B. L. 1982. “Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment”, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Berkem, A. R., Baykut, S. ve Berkem, M. L. 1994. *Fizikokimya, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.*
- Beyhan, M. 2003. “Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Giderilmesinin Araştırılması”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bhattacharya, A. K. ve Venkobachar, C. 1984. Removal of cadmium (II) by low cost adsorption, *Journal of Environmental Engineering*, 110, 110–122.
- Blanchard, G., Maunay, M. ve Martin, M. 1984. Removal of Heavy Metals From Waters by Means of Natural Zeolites. *Water Res.* Vol 18, No 12. pp. 1501-1507.

- Brunauer, S., Emmett, S.P.H. ve Teller, E. 1972. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.
- Cardoso, N. F., Lima, E. C., Royer, B., Bach, M. V., Dotto, G. L., Pinto, L. A., Calvete, T., 2012. *J. Hazard. Mater.* 241, 146.
- Chattopadhyaya, G., Macdonald, D. G., Bakhshi, N. N., Mohammadzadeh, J. S. S., ve Dalai, A. K. 2006. Adsorptive removal of sulfur dioxide by Saskatchewan lignite and its derivatives, *Fuel*, 85, 1803–1810.
- Chien, S. H. ve Clayton, W. R. 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils, *Soil Science Society of America Journal*, 44, 265-268.
- Cooney, O. D. 1999. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishers, 39-50, Washington, DC.
- Çelekli, A., Çelekli, F., Çiçek, E. ve Bozkurt, H. 2014. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 5086.
- Daley, M. A., Mangun, C. L., DeBarr, J. A., Riha, S. ve Lizzio, A. A. 1997. Adsorption of SO₂ onto oxidized and heat-treated activated carbon fibers (ACFs), *Carbon*, 35, 411-417.
- Dany, C. K., Cheung, C. W., Choy, K. H. H., Porter, J. F. ve McKay, G. 2004. Sorption equilibria of metal ions on bone char, *Chemosphere*, 54, 273–281.
- Davini, P. 2002. Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash, *Carbon*, 40, 1973–1979.
- Davini, P. 2002. Influence of surface properties and iron addition on the SO₂ adsorption capacity of activated carbons, *Carbon*, 40, 729–734.
- Dehghani, M. H. ve Mahdavi, P. 2015. *Desalin. Water Treat.* 54, 3464.
- Dehghani, M. H., Mahdavi, P., Tyagi, I., Agarwal, S. ve Gupta, V. K. 2016. *Desalin. Water Treat.* 57 (51), 24359–24367.
- Do, D. D. 1998. *Adsorption Analysis Equilibria and Kinetics (with CD containing Computer MATLAB Program)*, Imperial College Press, Univeristy of Queensland.
- Dong, J., Xu, Z. ve Kuznicki, S.M. 2009. Magnetic multi-functional nano composites forenvironmental applications, *Adv. Funct. Mater.* 19, 1268–1275.
- El Nemr, A., Abdelwahab, O., El- Sikaily, A. ve Khaled, A. 2009. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 102-110.

- El-Hendawy, A. A. 2003. Influence of HNO oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon, *Carbon*, 41 713–722.
- Elizondo, N. V., Ballesteros, E. ve Kharisov, B. I. 1999. Cleaning of Liquid Radioactive Wastes Using Natural Zeolites. *Applied Radiation and Isotopes* 52 (2000) 27-30.
- Eninanç, O. 2013. Poliakrilamid- zeolit/ kitosan kompozitinin sentezii karakterizasyonu ve Th, Ac-228, Pb-212, Bi-212 ve TI-208 için adsorban özelliklerinin araştırılması. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Erkurt, F. E. 2006. Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 7-18.
- Fu, Y. ve Viraraghavan, T. 2002. Removal of congo red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Adv. Environ. Res.* 7, 239–247.
- Gautam, R. K., Rawat, V., Banerjee, S., Sanroman, M. A., Soni, S., Sing, S. K. ve Chattopadhyaya, M. C. 2015. Synthesis of biometallic Fe-Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and congo red in water. *J. Mol. Liq.*, 212: 227-236.
- Goswami, S. ve Ghosh, U. C. 2005. Studies on adsorption behaviour of Cr (VI) onto synthetic hydrous stannic oxide, *Water SA*, 31, 4, 597- 602.
- Hameed B.H. 2008. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 204–212.
- Hameed, B. H., Tan, I. A. W. ve Ahmad, A. L. 2008. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 144, 235–244.
- Hernandez M. A., Corona L. ve Rojas F. 1999. Adsorption Characteristics of Natural Erionite, Clinoptilolite and Mordenite Zeolites from 49 Mexico. Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, Universidad Autonoma de Puebla, Mexico.
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y. ve McKay, G. 2000. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and Purification Methods*, 29, 189-232.
<http://www.galleries.com/minerals/silicate/clinopti/clinopti.htm>.
- Kamel, M. M. ve Youssef, B. M. 1991. Adsorption of anionic dyes by kaolin-ites, *Dyes Pigm.* 15, 175–182.
- Kanthasamy, R., Barquist, K. ve Larsen, S. C. 2008. Transition metal and organic function-alization of hollow zeolite structures, *Microporous Mesoporous Mater.* 113, 554–561.

- Kertmen, M. 2006. Fabrika atıklarının neden olduğu boyar madde kirliliklerinin biyolojik adsorbent kullanılarak sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S. ve Jha, B. 2008. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*, *Chemical Engineering Journal*, 145, 3, 489-495.
- Kim, S. C. ve Lee, D. K. 2004. *Catal. Today* 97, 153.
- Kousha, M., Tavakoli, S., Daneshvar, E., Vazirzadeh, A. ve Bhatnagar, A. 2015. *J. Mol. Liq.* 207-266.
- Kuo, C., Wu, C. ve Wu, J. 2008. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 327, 2, 308-315.
- Langergren, S. ve Svenska, B. K. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Veternskapsakad Handlingar*, 24, 4, 1-39.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- Lee, H. C., Jeong, Y. G., Min, B. G., Lyoo, W. S. ve Lee, S. C. 2009. Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams. *Çinde: Fibers and Polymers*. Vol. 10, Springer, Berlin, 10(5) 636-642.
- Li, P., Su, Y., Wang, Y., Liu, B. ve Sun, L. 2010. Bioadsorption of methyl Violet from aqueous solution onto Pu-erh tea powder, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 43-48.
- Liu, T. Y., Zhao, L. ve Wang, Z. L. 2012. Removal of hexavalent chromium from wastewater by Fe-nanoparticles-chitosan composite beads: characterization, kinetics and thermodynamics. *Water Sci. Technol.*, 64: 1044-1051.
- Liu, M., Zhang, H., Zhang, X., Deng, Y., Liu W. ve Zhan, H. 2001. Removal and recovery of chromium (III) from aqueous Solutions by spheroidal cellulose adsorbent, *Water Environment Research*, 73, 3, 322-328.
- Lizzio, A. A. ve DeBarr, J. A. 1997. Mechanism of SO₂ Removal by Carbon, *Energy & Fuels*, 11, 284-291.
- Mane, V. S., Mall, I. D. ve Srivastava, V. C. 2007. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *Journal of Environmental Management*, 84, 390-400.

- Marsh, H., 1987. Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbons- A Critique, *Carbon*, 32, 49-58.
- Mazumder, S., Van Hemert, P., Busch, A., Wolf, K-H. A. A. ve Tejera-Cuesta, P. 2006. Flue gas and pure CO₂ sorption properties of coal: A comparative study, *International Journal of Coal Geology*, 67, 267– 279.
- Meriç, S., Kaptan, D. ve Ölmez, T. 2004. *Chemosphere* 54, 435.
- Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Boujraf, S., Taouda, H. ve Zerrouq, F. 2015. Assessment of adsorption kinetics for removal potential of Crystal Violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite. *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 23(1), 20-28.
- Mohanty, K., Das, D. ve Biswas, M. N. 2005. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation. *Chemical Engineering Journal*, 115, 121-131.
- Nagarethinam, K. ve Mariappan, M. 2002. Adsorption of congo red on various activated carbons, *Water Air Soil Pollut.* 138, 289–305.
- Nandi, B.K., Goswami, A., Das, A.K., Mondal, B. ve Purkait, M.K. Kinetic and Equilibrium Studies on the Adsorption of Crystal Violet Dye using Kaolin as an Adsorbent, *Sep. Sci. Technol.* 43(6), 1382-1403.
- Nas, Z. M. 2006. *Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, 26-48.*
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. ve Verstraete, W. 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, 53, 655-665.
- Özdemir, O., Armagan, B., Turan, M. ve Celik, M. 2004. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals, *Dyes Pigm.* 62, 49–60.
- Özdemir Y. 2005. *Katyonik Boyarmaddelerin Sepiyonit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.*
- Perry, R. H. ve Green, D. 1984. *Perry's Chemical Engineer' Handbook, Sixth Edition, McGraw-Hill, Inc., NewYork.*
- Pinero, E. R., Cazola-Amoros, D., Salinas-Martinez de Lecea, C. ve Linares-Solano, A. 2000. Factors controlling the SO₂ removal by porous carbons: relevance of the SO₂ oxidation step, *Carbon*, 38, 3, 335-344.

- Rahman, A., Urabe, T. ve Kishimoto, N. 2013. *Procedia Environ. Sci.* 17, 270.
- Rajkumar, D., Song, B. J. ve Kim, J. G. 2007. *Dyes Pigments* 72, 1.
- Rao, M., Parwate, A. V. ve Bhole, A. G. 2002. Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash, *Waste Management*, 22, 821–830.
- Rawajfih, Z. ve Nsour, N. 2008. Thermodynamic analysis of sorption isotherms of chromium (VI) anionic species on reed biomass, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40, 846–851.
- Redlich, O. ve Peterson, D. L. 1959. A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, 63, 6, 1024.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.009>.
- Sanghi, R. ve Bhattacharya, B. 2002. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents, *Color. Technol.* 118, 256–269.
- Savcı, S. 2005. Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı Ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 37-38.
- Sencan, S. 2001. Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İstanbul
- Seyidoğlu, G. 2009. Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 15-16.
- Singh, T. S. ve Pant, K. K. 2003. Eq. Kin. And Thermo. Studies for Ads. of As (III) on Act. Alumina, *Separation and Purification Technology*, 26, 139-147.
- Sirkecioğlu, A. 1993. Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin NH⁴⁺ Değişimi ve CO₂ Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Srivastava, V. C., Mall, I. D. ve Mishra I. M. 2007. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse ash (BFA) and rice husk ash (RHA), *Chemical Engineering Journal*, 132, 267–278.
- Srivastava, V. C., Swamy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B. ve Mishra, I. M. 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89–104.

- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. ve Hameed B. H. 2008. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6- trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, Available online 19 August 2008.
- Tien, C. 1994. *Adsorption Calculations and Modeling*, Butterworth- Heinemann, Series in Chemical Engineering.
- Toth, T. 1971. State equations of the solid–gas interface layer, *Acta Chem. Acad. Hung.*, 69, 311-317.
- Türkyılmaz, H. 2011. Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, 14-37.
- Uzun, İ. ve Güzel, F. 2004. Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs and p- nitrophenol by chitosan and MCM- chitosan from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 274: 398-412.
- Wang, L., Li, Q. ve Wang, A. 2010. Adsorption of cationic dye on N,O-carboxymethyl-chitosan from aqueous solutions: equilibrium, kinetics, and adsorption mechanism. *Polymer Bulletin*, 65(9): 961-975.
- Webb, P. A. ve Orr, C. 1997. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micrometrics, Ins. Corp. USA.
- Weber, W. J. ve Morris, J. C. S. 1962. *Proceedings of International Conference on Water Pollution Symposium*, 2, Pergamon, Oxford, 231–266.
- Wu, J., Eiteman, M. A. ve Law, S. E. 1998. *J. Environ. Eng.* 124, 272.
- Yun Kyung Kim, K. P. R. ve Yu, J. S. 2013. Zeolite materials prepared using silicate waste from template synthesis of ordered mesoporous carbon, *J. Hazard. Mater.* 260, 350–357.
- Yaşar, S. B. ve Özcan, M. Metilen mavisinin çözücü ekstraksiyonu ile sulu çözeltilerden geri kazanımı, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6.2, 50-58, 2004.

ÖZGEÇMİŞ

Açelya Alsancak, 27.03.1992'de Çankırı'da doğdu. İlköğretimini Kırıkkale'de Mustafa Necati ilköğretim okulunda ve lise eğitimini Adapazarı Sapanca Şehit Albay Güner Ekici Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimine 2010 yılında Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladı. 2015 yılında lisans eğitimini tamamladı. Şu anda Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya anabilim dalında yüksek lisans yapmaktadır.