

**KİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ
BENTONİT KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİDEN TEKSTİL BOYARMADDESİ
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Nilgün ŞİDE
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Ocak 2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1206F096**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Nilgün ŞİDE'nin "Kimyasal olarak modifiye edilmiş bentonit kullanılarak sulu çözeltiden tekstil boyarmaddesi gideriminin incelenmesi" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi, 10.01.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. ADNAN ÖZCAN

.....

Üye : Prof. Dr. YÜCEL ŞAHİN

.....

Üye : Yard. Doç. Dr. EROL AÇIKKALP

.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ BENTONİT KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN TEKSTİL BOYARMADESİ GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Nilgün ŞİDE

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Adnan ÖZCAN
2013, 100 sayfa**

Bu çalışmada; bentonit, yüzey aktif bir madde olan didodesildimetilamonyum bromür ile modifiye edilmiş ve elde edilen modifiye bentonit üzerine bir tekstil boyarmaddesi olan Reaktif Mavisi 19'un (RM19) adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen modifiye bentonit (MB) ve doğal bentonitin (DB) karakterizasyon çalışmaları için FT-IR, XRD, XRF, SEM ve zeta potansiyeli analiz yöntemleri kullanılmıştır. MB üzerine RM19'un adsorpsiyonu pH, etkileşim süresi ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş ve adsorpsiyon değerlerinde DB'ye kıyasla dikkate değer bir artış gözlenmiştir. Adsorpsiyonun maksimum olduğu pH değeri 1,5 olarak tespit edilmiştir. Kinetik modellerden Lagergren-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece, Elovich kinetik ve partikül içi difüzyon modelleri deneysel veriler ışığında incelenmiş ve hız sabitleri hesaplanmıştır. Buna göre; MB üzerine RM19'un adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-derece kinetik model ile uyum gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca deneysel verilerin izoterm modellerine uygulanması ile Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri için izoterm sabitleri de çıkartılmıştır. Sonuç olarak adsorpsiyonun Langmuir modeli ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, Organo-kil, Yüzey aktif madde, Adsorpsiyon, Reaktif Mavisi 19

ABSTRACT**Master Dissertation****THE INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF A TEXTILE DYE FROM
AQUEOUS SOLUTIONS BY USING A CHEMICALLY MODIFIED
BENTONITE****Nilgün ŞİDE****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Prof. Dr. Adnan ÖZCAN
2013, 100 pages**

In this study, bentonite was modified with didodecyldimethylammonium bromide which is a surfactant. Then adsorption of Reactive Blue 19 (RM19), which is a textile dye, onto this modified bentonite (MB) was examined. For the characterization studies of modified and natural bentonite (DB), FTIR, XRD, XRF, SEM and zeta potential analysis techniques were used. The adsorption of RM19 onto MB was examined by pH, temperature and contact time parameters and it was seen that the adsorption capacity of MB was considerably higher than that of DB. The maximum adsorption of RM19 for MB and DB was obtained at pH=1.5. Lagergren-first-order, pseudo-second-order, Elovich kinetic and intra-particle diffusion models were examined in the consideration of experimental data and the rate constants were calculated. According to the results, the adsorption of RM19 onto MB was obeyed for the pseudo-second-order kinetic model. Experimental data were applied to isotherm models, and isotherm constants were also deduced for both of Langmuir and Freundlich isotherm models. As a consequence, it was specified that the adsorption of RM19 onto MB was agreed with the Langmuir isotherm model.

Keywords; Bentonite, Organo-clay, Surfactant, Adsorption, Reactive Blue 19

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve tez çalışmam sırasında tecrübe ve bilgileriyle beni yönlendiren ve hiçbir konuda desteğini esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

Tez çalışmamın her aşamasında benimle ilgilenen, anlayışını, sabrını ve emeğini üzerimde hissettiğim Hocam Sayın Prof. Dr. Safa ÖZCAN'a,

Deneylerim sırasında vaktini ve bilgilerini benden esirgemeyerek, çalışmalarına yardımcı olan Hocam Sayın Arş. Gör. Dr. Özer GÖK'e,

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında Kimya Bölümü ve Fen Fakültesi olanaklarından faydalanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığı ve Fen Fakültesi Dekanlığına,

Uyumlu çalışmaları, sevgi ve destekleriyle, birlikte öğrenim görmeyi keyifli hale getiren sevgili arkadaşlarım Aysel ÇERKEZOĞLU, Ayşenur ULUPINAR, Okan USLU, Ayşen KÖSECELİ, Gamze İMAMOĞLU ve Murat SOYSEVEN'e,

Her zaman yanımda olan ve beni koşulsuz destekleyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Nilgün ŞİDE

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. BOYARMADELER	3
2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	3
2.1.1. Boyarmaddelerin boyama özellikleri ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılması	5
2.1.1.1. Asidik boyarmaddeler	5
2.1.1.2. Doğrudan boyarmaddeler	6
2.1.1.3. Bazik boyarmaddeler	6
2.1.1.4. Reaktif boyarmaddeler	7
2.1.1.5. İnkişaf boyarmaddeler	8
2.1.1.6. Mordan boyarmaddeler	8
2.1.1.7. Küp boyarmaddeler	9
2.1.1.8. Kükürt boyarmaddeler	9
2.1.1.9. Dispersiyon boyarmaddeler	9
2.1.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	10
2.1.2.1. Azo boyarmaddeler	10
2.1.2.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeler	10
2.1.2.3. Polimetin boyarmaddeler	11
2.1.2.4. Arilmetin boyarmaddeler	11
2.1.2.5. Aza[18] annuen boyarmaddeler	11



İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
2.1.2.6. Karbonil boyarmaddeler	11
2.1.3. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	12
2.1.3.1. Suda çözünen boyarmaddeler	12
2.1.3.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler	12
3. TEKSTİL ATIKSULARI	14
3.1. Boyama Atıksuları	14
3.1.1. Biyolojik yükseltgenme yöntemi	15
3.1.2. Kimyasal yükseltgenme yöntemi	16
3.1.3. Kimyasal indirgenme yöntemi	16
3.1.4. Membran filtrasyonu yöntemi	16
3.1.5. Kimyasal koagülasyon yöntemi	17
3.1.6. Adsorpsiyon yöntemi	17
4. ADSORPSİYON	18
4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	19
4.1.1. Adsorplanan maddenin özellikleri	19
4.1.2. Adsorbanın özellikleri	20
4.1.3. Sistem özellikleri	20
4.2. Adsorpsiyon Türleri	21
4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon	21
4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon	22
4.2.3. İyon değişimi	22
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	23
4.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	23
4.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	24
4.3.3. Brunaur-Emmett-Teller (BET) izotermi	25
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği	27
4.4.1. Lagergren birinci derece kinetik modeli	27

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
4.4.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model	27
4.4.3. Elovich kinetik modeli	28
4.4.4. Partikül içi difüzyon modeli	29
5. KİLLER	30
5.1 Kil Minerallerinin Yapısı	30
5.2. Katyon Değişim Kapasitesi	32
5.3 Killerde Yüzey Yükü	33
5.3.1. Yüzey gruplarının ayrılması	33
5.3.2. Çözeltiden iyonların seçimli adsorpsiyonu	33
5.3.3. İzomorfik yer değişimi	34
5.4. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	34
5.4.1. Amorf yapılı kil mineralleri	35
5.4.2. Kristal yapılı kil mineralleri	35
5.4.2.1. İki tabakalı kil mineralleri	35
5.4.2.2. Üç tabakalı kil mineralleri	36
5.4.2.3. Karışık tabakalı kil mineralleri	36
5.4.2.4. Zincir yapılı kil mineralleri	36
5.5. Bentonit	37
5.6. Killerin Modifikasyonu	38
6. KİLLERİN KARAKTERİZASYONU	40
6.1. Zeta Potansiyeli	40
6.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)	40
6.3. X-Işınları Kırınımı Yöntemi (XRD)	41
6.4. X-Işınları Floresans Spektroskopisi (XRF)	42
6.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	42
6.6. Yüzey Alanı Ölçüm Yöntemi (BET)	43
6.7. Termogravimetrik Analiz (TGA)	43

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
7. LİTERATÜR ÖZETİ	44
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	50
8.1. Adsorbanın Hazırlanması	50
8.2. Bentonitin Modifiye Edilmesi	50
8.3. Killerin Karakterizasyonu	51
8.4. Adsorpsiyon Çalışmaları	52
8.5. Gerçek ve Laboratuvarda Hazırlanmış Atıksu Örnekleri ile Adsorpsiyon Çalışmaları	53
9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
9.1. Adsorbanın Karakterizasyonu	55
9.1.1. Doğal bentonitin XRF analizi	55
9.1.2. XRD analizleri	55
9.1.3. FT-IR analizi	58
9.1.4. SEM görüntüleri	61
9.1.5. SEM-EDX analizleri	63
9.1.6. Zeta potansiyeli analizleri	64
9.1.7. Killerin özgül yüzey alanının belirlenmesi	67
9.1.8. Termogravimetrik analizler	67
9.2. Adsorpsiyon Deneyleleri	70
9.2.1. Adsorpsiyonun pH ile değişimi	70
9.2.2. Adsorban miktarının belirlenmesi	71
9.2.3. Kinetik çalışmalar	72
9.2.4. İzoterm çalışmaları	78
9.2.5. Gerçek ve Laboratuvarda Hazırlanmış Atıksu Örnekleri ile Adsorpsiyon Çalışmaları	83
9.3. Sonuç	84
KAYNAKLAR	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması	4
4.1. Brunauer tarafından önerilen adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması	26
5.1. Oktahedral birim hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka yapısı	31
5.2. Tetrahedral birim hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka yapısı	31
5.3. Metal oksit ve hidroksitler için yüzey gruplarının ayrılması ile yüzey yükünün değişimi	33
5.4. Oksit minerallerin üzerine H ⁺ ve OH ⁻ adsorpsiyonu ile yüzey yükü değişimi	34
5.5. Killerin sınıflandırılması	35
5.6. Smektit kil mineralinin yapısı	37
6.1. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı	42
8.1. Didodesildimetilamonyum bromür'ün (DDDAB) üç boyutlu kimyasal yapısı	50
8.2. Reaktif Mavis 19 (RM19) boyarmaddesinin kimyasal yapısı	52
9.1. DB'nin XRD spektrumu	56
9.2. MB'nin XRD spektrumu	57
9.3. DB'nin FT-IR spektrumu	58
9.4. MB'nin FT-IR spektrumu	59
9.5. RM19 adsorplanmış MB'nin FT-IR spektrumu	59
9.6. RM19'un FT-IR spektrumu	60
9.7. DB'nin SEM görüntüsü	62
9.8. MB'nin SEM görüntüsü	62
9.9. RM19 adsorplanmış MB'nin SEM görüntüsü	63
9.10. DB'nin zeta potansiyelinin pH ile değişimi	64
9.11. MB'nin zeta potansiyelinin pH ile değişimi	65
9.13. RM19 varlığında BB'nin zeta potansiyelinin pH ile değişimi	65
9.13. RM19 varlığında MB'nin zeta potansiyelinin pH ile değişimi	66
9.14. DB için TG ve dTG termogramları	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

	<u>Sayfa</u>
9.15. MB için TG ve dTG termogramları	68
9.16. DDDAB için TG ve dTG termogramları	69
9.17. DB ve MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun pH ile değişimi	70
9.18. Farklı MB miktarlarının adsorplanan RM19 ile değişimi	71
9.19. DB ve MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi	72
9.20. Farklı sıcaklıklarda MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi	73
9.21. Farklı sıcaklıklarda MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için Lagergren birinci dereceden kinetik grafiği	74
9.22. RM19'un MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği	74
9.23. MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda partikül içi difüzyon modeline göre adsorpsiyon kinetiği	75
9.24. Farklı sıcaklıklarda MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için Elovich kinetik grafiği	75
9.25. Farklı sıcaklıklar için MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun derişim ve sıcaklık ile değişimi	79
9.26. MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi	80
9.27. MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi	80
9.28. RM19, katkı maddeleri (KM) ve RM19 varlığındaki katkı maddelerinin (RM19+KM) çözeltilerinin absorbans değerlerinin dalga boyu ile değişimi	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Boyama özellikleri ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılan boyarmaddelerin üretim yüzdeleri	5
9.1. DB'nin metal oksit bileşimi	55
9.2. DB ve MB'nin SEM-EDX analiz sonuçları	64
9.3. DB ve MB'nin özgül yüzey alanları	67
9.4. Farklı sıcaklıklarda MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için farklı kinetik modellerden hesaplanan kinetik parametreler	77
9.5. MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri	81
9.6. RM19 boyarmaddesi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ve çalışma koşulları	82
9.7. Gerçek ve laboratuvarında hazırlanan atıksu örnekleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

DDDAB	: Didodesildimetilamonyum bromür
DB	: Doğal Bentonit
MB	: Didodesildimetilamonyum bromür-modifiye bentonit
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı
XRF	: X-ışını floresansı
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
UV	: Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi
C_d	: Adsorplanan maddenin dengedeki çözelti derişimi
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_d	: Dengedeki bir gram katının adsorpladığı madde miktarı
K_L	: Langmuir adsorpsiyon bağlanma sabiti
K_F ve n	: Freundlich sabiti
P_0	: Deney sıcaklığındaki gazın doygun buhar basıncı
V	: Adsorplanan gazın hacmi
V_m	: 1 g adsorban yüzeyinin tek tabakalı kaplanması için gerekli gaz hacmi
c	: Gaz ile adsorbanın arasındaki etkileşimi ifade eden bir sabit
q_t	: t anındaki adsorplanan madde miktarı
k_1	: Lagergren birinci dereceden hız sabiti
k_2	: Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
V_o	: Adsorpsiyon sabiti
t	: Adsorban üzerindeki kullanılabilir aktif alanların dolduğu zaman
q_2	: Denge birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarıdır
k_p	: Partikül içi difüzyon hız sabiti
KDK	: Katyon değişim kapasitesi
T	: Tetrahedral



ODA	: Oktadesilamonyum
HDTMA	: Hekzadesiltrimetilamonyum
θ	: Bragg eşitliğine göre, geliş açısı
d	: Tabakalar arası uzaklık
λ	: Işımanın dalga boyu
NTB	: Sodyum tetraborate
CDBA	: Setildimetilbenzilamonyum
OTAB	: Oktiltrimetilamonyum bromür
DTAB	: Dodesiltrimetilamonyum bromür
STAB	: Steariltrimetilamonyum bromür
CV ⁺	: Crystal Violet
DAH	: 1,6-diamino hekzan
ODTMA	: Oktadesiltrimetilamonyum bromür
DODMA	: Dioktadesildimetilamonyum bromür
OTMAC	: Oktadesiltrimetilamonyum klorür
AS-GR	: Acid Scarlet GR
ATB-2G	: Acid Turquoise Blue 2G
IC	: Indigo Carmine
PDADMA	: Polidiallildimetilamonyum
MY	: Malahit Yeşili
MM	: Metilen Mavisi
APTES	: 3-aminopropil trietoksisilan

1. GİRİŞ

Günümüzde, birçok endüstriyel atığın doğada olumsuz etkilere yol açması nedeniyle, çevre kirliliği büyük bir hızla artmakta ve birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Özellikle su kaynaklarının kirlenmesinde tekstil endüstrisine ait atıksular önemli bir yer tutmaktadır. İçerdiği kimyasal maddelerin çeşitliliği ve oluşturabileceği zararlı etkilerden dolayı tekstil atıksularının arıtılması oldukça önemlidir [1, 2].

Tekstil atıksularının sahip olduğu kirleticiler; biyolojik (bakteriler, zehirlilik vb.), fiziksel (çözünmemiş bileşikler, koku vb.) ve kimyasal (organik ve anorganik bileşikler vb.) maddelerden oluşabilmektedir [3]. Özellikle boyama ve bitirme işlemleri sırasında renkli atıklar meydana gelmektedir. Renk tekstil atıksularındaki en istenmeyen özelliktir, çünkü renk hem görüntü kirliliği hem de canlı yaşamı açısından olumsuz etkiler yaratmaktadır. Renklilik, güneş ışığının su içerisine girebilmesini engellediği için sudaki yaşamı olumsuz yönde etkilemekte ve canlı çeşitliliğini azaltmaktadır. Ayrıca renklilik toksik etkilerinden dolayı insan sağlığını da tehdit etmektedir [4, 5]. Boyarmadde kirliliklerinin uzaklaştırılabilmesi için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan adsorpsiyon düşük maliyetli olması ve arıtmadaki başarısı nedeniyle tercih edilmektedir [5].

Adsorpsiyon; sıvı fazda çözülmüş olan taneciklerin katı fazın yüzeyine tutunarak ayrılması olayıdır. Maddenin tutunduğu katı yüzeye *adsorban*, yüzeye tutunan hareketli faza ise *adsorplanan* adı verilmektedir [6, 7, 8]. Endüstride yaygın olarak kullanılan adsorbanlar; aktif karbon, sentetik polimerler, killer, metal oksitler ve biyokompozitlerdir. Killer; doğada bol bulunması, ucuz ve toksik olmaması vb. nedenlerden dolayı adsorpsiyon konusunda geniş uygulama alanı bulmaktadır [9].

Hidrofilik yapıda olan killer, organik bileşiklerle modifiye edilerek, organofilik özellik kazanabilmektedir. Bunun sonucunda elde edilen modifiye killer, atıksudan organik maddelerin uzaklaştırılmasında daha etkili bir adsorban haline gelmektedir [10, 11].

Bu çalışmada, adsorban olarak kullanılan montmorillonit kil ailesine ait olan bentonit, bir yüzey aktif madde (didodesildimetilamonyum bromür=DDDAB) ile modifiye edilmiş, elde edilen modifiye bentonitin karakterizasyonu FT-IR, SEM, XRD, XRF ve zeta potansiyeli analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktif Mavisi 19 (RM19) boyarmaddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonu; etkileşim süresi, pH, sıcaklık ve derişime bağılı olarak incelenmiş, ayrıca adsorpsiyonun kinetik ve izoterm verileri de çıkartılarak yorumlanmıştır.

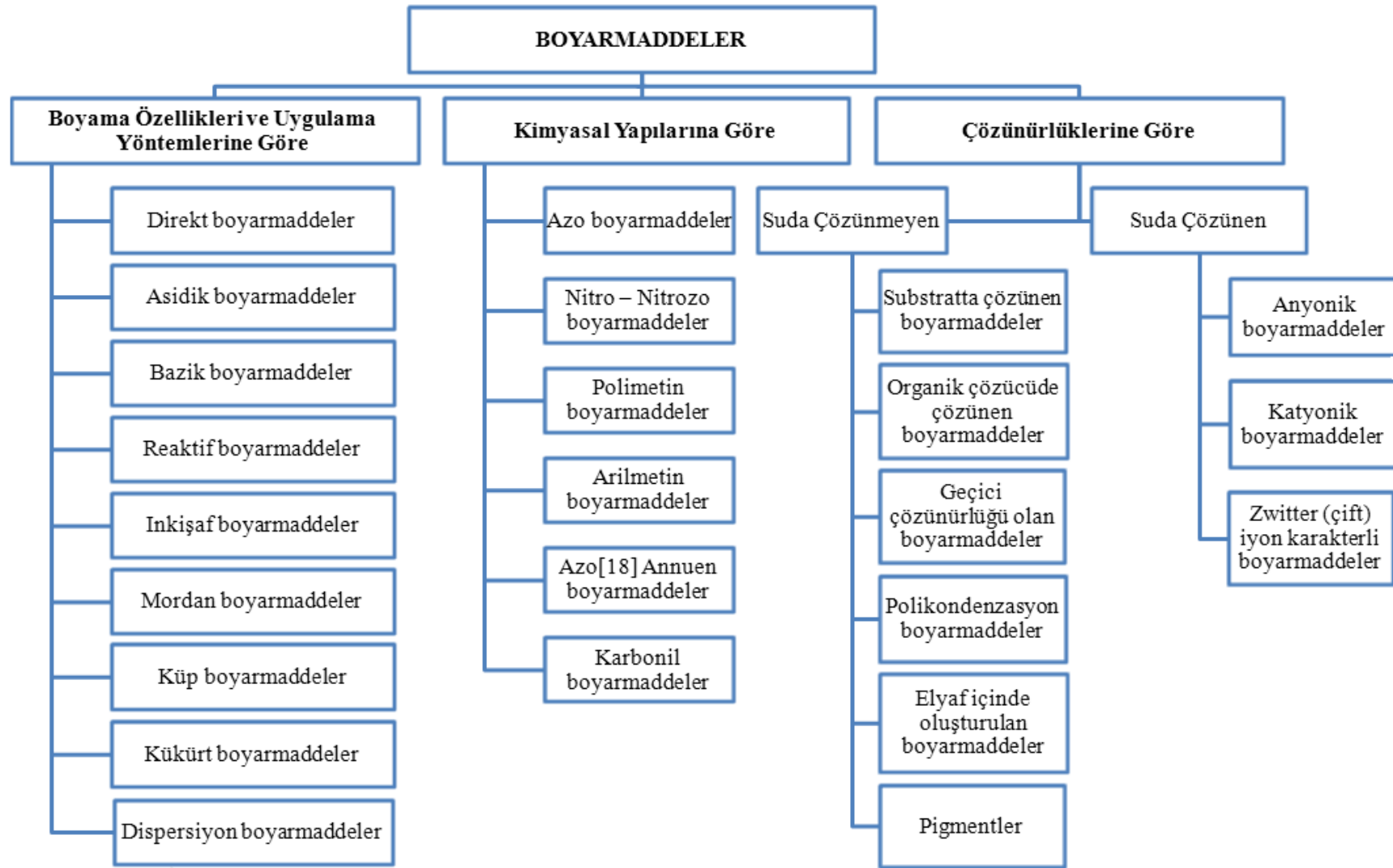
2. BOYARMADDELER

Cisimleri renkli hale getirmek için kullanılan maddelere “boyarmaddeler” denir [12]. Boyarmaddeler genellikle çözelti veya süspansiyon şeklinde uygulanmaktadır. Cismin yüzeyi ile boyarmadde arasında kimyasal etkileşim meydana geldiğinden, boyarmaddeler etkileştikleri yüzeyin yapısını değiştirirler ve yüzeye dayanıklı bir biçimde birleşirler, dolayısıyla yüzeyden kazıma, silme veya yıkama gibi işlemlerle uzaklaştırılmazlar. Bununla birlikte her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Bir boyarmadde, diğer renk vericilerden şu şekilde ayrılabilir;

- Kalıcı olmalı ve devamlı renk vermeli,
- Uygulandığı yüzey ile uygun bir şekilde bağ yapabilmeli,
- Suda çözünmeli, su ile kalıcı ve iyi bir dağılım sağlayabilmeli veya bir madde içinde çözünebiliyor olmalı,
- Yıkama, kuru temizleme, ışık, ısı vb. etkenlere karşı duyarsız olmalı; asit, baz ve su ile bozunmamalı,
- Boyarmadde çözeltiden veya sulu kolloidal çözeltiden kolaylıkla adsorplanabilmelidir [13].

2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler üç farklı temel özellikleri gözönüne alınarak farklı şekillerde sınıflandırılabilirler (Şekil 2.1) [14].



Şekil 2.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırması

2.1.1. Boyarmaddelerin boyama özellikleri ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılması

Boyama işlemlerinde bir grup boyarmadde için uygulanabilen bir yöntem, diğer bir grup boyarmadde için uygun olmayabilmektedir. Bu yüzden boyama uygulamacıları tarafından boyarmaddelerin boyama yöntemlerine sınıflandırılmasının daha önemli olduğu düşünülmektedir. Bu gruba ait boyarmaddeler ve bu boyarmaddelerin son yıllardaki üretim yüzdeleri Çizelge 2.1'de sunulmaktadır.

Çizelge 2.1. Boyama özellikleri ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılan boyarmaddelerin üretim yüzdeleri

Boyarmadde	Üretim yüzdesi (%)
Dispersiyon boyarmaddeler	21
Reaktif boyarmaddeler	19
Anyonik boyarmaddeler	13
Doğrudan boyarmaddeler	12
Kükürt boyarmaddeler	12
Katyonik boyarmaddeler	8
Küp boyarmaddeler	6
Mordan boyarmaddeler	5
İnkışaf boyarmaddeler	3
Nitro boyarmaddeler	1

2.1.1.1. Asidik boyarmaddeler

Organik asit tuzlarından oluşan ve asidik ortamda uygulanan boyarmaddeler *asidik boyarmaddeler* olarak adlandırılmaktadır [15]. Bu tip boyarmaddeler yapılarında sülfonik asit ve karboksilik asit gruplarını içerirler ve genel olarak

$[B_mSO_3^-]Na^+$ formülü ile gösterilirler. Asidik boyarmaddeler içerdikleri asidik gruptan dolayı sulu çözeltilerinde anyonik halde iyonlaşırlar [16].

Asidik boyarmaddeler genellikle yün, elyaf, kâğıt, deri, besin vb. boyamalarda kullanılmaktadırlar, çünkü yün ve elyaf gibi hayvansal liflere iyonik kuvvetler ile bağlanabilmektedirler [13, 17]. Işığa ve asitlere karşı dayanıklılıkları yüksektir, bazlara karşı ise kalıcılıklarını koruyamazlar [15]. Asidik boyarmaddeler renk indeksindeki en geniş grup olup 2000'den fazla türe sahiptir. Bunlardan en önemlileri; azo, antrokinon ve triarilmetan grupları içerenlerdir [18].

2.1.1.2. Doğrudan boyarmaddeler

Substantif boyarmaddeler olarak da bilinen doğrudan boyarmaddeler yapılarında genellikle sülfonik asitlerin bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ve $[B_mSO_3^-]Na^+$ genel formülü ile gösterilirler [19]. Asidik boyarmaddeler ile aralarında kesin bir ayırım yoktur ancak uygulama yöntemi bakımından farklılık gösterirler [20]. Doğrudan boyarmaddeler öncesinde bir işlem yapılmaksızın çözeltiden selüloz veya yüne doğrudan çekilir ve selülozlu elyafa hidrojen bağı ile tutunurlar. Elyafın iç kısımlarında ise hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depolanırlar [13, 14]. Doğrudan boyarmaddeler ile pamuğun boyanması sonucunda yıkama ve ışık dayanıklılıkları çok iyi olmasa da düşük maliyetli olmaları sebebiyle sıklıkla kullanılmaktadırlar [13]. Ayrıca suya karşı dayanıklılıkları boyama sonrasında yapılan ek işlemlerle artırılabilir [14].

2.1.1.3. Bazik boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler katyonik boyarmaddeler olarak da adlandırılmaktadırlar. Organik bazların hidroklorik asit veya asetat tuzlarından oluşan bu boyarmaddeler, yapılarında bulunan amin veya sülfür gruplarından dolayı sulu çözeltilerinde pozitif iyonlar halinde bulunmaktadırlar [21, 16]. Genellikle $[B_mNH_3^+]Cl^-$ formülü ile gösterilmektedir [20]. Yapısal özelliklerinden dolayı anyonik grup içeren liflere kolaylıkla bağlanabilirler [14].

Öncelikle akrilik elyaf için geliştirilen bazik boyarmaddeler, parlak ve geniş renk şiddetine sahiptirler [15]. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı dayanıklılıkları çok düşüktür [14]. Bugün reaktif boyarmaddeler ile pamuk üzerinde oldukça parlak renkler elde edildiğinden bazik boyarmaddeler pamuk boyacılığındaki önemini kaybetmiş olsalar da, poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklılıklarının iyi olması nedeniyle orlon boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadırlar [22].

2.1.1.4. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler, boyanacak materyalde bulunan $-OH$, $-NH$ ve $-SH$ grupları ile kovalent bağ oluşturarak yapıya tutunurlar. Bu yüzden yıkama vb. işlemlere karşı oldukça dayanıklıdırlar ve renkleri parlaktır. Küçük molekülü olduklarından difüzyon hızları yüksektir ve kısa sürede boyama yapılabilirler. Bir diğer avantajı ise soğukta uygulanabilmesi ile enerjiden tasarruf sağlamasıdır [23].

Renkli atıksularda en çok bulunan boyarmadde, reaktif boyarmaddelerdir. Bu yüzden, atıksudan reaktif boyarmaddelerin uzaklaştırılması çalışmaları oldukça önemlidir. Bunun belli başlı sebepleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Reaktif boyarmaddeler boya pazarının %20-30'unu kapsamaktadır.
- Boyama prosesinde %10-50 arasında değişen bir bağlanmama olasılığına sahiptir ve bu kısım atığa karışmaktadır.
- Arıtım için uygulanan yöntemler birçok reaktif boyarmaddenin tamamen uzaklaştırılmasında yeterli olamamaktadır [18, 24].

Reaktif boyarmaddeleri, yapılarında bulunan kromofor grubunun yanında, moleküle çözünürlük sağlayan bir grup ve bir de reaktif grup içermektedirler. Boyarmaddelerin kromofor gövdesini, elyafa bağlayan aktif gruba reaktif grup adı verilir. Yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmaddeler aktiflik sıralamalarına göre aşağıdaki gibi sıralanmaktadır [14, 25].

- Diklortriazin (Procion M/Zeneca),
- Diklorkinoksalin (Levafix E/DyStar),
- Vinilsülfon (Remazol/DyStar),
- Monoklortriazin (Procion II/Zeneca),

- Monoflortriazin (Cibacron/Ciba),
- Kloropirimidin (Drimarene/Clairant Sandoz),
- Akriloamino (Primazine/Basf).

2.1.1.5. İnkişaf boyarmaddeler

Selülozik elyafın boyanmasında yaygın olarak kullanılan yarayan flatosiyanin boyarmaddeler inkişaf boyarmaddeleri grubunda yer alır [19]. Diazo boyarmaddesi olarak da adlandırılan bu tip boyarmaddeler, bağlanma bileşikleriyle reaksiyona girmektedirler. Bu reaksiyonun dokuma üzerine uygulanması ile boyama işlemi gerçekleşmektedir [13, 18]. Uygulamada, elyafa kolay tutunabilen madde öncelikle elyafa emdirilmekte, sonrasında ikinci bileşen eklenerek elyaf üzerinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda suda çözünmeyen bir boyarmadde elde edilmektedir [14]. Bu reaksiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi boyama için ayrıca bir avantaj sağlamaktadır [13].

2.1.1.6. Mordan boyarmaddeler

Doğal ve sentetik birçok boyarmadde mordan boyarmaddeler grubuna girmektedir. Sentetik olanlar genellikle antrasenden türemişlerdir. Bunlar başta yün olmak üzere, ipek, kâğıt, deri vb. boyamalarda sıkça kullanılmaktadırlar [17, 18].

Tekstil materyaline karşı doğrudan afiniteye sahip değildirler. Bu yüzden mordan boyarmaddeleri, selülozik ve protein elyafı bir metal tuzuyla mordanlandıktan sonra boyayabilirler [19]. Mordan, boyarmaddeyi elyafa bağlayan madde anlamına gelmektedir. Organik veya inorganik bir madde olabilmektedir. Genellikle, suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Cr, Cu ve Fe tuzları inorganik mordan olarak kullanılırken; tannik asit organik mordan olarak kullanılmaktadır [15]. Bu maddenin öncelikle elyaf üzerine yerleştirilmesi ve daha sonra, boyarmaddenin elyaf üzerinde suda çözünmeyen bir bileşik oluşturması sağlanır [14]. En çok kullanılan ve en pratik olan mordanlama krom ile yapıldığından, bu gruba krom boyarmaddeleri de denilmektedir [13, 15].

2.1.1.7. K p boyarmaddeler

K p boyarmaddeleri, maliyetleri yüksek olmasına karşın, renk dayanıklılıkları oldukça yüksektir [15]. Suda  z nmedikleri için selülozik elyafa doğrudan uygulanmaları olası değildir. Bu nedenle boyamada, öncelikle sodyum hidrosülfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) gibi bir indirgen ile bazik ortamda  z nebilir renksiz leuko bileşiklerine dönüştürülerek elyaf üzerine emdirilirler [13]. Daha sonra yükseltgenerek suda  z nmeyen pigment halinde elyafa tutunurlar. K peleme işlemi denilen bu indirgenme işlemi, bir miktar renk değişimine de neden olabilmektedir [14].

2.1.1.8. Kükürt boyarmaddeler

Kükürt boyarmaddeleri, sülfür veya sodyum sülfitin yüksek sıcaklıkta, amino ve nitro grubu içeren organik bileşiklerle verdiği reaksiyon sonucunda oluşurlar.

K p boyarmaddeler gibi, kükürt boyarmaddeleri de suda  z nmezler. Bu nedenle önce indirgen maddeler ile suda  z nebilir hale getirilerek, yaklaşık 100°C gibi bir sıcaklıkta elyafa uygulanmaktadırlar [19, 26]. Bu boyarmaddeler, selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Renkleri parlak olmamasına karşın, ucuz olmaları ve renk dayanıklılıklarının yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedirler [19].

2.1.1.9. Dispersiyon boyarmaddeleri

Sentetik elyaf ve asetat ipeğinin boyanmasında kullanılan dispersiyon boyarmaddelerinin, sudaki  z n rl kleri oldukça azdır [19]. Bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanırlar. Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde  z nmesi sonucunda gerçekleşir [14]. Elyaf içine difüzyonları çok yavaş olduğundan uygulamada pratik değildirler [27].

2.1.2. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması hem molekülün temel yapısına hem de kromojen ve renk verici kısmının yapısına göre yapılabilir. Kimyasal yapıları bakımından boyarmaddeler aşağıdaki başlıklar altında incelenebilir [14].

2.1.2.1. Azo boyarmaddeler

Boyarmaddelerin büyük bir kısmı azo grubu içerdiğinden, azo boyarmaddeleri grubuna ait boyarmadde sayısı oldukça fazladır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilirler. Azo boyarmaddelerinin yapısında, en az bir aril grubu (R) bulunmaktadır. Genel olarak $Ar-N=N-R$ formülü ile gösterilirler. Azo boyarmaddeler içerdikleri azo grubu sayısına bağlı olarak kendi aralarında; monoazo, bisazo, poliazo vb. olarak gruplandırılırlar [19].

Doğal boyarmadde olarak izole edilen hiçbir azo grubu bulunmaz, yani azo boyarmaddeler sentetik olarak elde edilmektedir. Sentezin sulu çözeltide basit bir reaksiyonla gerçekleşmesi ve başlangıç maddesinin değiştirilebilir olması, azo boyarmadde sentezine avantaj sağlamaktadır [14]. Ayrıca bunların üretim maliyetleri de düşüktür [12].

Azo boyarmaddelerin ışığa karşı dayanıklılıkları oldukça iyidir. Renk tonları bakımından da geniş bir spektruma sahiptirler. Bu boyarmaddelerle özellikle kırmızı ve turuncu tonlarında oldukça parlak renkler sağlanabilmektedir [14, 15].

2.1.2.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeler

Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri yapılarında nitro ve nitrozo grubu ile birlikte bir de elektron verici grup içerirler [14]. Nitrozo boyarmaddeleri kromofor olarak ($-N=O$) grubu içerir. Bu grup bazen ($=N-OH$) şeklinde de olabilir. Fenol veya naftoller HNO_2 ile muamele edildiklerinde nitrozolanırlar [13, 14]. Nitro boyarmaddeleri ise kromofor olarak ($-NO_2$) grubu içerirler. Nitro boyarmaddeleri

genellikle asidik boyarmaddelerdir ve sarımsı renk verirler. Dezavantajları ışığa karşı dayanıklılıklarının düşük olmasıdır [13].

2.1.2.3. Polimetin boyarmaddeler

Anyonik, katyonik veya nötral yapıda olabilen polimetin boyarmaddeleri oldukça geniş bir grup oluştururlar. Işığa karşı dayanıklılıklarının oldukça düşük olması nedeniyle kullanımları sınırlıdır. Fotoğrafçılıkta tekstilden daha yaygın olarak kullanılmaktadırlar [14].

2.1.2.4. Arilmetin boyarmaddeler

Arilmetin boyarmaddeleri $Ar-X=Ar$ şeklinde gösterilmektedir. Buradaki X bir $-CH=$ veya $-N=$ grubunu temsil etmektedir. X'in $-CH=$ şeklinde olduğu bileşiklere diarilkarbonyum, $-C(Ar)=$ şeklinde olduğu bileşiklere ise triarilkarbonyum adı verilmektedir [14].

2.1.2.5. Aza[18] annuen boyarmaddeler

18π elektronu içeren, konjuge çift bağlara ve siklik bir yapıya sahip boyarmaddelere aza[18] annuen boyarmaddeleri adı verilmektedir. Kana rengini veren hemoglobin, bitkilerin yeşil yapraklarına renk veren klorofil ve fitalosiyaminler bu gruba verilebilecek en iyi örneklerdir [14].

2.1.2.6. Karbonil boyarmaddeler

Karbonil boyarmaddeler, yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içerirler. İndigo ve antrakinon olmak üzere iki temel yapıda gruplandırılırlar. İndigo boyarmaddelerinin tümü mavi renkli doğal indigo boyarmaddesinden türetilmiştir. Antrakinon boyarmaddeleri ise hafif sarı renktedirler [14].

2.1.3. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlükleri bakımından, suda çözünen ve suda çözünmeyen olmak üzere iki şekilde sınıflandırılırlar.

2.1.3.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmaddenin suda çözünebilmesi için, yapısında en az bir tane tuz oluşturabilecek grup taşıması gerekmektedir. Suda çözünmeyi sağlayan gruplar içermediği durumlarda ise boyama sırasında çözünmeyi sağlayan gruplar oluşturulabilir. Suda çözünen boyarmaddeler, yapısındaki tuz oluşturabilecek iyonik karakterdeki gruplara göre üçe ayrılırlar. Bunlar; suda çözünen anyonik, kationik ve zwitter (çift) iyon karakterli boyarmaddelerdir [21].

a) Suda çözünen anyonik boyarmaddeler; suda çözünen grup olarak en çok sülfonik asitlerin, kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$) içerirler. Renk, anyonun mezomerisine bağlı olarak değişiklik gösterir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırıldığında asit ve doğrudan boyarmaddeler grubuna ait olan boyarmaddeler bu grubun üyesidir [14, 21].

b) Suda çözünen kationik boyarmaddelerde; molekülde çözünürlüğü sağlayan $-\text{NH}_2$ gibi bazik bir grup, asitler ile tuz oluşturmuş halde bulunur. Asit olarak HCl gibi bir inorganik asit veya $(\text{COOH})_2$ gibi bir organik asit kullanılabilir [14, 21].

c) Zwitter (çift) iyon karakterli boyarmaddeler; yapılarında iç tuz oluşturabilecek asidik ve bazik gruplar içeren boyarmaddelerdir [14, 21].

2.1.3.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Suda çözünmeyen boyarmaddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

a) Substratta çözünen boyarmaddeler; suda çok ince süspansiyonlar halinde dağıtılarak kullanılırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu gruptandır [14].

b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler; spray veya lak halinde uygulanırlar ve bunlar her türlü organik çözücüde çözünürler. Bu tip boyarmaddeler en çok matbaa mürekkebi olarak ve petrol ürünlerinin renklendirmesinde kullanılırlar [14, 21].

c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler; farklı indirgen maddelerle suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmeyen halde elyafa tutunmaları sağlanır [14, 21].

d) Polikondenzasyon boyarmaddeleri; elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbirleriyle veya başka moleküllerle birleşerek büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddelere örnek olarak, Inthion boyarmaddelerinin elyaf üzerinde Na_2S ile birleşerek polimer yapıdaki disülfürleri oluşturması verilebilir [14, 21].

e) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler; elyaf içinde iki ayrı bileşenin kimyasal bir reaksiyon sonucunda oluşan boyarmaddelerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girerler [14, 21].

f) Pigmentler; doğal veya sentetik olabildikleri gibi, organik ya da inorganik yapıda da olabilirler. Gelişen endüstri ile birlikte pigmentler, daha kalıcı ve daha parlak renk verebilen hale gelmişlerdir. Pigmentleri boyarmaddelerden ayıran en önemli özellik suda çözünmemeleridir [13]. Elyaf ve diğer substratlara karşı ilgileri olmadığından, emülsiyonları halinde elyafa uygulanırlar [14, 21].

3. TEKSTİL ATIKSULARI

Tekstil endüstrisi birçok amaca hizmet etmek üzere gelişimini yıllardır sürdürmektedir. Özellikle geçtiğimiz yüzyılda, önceki zamanlara kıyasla çok hızlı bir yükselişe geçmiştir. Hem moda hem de farklı dış etkilere karşı korunmak amaçlı yapılan üretimler tekstil endüstrisini vazgeçilmez kılmaktadır [28].

Tekstil endüstrisinde, dokuma ve örmeye uygun birçok malzeme elyaf olarak kullanılabilir. Elyafın temel özelliklerini; yumuşaklık, nem çekebilme, boyarmadde etkileşimleri, dayanıklılık ve eğrilebilirlik belirler. Bu yüzden tekstil endüstrisi boyanacak malzemenin özelliğine göre sentetik, pamuklu ve yünlü olmak üzere üç grupta toplanabilir. Her bir grup için kullanılan teknoloji, yıkama ve kimyasallar açısından farklılık gösterebildiği gibi, uygulanan işlem de farklıdır. Örneğin; pamuk ve sentetik elyaflar ön yıkama gerektirmezken, yün elyaf kirli olduğundan ön yıkama işlemi bir zorunluluktur [29]. Pamuklu, sentetik ve yün boyama işlemleri sonucu açığa çıkan tekstil atıksuları da farklılık gösterir.

Tekstil atıksuları içerisinde bulunan kirletici maddelerin parametreleri üç grupta toplanabilir. Bunlar;

- **Fiziksel parametreler:** Çözünmemiş bileşikler, sıcaklık, koku, renk, köpük, radyoaktivite vb.
- **Kimyasal parametreler:** Organik ve inorganik bileşikler, pH, iyonlar, yağ, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) vb.
- **Biyolojik parametreler:** Bakteriler, zehirlilik, Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) vb. [21].

3.1. Boyama Atıksuları

Boyama atıksuları; koyu renkli, geniş pH aralığına, yüksek sıcaklığa, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacına ve farklı oranlarda çözünmüş katı maddelere sahip olabilir [20]. Atıksuların pH'sı kullanılan maddelere bağlı olarak 2–12 aralığında değişiklik göstermektedir. Sıcaklığının yüksek olmasının sebebi ise, 90°C ve üzerinde gerçekleşen durulama işleminden kaynaklanmaktadır. Boyamaya yardımcı olması amacıyla ortama eklenen tuzlar, atıksuyun

iletkenliğini arttırmaktadır. Kullanılan diğer kimyasallar ise, atıksuyun yüksek derişimlerde toksik bileşikler veya ağır metaller içermesine neden olmaktadır [30].

Boyama atıksularında en çok istenmeyen özellik renktir. Boyarmaddenin tipine bağılı olarak boyama atıksuyunun rengi ve renk yoğunluğu değişiklik göstermektedir [20]. Tamamı toksik olmasa bile boyarmadde atıksuları görünümlü kirliliği bakımından da istenmeyen bir özelliktir [5]. Ayrıca, atıksudaki renklilik, ışığın su içine girip ilerlemesini engellediğinden sudaki yaşamı olumsuz etkilemektedir ve suda yaşayan canlıların çeşitliliğini azaltmaktadır [5]. Bu yüzden, boyarmaddenin atıksudan uzaklaştırılması tekstil endüstrisindeki en zorunlu işlemlerden biridir [31].

Suda çözünebilen boyarmaddelerin atıksudan uzaklaştırılması çözünmeyen boyarmaddelere göre çok daha zor bir süreçtir [5]. Ayrıca, boyama sırasında, boyama banyosuna boyarmadde molekülünden başka, boyanacak materyalin türüne ve boyama işleminin özelliğine göre yardımcı kimyasal maddeler de eklenmektedir. Bu durumda arıtma işleminin verimi daha da azalmaktadır. Bu nedenle tekstil atıksularının renginin giderilmesi için uygulanan yöntemlerin, atıksuyun içeriğine göre değişen avantaj ve dezavantajları vardır [27].

Arıtma yöntemleri; *fiziksel*, *kimyasal* ve *biyolojik* olarak üç grupta incelenebilir. *Fiziksel yöntemler*; adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve iyon değişimidir. *Kimyasal yöntemler*; yükseltgenme, kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemidir. *Biyolojik yöntemler* ise, aerobik, anaerobik ve biyosorpsiyon şeklinde sıralanabilir [32]. Boyarmaddenin uzaklaştırılması çalışmalarında kullanılan yöntemlerden bazıları, biyolojik yükseltgenme, kimyasal yükseltgenme, kimyasal indirgenme, koagülasyon, membran filtrasyonu ve adsorpsiyondur [5].

3.1.1. Biyolojik yükseltgenme yöntemi

Boyarmaddelerin birçoğu biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olduğundan biyolojik yükseltgenme yöntemi tekstil atıksularından boyarmadde arıtımında yetersiz kalmaktadır. Bununla birlikte bazı bakteri türleri ve beyaz

çürükçül fungus türlerinin izolasyonu boyarmaddenin parçalanmasındaki önemini ve başarısını korumaktadır. Tekstil atıksularındaki arıtmada en çok kullanılan biyolojik işlem aktif çamurdur, ancak aktif çamur kullanımı sonrasında arıtmadan çıkan sularda renk giderimi düşüktür.

3.1.2. Kimyasal yükseltgenme yöntemi

Kimyasal yükseltgenme yöntemi, ortamdaki kimyasal türler arasında gerçekleşen elektron transferine dayanır. Amaç, boyarmaddelerle oluşan toksik bileşiklerin yükseltgenerek biyolojik olarak parçalanabilir hale getirilmesidir. Bu amaçla yükseltgeyici olarak O_3 , Cl_2 , H_2O_2 ve $KMnO_4$ kullanılmaktadır. Yöntemin dezavantajları, uzun reaksiyon süresi, oluşabilecek tehlikeli yan ürünler, tuz ve gaz oluşumu ve tüm boyarmaddelere uygulanamaması şeklinde sıralanabilir [27].

3.1.3. Kimyasal indirgenme yöntemi

Ön arıtma için kullanılan kimyasal indirgenme yöntemi, genellikle azo boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında tercih edilmektedir. Azo boyarmaddelerdeki çift azo bağı kırılarak yapı biyolojik parçalanmaya daha uygun hale getirilmektedir. Bu amaçla kullanılan en yaygın indirgeyici madde sodyumhiposülfittir. Bunun dışında, tıyoüre dioksit, sodyum borohidür ve sodyum formiyat da kullanılmaktadır [27].

3.1.4. Membran filtrasyonu yöntemi

Başlıca membran filtrasyon sistemleri; ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializdir. Yöntemin en büyük avantajı arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılabilir halde olması ve boyarmaddenin yeniden kazanımına olanak sağlamasıdır. Bununla birlikte membranlarda biriken maddenin uzaklaştırılması sistemin temel sorunudur [27].

3.1.5. Kimyasal koagülasyon yöntemi

Koagülasyon; suya eklenen kimyasal maddeler ile çökme özellikleri çok iyi olmayan çözeltilerde asılı haldeki koloidal taneciklerin elektriksel dengesinin bozulmasıyla daha iyi çökebilir taneciklere dönüştürülmesi işlemidir. Son yıllarda yapılan çalışmaların sonuçlarına göre, boyarmaddelerin yapısında meydana gelen değişikliklerden dolayı kimyasal koagülasyon yöntemi önemini kaybetmiştir [27].

3.1.6. Adsorpsiyon yöntemi

Adsorpsiyon, arıtım konusunda kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon yönteminin hem evsel hem de endüstriyel atıkların arıtımında tercih edilmesinin başlıca sebepleri, düşük maliyeti, çevre dostu olması ve kolay uygulanabilirliğidir. Renk giderimi konusunda oldukça etkili bir yöntem olan adsorpsiyonda, çok farklı adsorbanlar kullanılabilir. Bu adsorbanların ekonomik, kolay ulaşılabilir ve çevreye zarar vermeyen yüksek adsorpsiyon kapasiteli malzemeler olması yöntemi daha da avantajlı hale getirmektedir [27, 33].

4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon; bir fazdan ayrılan bir maddenin diğer fazın yüzeyinde birikmesi olayıdır [6]. Bir başka deyişle; gaz, buhar veya sıvı fazda çözülmüş olan taneciklerin, katı madde yüzeyine tutunarak birikmesidir [7]. Adsorpsiyon sonucunda yüzeydeki derişimin artması *pozitif adsorpsiyon*, azalması ise *negatif adsorpsiyon* olarak adlandırılır [34].

Adsorpsiyonun gerçekleşmesinde en önemli etken katı yüzeyindeki dengelenmemiş kuvvetlerdir. Katı örgüsünün iç kısımlarındaki moleküller düzenli bir şekilde yerleştiğinden ve moleküller üzerine uygulanan kuvvetler her yönden eşit olarak etkilendiği için dengededirler, fakat yüzeydeki moleküllere uygulanan kuvvet eşit değildir. Bu durum yüzey geriliminin oluşmasına yol açar ve katı yüzeyinde adsorpsiyonu gerçekleştirir. Sonuç olarak, yüzeydeki dengelenmemiş kuvvetler adsorpsiyon ile doyurulmuş olurlar [35, 36].

Adsorpsiyon sisteminde katı yüzeyine tutunan hareketli faza *adsorplanan*, maddenin tutunduğu sabit faz olan katıya ise *adsorban* adı verilir. Tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Gözenekli katıların adsorplama gücü oldukça yüksektir.

Adsorpsiyonun farklı alanlarda birçok önemli uygulaması vardır. Örneğin; atıksularda istenmeyen tat, koku, deterjan kalıntıları, toksik bileşikler, renk vb. giderimlerinde yapılmasında adsorpsiyon işleminden yararlanılmaktadır. Bunun dışında gaz maskesi yapımında, kromatografik analizlerde, bazı çöktürme işlemlerinde ve daha birçok alanda da uygulaması bulunmaktadır [35, 37].

Adsorpsiyon çalışmaları üç temel basamak üzerinden gerçekleştirir. Bu basamaklar;

- Denetimli sıcaklık ve basınç altında bileşimi bilinen hareketli fazın, sabit faz yüzeyi ile etkileşmesi,
- Bu etkileşimin ardından sabit fazın hareketli fazdan ayrılması,
- Hareketli fazda ve sabit fazda kalan madde miktarlarının belirlenmesidir [34].

4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde genel olarak iki sorunun karşılığı aranır. Bu sorular şöyle sıralanabilir; “Bir birim adsorban ile ne kadar madde adsorplanabiliyor?” ve ‘Bu kadar maddenin uzaklaştırılması için ne kadar zamana ihtiyaç vardır?’ [38]. Özet olarak adsorpsiyona; adsorbanın, adsorplanan maddenin ve sistemin tümünün sahip olduğu özelliklerin etkisi bulunmaktadır.

4.1.1. Adsorplanan maddenin özellikleri

Adsorplanan maddenin kimyasal özellikleri, adsorpsiyon süreci üzerinde önemli bir rol oynar. Adsorplanan maddenin; tanecik boyutu, derişimi, mol kütlesi, yapısı, polaritesi, sterik engellenmesi ve çözelti ortamında bulunan diğer moleküller veya iyonlarla olan etkileşimi adsorpsiyon üzerinde farklı etkilere neden olabilmektedir [6, 39, 40].

Adsorplanan maddenin tanecik boyutu, adsorpsiyonu iki şekilde etkileyebilir. Bir maddenin tanecik boyutunun artmasıyla maddenin çözünürlüğü azalır. Böylece madde çözültiden çok, katı yüzeyine ilgi duyar ve yüzeye tutunması kolaylaşır, yani adsorpsiyon artar. Bununla birlikte, tanecik boyutu çok büyük olduğunda, adsorban üzerindeki gözeneklerde adsorbe olarak gözeneklerin adsorpsiyonunun azalmasına sebep olabilir [38]. Buna karşılık adsorplanan maddenin tanecik boyutu küçüldükçe, adsorpsiyon daha hızlı bir şekilde gerçekleşir.

Organik bileşiklerin polaritesi, molekülün adsorplanmasında önemli bir faktördür. Polar bir grup, apolar çözültiden kolayca ayrılabilir, aynı şekilde apolar bir grup da polar çözültiden daha kolay bir şekilde ayrılabilir. Ayrıca, adsorplanan maddenin çözücü ile arasındaki etkileşim de adsorpsiyon için etkileyici bir faktördür. Örneğin; adsorplanan maddenin çözültideki çözünürlüğü ile adsorpsiyon kapasitesinin artması arasında ters bir oran olması beklenir. Sulu çözültelerde maddenin polaritesi arttıkça, suda çözünürlüğü de artacağından; artan molekül polaritesine bağlı olarak adsorpsiyonun azalacağı söylenebilir [41].

4.1.2. Adsorbanın özellikleri

Adsorpsiyon sürecinde adsorbanın; denge kapasitesi, yüzey alanının dengeye ulaşma oranı, yüzeyin fizikokimyasal yapısı, yüzeydeki fonksiyonel gruplar ve adsorplanacak taneciklerle benzerlik gibi özellikleri adsorpsiyon verimine etki eden faktörlerdendir.

Adsorbanın sahip olduğu fonksiyonel gruplar adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel olarak ilerlemesinde etkili olabilmektedir. Adsorbanın kimyasal özelliklerinin, çözeltinin kimyasal özelliklerini etkilemesi de adsorpsiyona olumlu veya olumsuz etkileyebilmektedir.

Adsorban partiküllerinin belirli bölgelerde yoğunluğa sahip olması, granül şeklinde olması veya çözeltide askıda kalması adsorpsiyonu etkileyen faktörlerdendir. Bu özellikler en çok seçici adsorpsiyon üzerinde etkili olmaktadır.

Adsorbanın yüzey alanı, gözenek boyutu ve dağılımı gibi özellikleri adsorpsiyon üzerinde doğrudan etkilidir. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilen kısmıdır ve maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanıyla orantılıdır [27]. Adsorbanın yüzey alanı birimi $m^2 g^{-1}$ 'dir [37]. Adsorbanın gözenekli bir yapıda olması da adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir. IUPAC'a göre adsorbanların gözenek büyüklükleri (gözenek çapı aralığı) mikro gözenek ($R < 2$ nm), mezo gözenek ($2 < R < 50$ nm) ve makro gözenek ($R > 50$ nm) şeklinde sınıflandırılmaktadır. Adsorban gözeneklerinin sahip olduğu alan arttıkça, katının yüzey alanı da artmaktadır. Adsorbanın adsorplama gücü yüzey alanına bağlı olarak değişmektedir. Adsorplama gücü yüksek olan doğal maddelere örnek olarak; kil, zeolit ve çeşitli metal filizleri, yapay maddelere ise; aktif kömür, silikajel, moleküler elekler ve metal oksitler verilebilir [8]. Endüstride yaygın olarak kullanılan adsorbanlar; killer, metal oksitler, karbon grubu adsorbanlar, biyokompozit ve sentetik polimerlerdir [9].

4.1.3. Sistem özellikleri

Sistemin sahip olduğu bazı özellikler adsorpsiyon üzerinde oldukça etkilidir. Bunlar; pH, sıcaklık, karıştırma hızı, etkileşim süresi ve ortamdaki diğer taneciklerdir [27, 6, 39, 40].

Özellikle iyonik adsorpsiyonda H^+ ve OH^- iyonlarının adsorpsiyonu fazla olduğundan, pH diğer iyonların adsorpsiyonunu doğrudan etkileyebilmektedir. Bu yüzden adsorplanmak istenen maddelerin çoğunluğu sadece belirli pH aralıklarında adsorplanabilmektedir. Genellikle anyonik maddelerin adsorpsiyonu düşük pH değerlerinde gerçekleşirken, katyonik maddelerin adsorpsiyonu ise yüksek pH değerlerinde daha yüksek verimle gerçekleşmektedir [37].

Sistemin karıştırma hızı, adsorpsiyon hızını por difüzyonu veya film difüzyonu şeklinde etkilemektedir. Karıştırma hızı azaltıldığında partikülün etrafını saran sıvı film tabakanın kalınlığı azalacağından adsorpsiyon film difüzyonu olarak kısıtlanmaktadır; ancak sistem için yeterli karıştırma hızı uygulandığında, adsorpsiyon por difüzyonu şeklinde sınırlandırılmaya başlanmaktadır [27].

Sıcaklık, adsorpsiyon hızını da değiştirebilen ve adsorpsiyonu etkileyen bir diğer önemli parametredir. Ayrıca adsorpsiyon türünün fiziksel veya kimyasal olmasına bağlı olarak sıcaklık adsorpsiyon üzerinde azaltıcı ya da arttırıcı bir etki de yapabilmektedir [27].

Sistemde adsorplanan madde dışında bulunan diğer iyonlar da birbirleriyle etkileşim halinde olarak veya olmayarak adsorpsiyonu etkileyebilirler. Bu iyonlar adsorplanan madde ile etkileşerek maddenin adsorban yüzeyine ilgisini azaltabilir veya etkileşim içinde olmasa da adsorban yüzeyinde daha fazla adsorplanabilirler. Bunun sonucunda yüzeydeki ulaşılabilir alan dolar ve uzaklaştırılması hedeflenen maddenin adsorpsiyonu azalabilir [38].

4.2. Adsorpsiyon Türleri

Moleküllerin katı yüzeyine tutunması farklı şekillerde gerçekleşebilir. Buna göre adsorpsiyon üç grupta toplanabilir [6]. Bunlar; fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon ve iyon değişimidir.

4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzeyi ile adsorplanan türler arasındaki etkileşimin zayıf van der Waals kuvvetlerine dayandığı adsorpsiyon türüne *fiziksel adsorpsiyon* veya *van der Waals adsorpsiyonu* denir [8]. Adsorplanan türler yüzeyin belli bir noktasında

tutunmazlar ve hareketli haldedirler [27]. Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmekte ve adsorplanan madde tek veya çok tabakalı olarak katı yüzeyini doldurma eğilimindedir. Adsorpsiyonda adsorplanan madde yüzeyde tek molekülle bir tabaka oluşturmuş ise buna *tek tabaka adsorpsiyonu*, çok molekülle bir tabaka oluşturmuşsa *çok tabaka adsorpsiyonu* olarak adlandırılır [35].

Fiziksel adsorpsiyonda kolaylıkla denge kurulabilmektedir. Adsorpsiyon genelde ekzotermiktir ve adsorpsiyon sırasında çok küçük bir adsorpsiyon ısı ile karakterize edilebilmektedir. Bu ısı 40 kJ mol^{-1} 'den daha küçük bir değerdir. Ayrıca sıcaklık artışı ile fiziksel adsorpsiyon azalmaktadır [8, 42].

4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin katı yüzeyine kimyasal bir bağlanma ile tutunması sonucu gerçekleşen adsorpsiyon türüdür. Genellikle bu bağlanma, kovalent bağ şeklindedir. Kimyasal adsorpsiyonun oluşumunda etkin olan kuvvetler, fiziksel adsorpsiyonun oluşumundaki etkin kuvvetlerden çok daha güçlüdür. Kimyasal adsorpsiyon sırasında açığa çıkan aktivasyon enerjisi $40-80 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den büyük değerlere sahiptir [42].

Kimyasal adsorpsiyon ancak tek tabakalı halde meydana gelir. Moleküller adsorplandıkları yerden hareket edemezler buna *lokalize adsorpsiyon* denir. Yüzeydeki aktif merkezler bittiğinde bağlanma da son bulur. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifik olup, ancak adsorplanan madde ile adsorban arasında bir çekim var ise gerçekleşebilir. Bu seçicilikten yararlanarak birçok maddenin birbirinden ayrılması için kimyasal adsorpsiyon uygulaması yapılabilmektedir. Kromatografi bu uygulamalara iyi bir örnektir.

Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik bir süreçtir, ancak endotermik olduğu durumlar da gözlenebilmektedir. Tersinmez olan kimyasal adsorpsiyon için sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artmaktadır [35].

4.2.3. İyon değişimi

İyon değişimi, sabit ve hareketli faz arasındaki iyonların tersinir olarak yer değiştirmesine dayanır. İşlem, elektriksel yüklerin dengelenmesini sağlamak için

sabit gruplar ile hareketli fazdaki zıt yüklü iyonların yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir [35].

Genel olarak iki farklı iyon değiştirici grup vardır. Bunlar, fonksiyonel grupları sulu çözeltideki katyonlarla tepkimeye girebilen *katyon değiştiriciler* ve fonksiyonel grupları sulu çözeltideki anyonlarla tepkimeye girebilen *anyon değiştiriciler*dir. Hem anyon, hem de katyon değiştirme yeteneğine sahip olanlara ise *amfoterik iyon değiştiriciler* adı verilmektedir [43]. İyon değiştirmede organik (reçineler) veya inorganik (zeolit vb.) iyon değiştiriciler kullanılmaktadır [35].

4.3. Adsorpsiyon İzotermeleri

Hareketli fazdaki tanecikler ile katı yüzeyi etkileştiği andan itibaren bir denge kurulmaya başlar. Bu dengeyi etkileyen bazı faktörler şöyle sıralanabilir.

- Yüzeydeki basınç veya derişim,
- Sistemin sıcaklığı,
- Adsorplanan madde ve adsorbandaki taneciklerin kararlılığıdır [44].

Sabit sıcaklıkta, birim adsorban başına adsorplanan madde miktarının denge derişimiyle bağlantısını gösteren eğriye *adsorpsiyon izotermi* denir. Eğer adsorpsiyon gaz fazında gerekleşiorsa eğri denge basıncına, çözeltide gerekleşiorsa derişime bağlı olarak izlenir [8, 37].

4.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Katı yüzeyinden uzaklaştıkça moleküllerarası etkileşim kuvveti zayıfladığı için adsorplanan tabaka bir moleköl kalınlığı kadar olmaktadır [45]. Langmuir, sabit sıcaklıkta yüzeye adsorplanmış olan gaz moleküllerinin, yüzeye uygulanan gaz basıncı ile arasındaki ilişkiyi açıklayabilmek amacıyla bir denklem geliştirmiştir [44]. Bu denklem her adsorpsiyon tipinde ve her basınç aralığında kullanılabilir [38].

Langmuir'un 1916 [46] yılında türetmiş olduğu bu izoterm denklemi belirli kuramsal varsayımlara dayanmaktadır.

- Gaz molekülleri, katı yüzeyindeki adsorpsiyon merkezlerinde adsorplanmaktadır. Belirli sıcaklık ve basınçta dengedeki yüzeyin adsorplanan moleküller ile kaplanan kesri θ ve yüzeyin kaplanmayan kesri $1-\theta$ olarak ifade edilmektedir.
- Her adsorpsiyon merkezine bir molekülün adsorplanabilmesi uygundur, yani adsorpsiyon tek tabakalıdır.
- Adsorpsiyon ısısı tüm merkezler için yüzeyin örtülü kesrine (θ) bağlı olmaksızın aynıdır.
- Farklı merkezlere bağlanmış moleküller arasında etkileşim yoktur, yani bir molekülün bir merkeze bağlanması veya bağlandığı merkezi terk etme olasılığı, çevre merkezlerin dolu veya boş olmasıyla ilgili değildir [47].

Bu kabullerden yola çıkarak, çözeltilen adsorpsiyon için geliştirilen Langmuir denklemi, Eşitlik 4.1'deki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_d \quad (4.1)$$

Denklemden,

K_L : Langmuir sabiti ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$),

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

C_d : Adsorplanan maddenin dengedeki çözelti derişimi (mg dm^{-3}),

q_d : Dengedeki bir gram katının adsorpladığı madde miktarıdır (mg g^{-1}).

C_d 'ye karşı C_d / q_d değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi $\frac{1}{q_m}$ 'i, ordinatın kesim noktası $\frac{1}{K_L q_m}$ 'i verir.

4.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

İdeal ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Freundlich tarafından 1906 yılında türetilen Freundlich adsorpsiyon izotermi [48] geçerlidir. Türetilen denklem yarı-deneyseldir ve varolan aktif merkezlerin üstel dağılımına bağlılık göstermektedir [37].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2'nin doğrusal hali;

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (4.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada, K_F ve n Freundlich sabitleridir. $\ln C_d$ 'ye karşı $\ln q_d$ grafiğe geçirilirse, doğrunun eğiminden n ve ordinatı kesim noktasından K_F sabitleri hesaplanabilir [7, 8, 38].

4.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

BET izotermi, Brunauer-Emmett-Teller (BET) tarafından çok tabakalı adsorpsiyon için geliştirilen adsorpsiyon izotermidir. Gazların katı yüzeyindeki adsorpsiyonu van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşmektedir. Buna göre adsorpsiyonun çok tabakalı olduğu düşünülebilir. BET izoterm eşitliği (Eşitlik 4.4), adsorplanan moleküler tabakaların kondenzasyon ve buharlaşma hızlarının dengeye ulaşmasını temeline dayanılarak çıkartılmıştır [45]. Bu izotermin uygulanmasıyla gözenekli katıların yüzey alanı belirlenebilmektedir [49]. Bu varsayımlardan yola çıkarak geliştirilen eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (4.4)$$

Burada;

P_0 : Deney sıcaklığındaki gazın doymuş buhar basıncı,

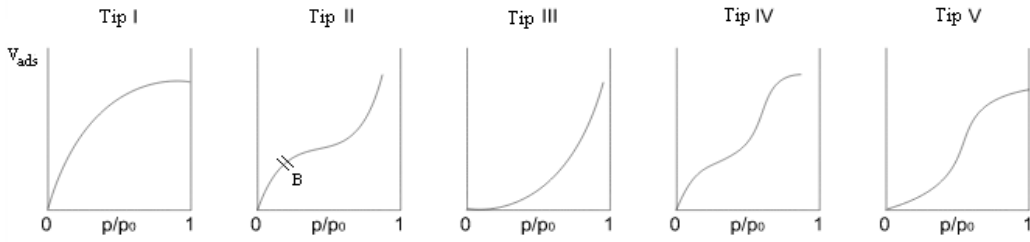
V : Adsorplanan gazın hacmi,

V_m : 1 g adsorban yüzeyinin tek tabakalı olarak kaplanması için gerekli gaz hacmi,

c : Gaz ile adsorbanın arasındaki etkileşimi ifade eden bir sabittir.

Bu eşitliğe göre, P/P_0 'a karşı $\frac{P}{V(P_0-P)}$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi, $\frac{(C-1)}{V_m C}$ 'ye ve ordinatı kesim noktası ise $\frac{1}{V_m C}$ 'ye eşit olur [49].

Katı yüzeyinde gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyon için Brunauer tarafından önerilen beş tip karakteristik izoterm sınıflandırması vardır. Bunlardan bazıları tek, bazıları ise çok tabakalıdır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Brunauer tarafından önerilen adsorpsiyon izoterm sınıflandırması

Tip I; tek moleküllü adsorpsiyon için önerilir ve Langmuir adsorpsiyon izotermine karşılık gelir. Makro ve mikro yapılardaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon bu tip izoterme uygun olmaktadır.

Tip II; çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon izotermine karşılık gelmektedir. Adsorpsiyon B noktasına kadar tek tabakalı ve mikro gözeneklerde gerçekleşirken, B noktasından sonra adsorpsiyon çok tabakalı adsorpsiyon ve mikrogözeneklerde yoğunlaşma meydana gelmektedir.

Tip III; nadiren karşılaşılan ve adsorpsiyonun başlangıçtaki hızı düşüktür. Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya küçük olduğu durumlarda gözlenir.

Tip IV; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısından büyük olduğu durumlarda gözlenmektedir. Genellikle mikro ve mezogözenekler içeren katılarda görülmektedir. Kılcal yoğunlaşma gerçekleştikten sonra, adsorplanan madde yığın halinde ayrılmaktadır.

Tip V; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısından küçük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu durumlarda gözlenmektedir.

Adsorplama gücü düşük mezo gözenekli katılar için geçerli olan bir izoterm tipidir [45, 50].

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon çalışmalarında sistemin deneysel verilerini yorumlayabilmek ve adsorpsiyon hızını belirleyebilmek amacıyla en çok kullanılan modeller; Lagergren birinci dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve Elovich kinetik ve partikül içi difüzyon modelleridir. Çalışmalarda bu modeller için geçerli olan eşitlikler deneysel verilere uygulanmaktadır.

4.4.1. Lagergren birinci dereceden kinetik modeli

Lagergren'in 1898'de [51] okzalik ve malonik asitlerin kömür üzerine adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirdiği bu eşitlik (Eşitlik 4.5), adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon derecesini ilişkilendiren ilk model olarak bilinmektedir.

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (4.5)$$

Burada,

q_d : Dengedeki adsorplanan maksimum madde miktarı (mg g^{-1}),

q_t : t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),

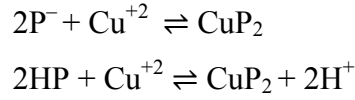
k_1 : Lagergren birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})'dir.

Bu eşitliğe göre, t 'ye karşı $\ln(q_d - q_t)$ grafiği çizildiğinde, eğim $-k_1$ 'i ve ordinatı kesim noktası $\ln q_d$ 'yi verir.

4.4.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model

Ho ve arkadaşları tarafından 1994'de iki değerlikli metal iyonlarının turba kömürü üzerine olan adsorpsiyon kinetiği araştırılmış ve yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği modeli geliştirilmiştir [52-54]. Kömür ile +2 değerlikli metal

iyonları arasındaki reaksiyonun iki şekilde gerçekleştiğini daha önceden Coleman ve ark. (1956) [55] önermişlerdir.



Her iki denge için de temel varsayım adsorpsiyonun ikinci dereceden olabileceğidir ve buna bağlı olarak t anında kömür yüzeyindeki iki değerlikli metal iyonları miktarı için aşağıdaki Eşitlik (4.6) kullanılmaktadır.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (4.6)$$

Burada;

k_2 : Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti ($g \text{ mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$),

q_2 : Dengede birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarıdır ($mg \text{ g}^{-1}$),

Eşitlik 4.6'dan yararlanarak t 'ye karşı t/q_t grafiği çizilirse, eğimi $1/q_2$ ve ordinat kesim noktası $1/k_2 q_2^2$ olan bir doğru elde edilir [54].

4.4.3. Elovich kinetik modeli

Zeldowitsch, 1934'de mangan(IV) oksit üzerine karbon monoksit adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorplanan gaz miktarı arttıkça adsorpsiyonun üssel olarak azaldığını gözlemleyen Zeldowitsch, bu durumu açıklamak amacıyla adsorpsiyonun kinetik dengesini tanımlayan bir eşitlik oluşturmuştur. Bu eşitlik Elovich eşitliği olarak adlandırılmaktadır [57, 58].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\beta\alpha) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4.7)$$

Burada;

α : başlangıç adsorpsiyon hızı ($mg \text{ g}^{-1} \text{ dk}^{-1}$),

β : desorpsiyon sabitidir (g mg^{-1}).

Bu eşitliğe göre, $\ln t$ 'ye karşı q_t grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğim ve kesiminden α ve β kolaylıkla hesaplanabilir.

Elovich eşitliği katı adsorban üzerine gazların adsorpsiyonunu açıklamak amacıyla kullanılmaktadır. Eşitlik, son yıllarda adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözümlerden kirliliklerin uzaklaştırılması çalışmalarında da uygulanmaktadır [59–61].

4.4.4. Partikül içi difüzyon modeli

Adsorpsiyon difüzyon modelleri genellikle sıvı-katı adsorpsiyonunu kapsamakta ve kinetik işlemler için bu modellerin iki türü yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar *film difüzyonu* ve *partikül içi difüzyon modelleridir*.

Madde, çözümlerden adsorban partikülünü çevreleyen su tabakasının sınırına ve ardından katı yüzeye (yüzeyin sınır tabakasına) taşınır. Bu olaya *film difüzyonu* adı verilir. Sonrasında ise, madde sınır tabakasına difüze olarak adsorban yüzeyindeki ve gözeneklerdeki bağlanma noktalarına bağlanır. Bu olaya ise *partikül içi difüzyon* adı verilir [41].

Partikül içi difüzyonu açıklayan Weber-Morris eşitliği aşağıdaki gibi verilebilir.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C_p \quad (4.8)$$

Burada,

k_p : partikül içi difüzyon hız sabitidir ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$).

Bu eşitliğe göre; $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi k_p ve ordinatı kesim noktası C_p sabitini verir [41, 62].

5. KİLLER

Killer doğal olarak oluşmuş ince taneli minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su ile karıştığında plastiklik özellik gösteren, kurumayla ve pişirmeyle sertleşebilen maddelerdir. Kil mineralleri ise doğada bolca bulunan ayrıca sentetik olarak da elde edilebilen hidratlaşmış alümina silikatlar olarak tanımlanabilirler [63, 64].

Kil mineralleri farklı kimyasal bileşimlerde oluşmakla birlikte kaolin, illit, klorit, mika ve smektit gibi ana gruplara ayrılabilirler. Killer yapılarında doğal olarak kil mineralleri ile birlikte; kil minerali olmayan kuvars, kalsit, feldspat, kristobalit ve amorf maddeler de içerebilirler.

Kil minerallerinin genel gösterimi, $(A_2O)_x(BO)_y(C_2O_3)_z(SiO_2)_m(H_2O)_n$ şeklindedir. Burada,

A: Tek değerlikli katyonlar (Na^+ , K^+ , Li^+ vb.)

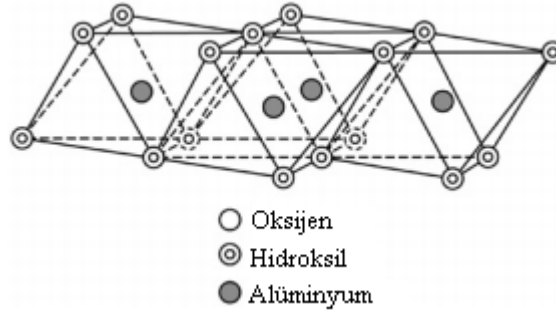
B: Çift değerlikli katyonlar (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} vb.)

C: Üç değerlikli katyonlar (Al^{+3} , Fe^{+3} vb.)'dir [65].

5.1. Kil Minerallerinin Yapısı

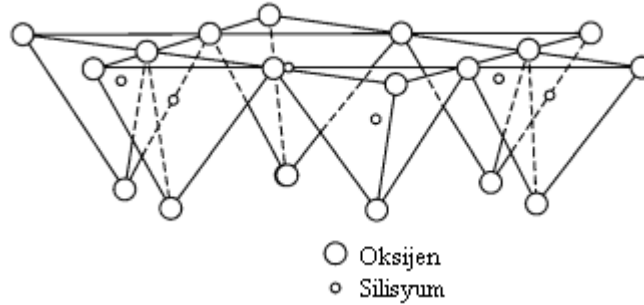
Kil minerallerinin yapısı iki farklı birimden oluşur. Bunlardan biri tetrahedral yapı, diğeri ise oktahedral yapıdır. Kristal yapı, bu ana birimlerin oluşturdukları örgü tabakalarının farklı kombinasyonlarda üst üste gelmeleri ile oluşmaktadır. Bu kombinasyonlar; oktahedral tabakanın içerdiği katyon sayısı (iki katyon içeriyorsa dioktahedral, üç katyon içeriyorsa trioktahedral yapı), oktahedral ve tetrahedral yapıların birbiriyle istiflenme biçimi, katyon ve katyonun izomorfik yer değiştirmesinin miktar ve tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [66].

Oktahedral yapıda (Şekil 5.1), altı adet oksijen veya hidroksil grubu ile koordine halde katyonlar vardır. Bu yapıda katyon, oksijen ve hidrojenler ile çevrelenmiştir. Yapıda alüminyum varlığında, olası boşlukların 2/3'ü dolmakta ve gibbsit yapısı $[Al(OH)_6]$ oluşmakta, magnezyum varlığında ise yapıdaki konumların tümü dengelenerek brusit yapısı $[Mg_3(OH)_6]$ meydana gelmektedir.



Şekil 5.1. Oktahedral birim hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka yapısı

Diğer yapı tetrahedral tabakadır (Şekil 5.2). Bu tip yapılar, iki boyutlu ve çapraz bağlı SiO_2 gruplarından oluşurlar. Tetrahedral yapıda her bir silisyum atomu dört oksijen veya hidroksil grubu ile eşit uzaklıkta olacak şekilde çevrelenmiştir. $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ yapısı ile tekrarlanan tabakaların tabanları aynı düzleme yerleşip hegzagonal bir boşluk oluşturacak şekilde sıralanmıştır. Böylece oksijen, silisyum ve hidroksil katmanlarının üst üste dizilmesi ile yapı oluşur.



Şekil 5.2. Tetrahedral birim hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka yapısı

Silisyum atomu oksijenini bir diğer tetrahedral tabaka ile paylaşarak ona kovalent bağ ile bağlanır. Bu şekilde ortak kullanılan oksijene *bazal oksijen* denir. Diğer kation serisi ile paylaşılan oksijene ise *apikal oksijen* denir. Bazal oksijenler yapı içerisinde paylaşılırken, apikal oksijenler diğer polihedraldaki kation ile paylaşılmaktadır [65, 67, 68].

Kil minerallerinin oluşumu bu tetrahedral ve oktahedral tabakaların üst üste gelmesi ile gerçekleşmektedir. Oktahedral yapıdaki kationlar ile tetrahedral

yapıdaki uç oksijenlerin ortak kullanımı sonucunda 1:1 veya 2:1 birim hücre yapısında bağlanma gerçekleşebilmektedir.

1:1 birim hücresi; bir oktahedral ve bir tetrahedral tabaka içerir. Bu iki tabakanın kalınlığı yaklaşık 7 Å'dur. Bu tipteki kil mineralleri, kaolinit ve serpentindir. 2:1 birim hücresi ise bir tetrahedral tabakanın iki oktahedral tabaka arasında yer almasıyla oluşur. Kalınlığı yaklaşık 10 Å'dur. Bu tipe en uygun kil mineralleri mika ve smektit gruplarıdır [65, 66].

5.2. Katyon Değişim Kapasitesi

Kil yüzeyine adsorplanmış halde bulunan katyonlar ile çözültideki katyonlar arasında bir denge bulunmaktadır. Kilin yüzeyinde adsorplanmış katyonlar sürekli olarak titreşim hareketi yaparlar ve bu hareketi yaparlarken kil yüzeyinden uzaklaşırlar. Bu sırada, çözültide bulunan başka bir katyon, kil ile hareket eden taneciğin arasına girer ve kil tarafından çekilir. Böylece, çözültide bulunan katyon kil tarafından adsorplanırken, yüzeyden uzaklaşan katyon çözültiye geçmektedir [69]. Bu yolla değişerek adsorplanan katyon miktarı *katyon değişim kapasitesi* (KDK) olarak adlandırılmaktadır. KDK, 100 g mineralin adsorpladığı katyonun miliekiivalent (mek/100 g) değeri olarak ifade edilmektedir.

Katyon değişimi; yapıdaki kırık bağların oluşturduğu doymamış yüklerin doyurulmasıyla, örgü içi yer değiştirme sonucu oluşan negatif yük fazlalığının giderilmesiyle veya yapıda bulunan hidroksil iyonlarının hidrojeninin yer değiştirmesiyle meydana gelir. Katyon değişimi, katyonların özellik ve derişimine, kilin yapısına, ortamda bulunan diğer iyonlara, tanecik boyutu, sıcaklık ve pH'a bağlıdır.

Kil mineralleri yapılarında bulunan negatif yük fazlalığını, sahip oldukları düşük değerlikli bir katyonu, yüksek değerlikli bir katyon ile değiştirerek giderebilirler. Örneğin; Al^{+3} , Si^{+4} 'ün yerine geçebilir. Bunun sonucunda meydana gelecek pozitif yük eksikliğinden dolayı, kil negatif yüklü hale gelir. Yük değişikliğine sebep olmayan katyon değişimleri de meydana gelebilir. Örneğin; Fe^{+2} , Mg^{+2} veya Ca^{+2} ile yer değiştirebilir [9, 65, 70].

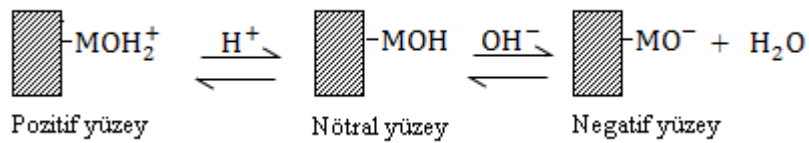
5.3. Killerde Yüzey Yükü

Yüzey yükü kil minerallerindeki en önemli özelliklerden biridir, çünkü yüzey yükü modifikasyonu, kation değişim kapasitesini ve buna benzer birçok uygulamayı etkilemektedir. Kil ile çözücü arayüzeyindeki değişimler; zeta potansiyeli, elektriksel çift tabaka yapısı ve izoelektrik noktayı da içeren elektrokinetik davranışlar ile açıklanabilir [71].

Sıvı içerisindeki her bir mineral partikülü, sıvı fazın pH veya iyonik şiddeti gibi özelliklerine bağlı olarak bir elektrokinetik yük taşır. Kil minerallerinin yüzey yükü bu duruma bağlı olarak değişiklik gösterebilir [72].

5.3.1. Yüzey gruplarının ayrılması

Minerallerde genel olarak, karboksil ve hidroksil gibi farklı fonksiyonel gruplar bulunur. Bu gruplar çözeltinin pH'sına bağlı olarak iyonlaşabilirler. Bunun sonucunda yüzey yüksek pH'larda negatif veya düşük pH'larda pozitif yüke sahip olabilirler. Kil minerallerinin içerdiği metal oksit ve hidroksitler yüzey yükünü Şekil 5.3'deki gibi etkileyebilir [73].



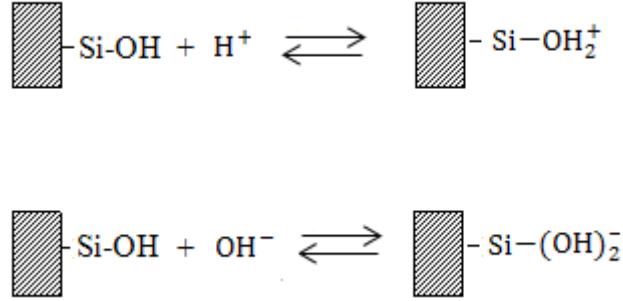
(M: Yüzeydeki metal katyonu)

Şekil 5.3. Metal oksit ve hidroksitler için yüzey gruplarının ayrılması ile yüzey yükünün değişimi

5.3.2. Çözeltiden iyonların seçimli adsorpsiyonu

Seçimli adsorpsiyon, bazı iyonların farklı fazlara karşı değişik ilgilerinin olmasından kaynaklanan bir durumdur. Bu spesifik iyonlar, katı yüzeyine

kuvvetle adsorplanarak partikülleri yüklü hale getirebilir veya yüklü partikülü yüksüz hale getirebilir (Şekil 5.4) [74].



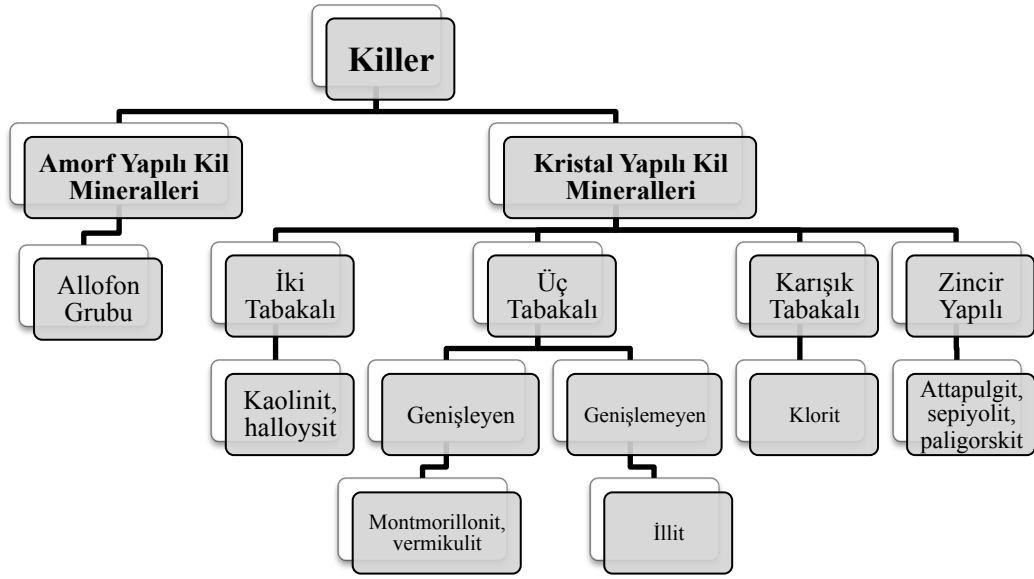
Şekil 5.4. Oksit minerallerinin üzerine H^+ ve OH^- adsorpsiyonu ile yüzey yükü değişimi

5.3.3. İzomorfik yer değişimi

Kristal örgüdeki Si^{+4} yerine Al^{+3} veya Al^{+3} yerine Mg^{+2} geçmesiyle izomorfik yer değiştirme gerçekleşmekte ve bunun sonucunda kil katmanlarında bir pozitif yük eksikliği meydana gelmektedir. Bu eksikliğin giderilmesi OH^- ile O^{-2} yer değiştirmesi veya yapıya Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} gibi değişebilir katyonların girmesi ile telafi edilmektedir [71].

5.4. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri Grim tarafından, *amorf yapılı* ve *kristal yapılı* olmak üzere iki grupta incelenmiştir. Kristal yapılı kil mineralleri ise kendi içerisinde iki tabakalı, üç tabakalı, karışık tabakalı ve zincir yapılı olarak sınıflandırılmaktadır [65]. Kil minerallerinin sınıflandırılması Şekil 5.5’de sunulmaktadır.



Şekil 5.5. Killerin sınıflandırılması

5.4.1. Amorf yapılı kil mineralleri

Amorf yapılı kil mineralleri, kristal özellik göstermeyen ve amorf yapılı allofon grubu minerallerinden oluşmaktadır. Bu tip kil minerallerinin X-ışını kırınımı ile kristal yapıları belirlenemez ve bunlar yapılarında bol miktarda su bulduran alüminyum silikatlardan oluşurlar. Genel formülleri $xAl_2O_3ySiO_2zH_2O$ şeklinde ifade edilebilmektedir [65].

5.4.2. Kristal yapılı kil mineralleri

Kristal yapılı kil mineralleri tabaka yapılarına göre farklı gruplara ayrılmaktadır. Bunlar; iki, üç ve karmaşık tabakalı ve zincir yapılı kil mineralleridir.

5.4.2.1. İki tabakalı kil mineralleri

Tetrahedral ve oktahedral katmanların üst üste gelmesi sonucunda oluşmaktadır. En iyi bilinen iki tabakalı kil minerali kaolinittir ve

$\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ formülü ile gösterilir. Bu şekilde düzenlenen bir tetrahedral ve bir oktahedral tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak 7 Å'dur [65].

5.4.2.2. Üç tabakalı kil mineralleri

Üç tabakalı kil mineralleri, bir oktahedral tabakanın altta ve üstte iki tetrahedral tabaka ile birleşmesi sonucu oluşan kristal ünitelerin 2:1 katmanı şeklinde üst üste gelmesiyle meydana gelmektedir. Üç tabakalı kil mineralleri kendi içinde *genişleyen ve genişlemeyen kristal yapı* kil mineralleri olarak iki grupta incelenebilir. Genişleyen ve genişlemeyen kristal yapı bu gruba montmorillonit ve illit örnek olarak verilebilir. İllit, $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ şeklinde olup, tabakaları trioktahedral, 2:1 şeklindedir [65].

5.4.2.3. Karışık tabakalı kil mineralleri

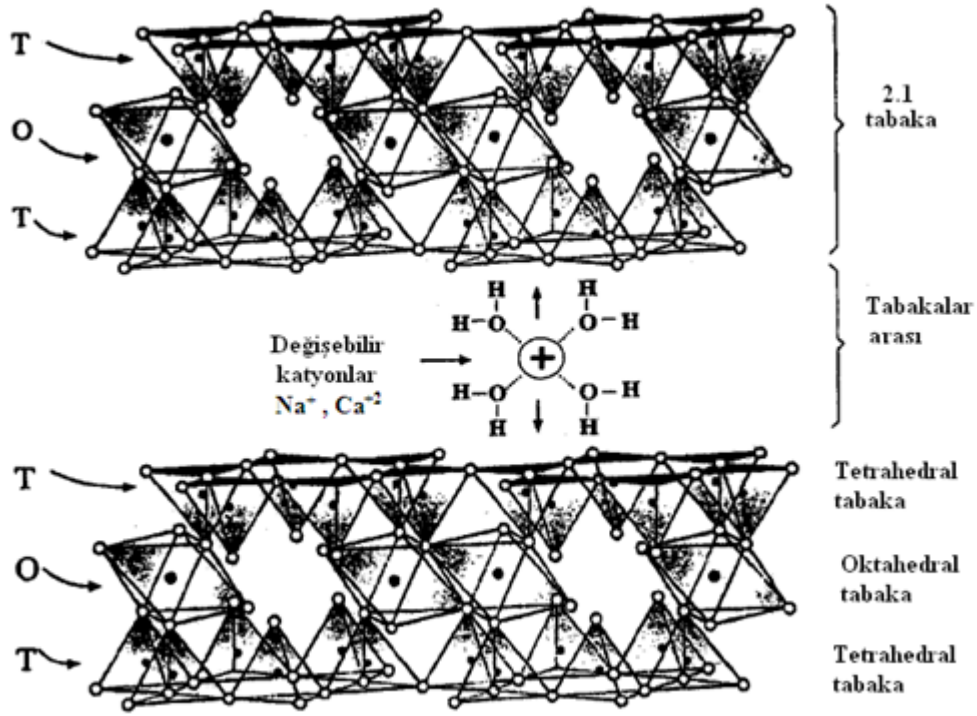
Karışık tabakalı kil mineralleri birden çok kil mineralinin karışımından meydana gelirler. Belirli bir adları yoktur, kendisini oluşan tabakaların belirtilmesi ile tanımlanırlar. Tabaka yapısındaki her birim farklı bir kil mineralinden meydana gelmektedir. İki farklı tipte karışık tabakalı kil minerali bulunmaktadır. Bunlar, tabakaların bir eksen boyunca düzenli bir şekilde istiflenmesiyle yapının kendisini oluşturan tabakalardan farklı özellik göstermesi ve düzensiz karışık tabakaların rastgele istiflenmesi ile oluşmaktadır. Karışık tabakalı kil minerallerine en iyi örnek klorittir. Kloritin yapısı $(\text{Mg}_{10}\text{Al}_2)(\text{SiAl}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ şeklindedir ve tabaka istiflenmesi dioktahedral 2:1+ brusit şeklindedir [65].

5.4.2.4. Zincir yapıli kil mineralleri

Zincir yapıli kil minerallerinin en iyi bilineni sepiyolit olup, formülü $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir [65].

5.5. Bentonit

Bentonit; volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal ayrışması veya bozunması sonucu meydana gelen çok küçük kristallere sahip kil minerallerinden oluşan bir kayadır. Bentonitler ağırlıklı olarak smektit grubu minerallerden meydana gelirler. Bunlar çoğunlukla Na ve Ca montmorillonitleri, bunların dışında da saponit, beidellit ve hektorit gibi mineralleri içerirler [65]. Bentonitin yapısında en çok bulunan mineral montmorillonit olup, yapıda %60-95 oranında bulunabilmektedir [75]. Yapısal formülü $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$ şeklindedir. Smektit türü killer iki tetrahedral tabaka arasındaki bir oktahedral tabaka (2:1) şeklinde istiflenmişlerdir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. Smektit kil mineralinin yapısı [63]

Bentonitler içerdikleri montmorillonitin özelliklerine bağlı olarak farklı davranışlar gösterebilirler. Örneğin; Na-montmorillonit içeren bentonitler şişme özelliği gösterirken, Ca-montmorillonit içeren bentonitler şişme özelliği

göstermezler. Bunun nedeni Na^+ iyonlarının yapıya Ca^{+2} iyonlarından daha fazla su çekmesidir [76, 77].

Bentonitlerin ticari olarak sınıflandırılması alkali, yarı alkali, toprak alkali ve yarı toprak alkali şeklindedir. Bu sınıflandırmada, bentonitin H_2SO_4 ile olan reaksiyonları gözönünde bulundurulur [78].

Bentonit endüstride oldukça yaygın kullanım alanına sahip bir kildir. Bentonitin başlıca kullanım alanları;

- Su arıtımı,
- Kağıt endüstrisi,
- Döküm endüstrisi,
- İlaç, kozmetik ve farmasotik endüstrisi,
- Macun, lastik, muşamba, kauçuk vb. malzemelerin üretimi,
- Seramik endüstrisi,
- Refrakter malzeme üretimi,
- Petrol endüstrisi,
- Demir paletlenmesi,
- Temizlik malzemeleri üretimi,
- Gıda endüstrisi,
- İnşaat sektörü,
- Radyoaktif atıkların arıtımı,
- Tarım ve hayvancılık şeklinde sıralanabilir [79].

5.6. Killerin Modifikasyonu

Killerin organik bileşikler ile oluşturdukları kompleksler geçmişten günümüze yalnızca kuramsal değil, uygulamalı bilimlerde de oldukça önemlidir. Bu alandaki ilk çalışmalar, şişebilir montmorillonit ve vermikulit gibi hibrit kristallerin organik bileşikler ile kompleks oluşturması üzerinedir. Bununla birlikte, 1960'larda şişmeyen kaolin mineralinin üre, formaldehit ve hidrazin gibi organik bileşikler ile tepkimeye girerek kompleks oluşturması, bu çalışmaların artmasına neden olmuştur [80, 81].

Killerin organik veya anorganik maddeleri adsorplamada yetersiz kaldığı durumlarda modifikasyon işlemi ile yüzey özellikleri değiştirilerek adsorpsiyon verimleri arttırılabilir. Modifikasyon işlemi, termal, hidrotermal ve kimyasal yollar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Modifikasyon için; asit aktivasyonu, ısı aktivasyonu veya iyon değişimi yöntemi genellikle tercih edilen yöntemlerdir [70].

İyon değişimi ile gerçekleştirilen modifikasyonlarda, kilin hidrofilik yapısında bulunan değişebilir katyonlar ile katyonik organik maddelerin iyon değişimi reaksiyonu sonucunda yapıya bağlanmasıyla kil hidrofobik özellik kazanmaktadır. Bu değişiklik, kilin sahip olduğu değişebilen anorganik katyonların (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi) uzun alkil zincirli organik hidrokarbonlarla yer değiştirmesi ile gerçekleşir. Bu şekildeki bir modifikasyonla oluşan killer *organokil* olarak adlandırılmaktadır. Bunun sonucunda elde edilen modifiye kil, zararlı organik bileşiklerin sudan arıtılmasında daha etkin bir hale gelmektedir. Böylece kilin doğal haline göre organik kirliliği uzaklaştırma kapasitesi artmaktadır [10, 11, 70]. Organik madde ile modifiye edilmiş killerin adsorpsiyon kapasitesi, kilin ve modifiye edilen maddenin özelliklerine göre değişmektedir. Modifikasyon maddesinin büyüklüğü, kilin katyon değişim kapasitesi ve yüzey yükü gibi özellikler bu faktörlerdendir [82].

Kil modifikasyonunda en çok kullanılan organik katyonlar, genel formülü $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$ veya $[(\text{CH}_3)_2\text{NR}_2]^+$ olan kuarterner amonyum iyonlarıdır. Burada; R, oktadesil, dioktadesil veya hekzadesiltrimetil gibi alkil grupları olabilir. Sonuç olarak, killerin ara yüzeyinde gerçekleşen bu etkileşimler, kilin farklı özellikteki kirliliklere karşı olan ilgisini arttırmaktadır. Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalarda killer, yapıda yüksek afinite oluşturacak fonksiyonel gruplar elde edilecek şekilde modifiye edilmektedir [83–86].

6. KİLLERİN KARAKTERİZASYONU

6.1. Zeta Potansiyeli

Kil mineralleri yüklü taneciklerdir ve yüzeylerindeki yükten dolayı çözelti içerisinde kolloidal özellik gösterirler. Çözelti içerisinde yüklü taneciklerin çevresini zıt yüklü iyonlar sarar ve çözeltinin nötralliği korunacak şekilde bir dağılım gözlenir. Bunun sonucunda oluşan sabit tabaka dışındaki zıt yüklü iyonlar bir iyon bulutu oluştururlar ve bu oluşuma *elektriksel çift tabaka* adı verilir.

Negatif yüklü tanecik ve onun çevresini saran pozitif yüklü iyonik atmosfer difüze tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Bu potansiyel yüzeyde en yüksektir ve yüzeyden uzaklaştıkça devamlı olarak azalarak sifıra yaklaşmaktadır. Katı yüzeyindeki bu yüzey potansiyeli ölçülememesine karşın, yüzey ile çözelti arasındaki potansiyel farkı ölçülebilmektedir. Elektriksel çift tabakanın sınırında oluşan ve yüklü kolloidal tanecikler arasındaki itme-çekme kuvvetinin bir ölçüsü olan bu potansiyele *zeta potansiyeli* veya *elektrokinetik potansiyel* adı verilmektedir. Zeta potansiyeli, tanecik üzerindeki yükün ve potansiyelin belirlenmesine ve kolloidal sistemin özelliklerinin anlaşılmasına olanak sağlar. Zeta potansiyeli yüzey yük yoğunluğu ve çift tabaka kalınlığı ile ilgilidir. Yüzey yük yoğunluğu iyon derişimine ve pH'a bağlıdır. Zeta potansiyeli düşük pH değerleri için pozitif, büyük pH değerleri için ise negatif değerler alabilir. Zeta potansiyeli -30 mV veya $+30$ mV'dan daha düşük veya büyük olan sistemler kararludur. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu nokta *izoelektrik nokta* olarak adlandırılmaktadır [37, 42, 71].

6.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

IR spektroskopisi yöntemi, maddenin kızıl ötesi (IR) ışınları absorplaması ve moleküldeki atomların titreşimlerinin incelenmesine dayanan bir yöntemdir. Yapıdaki fonksiyonel grupların varlığı, maddenin FT-IR spektrumunu incelenerek ve güvenilirliği yüksek olan absorpsiyon bantlarını değerlendirerek belirlenebilir. İki maddenin spektrumunun üst üste çakıştırılması ile maddelerin farklılıkları veya benzerlikleri gözlenebilir. Bu yüzden FT-IR spektroskopisi organik-

anorganik yapı analizlerinde önemli bir yer tutmaktadır [87]. Ayrıca, kil ile organik madde etkileşimlerini açıklamak amacıyla da FT-IR sıkça kullanılmaktadır.

Kil minerallerinin FT-IR spektrumu, kimyasal bileşimi açıklamasının yanı sıra, izomorfik yer değiştirmeler ve tabakaların istiflenmesi hakkında da bilgiler vermektedir. Ayrıca bentonit içerisinde bulunan kuvars, kaolinit ve kalsit gibi mineral safsızlıklarının belirlenmesinde yine FT-IR spektroskopisinden yararlanılmaktadır. Bu özelliği FT-IR spektroskopisini, fonksiyonel grup açısından kil minerallerinin kristal yapısını ve mineralojisini açıklamada en çok tercih edilen yöntemlerden biri haline getirmektedir.

Kil minerallerinin IR ışınını absorplamasında, atomik kütle, uzunluk, gerilim ve atomlar arası bağların güç sabiti etkilidir. Silika tabakaları için beklenen IR titreşimleri; OH grubu, silikat anyonu, oktahedral katyonlar ve var ise tabakalar arası katyonlardır. Bunlardan OH grubunun titreşimleri diğer gruplara göre daha şiddetli olarak gözlenir. Tabakalar arası katyonların şiddeti oldukça düşüktür ve uzak IR bölgesinde ($50-150 \text{ cm}^{-1}$) gözlenirler. Bu bölge tabakalar arası katyonları kullanarak tabakalar arası yapı hakkında araştırma yapmak için uygundur [88].

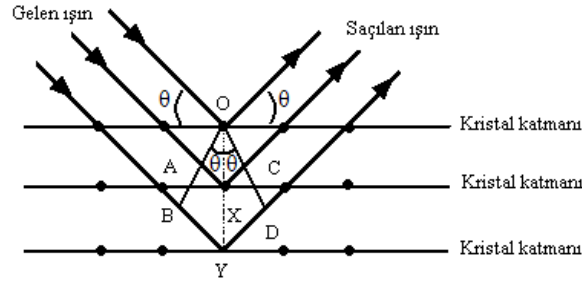
6.3. X-Işınları Kırınımı Yöntemi (XRD)

X-ışınları kristal yüzeyine belirli bir açıda gönderildiğinde (Şekil 6.1), ışının bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır, kalan kısım ise kristal içine girer, ilk tabakadan gelen bu ışının bir kısmı ikinci tabaka atomları ile etkileşir ve kalan kısmı bir alt tabakaya geçer. Bu olaya *X-ışınları kırınımı* adı verilmektedir.

Kristal yüzeyine göre, geliş açısı θ olan bir ışın için, kristal tabakaları arasındaki uzaklık d ve ışının dalga boyu λ ile ifade edilirse, θ ile d arasındaki ilişki Eşitlik 5.1'deki gibi yazılabilir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6.1)$$

Bragg eşitliği olarak bilinen bu eşitlikte n , bir tamsayıyı göstermektedir [89].



Şekil 6.1. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı

Killer birçok küçük boyutlu kristalden meydana gelmektedir [90]. İlk geliştirilen X-ışını kırınımı yöntemi ile yalnızca tek bir mineral tipinden oluşan killerin kimyasal formülleri ve yapıları belirlenebiliyordu, ancak killere genellikle farklı minerallerin birleşmesinden meydana geldiği için X-ışını kırınımında yeni analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Sonuç olarak XRD spektrumunda killere için karakteristik kırınımın gözlemlendiği birçok bölge bulunmaktadır [68].

6.4. X-ışını Floresans Spektroskopisi (XRF)

X-ışını floresans spektroskopisi (XRF), analizi yapılan numunede X-ışını kullanılarak bir iç kabuk boşluğu oluşturulması ve bu boşluğun dış kabuktaki elektronlar tarafından doldurulması sırasında yayılan floresans ışınlarının ölçülmesi temeline dayanan bir yöntemdir. Atom numarası oksijenden büyük olan elementlerin kalitatif analizinde ve kantitatif analizlerde sıkça kullanılmaktadır. XRF spektroskopisinin tercih edilme nedenlerinden birisi, örnek üzerinde tahribat yaratmamasıdır [89, 91].

6.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM), yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektron demeti kullanılarak örnek yüzeyinin taranması ve bu sırada örnek yüzeyindeki atomlar ile elektron demeti arasında gerçekleşen etkileşimlerin toplanıp sinyale dönüştürülmesi sonucunda görüntü elde edilmesi söz konusudur.

Böylece, diğer mikroskopik yöntemlerin elde edemediği netlikte ve yakınlıkta görüntülere ulaşılmaktadır [92, 93].

Taramalı elektron mikroskobu, kilin yüzey özellikleri ve kristal morfolojisi hakkında bilgiler vermektedir. Bu nedenle, yöntem kil yüzeyinin karakterizasyon çalışmalarında belirleyici bir rol oynamakta ve sıklıkla kullanılmaktadır [68, 90].

6.6. Yüzey Alanı Ölçüm Yöntemi (BET)

Yüzey alanı, genel olarak birim kütledeki zeminin yüzey alanı olarak tanımlanmakta ve m^2/g birimi ile ifade edilmektedir. BET yönteminde yüzey alanı kuru ortamda azot gazı adsorpsiyonu ile belirlenmektedir. Gaz adsorpsiyonu yönteminde, uygulanan basınç ile numune içine nüfuz eden gazın hacmi arasında ilişki kurularak sonuç elde edilmektedir [94]. Bu uygulamada öncelikle, safsızlık ve nemin örnekten uzaklaştırılması için vakum altında ısıtma yapılır. Bu işleme *degaz* adı verilir. Degaz işlemi ardından numune azot gazı ile soğutulur ve belirli basınçlarda adsorplanmış azot gazı hacmi ölçülerek analiz gerçekleştirilir [70].

6.7 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termal analiz, madde içinde bulunan ısısız değişimlerin belirlenmesi temeline dayanan bir yöntemdir. Termal analiz yöntemleri, ölçülmesi istenen özelliğe bağlı olarak kendi içerisinde sınıflandırılmaktadır. Kütle, sıcaklık, entalpi, mekanik, elektrik özelliği, manyetik ve optik özelliklerin herbirinin ölçümü için farklı bir termal analiz yöntemi kullanılmaktadır [89].

Termal analiz yöntemlerinden biri olan termogravimetrik analiz (TGA), örnekteki sıcaklık artışına karşı örneğin kütlede meydana gelen değişimi ölçer. Bu yöntemde kil numunesi kontrollü sıcaklık artışı ile ısıtılır. Isıtma sırasında meydana gelen, kristallenme, buharlaşma, dehidratasyon, ısısız reaksiyonlar, yükseltgenme reaksiyonları vb. kaydedilir.

Killer ısıtıldıkları zaman, 80-160°C arasında adsorpsiyon suları, 400-600°C arasında yapı suları ve 600-800°C arasında hidroksil grupları yapıdan uzaklaşır. Ayrıca ısınmayla birlikte asidik özellik ortadan kalkar ve sertlik artar. Bundan dolayı yapıda bir büzülme ve gözeneklilik meydana gelir ve çatlaklar oluşur [70].

7. LİTERATÜR ÖZETİ

Unuabonah ve arkadaşları [95] tarafından yapılan çalışmada; Anilin Mavisii boyarmaddesinin adsorpsiyonunda, doğal ve sodyum tetraborat (NTB) ile modifiye edilmiş kaolinit adsorban olarak kullanmıştır. NTB-modifiye kaolinit kullanımı ile adsorpsiyon kapasitesi ve başlangıç adsorpsiyon hızının arttığı tespit edilmiştir. Çalışmada, hem pH hem de başlangıç derişiminin arttırılmasıyla, doğal kaolinit üzerindeki Aniline Mavisii adsorpsiyonunun arttığı belirtilmiştir. NTB-modifiye kaolinit için ise pH artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin değişmediği, başlangıç derişiminindeki artış ile hem başlangıç adsorpsiyon hızının hem de adsorpsiyon kapasitesinin arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, karıştırma hızının her iki adsorban için de adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı, doğal kaolinit için başlangıç adsorpsiyon hızının ve yalancı-ikinci-derece hız sabitinin karıştırma hızındaki artış ile azaldığı belirlenmiştir.

Khenifi ve arkadaşları [5], setiltrimetilamonyum katyonları ile modifiye edilmiş bentonit (organobentonit) üzerine Supranol Yellow 4GL'nin adsorpsiyonunu incelemişler. XRD ve FT-IR yöntemlerini kullanarak bentonitin modifikasyonunu kanıtlamışlardır. Bu çalışmada, sıcaklık, pH, etkileşim süresi ve boyarmadde çözeltisinin başlangıç derişimi gibi parametrelerin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-dereceden modele uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterm modellerinden ise Langmuir ve Freundlich modelleri incelenerek, adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Ayrıca, boyarmadde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi de çalışılarak, termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Baskaralingam ve arkadaşları [96] tarafından yapılan çalışmada, setildimetilbenzilamonyum-bentonit (CDBA-bent) ve setilpiridinyum-bentonit (CP-bent) modifiye bentonitleri hazırlanarak sulu çözeltiden Asit Kırmızısı 151 boyarmaddesinin arıtımı araştırılmıştır. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline ve adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğu sonucuna varılmıştır.

Baskaralingam ve arkadaşlarının [97] diğer bir çalışmasında ise, modifiye hektorit üzerine Asit Kırmızısı 151 boyarmaddesinin adsorpsiyonu incelenmiştir.

Modifikasyon için setildimetilbenzilamonyum klorür ve setilpiridinyum klorür katyonik yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Yapılan modifikasyon sonucunda kilin, organofilik özellik kazandığı ve anyonik boyarmaddelerin giderimi için kullanılabilceği vurgulanmıştır.

Organo-atapulgit üzerine Kongo Kırmızısı adsorpsiyonu Chen ve Zhao [98] tarafından araştırılmıştır. Çalışmada, hekzadesiltrimetilamonyum (HTMA) bromür ile modifiye edilen atapulgitin yapısı FT-IR ve X-ışınları kırınımı yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Etkileşim süresi, pH, sıcaklık ve başlangıç derişiminin incelendiği çalışmada; başlangıç derişimi ve sıcaklığın artırılması ile adsorpsiyonun arttığı, pH artışı ile ise adsorpsiyonun azaldığı bulunmuştur. Sonuç olarak; elde edilen modifiye kilin doğal haline göre, çok daha iyi sonuç verdiği ve HTMA-atapulgitin Kongo Kırmızısı anyonik boyarmaddesinin arıtımı için düşük maliyetli ve uygun bir adsorban olduğu kanısına varılmıştır.

Wang ve Wang [99]'ın çalışmalarında ise, farklı yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş montmorillonit, sulu çözeltilen Kongo Kırmızısı boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Modifikasyonlar için oktiltrimetilamonyum bromür (OTAB), dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB), setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve stearyltrimetilamonyum bromür (STAB) yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Elde edilen modifiye montmorillonitlerin özellikleri FT-IR, XRD, SEM ve TEM yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Hazırlanan modifiye montmorillonitlerin Congo Red adsorpsiyonunda oldukça etkili olduğu ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin CTAB-modifiye montmorillonit ile elde edildiği vurgulanmıştır.

Xia ve arkadaşları [100] tarafından yapılan çalışmada, hektorit setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve oktadesilamin (ODA) kullanılarak modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye hektoritler üzerine Kongo Kırmızısı'nın adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Ayrıca çalışmada; etkileşim süresi, pH ve yüzey aktif madde miktarının adsorpsiyona etkileri de araştırılmıştır. Adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğu sonucuna ulaşılmıştır. Hesaplanan termodinamik parametrelere göre; negatif ΔG değeri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, pozitif ΔH ve ΔS değerleri ise sırasıyla olayın endotermik olduğunu ve adsorpsiyonun çözelti-adsorban

arayüzeyindeki Kongo Kırmızısı moleküllerinin düzensizliğini arttırdığı kanısına varılmıştır. Kongo Kırmızısı adsorpsiyonunda kullanılan her iki modifiye hektorit için de adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu belirtilmiştir.

Gök ve arkadaşları [101] tarafından Reaktif Mavisi 19 tekstil boyarmaddesinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu araştırılmış ve bu çalışmada adsorban olarak 1,6-diamino hekzan (DAH) ile modifiye edilmiş bentonit kullanılmıştır. Modifiye edilmiş bentonitin karakterizasyonu FT-IR, TGA, BET ve elemental analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamiği incelenerek, adsorpsiyona sıcaklık, pH, etkileşim süresi ve başlangıç derişiminin etkileri de araştırılmıştır. Adsorpsiyonun artan başlangıç derişimine bağlı olarak arttığı, en yüksek adsorpsiyonun pH=1,5'de ve 20°C sıcaklıkta olduğu belirtilmiştir.

Özcan ve arkadaşları [102], bir tekstil boyarmaddesi olan Reaktif Mavisi 19'un sulu çözeltiden adsorpsiyonu için, bir katyonik yüzey aktif madde ile modifiye ettikleri bentoniti kullanmışlardır. Bu çalışmada; dodesiltrimetilamonyum (DTMA) bromür ile modifiye edilen bentonitin yapısı FT-IR ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen deneysel verilere göre adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeli ile daha iyi uyum sağladığı vurgulanmıştır. Termodinamik parametreler ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca yalancı-ikinci-dereceden kinetik model adsorpsiyon hız sabitini ve dengedeki adsorpsiyon miktarını belirlemek için kullanılmıştır.

Sarkar ve arkadaşları [103], oktadesiltrimetilamonyum (ODTMA) bromür ve dioktadesildimetilamonyum (DODMA) bromür ile paligorskitin modifikasyonunu gerçekleştirerek, elde edilen modifiye killer üzerine anyonik bir boyarmadde olan Orange II'nin adsorpsiyonu incelemişlerdir. Bu çalışmada, hazırlanan modifiye killerin adsorpsiyon kapasitelerinin birbirinden çok farklı olmadığı ve modifiye killerin katyon değişim kapasitelerinin ise doğal haline göre iki katı civarında bir artış gösterdiği bulunmuştur. Modifiye paligorskitin, atıksudan anyonik boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Tabak ve arkadaşlarının [104] yaptığı bir çalışmada, modifiye bentonit ile sulu çözeltiden Reaktif Kırmızısı 120 adsorpsiyonu araştırılmıştır. Reşadiye bölgesine ait bentonit setilpiridinyum klorür ile modifiye edilmiş ve adsorpsiyondan sonra adsorban ile adsorplanan arasındaki etkileşimler termal analiz ve FT-IR yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon üzerine pH, sıcaklık ve iyonik şiddet gibi etkiler incelenerek, adsorpsiyon termodinamiği ve kinetiği de araştırılmıştır.

Suda çözünebilir bir boyarmadde olan Reaktif Kırmızısı MF-3B adsorpsiyonu için atapulğitin modifikasyonu Huang ve arkadaşları [105] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bir yüzey aktif madde olan oktadesiltrimetilamonyum klorür (OTMAC) modifikasyon için kullanılmıştır. Modifiye kilin karakterizasyonu için; FT-IR, X-ışınları ve yüzey alanı analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyon üzerine; pH, başlangıç derişimi, etkileşim süresi ve sıcaklık vb. gibi faktörler incelenerek, kinetik verilerden adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele ve denge verilerinden adsorpsiyon izoterminin hem Langmuir hem de Freundlich modeline uyduğu kanısına varılmıştır. Sonuç olarak; yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş kilin uygun ve iyi bir adsorban olduğu belirtilmiştir.

Setiltrimetilamonyum bromür kullanılarak yapılan bir başka modifikasyon çalışması, Zohra ve arkadaşları [106] tarafından Direct Red 2 adsorpsiyonu için araştırılmıştır. Modifikasyon ile birlikte doğal bentonitin tabakalar arası boşluğu 12 Å'dan 19 Å'a ve adsorpsiyon kapasitesinin de kaydadeğer miktarda arttığı bulunmuştur. Adsorpsiyon sisteminin 40 dk'da dengeye geldiği belirtilerek, sıcaklık ve başlangıç derişimi gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri de incelenmiştir.

Tunalı ve arkadaşları [107] tarafından yapılan çalışmada, kalsine-alünit kullanılarak sulu çözeltiden Asit Kırmızısı 57 adsorpsiyonunun denge ve kinetik verileri incelenmiştir. Sonuç olarak; adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğu ve Langmuir izoterm modelinin diğer modellere göre deneysel verilerle daha iyi örtüştüğü gözlenmiştir.

Liu ve arkadaşları [108] yaptıkları çalışmada; organo-montmorillonit hazırlanmasında farklı bir yöntem geliştirerek, gemini yüzey aktif maddelerini

kullanmışlardır. Hazırlanan modifiye kilin özellikleri XRD, FT-IR, TEM ve SEM ile belirlenmiş, termal kararlılığı ise TGA yöntemi ile denetlenmiştir. Sonuçlar yeni modifikasyonun, setiltrimetilamonyum bromür kullanılarak yapılan modifikasyondan daha etkili olduğunu göstermiştir. Modifiye montmorillonit üzerine Metil Oranj'ın adsorpsiyonunda kilin modifikasyonunun adsorpsiyonu arttırdığı gözlenmiştir.

Shen ve arkadaşları [109] tarafından yapılan çalışmada; anyonik boyarmadde olan Acid Scarlet GR (AS-GR), Acid Turquoise Blue 2G (ATB-2G) ve Indigo Carmine (IC) için tekli ve çoklu boyarmadde çözeltilerinin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorban olarak polidialildimetilamonyum ile modifiye edilen bentonit (PDADMA–bentonite) kullanılarak, tek bir boyarmaddenin bulunduğu çözeltilerden ortalama %95'lik bir arıtım gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon izoterm ve kinetiğinin de incelendiği bu çalışmada; izoterm verilerinin her üç boyarmadde için de Langmuir izoterm modeline, kinetik verilerin ise yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğu belirtilmiştir.

Anirudhan ve arkadaşları [110], humik asit ile immobilize ettikleri bentoniti etilendiamin ile modifiye etmiş ve ardından poliakrilamid kompoziti (HA-Am-PAA-B) oluşturmuşlardır. Bu çalışmada; hazırlanan kil ile sulu çözeltilerden Malahit Yeşili (MY), Metilen Mavisi (MM) ve Kristal Violet (KV) adsorpsiyonu incelenmiştir. pH 6,0–8,0 aralığında yaklaşık %99 oranında bir giderim gerçekleşerek, kil için adsorpsiyon kapasitesinin MY>MM>KV olduğu bulunmuştur. Kinetik ve izoterm verilerinden yola çıkılarak, adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve Freundlich izoterm modelleriyle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Xue ve arkadaşları [111] tarafından yapılan çalışmada ise; 3-aminopropil trietoksisilan (APTES) kullanılarak paligorskit modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve bu adsorbanla üç farklı reaktif boyarmaddenin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Reaktif Kırmızısı 3BS, Reaktif Mavisi KE-R ve Reaktif Siyahı GR kullanılarak yapılan çalışmada, adsorpsiyon kinetik ve izotermi incelenirken aynı zamanda adsorpsiyona başlangıç derişimi, pH, sıcaklık vb. etkileri de gözönünde

bulundurulmuştur. Araştırma sonucunda boyarmaddelerin adsorpsiyonunun, modifiye edilmemiş palıgorskite oranla oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.

Moussavi ve Mahmoudi [112], gözenekli yapıya sahip olan MgO sentezleyerek, bu adsorbantı sulu çözeltilerden Reaktif Mavisi 19 ve Reaktif Kırmızısı 198 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Adsorbant miktarı, pH, etkileşim süresi ve boyarmadde derişimi gibi faktörlerin de incelendiği bu çalışmada, %98'in üzerinde bir verimle adsorpsiyonun gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi Reaktif Mavisi 19 için 166,7 mg g⁻¹ ve Reaktif Kırmızısı 198 için 123,5 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Çalışmada izoterm ve kinetik modelleri de inceleyen araştırmacılar, verilerin Freundlich izoterm modeline ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modellerine uygun olduğunu belirtmişlerdir.

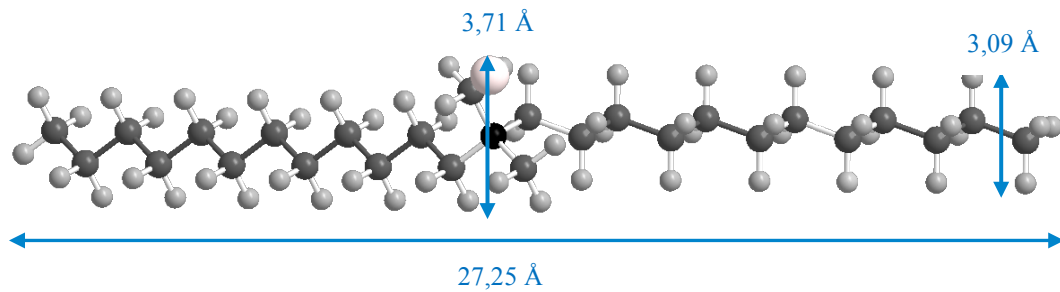
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1. Adsorbanın Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda Kütahya yöresine ait doğal bentonit (DB) kullanılmıştır. Doğal bentonit ilk olarak ultrasaf su ile yeterli miktarda yıkandıktan sonra, Binder marka etüvde 100°C’de kurutulmuş ve ardından 63 µm’lik Fritsch marka elekten elenerek modifikasyona hazır hale getirilmiştir.

8.2. Bentonitin Modifiye Edilmesi

Doğal bentonitin modifikasyonu bir yüzey aktif madde olan didodesildimetilamonyum bromür (DDDAB) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan yüzey aktif maddenin ChemDraw 3D programı kullanılarak çizilen molekül yapısı ve boyutları Şekil 8.1’de gösterilmektedir. Bu amaçla, doğal bentonitin KDK’sının 1 katı kadar DDDAB’nin 800 ml ultrasaf suda çözülmesiyle hazırlanan çözeltiliye, 30 g doğal bentonit eklenerek, karışım 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu süre sonunda karışım adi süzgeç kağıdından süzölmüş, elde edilen didodesildimetilamonyum modifiye bentonit (MB) ultrasaf su ile yıkanmış ve yıkama işlemine brom testinden negatif sonuç alınana kadar devam edilmiştir. Daha sonra MB 70°C’deki etüvde kurutulmuş, 150 µm’lik elekten elenmiş ve etüvde yeniden kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 8.1. Didodesildimetilamonyum bromür’ün (DDDAB) üç boyutlu kimyasal yapısı

8.3. Killerin Karakterizasyonu

Doğal bentonitin katyon değişim kapasitesini (KDK) belirlemek amacıyla amonyum asetat yöntemi kullanılmıştır. Buna göre, 0,5 g doğal bentonit, 25 mL 0,1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ile manyetik karıştırıcı yardımıyla 24 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda karışım 9000 rpm'de santrifüjlenmiş (Hettich, Universal) ve kil dekantasyonla ayrılmıştır. Daha sonra bu işlem aynı kil ile üç kez tekrarlanarak elde edilen süzüntüler birleştirilmiştir. Son olarak kil 10 mL su ile yıkanarak, süzüntüler 100 mL'ye tamamlanmış ve atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde (Perkin Elmer, AAnalyst 800) analiz edilmiştir. Bu yöntemle göre doğal bentonitin KDK'sı $1,30 \text{ mek g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

DB ve MB'nin özgül yüzey alanları, BET yüzey alanı (Quantachrome, Nova 2200E) cihazı ile belirlenmiştir. Killerin özgül yüzey alanları 77 K'de N_2 gazı adsorpsiyonu ile tayin edilmiştir. Örnekler analizden önce 70°C 'deki etüvde 12 saat bekletilmiş, daha sonra DB için 150°C 'de ve MB için ise aynı sıcaklıkta 2 saat süreyle degaz işlemi uygulanmıştır. Analizler sonucunda killerin özgül yüzey alanları belirlenmiştir.

Kil partiküllerinin yüzey yükü zetametre (Malvern, ZEN 3600 Model Zetasizer Nano Z-S) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analiz için 0,05 g DB ve MB'nin 50 mL ultrasaf su ve MB'nin RM19 çözeltisi içerisinde ayrı ayrı süspansiyonları hazırlanmış ve 10 dk ultrasonik banyoda tutulmuşlardır. Daha sonra süspansiyonların içerisindeki büyük partiküllerin çökmesi için 5 dk beklenmiş ve süspansiyon içerisinde çekilen 10 mL örnek analizde kullanılmıştır. Otomatik titratör yardımıyla farklı derişimlerdeki HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak her bir örnek için pH 2–10 aralığındaki zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde kullanılan DB'nin yapısında bulunan metal oksit bileşimi XRF ile belirlenmiştir. DB ve MB'nin XRD desenlerinin elde edilmesi için CuK_α ışınmasını içeren X-ışınları difraktometresi (XRD–Bruker D8 Advance) kullanılmıştır.

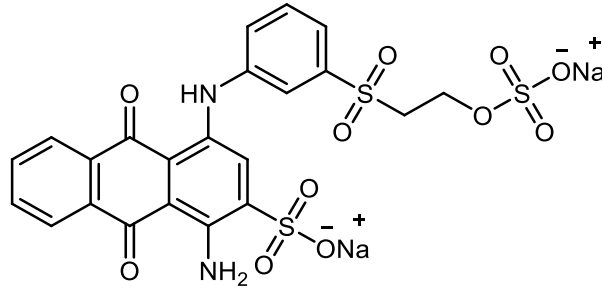
Modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini denetlemek amacıyla DB, MB ve RM19 adsorplanmış MB, KBr ile disk haline getirilerek FT-IR spektrumları (PerkinElmer Spektrum 100 FT–IR Spektrofotometre) alınmıştır.

Ayrıca, killerin yüzey morfolojisi Zeiss marka Ultra Plus model taramalı elektron mikroskopunda, 5 kV'luk gerilimde 1 dk boyunca altın kaplanmış ve daha sonra farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri elde edilmiştir.

DB ve MB'in termogravimetrik analizleri termal analiz (Setaram, LAB SYS) cihazında gerçekleştirilmiştir. Termal analiz deneyleri N₂ atmosferinde, yaklaşık 20 mg örnekler kullanılarak, 10°C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 30-1000°C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

8.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerinde bir tekstil endüstrisi boyarmaddesi olan ve kirliliğe neden olan Reaktif Mavisi 19 (Remazol Brilliant Blue R, RM19) kullanılmış ve bu boyarmadde Bursa'daki bir tekstil firmasından temin edilmiştir.



Şekil 8.2. Reaktif Mavisi 19 (RM19) boyarmaddesinin kimyasal yapısı

Deneylerde ilk olarak, RM19 adsorpsiyonunda en yüksek adsorpsiyonun gerçekleştiği pH'ın belirlenmesi için pH taraması deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, farklı pH'larda deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak, adsorpsiyon için optimum pH belirlenmiştir. Deneyler, 50 mL 250 mg L⁻¹ RM19 çözeltisinden alınarak, üzerinde 0,03 g DB veya MB eklenerek yapılmıştır. pH ayarlaması farklı derişim ve miktarlardaki HCl veya NaOH çözeltileri kullanılarak ve pH ölçümleri ise bir pH metre (Radiometer Analytical MeterLab pHM 220) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Karışım 20°C'deki bir su banyosunda, bir manyetik karıştırıcı kullanılarak bir saat boyunca karıştırılmıştır.

Bu süre sonunda karışım adi süzgeç kağıdından süzülerek, süzüntüde adsorpsiyondan sonra kalan boyarmadde miktarı UV spektrofotometresi (Shimadzu UV-1201V) yardımıyla belirlenmiştir. Bu amaçla cihazda öncelikle RM19 için maksimum dalga boyu 592 nm olarak tespit edilmiş ve bu dalga boyunda oluşturulan kalibrasyon grafiği yardımıyla uygun oranlarda seyreltilen bilinmeyen süzüntülerin absorbans değeri ölçülerek bunların derişimleri hesaplanmıştır.

Kullanılacak adsorban miktarının belirlenmesi için farklı miktarlardaki MB, 50 mL 250 mg L⁻¹ RM19 çözeltisi ile 20°C’de bir saat boyunca pH=1,5’da karıştırılmıştır. Kullanılan kil miktarları 0,2–0,7 g L⁻¹ aralığındadır. Elde edilen sonuçlardan daha sonraki deneylerde kullanılacak uygun kil miktarı bulunmuştur.

Kinetik çalışmalarda, 1 L, 250 mg L⁻¹ RM19 çözeltisi bir erlen içerisine alınmış, üzerine 0,6 g DB veya MB eklenmiş ve karışım pH=1,5’a ayarlanmış ve 120 dk boyunca bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Bu süre içerisinde farklı zaman aralıklarında karışımdan alınan örnekler süzölmüş ve süzöntüler uygun oranlarda seyreltilerek UV spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Kinetik çalışmalardaki sıcaklığın etkisini incelemek için deneyler MB ile farklı sıcaklıklarda ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

İzoterm çalışmaları, farklı derişimlerdeki 50 mL RM19 çözeltilerine, 0,03 g MB eklenerek, karışım pH=1,5’a ayarlanmış ve 20°C’deki bir su banyosunda bir saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra karışımlar süzölerek süzöntü analizleri UV spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 150–350 mg L⁻¹ arasında derişimler kullanılmıştır. Sonuçlar UV spektrofotometresinde alınan adsorbans verilerine göre değerlendirilmiştir.

8.5. Gerçek ve Laboratuvarda Hazırlanmış Atıksu Örnekleri ile Adsorpsiyon Çalışmaları

Deneyde kullanılan gerçek atıksu örneği, Türkiye’de üretim yapan bir tekstil firmasından temin edilmiş ve steril kaplarda depolanarak (4°C’de) saklanmıştır. Atıksu, indigo boyarmaddelerini, farklı tipteki kimyasalları ve yüzey aktif maddeleri, hipokloriti vb.’yi içermektedir. Deney için atıksu örneği içerisine,

derişimi 250 mg L^{-1} olacak şekilde RM19 boyarmaddesi eklenerek çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözülden 50 mL bir erlene alınarak üzerine 0,03 g MB eklenmiş ve karışımın pH'sı derişik HCl ile 1,5'a ayarlanarak bir saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Laboratuvarda hazırlanan yapay atıksu; 0,25 g glukoz, 0,1 g KH_2PO_4 , 0,05 g MgSO_4 , 0,1 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,05 g Na_2SO_4 , 0,1 g Na_2CO_3 , 0,01 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,01 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,0025 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,003 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,006 g ZnCl_2 katkı maddelerinin ve 0,0625 g RM19 karışımının çeşme suyu ile 250 ml'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır. Deney için, 50 mL yapay atıksu üzerine 0,03 g MB eklenmiş ve derişik HCl çözeltisi kullanılarak $\text{pH}=1,5$ 'a ayarlandıktan sonra bir saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Her iki şekilde de elde edilen karışımlar bir saat sonra süzgeç kâğıdından süzölmüş ve süzöntü analizleri UV spektrofotometresinde analiz edilmiştir.

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

9.1. Adsorbantın Karakterizasyonu

9.1.1. Doğal bentonitin XRF analizi

DB'nin XRF analiz sonucunda elde edilen metal oksit bileşimi Çizelge 9.1'de verilmektedir.

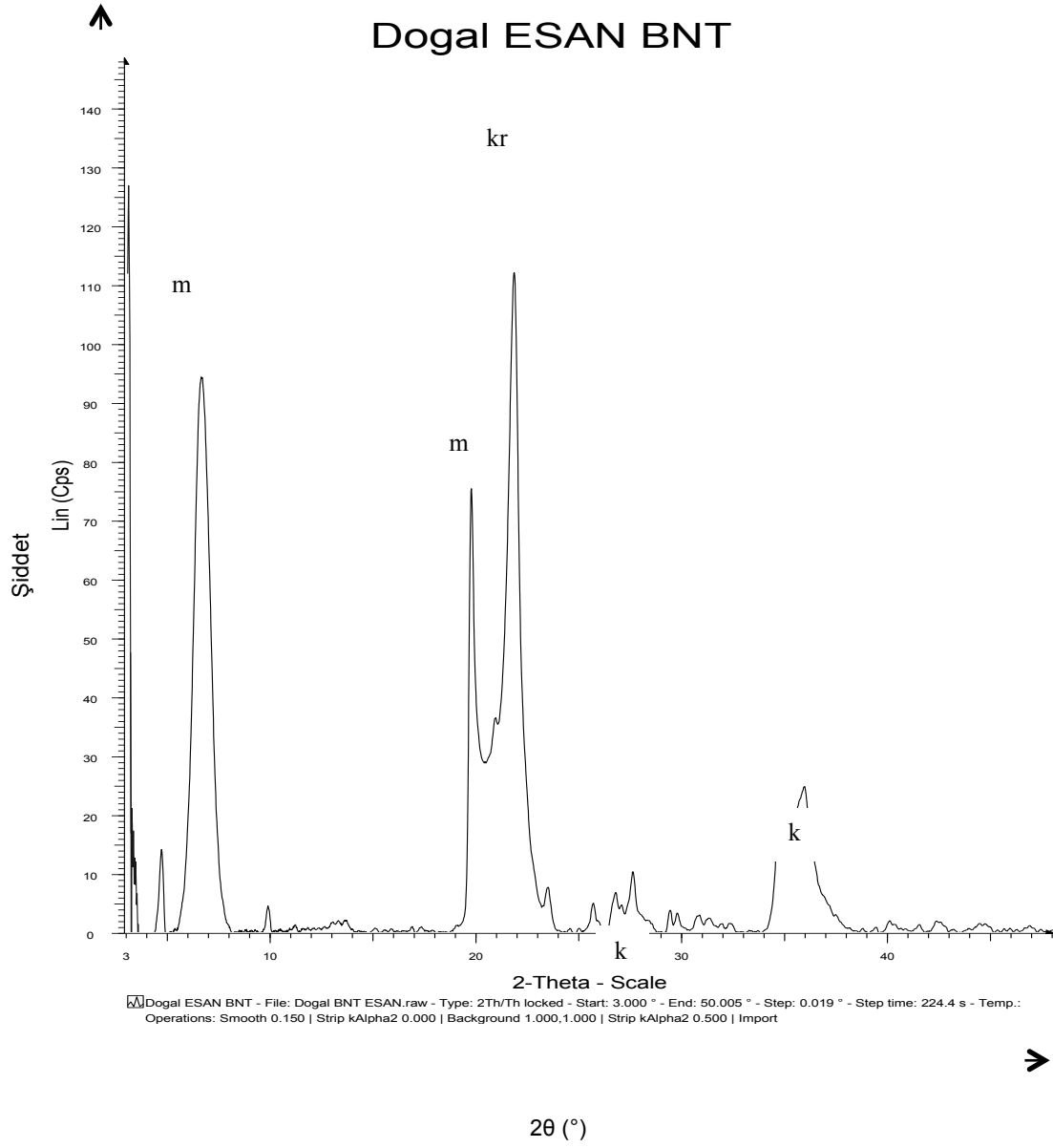
Çizelge 9.1. DB'nin metal oksit bileşimi

Bileşen	% Bileşim
SiO ₂	60,56
Al ₂ O ₃	11,09
MgO	2,97
CaO	1,21
K ₂ O	0,76
Fe ₂ O ₃	0,67
Na ₂ O	0,15
Ateş Kaybı	14,38

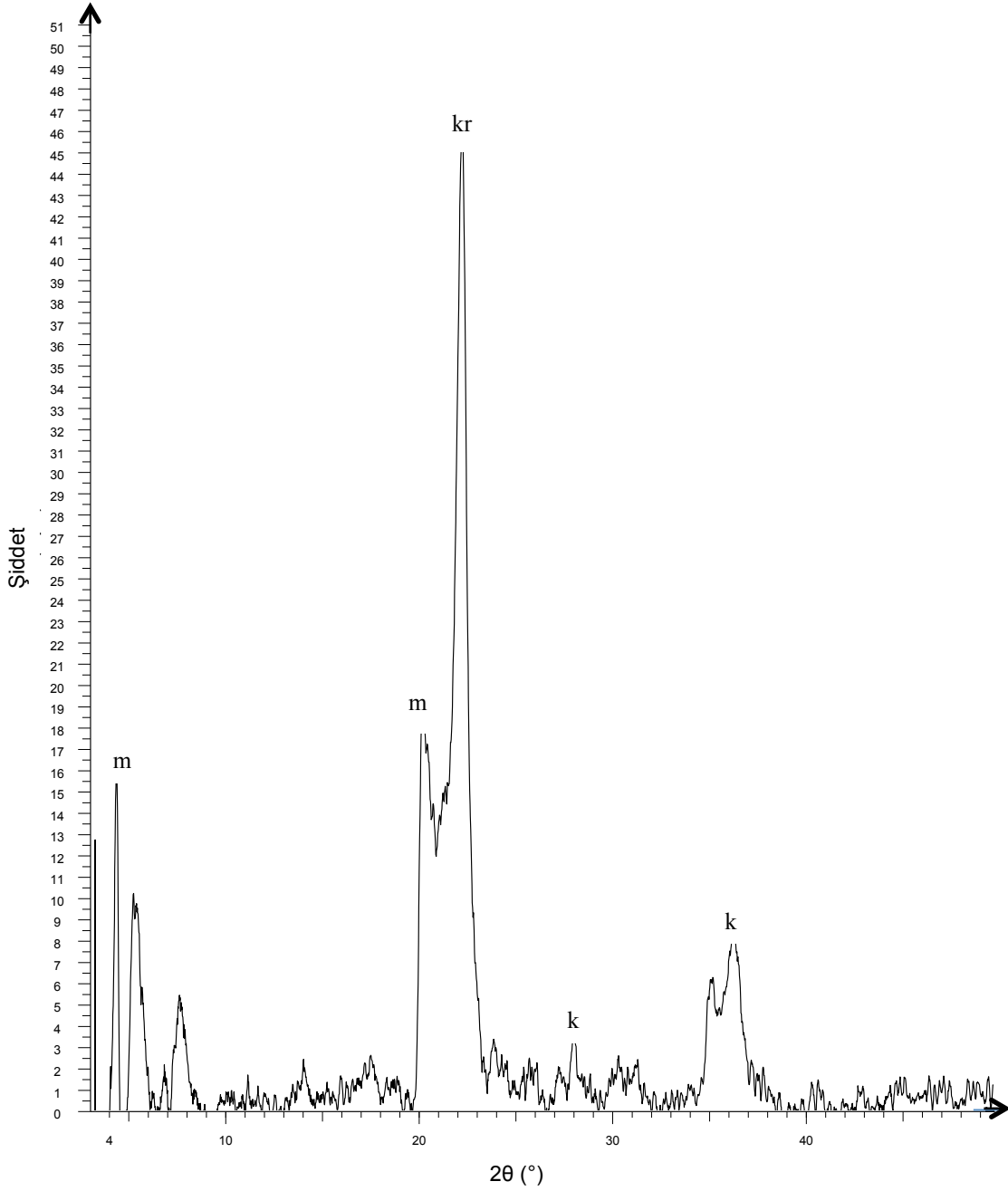
Bileşim incelendiğinde DB'yi oluşturan temel bileşenlerin silika ve alümina olduğu görülmektedir. Diğer bileşenlerin oranları oldukça düşük olduğu için bunlar safsızlık olarak düşünülebilir.

9.1.2. XRD analizleri

DB ve MB için yapılan XRD analizleri sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 9.1 ve Şekil 9.2'de sunulmaktadır.



Şekil 9.1. DB'nin XRD spektrumu (m= montmorillonit, kr=kristobalit, k=kuvars)



Şekil 9.2. MB'nin XRD spektrumu (m= montmorillonit, kr=kristobalit, k=kuvars)

DB'nin XRD spektrumu incelendiğinde, yapıdaki ana bileşenin montmorillonit olduğu ve bunun yanısıra yapının kuvars ve kristobalit içerdiği de görülmektedir.

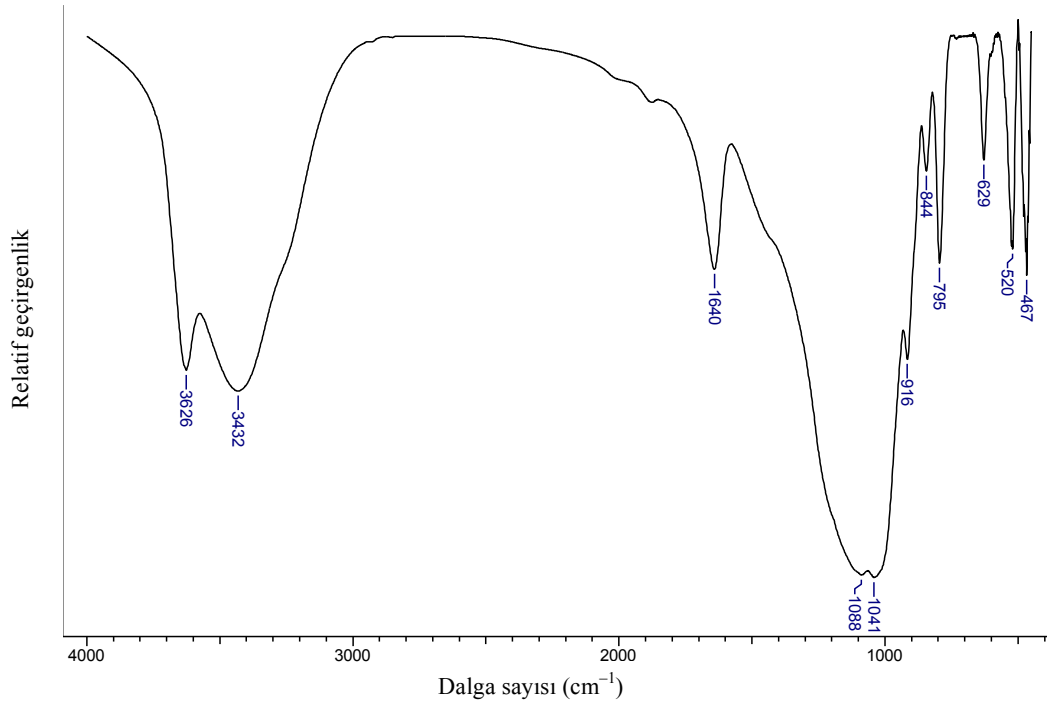
DB ve DB'nin DDDAB ile modifikasyonundan (MB) sonra elde edilen XRD spektrumları (Şekil 9.1 ve Şekil 9.2) kıyaslandığında, spektrumlarda bazı farklılıkların olduğu yani modifikasyonun gerçekleştiği kanısına varılabilir.

XRD analizlerine göre montmorillonitin 2θ değerinin 6.545° 'den ($d=13,49 \text{ \AA}$), 4.277° 'ye ($d=20,89 \text{ \AA}$) değiştiği gözlenmektedir. Bu verilerden hesaplanan tabakalar arası uzaklık farkı $7,4 \text{ \AA}$ 'dur.

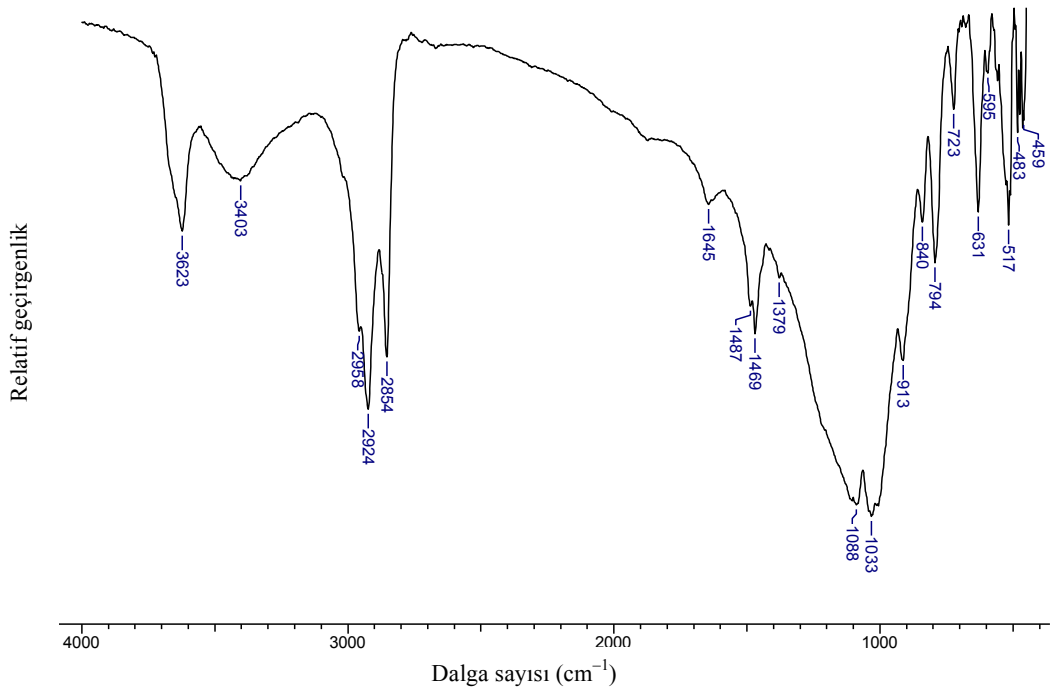
Modifikasyon sonrasında tabakalar arası uzaklığın artması, uzun zincirli yüzey aktif maddenin tabakalar arasında girmesi sonucunda yapının genişlemesi şeklinde yorumlanabilir.

9.1.3. FT-IR analizi

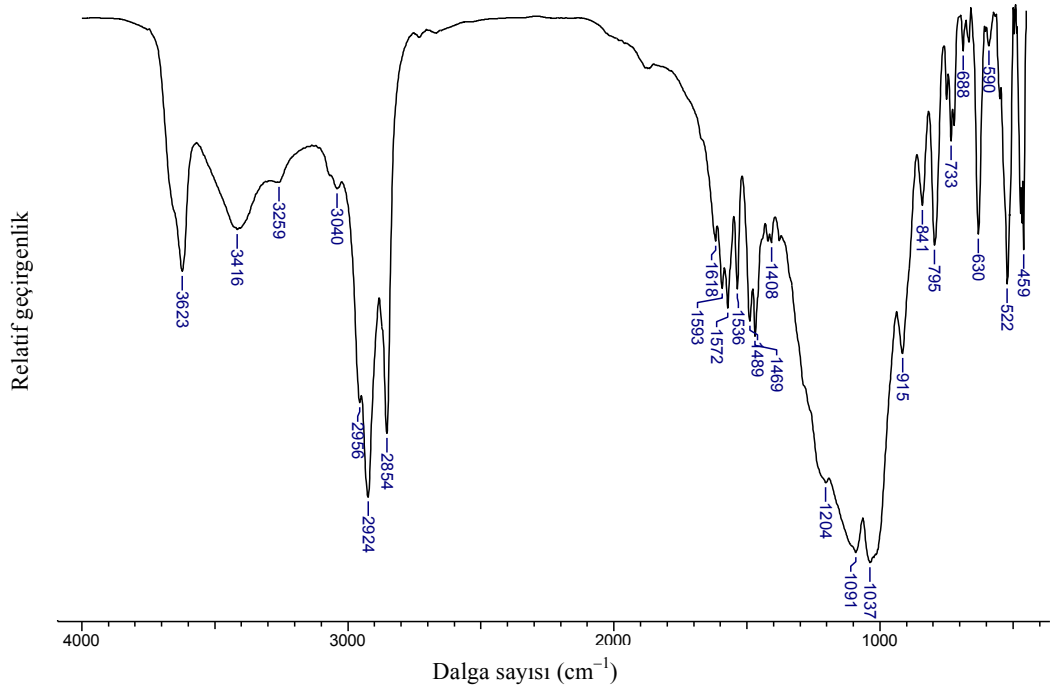
DB, MB, RM adsorplanmış MB ve RM19 boyarmaddesinin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 9.3–9.6'da gösterilmektedir.



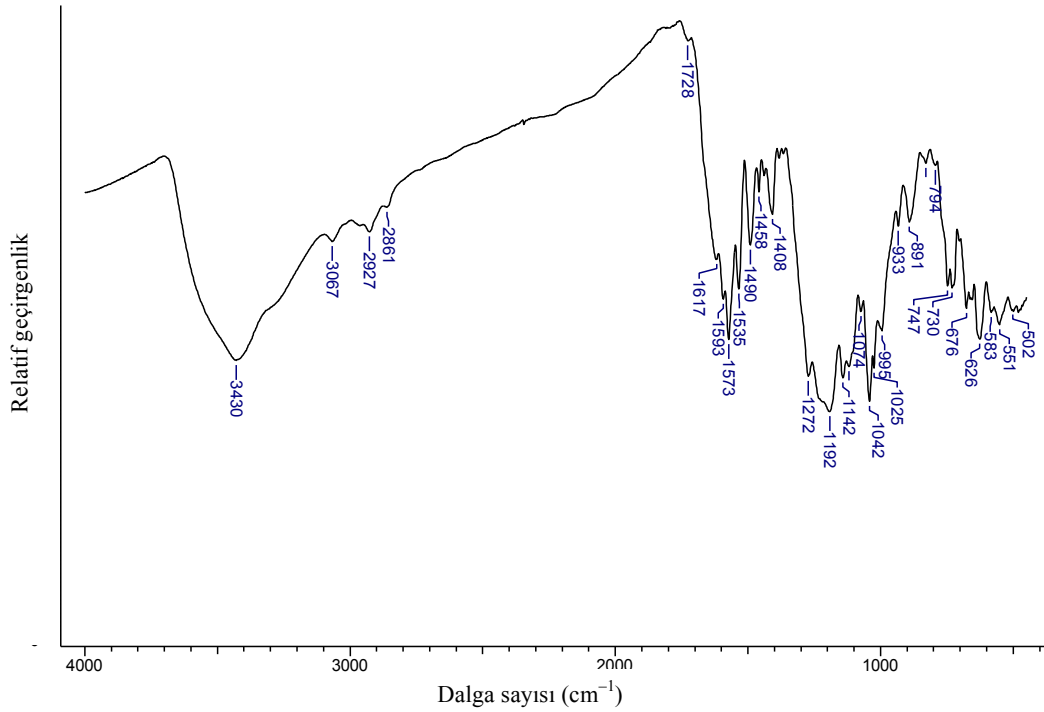
Şekil 9.3. DB'nin FT-IR spektrumu



Şekil 9.4. MB'nin FT-IR spektrumu



Şekil 9.5. RM19 adsorplanmış MB'nin FT-IR spektrumu



Şekil 9.6. RM19'un FT-IR spektrumu

Şekil 9.3 ve Şekil 9.4 incelendiğinde, her iki spektrumda da bentonitin yapısından kaynaklanan benzer pikler görülmektedir. $-OH^-$ gerilmesine ait pikler DB'de 3624 cm^{-1} 'de ve MB'de 3623 cm^{-1} 'de, $-OH^-$ bükülmesine ait pikler ise DB'de 846 cm^{-1} 'de ve 916 cm^{-1} 'de, MB'de ise 840 cm^{-1} 'de ve 913 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Sudaki OH^- 'in deformasyonu sonucunda gözlenen bantlar ise DB'de 1640 cm^{-1} 'de, MB'de ise 1645 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır.

DB'de 3436 cm^{-1} 'de ve MB'de 3403 cm^{-1} 'de görülen pik simetrik minerallerin tümünde bulunan oktahedral tabakadaki Al'dan kaynaklanmaktadır. Yine bentonitin oktahedral yapısında bulunan Al_2OH grubuna ait pik DB'de 916 cm^{-1} 'de ve MB'de 913 cm^{-1} 'de; $AlMgOH$ grubuna ait pik ise DB'de 846 cm^{-1} 'de, MB'de 840 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Bentonitin yapısında bulunan Si-O ve Si-O-Si gruplarının gerilme bantları DB'de 1040 , MB'de 1041 cm^{-1} 'de görülmektedir. O-Si-O bükülme bandı ise

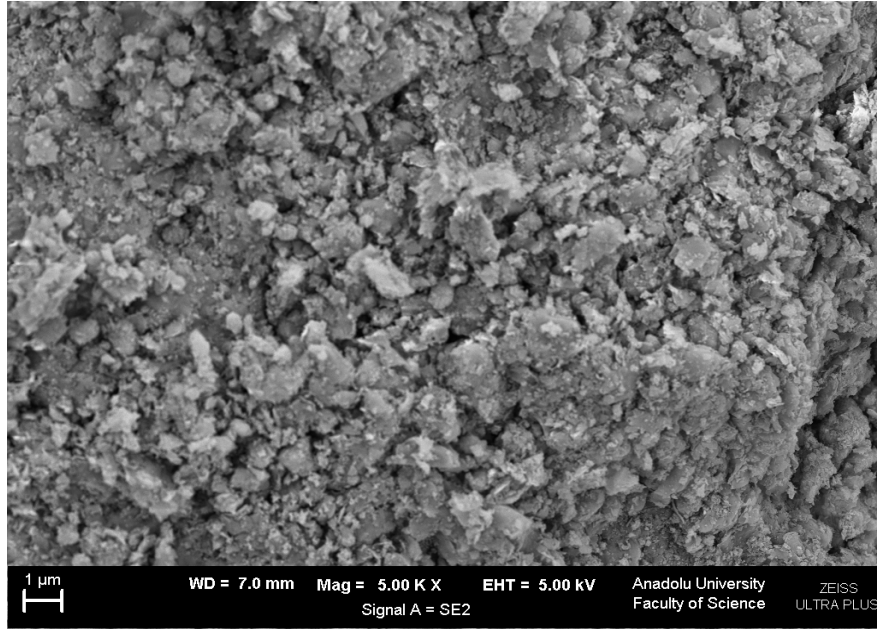
spektrumlarında 467 cm^{-1} 'de ve 520 cm^{-1} dolaylarında görülmektedir. Yine aynı gruplara ait 1088 cm^{-1} 'de görülen pik ise kuvars ve kristobalitten kaynaklanmaktadır. Kuvars ve kristobalitten kaynaklanan bir diğer pik ise 795 cm^{-1} civarında çakışmış halde bulunmaktadır. Bu verilere dayanarak yapıda kuvars ve kristobalitin safsızlık olarak bulunduğu söylenebilir. Bu durum kilin XRD analizinden elde edilen sonuçları da desteklemektedir.

DB ve MB'nin spektrumları karşılaştırıldığında farklı pikler gözlenmektedir. MB'de 2958 , 2924 ve 2854 cm^{-1} 'de gözlenen piklere DB'nin spektrumunda rastlanmamıştır. Bu pikler hidrokarbon zinciri içeren modifiye edici yüzey aktif maddenin yapısında bulunan metil ve metilen gruplarından kaynaklanmaktadır. Aynı grupların bükülmelerine ait bantlar 1379 cm^{-1} , 1469 cm^{-1} ve 1487 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Modifiye edici maddenin düz zincirindeki C atomu sayısı 7'den fazladır ve bu nedenle 723 cm^{-1} 'de buna ilişkin rocking bandı ortaya çıkmıştır.

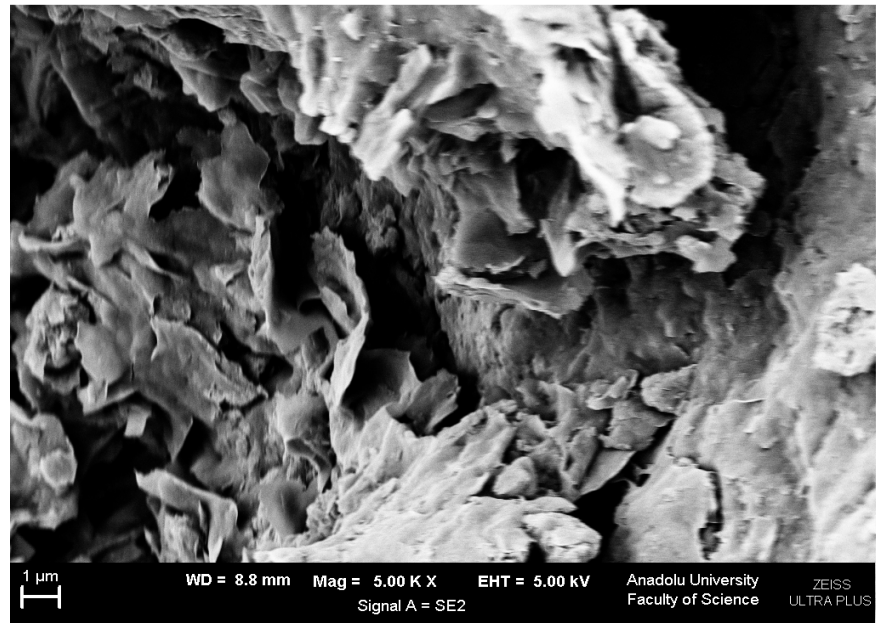
RM19 adsorplanmış MB'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 9.5) MB'nin spektrumu ile birçok ortak pike rastlanmaktadır. Şekil 9.5'de farklı olan pikler ise boyarmaddenin yapısından gelen ve Şekil 9.6'da gösterilen grupları temsil etmektedir. S=O grubuna ait simetrik gerilme bandı 1204 cm^{-1} 'de, asimetrik gerilme bandı ise 1420 cm^{-1} 'de görülmektedir. $1400\text{--}1600$ civarında görülen pikler yapıdaki aromatik halkaların C=C gerilme bantlarının varlığını işaret etmektedir. 3040 cm^{-1} 'deki bant aromatik -C-H grupları için karakteristiktir. 3259 cm^{-1} 'de zayıf şiddette oluşan pik ise yapıdaki -NH₂ gerilmesine aittir. Görülen bu pikler, boyarmaddeye ait olup, kil yüzeyine boyarmaddeye ait fonksiyonel grupların tutunduğunu kanıtlamaktadır.

9.1.4. SEM görüntüleri

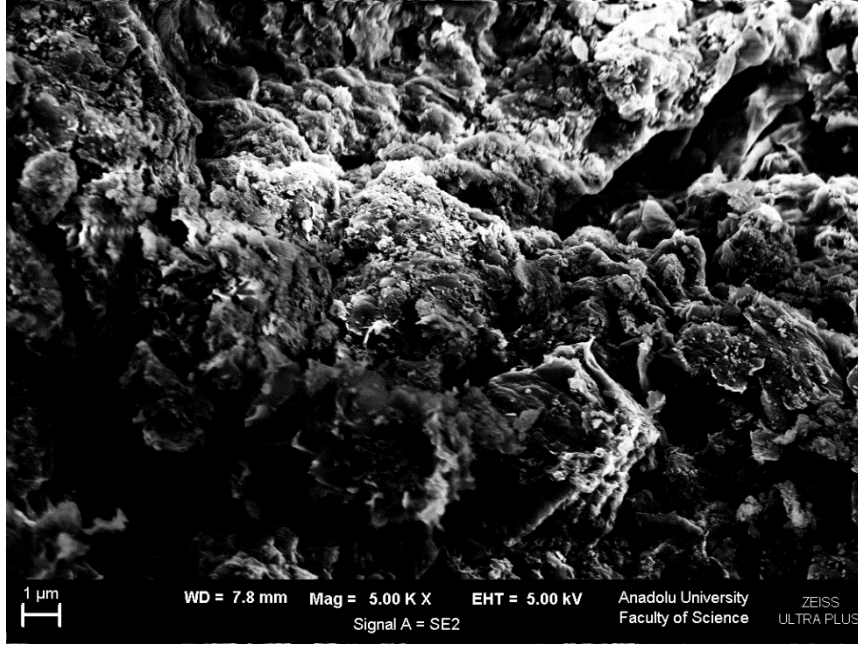
DB, MB ve RM19 adsorplanmış MB'nin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 9.7– 9.9'da gösterilmektedir.



Şekil 9.7. DB'nin SEM görüntüsü



Şekil 9.8. MB'nin SEM görüntüsü



Şekil 9.9. RM19 adsorplanmış MB'nin SEM görüntüsü

Şekil 9.7 ve Şekil 9.8 incelendiğinde, modifikasyon sonrasında kilin yüzey morfolojisinin değişime uğradığı, modifikasyonla birlikte tabakalar arasının açılarak yüzey şeklinin yapraksı bir hal aldığı ve yüzeyin boyarmadde adsorpsiyonuna daha uygun hale geldiği açıkça görülmektedir. Bu değişim modifikasyonun gerçekleştiğinin de bir kanıtıdır.

MB üzerine adsorplanmış RM19'un (Şekil 9.9) SEM görüntüsü incelendiğinde ise, modifikasyon sonrasında oluşan yapraksı yapının aralarının dolduğu, yani boyarmaddenin tabakalar arasına girecek şekilde yüzeye tutunduğu görülmektedir.

9.1.5. SEM–EDX analizleri

DB ve MB'nin elementel bileşimi SEM cihazına bağlı EDAX dedektörü ile belirlenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 9.2'de verilmektedir.

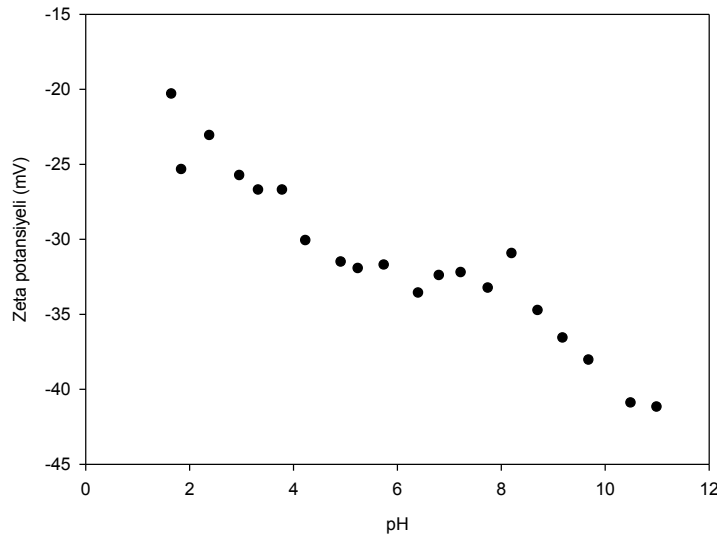
Çizelge 9.2. DB ve MB'nin SEM-EDX analiz sonuçları

Element adı	DB (%)	MB (%)	RM19 adsorplanmış MB (%)
C	3,91	40,33	45,25
O	35,77	25,46	24,24
Si	47,29	21,72	20,51
Al	10,42	9,08	4,61
Mg	2,62	1,14	0,89
N	--	2,28	4,50

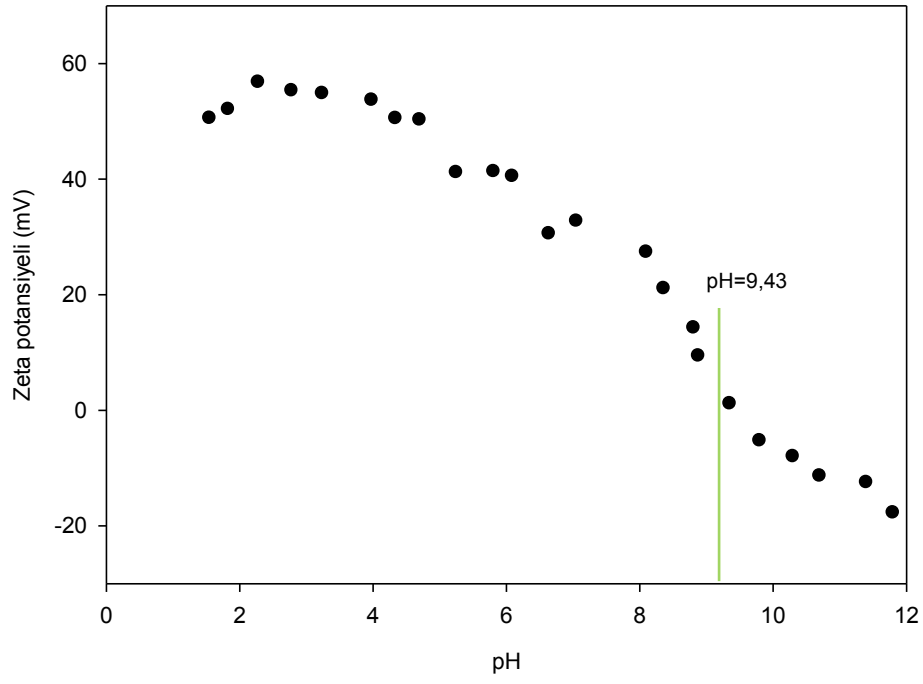
Elde edilen verilerden modifikasyon sonrasında DB'nin elementel bileşiminin değiştiği açıkça görülmektedir. Çizelge 9.2 incelendiğinde, modifikasyon sonrasında doğal bentonitin içerisinde safsızlık olarak yer alan C miktarının %3,91'den %40,31'e arttığı ve bunun yanı sıra yüzey aktif maddenin yapısında bulunan N'dan dolayı modifikasyon sonucu yapıda N da belirlenmiştir. RM19 adsorplanmış MB'nin analizinden sonra ise yapıdaki C ve N yüzdelerinin daha da arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar da modifikasyonun ve adsorpsiyonun olduğuna dair birer kanıttır.

9.1.6. Zeta potansiyeli analizleri

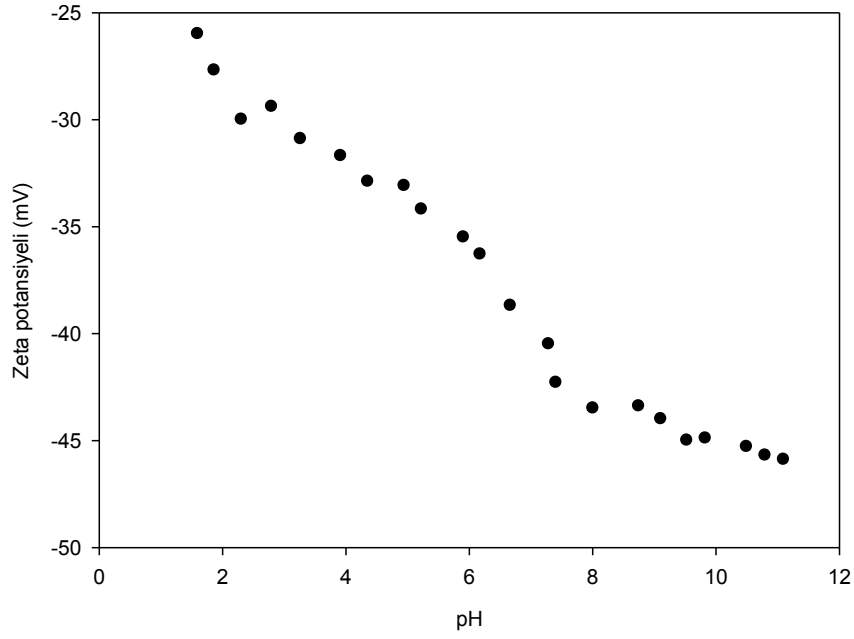
DB, MB, RM19 varlığında DB ve RM19 varlığında MB'nin zeta potansiyellerinin pH ile değişimleri sırasıyla Şekil 9.10–9.13'de gösterilmektedir.



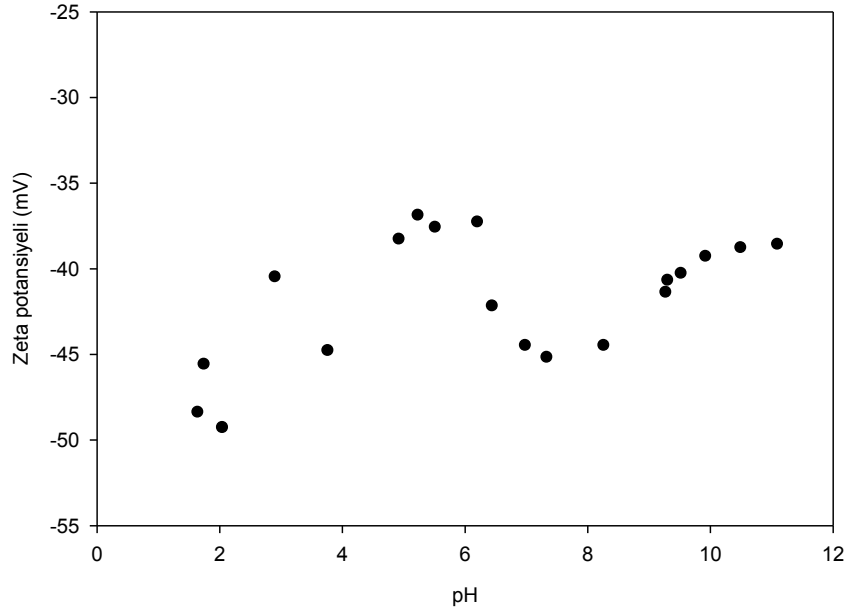
Şekil 9.10. DB'nin zeta potansiyelinin pH ile değişimi



Şekil 9.11. MB'nin zeta potansiyelinin pH ile değişimi



Şekil 9.12. RM19 varlığında DB'nin zeta potansiyelinin pH ile değişimi



Şekil 9.13. RM19 varlığında MB'nin zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Şekil 9.10 incelendiğinde tüm pH değerlerinde zeta potansiyelinin negatif değer aldığı görülmektedir. Buna göre, DB'nin bir izoelektrik noktaya sahip olmadığı kolaylıkla söylenebilir.

Modifikasyon sonrasında zeta potansiyelinin negatif değerlerden pozitif değerlere değiştiği Şekil 9.11'de açıkça görülmektedir. Bu verilerden MB'nin izoelektrik noktası $pH=9,43$ olarak belirlenmiştir. Düşük pH'lardaki yüzey yükünün pozitif değerler alması bir anyonik boyarmaddenin bu bölgelerdeki adsorpsiyonu için bir avantajdır.

RM19 boyarmaddesi varlığında DB ve MB'nin zeta potansiyellerinin pH ile değişimleri (Şekil 9.12 ve Şekil 9.13) incelendiğinde, RB19 çözeltisi içerisindeki DB'nin zeta potansiyelinin pH ile değişimi DB'nin saf su içindeki zeta potansiyelinin pH ile değişiminden (Şekil 9.10) çok farklı değildir. Buna karşın, MB'nin RB19 çözeltisi içindeki zeta potansiyelinin pH ile değişimi (Şekil 9.13), MB'nin saf su içerisindeki zeta potansiyelinin pH ile değişiminden (Şekil 9.11) oldukça farklıdır.

RM19 varlığında MB'nin yüzey yükünün pH ile değişimi (Şekil 9.13) incelendiğinde, yaklaşık $pH=2$ 'de modifiye adsorbanın yüzey yükü pozitif

değerler alırken, asidik bölgedeki zeta potansiyelindeki değişim daha fazla olduğu için bu bölgedeki adsorpsiyonun daha kararlı olabileceği düşünülebilir. Negatif yüklü boyarmaddenin yüzeye tutunmasıyla yüzeydeki eksi yükün arttığı görülmektedir. Aynı şekilde, zeta potansiyelindeki değişim ($\text{pH} \approx 4-7$) çok fazla değildir. Şekil 9.13'e göre $\text{pH}=8$ 'den sonra negatif yükün tekrar az da olsa azaldığı görülmektedir.

9.1.7. Killerin özgül yüzey alanının belirlenmesi

DB ve MB'nin yüzey alanı BET yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 9.3'de verilmektedir.

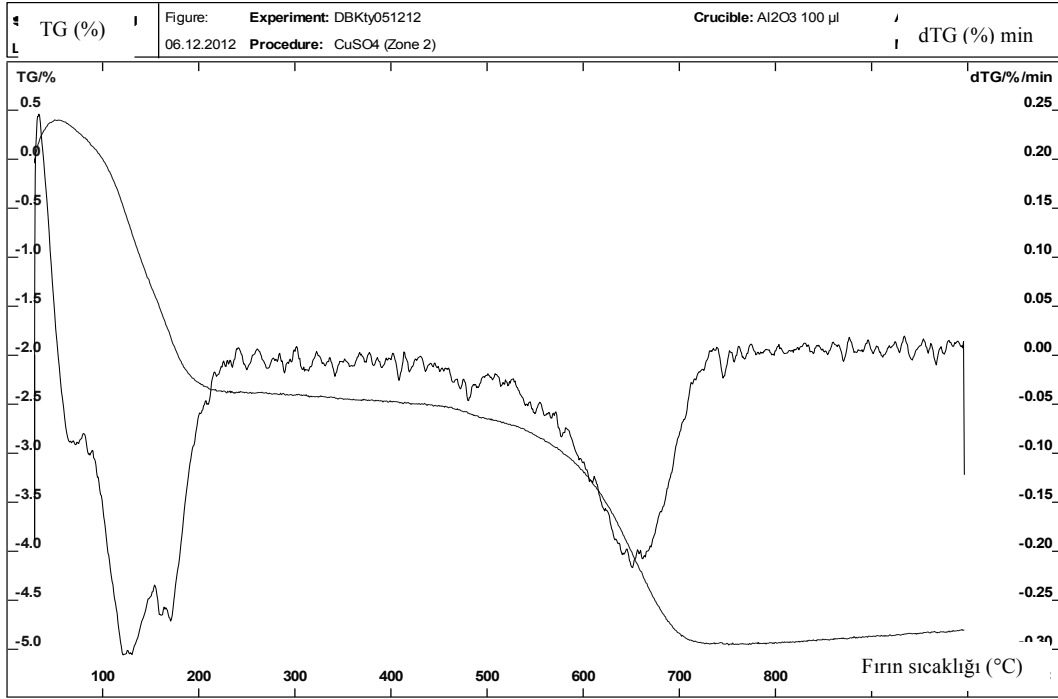
Çizelge 9.3. DB ve MB'nin özgül yüzey alanları

Adsorban adı	Özgül yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
DB	67,49
MB	3,546

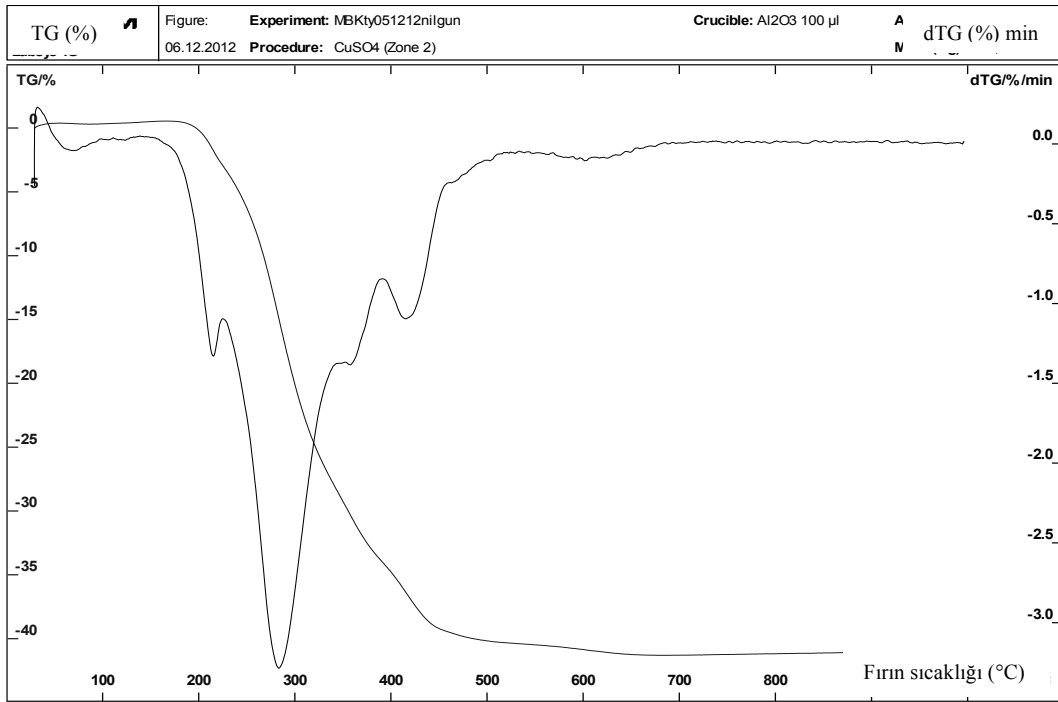
DB ve MB'nin özgül yüzey alanları kıyaslandığında, modifikasyon ile bentonitin yüzey alanının azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni yüzey aktif maddenin hem tabakalar arasına girmesi hem de gözeneklerin etrafını sararak kullanılabilir yüzey alanını sınırlandırması olarak düşünülebilir. Parçacıkların toplanarak gözenekleri veya gözenek kanallarını tıkaması da bir başka neden olarak değerlendirilebilir.

9.1.8. Termogravimetrik analizler

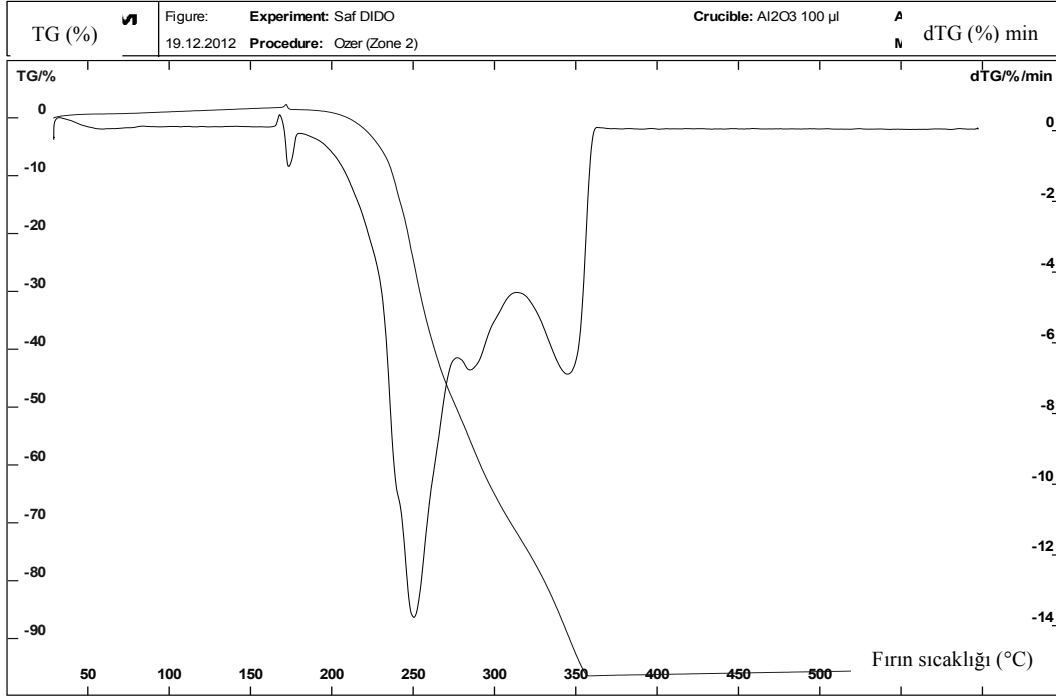
DB, MB ve DDDAB için 30-1000°C ısıtma aralığında gerçekleştirilen termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termogravimetrik analizlerin termogramları sırasıyla Şekil 9.14–9.16'da gösterilmektedir. Analizlerde, artan sıcaklık ile meydana gelen kütle kaybı incelenerek, DB, MB ve DDDAB için ısıl dayanıklılık araştırılmış ve modifikasyonda kullanılan yüzey aktif maddenin kil yüzeyinden ayrılma veya yanma sıcaklığı da belirlenmiştir.



Şekil 9.14. DB için TG-dTG termogramları



Şekil 9.15. MB için TG-dTG termogramları



Şekil 9.16. DDDAB için TG-dTG termogramları

DB için TG–dTG termogramları incelendiğinde 100–200°C aralığında, tabakalar arasında bulunan serbest haldeki suyun uzaklaştığı görülmektedir. Bu uzaklaşmadan kaynaklanan kütle kaybı % 2,57 olarak belirlenmiştir. 550-700°C aralığında gerçekleşen görülen %2,21’lik kütle kaybı ise yapıdaki –OH gruplarının kopmasıyla gerçekleşen dehidroksilasyon ile ilgilidir.

Şekil 8.15’de MB için gösterilen TG-dTG termogramları incelendiğinde, 200°C’nin altındaki bölgede adsorplanmış suyun uzaklaştığı görülmektedir ve kütle kaybı %3,87 olarak hesaplanmıştır. Ardından; 200-450°C aralığında, yapıdaki organik maddenin bozunmasından meydana gelen kütle kaybının miktarı %26,12 olarak tespit edilmiştir. Son olarak da 550-700°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda yapıda bağlı olan –OH gruplarının uzaklaşmasıyla %9,75’lik bir kütle kaybı meydana gelmiştir.

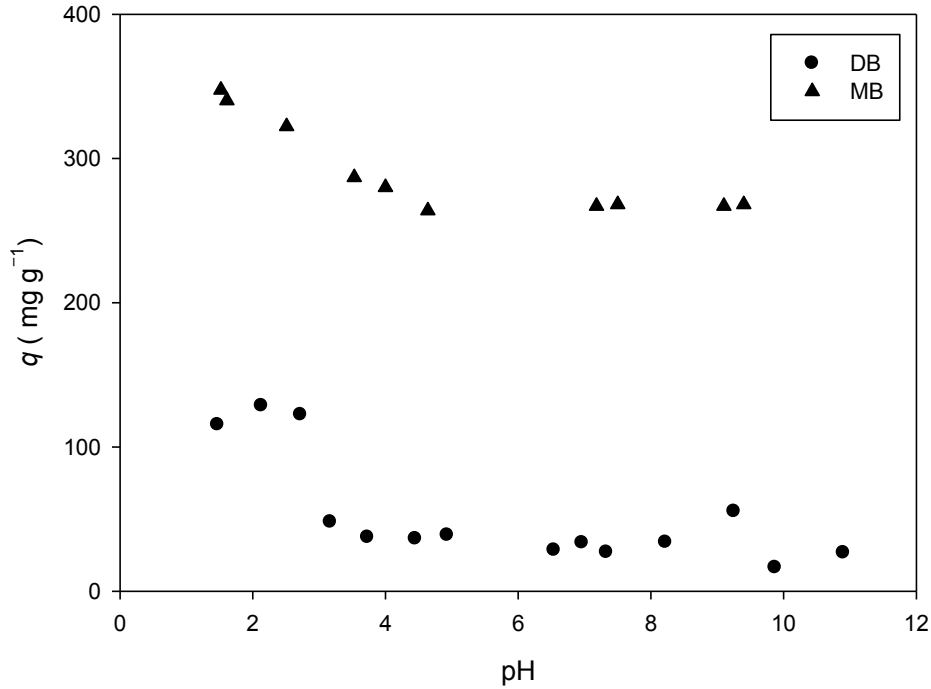
DDDAB için elde edilen TG-dTG termogramlarına (Şekil 9.16) göre yüzey aktif maddenin 200-450°C aralığında bozunduğu kolaylıkla söylenebilir. Buna göre DDDAB katyonu, yapısının kompleks özelliğinden dolayı farklı sıcaklıklarda bozunmaktadır. Benzer dTG piklerine Şekil 9.15’de de

rastlanmaktadır. TGA analizlerinden de yine modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini söylemek mümkündür.

9.2. Adsorpsiyon Deneyleri

9.2.1. Adsorpsiyonun pH ile değişimi

DB ve MB üzerine RM19 adsorpsiyonunda 20°C’de adsorplanan RM19 miktarlarının pH ile değişimi Şekil 9.17’de gösterilmektedir.



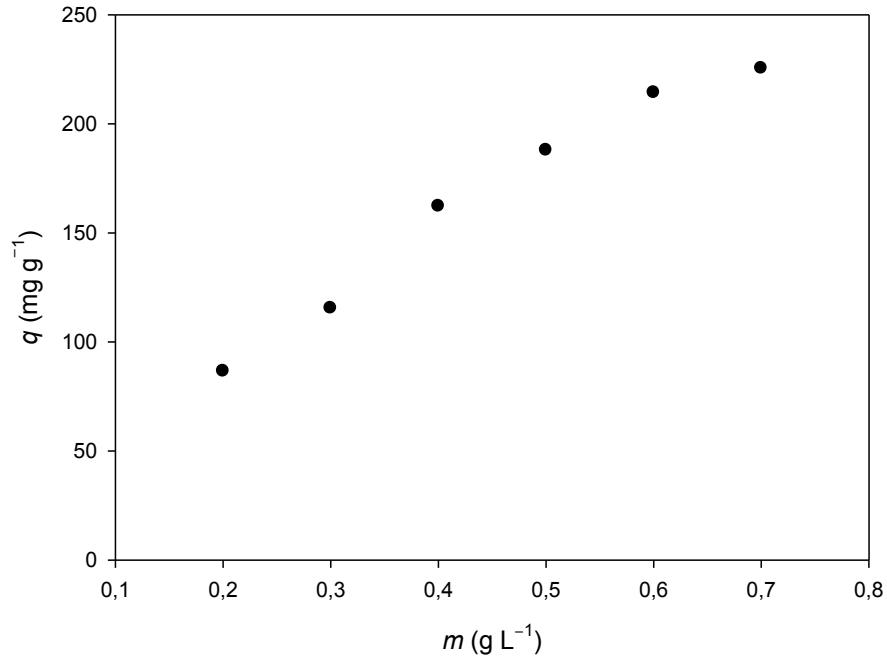
Şekil 9.17. DB ve MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Yüzey aktif madde ile modifikasyondan sonra yüzeyin pozitif yüke sahip olduğu zeta potansiyeli analizinde belirlenmişti ve bu durumun negatif yüklü olan RM19 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için uygun olacağı Bölüm 9.1.6’da belirtilmişti. Şekil 9.17’den de bu durumun geçerli olduğu açıkça görülmektedir. MB veya DB üzerine RM19 adsorpsiyonunun pH=2 civarında en yüksek olduğu belirlenmiş ve bundan sonraki adsorpsiyon deneyleri bu pH değerinde

gerçekleştirilmiştir. Düşük pH değerlerinde DB'nin yüzeyinde bulunan OH^- iyonları, çözeltideki H^+ iyonları ile nötralize olarak, kilin yüzeyindeki negatif yük yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır. Böylece DB'nin negatif yüklü boyarmadde ile etkileşimi artmaktadır. MB'nin yüzey yükü ise düşük pH'larda daha fazla pozitif değere sahip olduğundan benzer etkileşimlerden dolayı adsorpsiyon artmaktadır. Bununla birlikte ortamın pH'sı arttıkça, OH^- gruplarının etkinliği artacak ve yüzeydeki pozitif yükün adsorpsiyon üzerindeki etkisi azalacak ve DB için ise negatif yük yoğunluğu artacaktır. Sonuç olarak, ortamdaki OH^- iyonları ile negatif yüklü boyarmadde arasında oluşan itme kuvvetleri adsorpsiyonun azalmasına neden olacaktır. Adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirileceği optimum pH değeri 1,5 olarak belirlenmiştir.

9.2.2. Adsorban miktarının belirlenmesi

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak en uygun adsorban miktarının belirlenmesi için 20°C sıcaklıkta ve farklı miktarlarda MB ile 250 mg L^{-1} RM19 çözeltilerinin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.18'de gösterilmektedir.

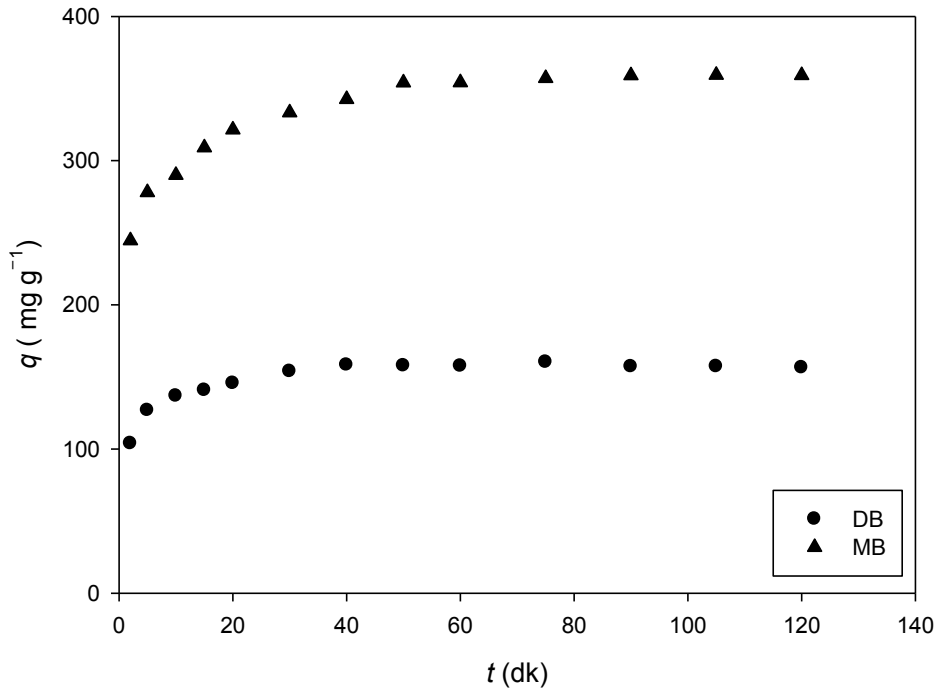


Şekil 9.18. Farklı MB miktarlarının adsorplanan RM19 ile değişimi

MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun, adsorban miktarı ile değişimi incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin artan adsorban miktarı ile orantılı olarak arttığı görülmektedir. Bununla birlikte adsorpsiyon deneylerinde $0,7 \text{ g L}^{-1}$ ve daha fazla adsorban kullanıldığında, çözülden kalan RM19 miktarı çok düşük derişimde olduğundan bundan sonraki çalışmalarda kullanılacak adsorban miktarı $0,6 \text{ g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

9.2.3. Kinetik çalışmalar

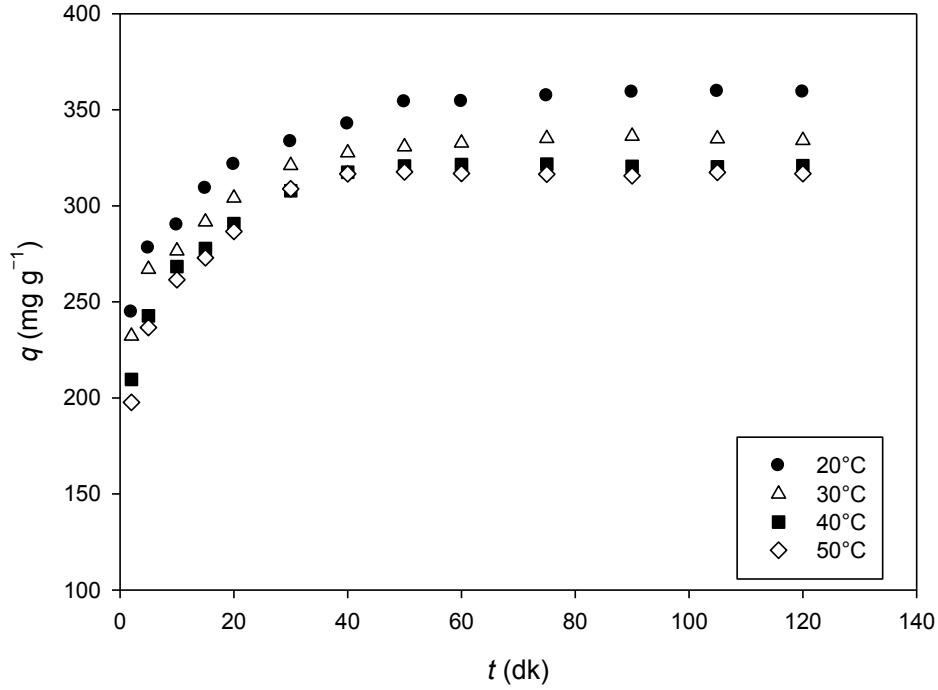
DB ve MB üzerinde RM19 adsorpsiyonunun 20°C 'de denge zamanını belirlemek amacıyla yapılan çalışmadan elde edilen verilerden adsorplanan RM19 miktarlarının zaman ile değişimi Şekil 9.19'da görülmektedir.



Şekil 9.19. DB ve MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi

Şekil 9.19'dan adsorpsiyonun DB için 40 dk ve MB için 60 dk'ya kadar artış gösterdiği sonrasında ise sabit kalarak dengeye geldiği görülmektedir.

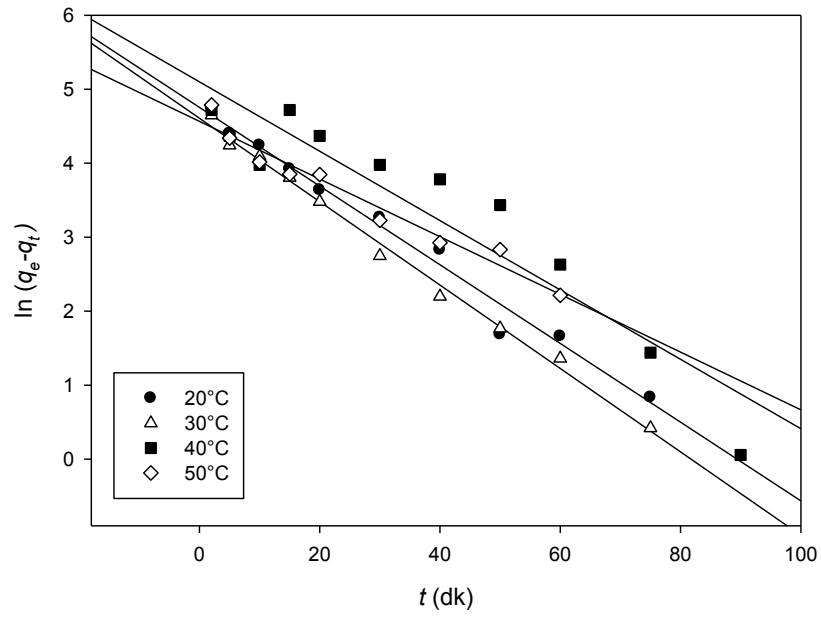
Farklı sıcaklıklarda, MB üzerinde RM19 adsorpsiyonunun zamana ile değişimi Şekil 9.20'de gösterilmektedir.



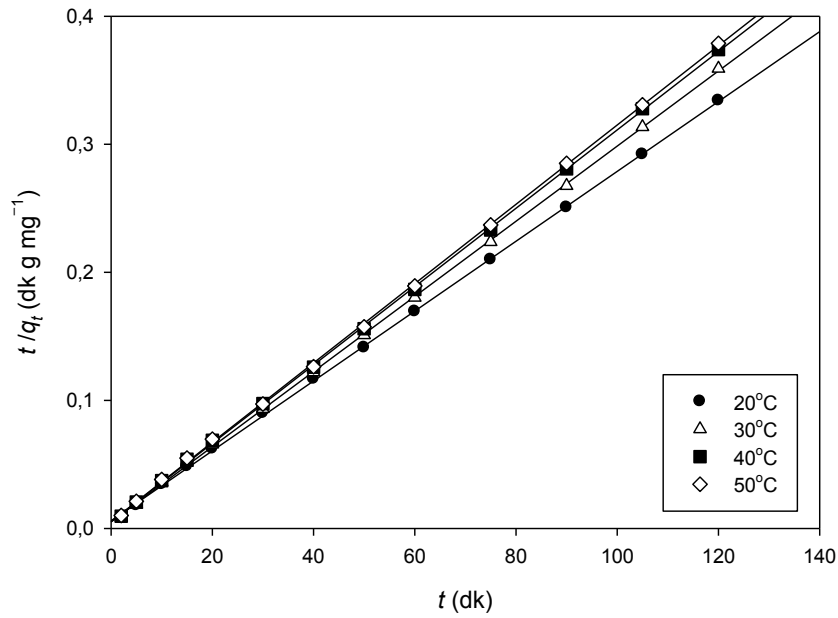
Şekil 9.20. Farklı sıcaklıklarda MB üzerinde RM19 adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi

Şekil 9.20 incelendiğinde, MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun sıcaklık artışı ile az da olsa azaldığı görülmektedir. Bu sonuca göre MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olduğu söylenebilir.

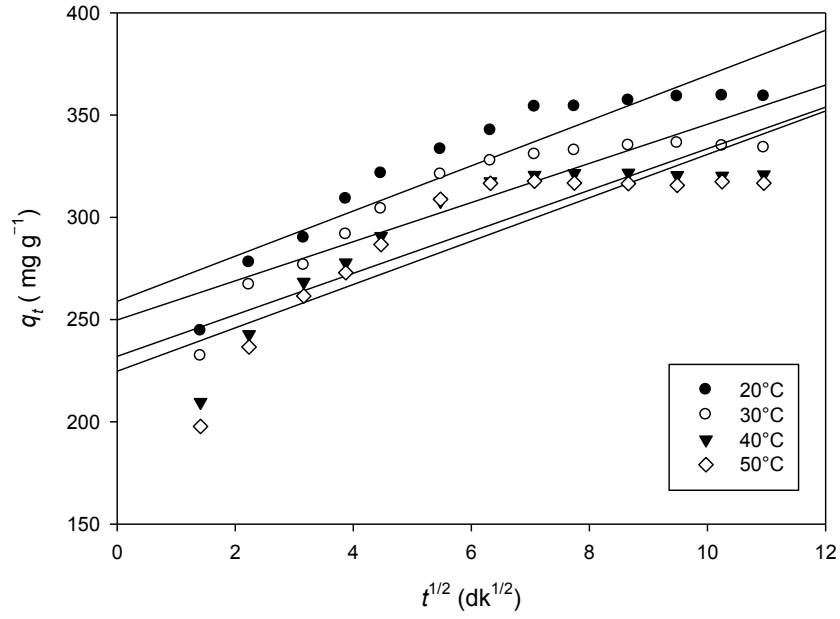
MB üzerine RM19 adsorpsiyonu hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bu veriler farklı kinetik modellere uygulanmış ve her bir kinetik model için kinetik parametreler hesaplanmıştır. Buna göre; Lagergren-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve Elovich modellerine ait kinetik ve partikül içi difüzyon parametrelerinin çıkartılabilmesi için sırasıyla Eşitlik 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'den yararlanılmıştır. Bu eşitliklerden yola çıkılarak çizilen, Lagergren-birinci-dereceden hız ifadesine göre çizilen t' 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği Şekil 9.21'de, yalancı-ikinci-dereceden hız ifadesine göre çizilen t' 'ye karşı t/q_t grafiği Şekil 9.22'de, Elovich modeline göre çizilen $\ln t'$ 'ye karşı q_t grafiği Şekil 9.23'de, partikül içi difüzyon modeli için çizilen $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiği ise Şekil 9.24'de gösterilmektedir.



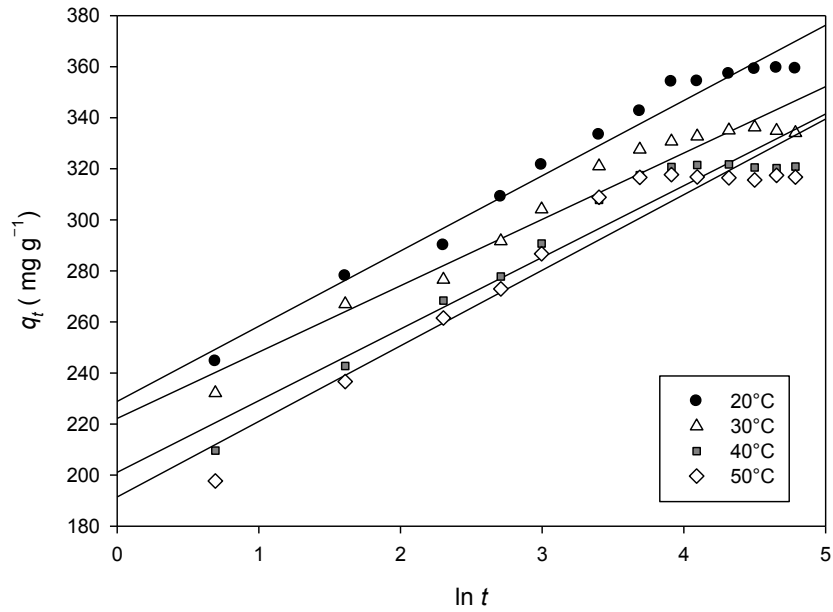
Şekil 9.21. Farklı sıcaklıklarda MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için Lagergren-birinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 9.22. RM19'un MB üzerine adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 9.23. Farklı sıcaklıklarda MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon grafiği



Şekil 9.24. Farklı sıcaklıklarda MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için Elovich kinetik grafiği

Her bir model için çizilen grafiklerin doğrularından elde edilen eğim ve kesim noktaları kullanılarak, hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 9.4'de verilmektedir.

Çizelge 9.4'deki yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için normalleştirilmiş standart sapma değerlerini ($\% \Delta q$) hesaplamak için aşağıda verilen Eşitlik 9.1 kullanılmıştır.

$$\% \Delta q = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{\text{deneysel}} - q_{\text{hesaplanan}}) / q_{\text{deneysel}}]^2}{n - 1}} \quad (9.1)$$

Çizelge 9.4. Farklı sıcaklıklarda MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için farklı kinetik modellerinden hesaplanan kinetik parametreler

t (°C)	Lagergren-birinci-derece			Yalancı-ikinci-derece				Elovich kinetik modeli			Partikül içi difüzyon		
	q_1 (mg g ⁻¹)	k_1 (dk ⁻¹)	r_2^2	q_2 (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ dk ^{-1/2})	r_2^2	% Δq	α	β	r_E^2	C (mg g ⁻¹)	k_P (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	r_p^2
20	116,08	$5,32 \times 10^{-2}$	0,984	366,56	$1,23 \times 10^{-3}$	0,999	2,811	$6,94 \times 10^4$	$3,39 \times 10^{-2}$	0,975	258,88	11,1	0,847
30	100,21	$5,63 \times 10^{-2}$	0,994	340,78	$1,68 \times 10^{-3}$	0,999	2,098	$1,33 \times 10^4$	$3,85 \times 10^{-2}$	0,953	249,81	9,57	0,798
40	163,73	$4,68 \times 10^{-2}$	0,882	326,84	$1,77 \times 10^{-3}$	0,999	2,057	$3,62 \times 10^4$	$3,56 \times 10^{-2}$	0,938	237,57	9,48	0,758
50	96,08	$3,90 \times 10^{-2}$	0,959	322,88	179×10^{-3}	0,999	2,227	$1,90 \times 10^4$	$3,38 \times 10^{-2}$	0,920	224,74	10,60	0,729

Çizelge 9.4 incelendiğinde MB üzerine RM19 adsorpsiyonunda en yüksek korelasyon katsayısı (r^2) değerinin yalancı-ikinci-dereceden kinetik model ile elde edildiği görülmektedir. Buna bağlı olarak adsorpsiyonun bu modele uyduğu söylenebilir.

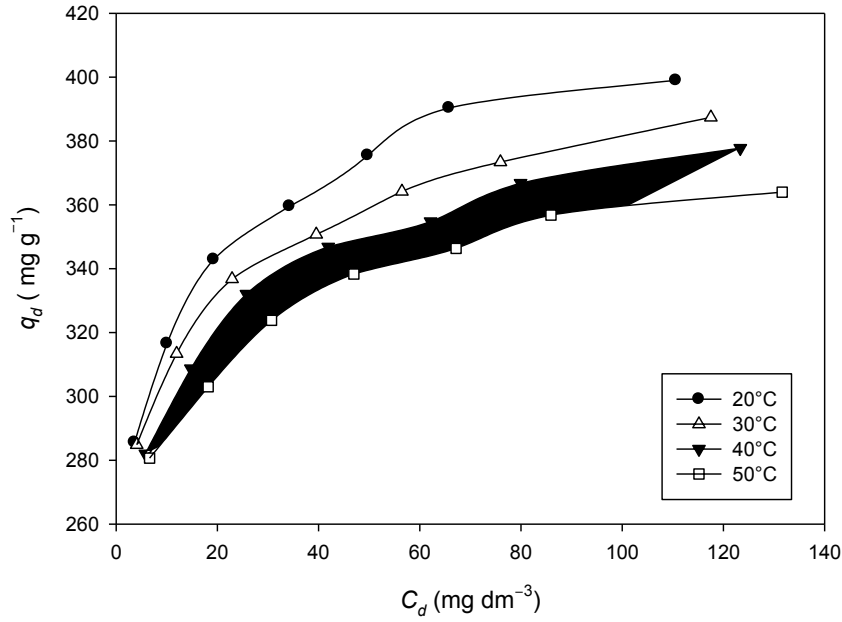
Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen dengedeki adsorplanan RM19 miktarları 20°C'de 357,80 ($\pm 2,20$) mg g⁻¹, 30°C'de 334,61 ($\pm 1,32$) mg g⁻¹, 40°C'de 320,97 ($\pm 0,63$) mg g⁻¹ ve 50°C'de 316,60 ($\pm 0,65$) mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele göre hesaplanan MB üzerine adsorplanan maksimum RM19 miktarları deneysel verilerdeki gibi sıcaklık artışı ile azalmaktadır (20°C'de 366,56 mg g⁻¹, 30°C'de 340,78 mg g⁻¹, 40°C'de 326,84 mg g⁻¹ ve 50°C'de 322,88 mg g⁻¹) ve RM19 adsorpsiyonunda ulaşılan en yüksek değer 20°C'de, 366,56 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Deneysel olarak adsorplanan madde miktarı ile modelden de hesaplanan adsorplanan maksimum madde miktarlarının birbirine yakın değerler olması da MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğunun bir diğer kanıtıdır.

Sıcaklığın artması ile RB19 adsorpsiyonunun azalması, çözelti içerisindeki adsorplanan maddenin sıcaklıktaki artış ile hareketliliği artması ve dolayısıyla adsorplanan maddenin yüzeyde tutunmasının daha da zor olmasından kaynaklanmaktadır. Buna karşın, yalancı-ikinci-dereceden hesaplanan hız sabitleri değerleri ise sıcaklık arttıkça artmaktadır.

Eşitlik 9.1'den bulunan $\% \Delta q$ değerleri Çizelge 9.4'de verilmiştir. Buna göre $\% \Delta q$ değerleri $\% 2,812$ 'den düşük olup, RM19'un MB üzerine adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uygun olduğu sonucunu desteklemektedir.

9.2.4. İzoterm çalışmaları

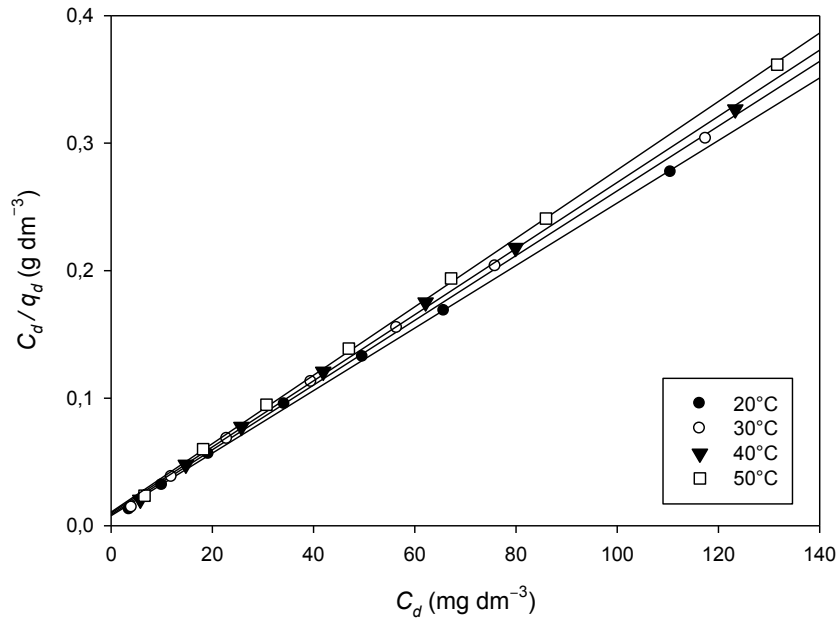
İzoterm çalışmaları için farklı derişimlerdeki (150, 175, 200, 225, 250, 275, 300 ve 350 mg L⁻¹) RM19'un farklı sıcaklıklardaki MB üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çözültide kalan madde miktarlarına karşı adsorplanan madde miktarları grafiği Şekil 9.25'de gösterilmektedir.



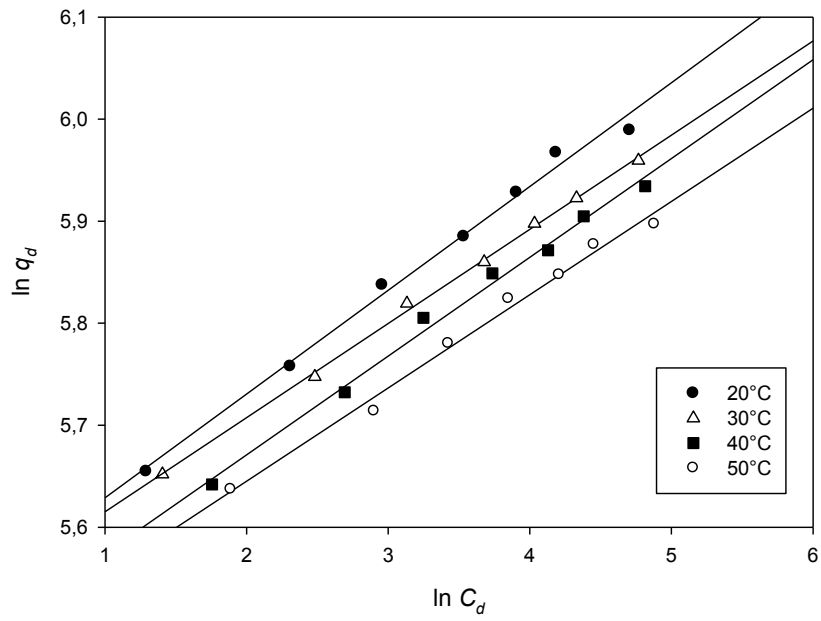
Şekil 9.25. Farklı sıcaklıklarda MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun derişim ve sıcaklık ile değişimi

Şekil 9.25’de görüldüğü gibi derişim arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. Bunun nedeni ise derişimi artan RM19 ile MB arasındaki etkileşimin artmasıdır. Ayrıca sıcaklık arttıkça, RM19 adsorpsiyonunun azaldığı görülmektedir.

İzoterm sabitlerinin bulunması ve adsorpsiyonun hangi izoterm modeline uyduğunun belirlenmesi için Eşitlik 4.1 ve 4.3’den yararlanılarak Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait çizilen grafikler Şekil 9.26 ve Şekil 9.27’de gösterilmektedir.



Şekil 9.26. MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 9.27. MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi

Şekil 9.26 ve 9.27’de verilmiş olan grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesim noktaları kullanılarak, her bir model için hesaplanan izoterm sabitleri Çizelge 9.5’de verilmektedir.

Çizelge 9.5. MB üzerine RM19 adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri

t (°C)	Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli		
	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (dm ³ mg ⁻¹)	r^2	K_F (dm ³ g ⁻¹)	n	r^2
20	407,73	0,314	0,999	251,43	9,831	0,993
30	393,90	0,290	0,999	250,34	10,83	0,999
40	385,60	0,262	0,999	239,22	10,33	0,993
50	372,58	0,256	0,999	235,66	10,94	0,991

Çizelge 9.5 incelendiğinde, Langmuir izoterm modeli için hesaplanan korelasyon katsayısı değerlerinin Freundlich izoterm modeli için hesaplanan değerlerden yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre adsorpsiyonun Langmuir modeline uygun olduğu söylenebilir. Ayrıca Langmuir modeli için hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklık arttıkça azalması, adsorpsiyon kinetik çalışmalarından elde edilen değerler ile uyumluluk göstermesi, adsorpsiyonun bu izoterm uyuşmasına dair bir kanıt olarak sayılabilir.

Freundlich izoterm modelinde bulunan n sabitinin aldığı değer adsorpsiyonun türü hakkında bilgi vermektedir. Bu değer 1’den küçük ise adsorpsiyon kimyasal, büyük ise fiziksel olarak gerçekleşmiştir denilebilir. Çizelge 9.5’e göre hesaplanan n değerleri adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Literatür araştırması sonucunda daha önceden RM19 boyarmaddesi kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları ve kullanılan parametreler ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri Çizelge 9.6’da özetlenmektedir.

Çizelge 9.6. RM19 boyarmaddesi ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ve çalışma koşulları

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹)	pH	t (°C)	Derişim aralığı (mg dm ⁻³)	Adsorban Miktarı (g dm ⁻³)	Referans
Soya küspesi	380,2	2,0	40	325–500	1,0	113
Buğday kepeği	117,7	1,5	60	50–150	0,5	114
Mycellium pellets (<i>Penicillium oxalicum</i>)	160,0	2,0	20	100	0,25	115
HDTMA–zeolite	25,8	7,5	60	100	10	116
Talaş –aktif karbon	368,5	2,0–10,7	25	500	0,1	117
Yer fıstığı kabuğu aktif karbonu	149,3		20	25–300	0,5	118
Duman külü	135,7	6,0	20	100–500	6,0	119
Çinko oksit tozu (Z300)	89,3	4,0	25	50–500	0,2	120
Çinko oksit tozu (Z075)	38,9	4,0	25	50–500	0,2	120
Atık metal hidroksit tortusu	275,0	4,0	25	--	1,0	121
Yeşil alg-aljinat jel parçacıkları içerisinde ısı inaktivasyonu ile modifiye edilmiş (IHISq)	95,2	2,0	30	25–200	0,51	122
Yeşil alg-aljinat jel parçacıkları içerisinde ısı aktivasyonu ile modifiye edilmiş (IASq)	68,0	2,0	30	25–200	0,53	122
Bazık oksijen firm cürufu (BOF)	60,0	2,0	25	25–500	5,0	123
Gözenekli MgO tozu	166,7	8,0	25	50–300	2,0	112
Chitosan/palm yağı külü kompozit parçacıkları	416,7	6,0	30	50–500	2,0	124
DAH-bentonit	134,6	5,0	20	62,6–219	0,5	101
DTMA-bentonit	206,6	1,5	20	125–282	0,6	102
HDTMA-bentonit	502,0	1,5	20	200–550	0,5	125
DDDAB-bentonit (MB)	407,7	1,5	20	150–350	0,6	Bu çalışma

Çizelge 9.6 dikkatlice incelendiğinde, kullanılan adsorban miktarları da kıyaslandığında bu çalışma ile oldukça yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

9.2.5. Gerçek ve Laboratuvarda Hazırlanan Atıksu Örnekleri ile Adsorpsiyon Çalışmaları

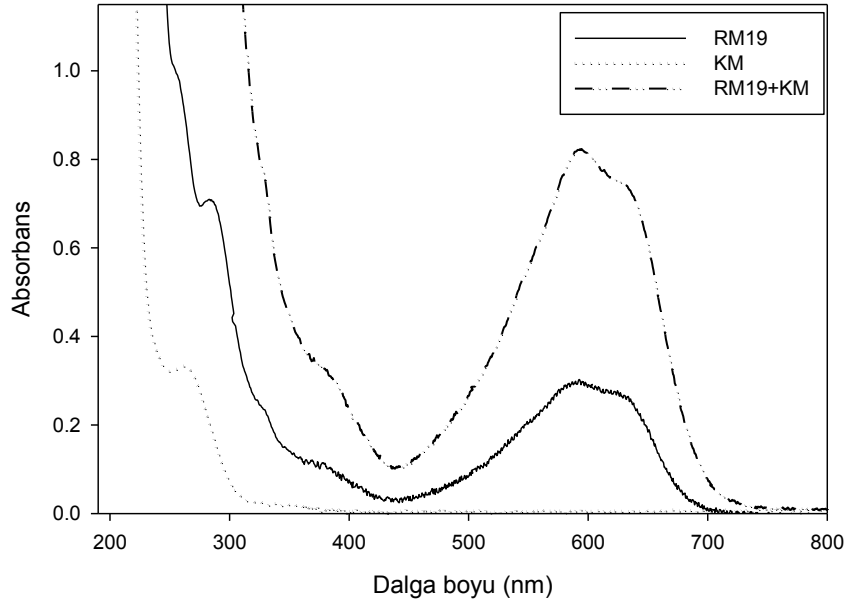
Gerçek ve laboratuvarda hazırlanan atıksu ortamından MB üzerine RM19'un adsorplanmasına ait veriler Çizelge 9.7'de verilmektedir.

Çizelge 9.7. Gerçek ve laboratuvarda hazırlanan atıksu örnekleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar

Atıksu örneği	q (mg g ⁻¹)	% giderim
Gerçek atıksu	396,38 ± 2,806	95,21
Laboratuvarda hazırlanan atıksu	377,36 ± 3,622	90,57

Çizelge 9.7 dikkatlice incelendiğinde, atıksu örnekleri için elde edilen verimin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. 20°C'de, dengedeki adsorplanan RM19 miktarı gerçek ve laboratuvarda hazırlanan atıksu örnekleri için hesaplanan standart sapma değerleri kabul edilebilir orandadır.

Ortamda bulunan katkı maddelerinin UV spektrofotometresinde RB19'un analizi sırasında olumsuz bir etkisinin olmadığı Şekil 9.28'den kolaylıkla görülmektedir. Bu sonuç, ortamda bulunan diğer maddelerin adsorpsiyon üzerine olumsuz bir etkisinin olmadığını göstermektedir ve çalışmada kullanılan modifiye adsorbanın uygulanabilirliği açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır.



Şekil 9.28. RM19, katkı maddeleri (KM) ve RM19 varlığındaki katkı maddelerinin (RM19+KM) çözeltilerinin absorbans değerlerinin dalga boyu ile değişimi

9.3. Sonuç

Bu çalışmada, çevre kirliliğine neden olmasının yanısıra olumsuz etkileriyle de canlıların yaşamını tehlikeye sokabilen bir tekstil boyarmaddesi olan Reaktif Mavisi 19'un sulu ortamdan adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda adsorban olarak didodesildimetilamonyum bromür yüzey aktif maddesi ile modifiye edilmiş bentonit kullanılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Öncelikle doğal bentonit ve didodesildimetilamonyum bromür ile modifiye edilmiş bentonitin karakterizasyon deneyleri yapılmış; bunların yapı ve özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

- ✓ Doğal bentonitin kimyasal bileşimi XRF spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. Bentonitin yapısını oluşturan ana bileşenlerin silika (SiO_2) ve alümina (Al_2O_3) olduğu, yapıda safsızlık olarak ise çok düşük oranlarda MgO , CaO , K_2O , Fe_2O_3 ve Na_2O olduğu tespit edilmiştir.
- ✓ DB ve MB'nin mineralojik bileşimi ve tabakalar arası uzaklıkları XRD cihazı kullanılarak belirlenmiştir. XRD sonuçlarına göre yapının çoğunluğunu montmorillonitin oluşturduğu az miktarda ise kuvars ve kristobalit içerdiği bulunmuştur. Tabakalar arası uzaklık DB için 13,49 Å, MB için ise 20,89 Å olarak tespit edilmiştir. 7,4 Å'luk bu genişlemenin nedeni olarak, uzun alkil zincirli modifiye edicinin tabakalar arasına girmesi düşünülmüştür.
- ✓ DB ve MB'nin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında bentonite ait ortak piklerin yanısıra, modifiye ediciden kaynaklanan farklı piklerle de karşılaşmıştır. Bu durum fonksiyonel gruplar yönüyle modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca RM19 adsorplanmış MB'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde boyarmaddeye ait piklerin görülmesi adsorpsiyonun gerçekleştiğini ispatlamaktadır.
- ✓ DB, MB ve RM19 adsorplanmış MB'nin SEM cihazı kullanılarak elde edilmiş görüntüleri incelendiğinde, modifikasyon sonrasında DB'nin yüzey morfolojisinin değiştiği ve MB'de yaprağımsı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. RM19 adsorpsiyonunun ardından ise MB'nin yaprağımsı görüntüsü kaybolmuş, RM19'un bu yapının arasındaki boşlukları doldurduğu görülmüştür.
- ✓ SEM-bağlantılı enerji ayırmalı X-ışınları spektrometresi kullanılarak yapılan EDX analizinde DB, MB ve RM19 adsorplanmış MB'nin kimyasal bileşimi aydınlatılmıştır. Analiz sonucunda DB'nin elementel bileşiminin modifikasyon sonrasında değiştiği ve yüzey aktif maddenin yapısında bulunan N'un yapıya girdiği görülmüştür. RM19 adsorpsiyonunun ardından ise yapıdaki C ve N yüzdelerinin

artması modifikasyonun ve adsorpsiyonun gerçekleştiğini doğrulamıştır.

- ✓ pH'a bağlı zeta potansiyeli incelendiğinde, DB için izoelektrik nokta gözlenmemiş ve tüm pH'larda yüzey yükünün negatif değerler aldığı tespit edilmiştir. Modifikasyon sonrasında ise yüzey yükü değişerek pH=9,43 olan izoelektrik noktasından önceki pH'larda yüzeyin pozitif değerler aldığı gözlenmiştir.
- ✓ DB ve MB'nin yüzey alanları BET cihazında N₂ adsorpsiyon yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Modifikasyon sonrasında DB'nin yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Bunun nedeninin, modifikasyon maddesinin tabakalar arasında girmesiyle veya gözenek yollarını tıkamasıyla N₂ geçişine izin vermemesi olduğu düşünülmüştür.
- ✓ DB, MB ve DDDAB'nin artan sıcaklık ile meydana gelen kütle kaybı incelenmiş ve ısıl dayanıklılıkları araştırılmıştır. TG analiz sonuçlarına göre, modifiye edicinin 200–450°C aralığında bozunduğu tespit edilmiştir. MB'nin termogramı incelendiğinde ise organik yapıllı modifiye edicinin bozunma sıcaklığında %26,12'lik bir kütle kaybı görülmüştür.
- RM19'un MB üzerine adsorpsiyonu pH, adsorban miktarı, etkileşim süresi ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak kinetik ve izoterm parametreleri çıkartılmıştır. Bu amaçla; Lagergren-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve Elovich kinetik modelleri, partikül içi difüzyon modeli, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri incelenmiştir.
- ✓ MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun maksimum olduğu pH değeri 1,5 olarak belirlenmiştir. MB'nin RM19 adsorpsiyonundan sonraki zeta analizi sonuçları incelendiğinde yüzey yükü değerlerinin bu pH civarında negatif değerlere düştüğü görülmüştür.
- ✓ MB üzerine RM19 adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklar altında incelenmesi sonucunda, adsorpsiyonun sıcaklık artışı ile azaldığı tespit bulunmuştur. Adsorpsiyonun dengeye 60 dk sonunda ulaştığı ve

çalışılan bütün sıcaklıklarda adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu grlmştir.

- ✓ Adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeli ile en iyi uyumu sağladığı bulunmuştur.
- ✓ Kinetik ve izoterm sonuçları adsorpsiyonun fiziksel olduğunu ve ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Sonuç olarak; evre kirliliğine neden olan, suda yaşayan canlılar başta olmak üzere yaşamsal tehdit oluşturan ve görsel kirliliğe neden olan RM19 boyarmaddesinin gideriminde kolay uygulanabilir, düşük maliyetli ve yüksek giderim kapasitesine sahip bu adsorbanın kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Jiang, J.Q. and Zeng, Z., “Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance,” *Chemosphere*, **53** (1), 53–62, 2003.
- [2] Erdoğan, S.İ., *Tekstil atıksuyundaki boyarmaddelerin lignin ile adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 2010.
- [3] Arıcı, Y., *Tekstil endüstrisinde reaktif boyarmaddelerden kaynaklanan rengin Fenton prosesi ile giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000.
- [4] Lin, S.H. and Peng, C.F., “Treatment of textile wastewater by electrochemical method,” *Water Res.*, **28**, 277–282, 1994.
- [5] Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F., Kameche, M. and Derriche, Z., “Adsorption study of an industrial dye by an organic clay,” *Adsorption*, **13**, 149–158, 2007.
- [6] Weber, W.J., Jr., *Physicochemical Process for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [7] Pekin, B., *Fizikokimya II*, 2.Baskı, 2. Cilt, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 1986.
- [8] Sarıkaya, Y., *Fizikokimya*, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2000.
- [9] Ömeroğlu, Ç., *Reaktif mavisi boyarmaddesinin organo-kil üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2007.
- [10] Boyd, S.A., Lee, J.F. and Mortland, M.M., “Attenuating organic contaminant mobility by soil modification,” *Nature*, **33**, 345–347, 1988.

- [11] Boyd, S.A., Jayres, J.F. and Ross, B.S., “Immobilization of organic contaminants by organo-clays: Application to soil restoraiton and hazardous waste contaminants,” *Org. Subs. Sediment Water*, **1**, 181–200, 1991.
- [12] Zollinger, H., *Color Chemistry-Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Ed., VCH, New York, 1991.
- [13] Chatwal, G.R., *Synthetic Dyes*, Himalaya Publishing House, Mumbai, India, 2009.
- [14] Başer, İ. ve İnanıcı, Y., *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniv. Yayınları, No: 482, İstanbul, 1990.
- [15] Gohl, E.P.G. and Vilensky, L.D., *Textile Science–An Explanation of Fibre Properties*, 2nd Ed., Longman Cheshire, Melbourne, 1983.
- [16] Netpradit, S., Thiravetyan, P. and Towprayoon, S., “Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: Effect of temperature, pH, and electrolytes,” *J. Colloid Interface Sci.*, **270**, 255–261, 2004.
- [17] Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T. ve İhsanoğlu, E., *Denel Organik Kimya*, 4. Baskı, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 2001.
- [18] Al-Duri, B., Khader, K. and McKay, G., “Prediction of binary compound isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **53**, 345–352, 1992.
- [19] Özcan Y., *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 3176, İstanbul, 1984.
- [20] Özcan, Y. ve Ulusoy, E., *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı: 2557, No: 39, İstanbul, 1978.



- [21] Gezerger, A.S., *Tekstil sanayi atıksularının arıtılması üzerine bir araştırma*, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 1998.
- [22] Kalemtaş, G., *Tekstilde kullanılan bazı reaktif boyaların fungal dekolorizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2002.
- [23] Mottaleb, M. and Littlejohn, D., “Application of an HPLC–FTIR modified thermospray interface for analysis of dye samples,” *Anal. Sci.*, **17**, 429–434, 2001.
- [24] Orfao, J., Silva, A., Pereira, J., Barata, S., Fonseca, I., Faria, P. and Pereira, M.F., “Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-influence of pH,” *J. Colloid Interface Sci.*, **296**, 480–489, 2006.
- [25] Gerdan, G., *Bazı dikloro-s-triazin reaktif boyarmaddelerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006.
- [26] Akgün, T., *Adsorpsiyon teknikleriyle tekstil atıksularının renklerin giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1999.
- [27] Nas, M.Z., *Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2006.
- [28] Wang, Y., *Recycling in Textiles*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2006.
- [29] Uygun, R., *Demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak tekstil boyalarının elektrokogülasyon ile arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2003.
- [30] Buckley, C.A., “Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents,” *Water Sci. Technol.*, **25**, 203–209, 1992.



- [31] Jogdand, S.N., *Environmental Biotechnology Industrial Pollution Management*, Himalaya Publishing Company, Mumbai, India, 2010.
- [32] Erdem, B., *Na-bentonit ve organo bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2004.
- [33] Karakuş, S., *Farklı boyarmaddelerin özel hazırlanmış adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiğinin incelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.
- [34] Sposito, G., *Surface Chemistry of Natural Particles*, Oxford University Press, USA, 2004.
- [35] Küçükosmanoğlu, M., *Breakthrough tekniği ile bazı boyaların katı faz üzerindeki adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2006.
- [36] Hızırıcıoğlu, N., *Model çözeltilerde patulin uzaklaştırılmasında aktif karbon adsorpsiyonu kinetiğinin kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi ve matematiksel modellemesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1999.
- [37] Özcan, A.S., *Fizikokimya*, (Ed: A.S. Özcan) Anadolu Üniversitesi Yayınları, No: 2097, Eskişehir, 2010.
- [38] Slejko, F.L., *Adsorption Technology: A step-by-step approach to process evaluation and application*, Tall Oaks Publishing, New York, 1985.
- [39] Weber, W.J., Jr. and Van Vliet, B.M., *Fundamental Concepts for Application of Activated Carbon in Water and Wastewater Treatment*, Vol. 1, Ann Arbor Science Publishers Inc, Ann Arbor, Michigan, 1980.
- [40] Mattson, J.S. and Mark, H.B., Jr., *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Marcel Dekker Inc., New York, 1971.

- [41] Weber, W.J.Jr. and Morris, J.C., “Kinetics of adsorption on carbon from solution,” *J. San. Eng. Div*, **89**, 31–59, 1963.
- [42] Atkins, P.W., *Fizikokimya* (Çeviri Ed.: Yıldız, S., Yılmaz, H.), 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2001.
- [43] Beker, Ü., *Kızıldere jeotermal atık sularında iyon değiştiriciler ile bor giderilmesi rejenerasyon koşulları*, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1986.
- [44] Desai, K.R., *Surface Chemistry*, Oxford Book Company, Jaipur, India, 2008.
- [45] Cebe, M., *Fizikokimya*, 1. Cilt, Uludağ Üniversitesi Yayınları, 1987.
- [46] Langmuir, I., “The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361–1403, 1918.
- [47] Yıldız, S., *Fizikokimya I*, Bizim Büro Basımevi., Ankara, 1996.
- [48] Freundlich, H.M.F., “Über die adsorption in lösungen,” *Z. Phys. Chem.*, **57**, 385–470, 1906.
- [49] Berkem, A.E. ve Baykut, S., *Fizikokimya*, Fatih Yayınevi, No: 3217, İstanbul, 1984.
- [50] Zeytinbaş, G., *Tekstil boyalarının adsorpsiyonunda killerin kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.
- [51] Lagergren, S., “Zur theorie der sogenannten adsorption gelöser stoffe. Kungliga svenska vetenskapsakademines,” *Handlingar*, **24**, 1–39, 1898.
- [52] Ho, Y.S. and McKay, G., “Pseudo-second order model for sorption processes,” *Process Biochem.*, **34**, 451–465, 1999.
- [53] Ho, Y.S., Wase, D.A.J. and Forster, C.F., “The adsorption of divalent copper ions from aqueous solution by sphagnum moss peat,” *J. Environ. Sci. Health B*, **72**, (B3), 185–194, 1994.

- [54] Ho, Y.S. and McKay, G., “The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat,” *Water Res.*, **34** (3), 735–742, 2000.
- [55] Coleman, N.T., McClung, A.C. and Moore, D.P., “Formation constants for Cu(II)-peat complexes,” *Science*, **123**, 330–331, 1965.
- [56] Ho, Y.S., “Review of second-order models for adsorption systems,” *J. Hazard. Mater.*, **136**, 3, 103–111, 2006.
- [57] Elovich, S.J., *The nature of the chemisorption of carbon monoxide on manganese dioxide*, in: *Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity*, Butterworths Scientific Publications, London, 252–259.1957.
- [58] Chien, S.H. and Clayton, W.R., “Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 265–268, 1980.
- [59] Rudzinski, W. and Panczyk, T., “Kinetics of isothermal adsorption on energetically heterogeneous solid surfaces: a new theoretical description based on the statistical rate theory of interfacial transport,” *J. Phys. Chem.*, **104** (39), 9149–9162, 2000.
- [60] Ho, Y.S. and McKay, G., “A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents,” *Process Safety Environ. Protect.*, **76** (4), 332–340, 1998.
- [61] Cheung, C.W., Porter, J.F. and McKay, G., “Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char,” *Water Res.*, **35** (3), 605–612, 2001.
- [62] Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W. and Zhang, Q., “Critical review in adsorption kinetic models,” *J. Zhejiang Univ. Sci.*, **10**, 5, 716–724, 2009.
- [63] Grim, R.E., *Applied Clay Mineralogy*, McGraw Hill, New York, 1962.

- [64] Holzheu, S. and Hoffmann, H., “Adsorption study of cationic dyes having a trimethylammonium anchor group on hectorite using electrooptic and spectroscopic methods,” *J. Colloid Interface Sci.*, **245** (1), 16–23, 2002.
- [65] Grim, R.E., *Clay Mineralogy*, McGraw Hill, New York, 1968.
- [66] Weaver, C.E. and Pollard, L.D., *The Chemistry of Clay Minerals*, Elsevier, New York, 1973.
- [67] Murray, H.H., *Applied Clay Mineralogy-Occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*, Development in Clay Science 2, Elsevier, The Netherlands, 2007.
- [68] Velde, B., *Introduction to Clay Minerals-Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance*, Chapman & Hall, London, 1992.
- [69] Gültekin, A., *Bentonit üzerine katyon adsorpsiyonun ve desorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2002.
- [70] Gök, Ö., *Süperkritik karbondioksit ortamında doğal ve modifiye bentonitler ile benzoik ve salisilik asitlerin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2011.
- [71] Wypych, F. and Satyanarayana, K.G., *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier Academic Press, The Netherlands, 2004.
- [72] Lyklema, J., “Fundamentals of electrical double layers in colloidal systems,” *Colloidal Dispersions*, (Ed: J.W. Goodwin), Royal Society of Chemistry Special Pub., **43**, 47–70, London, 1982.
- [73] Somasundaran, P., “Interfacial chemistry of particulate flotation,” *Advances in Interfacial Phenomena*, (Ed: P. Somasundaran and R.B. Grieves) *AIChE Symposium Series*, **71**, No: 150, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1975.

- [74] Ersoy, B. and Çelik, M.S., “Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes,” *Micropor. Mesopor. Mat*, **55**, 305–312, 2002.
- [75] Sağlam, M.T., *Toprak Kimyası*, Trakya Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 194, Tekirdağ, 1994.
- [76] Parker, J.C., Zelazny, L.W. and Amos, D.F., “Swelling components of compacted Ca-Montmorillonit,” *Clays Clay Miner.*, **28**, 135–141, 1980.
- [77] Penino, U.D., Mazzega, E., Valeri, S., Alietti, A., Brigatti, M.F. and Pappi, L., “Interlayer water and swelling properties of nonionic montmorillonites,” *J. Colloid Interface Sci.*, **84**, 301–303, 1981.
- [78] Seyhan, İ., *Kaolin, Bentonit, Kil ve Tuğla-Kiremit Toprakları Jeolojisi*, MTA Yayınları, No: 13, Ankara, 1972.
- [79] Albayrak, F., *Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözültiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1990.
- [80] Hauser, E.A., *Modified gel forming clay and process of producing same*, A.B.D., Patent No: 2,531,427, 1950.
- [81] Weiss, A., “Eine schichteinschlußverbindung von kaolinit mit harnstoff,” *Angew. Chem.*, **73**, 736, 1961.
- [82] Solomon, D.H. and Hawthorne, D.G., *Chemistry of Pigments and Fillers*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [83] Hermosin, M.C. and Cornejo, J., “Binding mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by organo-clays,” *J. Environ. Qual.*, **22**, 325–331, 1993.

- [84] Boyd, S.A., Shaobai, S., Lee, J.F. and Mortland, M.M., “Pentachlorophenol sorption by organo-clays,” *Clay Clay Miner.*, **36**, 125–130, 1988.
- [85] Carrizosa, M.J., Calderon, M.J., Hermosin, M.C. and Cornejo, J., “Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone,” *Sci. Total Environ.*, **247**, 285–293, 2000.
- [86] Celis, R., Koskinen, W.C., Cecchi, A.M., Bresnahan, G.A., Carrisoza, M.J., Ulibarri, M.A., Pavlovic, I. and Hermosin, M.C., “Sorption of the ionizable pesticide imazamox by organo-clays and organohydrotalcites,” *J. Environ. Sci. Health B*, **34**, 929–941, 1999.
- [87] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, 2. Baskı, Ankara, 1998.
- [88] Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G., *Handbook of Clay Science*, 1, Elsevier, 1–19, 2005.
- [89] Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, No: A64, Ankara, 1993.
- [90] Worrall, W.E., *Clays and Ceramic Raw Materials*, 2nd Edition, Elsevier Applied Science Publishers, UK, 1986.
- [91] Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman T.A., *Enstrümental Analiz-İlkeleri* (Çeviri Editörleri: E. Kılıç, F. Köseoğlu ve H. Yılmaz), 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2000.
- [92] Khursheed, A., *Scanning Electron Microscope and Spectrometers*, World Scientific, Singapore, 2011.
- [93] Dunlap, M. and Adaskaveg, J.E., *Introduction to the Scanning Electron Microscope-Theory, Practice&Procedures*, Facility for Advanced Instrumentation, 1997.

- [94] Yükselen, Y. ve Kaya, A., “Farklı mineralojilerdeki killerin özgül yüzey alanının belirlenmesi,” *Kibited*, **1** (2), 107–114, 2006.
- [95] Unuabonah, E.I., Adebowale K.O. and Dawodu F.A., “Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline Blue dye by sodium tetraborate-modified kaolinite clay adsorbent,” *J. Hazard. Mater.*, **157**, 397–409, 2008.
- [96] Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V. and Sivanesan, S., “Adsorption of acid dye onto organobentonite,” *J. Hazard. Mater.*, **128** (2–3), 138–144, 2006.
- [97] Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Ramamurthi, V. and Sivanesan, S. “Equilibrium studies for the adsorption of acid dye onto modified hectorite,” *J. Hazard. Mater.*, **136**, 989–992, 2006.
- [98] Chen, H. and Zhao, J., “Adsorption study for removal of Congo Red anionic dye using organo-attapulgite,” *Adsorption*, **15**, 381–389, 2009.
- [99] Wang, L. and Wang, A., “Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite,” *J. Hazard. Mater.*, **160**, 173–180, 2008.
- [100] Xia, C., Jing, Y., Jia, Y., Yue, D., Ma, J. and Yin, X., “Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution on modified hectorite: Kinetic and thermodynamic studies,” *Desalination*, **265**, 81–87, 2011.
- [101] Gök, Ö., Özcan, A.S. and Özcan, A., “Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite,” *Appl. Surface Sci.*, **256**, 5439–5443, 2010.
- [102] Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y. and Özcan, A.S., “Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19,” *J. Hazard. Mater.*, **140**, 173–179, 2007.
- [103] Sarkar, B., Xi, Y., Megharaj, M. and Naidu, R., “Orange II adsorption on palygorskites modified with alkyl trimethylammonium and dialkyl

- dimethylammonium bromide-An isothermal and kinetic study,” *Appl. Clay Sci.*, **51**, 370–374, 2011.
- [104] Tabak, A., Baltas, N., Afsin, B., Emirik, M., Caglar, B. and Eren, E., “Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite,” *Soc. Chem. Ind.*, **85**, 1199–1207, 2010.
- [105] Huang, J., Liu, Y., Jin, Q., Wang, X. and Yang, J., “Adsorption studies of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified attapulgite clay,” *J. Hazard. Mater.*, **143**, 541–548, 2007.
- [106] Zohra, B., Aicha, K., Fatima, S., Nourredine, B. and Zoubir, D., “Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide,” *Chem. Eng. J.*, **136**, 295–305, 2008.
- [107] Tunali, S., Özcan, A.S., Özcan, A. and Gedikbey, T., “Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined–alunite,” *J. Hazard. Mater.*, **135**, 141–148, 2006.
- [108] Liu, B., Wang, X., Yang, B. and Sun, R., “Rapid modification of montmorillonite with novel cationic gemini surfactants and its adsorption for Methyl Orange,” *Mater. Chem. Phys.*, **130**, 1220–1226, 2011.
- [109] Shen, D., Fan, J., Zhou, W., Gao, B., Yue, Q. and Kang Q., “Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems,” *J. Hazard. Mater.*, **172**, 99–107, 2009.
- [110] Anirudhan, T.S. and Suchithra, P.S., “Adsorption characteristics of humic acid-immobilized amine modified polyacrylamide/bentonite composite for cationic dyes in aqueous solutions,” *J. Environ. Sci.*, **21**, 884–891, 2009.
- [111] Xue, A., Zhou, S., Zhao, Y., Lu, X. and Han, P., “Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite,” *Appl. Clay Sci.*, **48**, 638–640, 2010.

- [112] Moussavi, G. and Mahmoudi, M., “Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles,” *J. Hazard. Mater.*, **168**, 806–812, 2009.
- [113] Selen, V. and Özer, D., “Reactive Blue 19 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması,” *Fırat Üniv. J. Science*, **24** (2), 63–75, 2012.
- [114] Çiçek, F., Özer, D., Özer, A. and Özer, A., “Low cost removal of reactive dyes using wheat bran,” *J. Hazard. Mater.*, **146**, 408–416, 2007.
- [115] Zhang, S.J., Yang, M., Yang, Q.X., Zhang, Y., Xin, B.P. and Pan, F., “Biosorption of reactive dyes by the mycellium pellets of a new isolate of penicillium oxalicum,” *Biotechnol. Letters*, **25**, 1479–1482, 2003.
- [116] Kuleyin, A. and Aydın, F., “Removal of reactive textile dyes (Remazol Brilliant Blue R and Remazol Yellow) by surfactant-modified natural zeolite,” *Environ. Prog. & Suit. Energy*, **30**, 141–151, 2011.
- [117] Janaki, V., Vijayaraghavan, K., Ramasamy, A.K., Lee, K.J., Oh, B.T. and Kamala-Kannan, S., “Competitive adsorption of Reactive Orange 16 and Reactive Brilliant Blue R on polyaniline/bacterial extracellular polysaccharides composite-A novel eco-friendly polymer,” *J. Hazard. Mater.*, **241–242**, 110–117, 2012.
- [118] Zhong, Z., Yang, Q., Ming Li, X., Luo, K., Liu, Y. and Zeng, G.M., “Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption,” *Ind. Crops Products*, **37**, 178–185, 2012.
- [119] Dizge, N., Aydın, C., Demirbaş, E., Kobya, M. and Kara, S., “Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies,” *J. Hazard. Mater.*, **150** (3), 737–746, 2008.
- [120] Ada, K., Ergene, A., Tan, S. and Yalçın, E., “Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies,” *J. Hazard. Mater.*, **165**, 637–644, 2009.

- [121] Santos, S.C.R., Vilar, V.J.P. and Boaventura, R.A.R., “Waste metal hydroxide sludge as sorbent for a reactive dye,” *J. Hazard. Mater.*, **153**, 999–1008, 2008.
- [122] Ergene, A., Ada, K., Tan, S. and Katircioğlu H., “Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies,” *Desalination*, **249**, 1308–1314, 2009.
- [123] Xue, Y., Hou, H. and Zhu, S., “Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study,” *Chem. Eng. J.*, **147**, 272–279, 2009.
- [124] Hasan, M., Ahmad, A.L. and Haamed, B.H., “Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads,” *Chem.Eng.J.*, **136**, 164–172, 2008.
- [125] Ikhtiyarova, G.A., Özcan, A.S., Gök, Ö. and Özcan, A., “Characterization of natural- and organo-bentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions,” *Clay Miner.*, **47**, 31–44, 2012.