

**T.C.
KILIS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEKLİ VE İKİLİ SİSTEMDE ZEOLİT YÜZEYİNE MALACHİTE GREEN VE
RHODAMİNE B'NİN ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

EVİRİM BARAN

DANIŞMAN: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

OCAK 2012

KİLİS

KABUL VE ONAY SAYFASI

Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU danışmanlığında, Evrim BARAN tarafından hazırlanan “Tekli Ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green Ve Rhodamine B’nin Adsorpsiyonunun Araştırılması” adlı tez çalışması 20/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu)	İmza
Başkan	Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU (Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya ABD)	
Üye	Doç. Dr. Mehmet UĞURLU (Muğla Üniv. Fen Fak. Kimya ABD)	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ (Kilis 7 Aralık Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kimya ABD)	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../2012 tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEKLi VE İKİLİ SİSTEMDE ZEOLİT YÜZEYİNE MALACHİTE GREEN VE RHODAMİNE B’NİN ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

Evrinm BARAN

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Yıl : 2012

sayfa : 121

Bu çalışmada, zeolit tekli ve iki bileşenli sistemde Rhodamine B (RB) ve Malachite green (MG) boyar maddelerinin adsorpsiyonu için bir adsorbent olarak kullanılmıştır. Tek bileşenli sistemde, zeolit yüzeyine RB ve MG’ nin adsorpsiyonu üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH’sı ve sıcaklığın etkisi zamanın bir fonksiyonu olarak incelendi. Zeolit yüzeyine RB ve MG’nin adsorpsiyonu artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve çözelti pH’sı ile arttı. Diğer taraftan, MG’nin adsorpsiyonu artan çözelti pH’sı ile artarken RB’nin adsorpsiyonunun artan çözelti pH’sı ile azaldığı görüldü. İkili sistemde RB ve MG’nin adsorpsiyonunun, tekli sistemdeki adsorpsiyona göre yaklaşık olarak %20-30 oranında azaldığı görüldü.

Hem tekli hem de iki bileşenli sistemde, adsorpsiyon denge dataları Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson and Temkin isotherm modellerine göre analiz edildi. RB ve MG’nin adsorpsiyonunun her iki sistemde Langmuir ve Redlich-peterson izotermi ile uyumlu olduğu belirlendi

Tekli sistemde 20°C’de RB ve MG’nin adsorpsiyonu için zeolitin Langmuir adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 46,08 mg/g and 43,29 mg/g olduğu bulundu. İkili sistemde RB ve MG zeolit yüzeyinde yarışmalı bir adsorpsiyon sergiledi.

Kinetik incelemeler, adsorpsiyonun her iki sistem için yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu gösterdi. Ayrıca, termodinamik incelemelerden tekli sistemde zeolit yüzeyine RB ve MG'nin adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: Zeolit, Rhodamine B, Malachite green, adsorpsiyon, izoterm, kinetik, termodinamik, tekli ve iki bileşenli sistem.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF MALACHITE GREEN VE RHODAMINE B ONTO THE SURFACE OF ZEOLITE IN SINGLE AND BINARY SYSTEMS

Evrin BARAN

Kilis 7 Aralık University

Graduate School of Sciences

Chemistry Program

Supervisor: Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU

Year: 2012

pages:121

In this study, zeolite was used as an adsorbent for the adsorption of Rhodamine B (RB) and malachite green (MG) dyes in single and binary component systems. In the single component system, the effects of the initial dye concentration, solution pH, temperature on the RB and MG adsorption onto the surface of zeolite were studied as a function of contact time. The adsorption of RB and MG onto the surface of zeolite increased with increasing initial dye concentration and solution temperatures. On the other hand, the adsorption of RB was seen to be decreased with increasing solution pH, while the adsorption of MG was increasing with increasing solution pH. It was seen that the adsorption of RB and MG in the binary systems was decreased by approximately 20-30% according to the adsorption in a single system.

In both single and binary component systems, the adsorption equilibrium data were analyzed according to the Freundlich, the Langmuir, the Redlich-Peterson and the Temkin isotherm models. It was determined that adsorption of RB and MG was in consistent with the Langmuir and the Redlich-peterson isotherms models in both systems. In the single system, the Langmuir adsorption capacities of zeolite for the

adsorption of RB and MG were found to be 46,08 mg/g and 43,29 mg/g at 20°C, respectively. In the binary systems, RB and MG exhibited a competitive adsorption on the surface of zeolite.

The kinetic studies indicated that adsorption obeyed the pseudo-second-order kinetic model for both systems. Moreover, from the thermodynamics studies, the adsorption of RB and MG onto the surface of zeolite was found to be spontaneous and endothermic for the single component systems.

Keywords: Zeolite, Rhodamine B, Malachite green, adsorption, isotherm, kinetics, thermodynamics, single and binary component systems.

TEŐEKKÖR

Tez konusunun belirlenmesi, çalıŐmanın yÖrÖtÖlmesi ve yazım aŐamasında beni yÖnlendiren DanıŐmanım Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU'na,

Tez çalıŐmalarım sırasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ, YÖksek Lisans arkadaşlarıma ve aileme,

Bu tez çalışması 2010/19 nolu BAP tarafından desteklenmiŐtir. Desteklerinden dolayı Kilis 7 Aralık Öniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler birimine teŐekkÖrlerimi sunarım.

Evrım BARAN
Kilis, Ocak 2012

İÇİNDEKİLER

	(Sayfa No)
ÖZET	I
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	VI
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1. ADSORPSİYON.....	3
2.1.1. Tanım.....	3
2.1.2. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması.....	3
2.1.3. Adsorpsiyon Türleri.....	4
2.1.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	6
2.1.4.1. Adsorbentın Yüzey Alanı.....	7
2.1.4.2. Adsorbentın Por Yapısı.....	7
2.1.4.3. Adsorbentın Çözünürlüğü.....	7
2.1.4.4. Adsorbentın Tanecik Boyutu.....	8
2.1.4.5. Temas Süresi.....	8
2.1.4.6. pH.....	8
2.1.4.7. Sıcaklık.....	9
2.1.4.8. Başlangıç Adsorbent Değişimi.....	9
2.1.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	10
2.1.6. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri.....	12
2.1.6.1. Freundlich İzotermi.....	13
2.1.6.2. Langmuir İzotermi.....	14
2.1.6.3. Temkin İzotermi.....	16
2.1.6.4. Redlich-Peterson İzotermi.....	16
2.1.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	17

2.1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	19
2.2. ZEOLİTLER.....	20
2.2.1. Zeolitin Tanımı ve Tarihçesi.....	20
2.2.2. Zeolitlerin Kristal Yapısı.....	22
2.2.3. Zeolitleri Sınıflandırılması.....	26
2.2.3.1. Zeolitlerin İkincil Yapı Birimine Göre Sınıflandırılması.....	26
2.2.3.2. Kristal Yapıdaki Kanallara Göre Sınıflandırılması.....	27
2.2.3.3. Kristal Yapıdaki Si/Al Oranına Göre Sınıflandırılması.....	28
2.2.4. Doğal Zeolitler.....	29
2.2.5. Sentetik Zeolitler.....	32
2.2.6. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları.....	33
2.2.7. Dünya’da ve Türkiye’ de Zeolit Oluşumu ve Üretimi.....	33
3. METERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1. Materyal.....	39
3.1.1. Deneyleerde Kullanılan Zeolitin (Klinoptilolit) Özellikleri.....	39
3.1.2. Deneyleerde Kullanılan Boyar Maddeler ve Özellikleri.....	40
3.1.2.1. Kullanılan Boyar Maddeler.....	40
3.1.2.2. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	43
3.1.3. Deneyleerde Kullanılan Aletler.....	43
3.2. Yöntem.....	45
3.2.1. Adsorpsiyon Deneyleeleri.....	45
3.2.2. Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması... ..	46
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. Boyar Maddenin Sulu Çözeltiden Giderilmesi Üzerine Temas Süresinin Etkisi... ..	47
4.2. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Madde Konsantrasyonunun Etkisi.....	48
4.3. Adsorpsiyon Üzerine pH’nın Etkisi.....	54
4.4. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	59
4.5. İzoterm İncelemeleri.....	64
4.5.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	65
4.5.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	67
4.5.3. Redlich-Peterson İzotermi.....	70
4.5.4. Temkin İzotermi.....	72

4.6. Kinetik İncelemeler.....	73
4.6.1. Yalancı Birinci Dereceden (Pseudo First-Order) Kinetiği.....	73
4.6.2. Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo Second-Order) Kinetiği.....	75
4.6.3. Partikül İçi Difüzyon (Intra-Particle Diffusion).....	77
4.7. Termodinamik İncelemeler.....	78
4.8. İkili Sistemde Adsorpsiyon Çalışması.....	80
4.8.1. İkili Sistemde İzoterm Hesaplamaları.....	84
4.8.1.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	84
4.8.1.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	85
4.8.1.3. Redlich-Peterson İzotermi.....	86
4.8.1.4. Temkin İzotermi.....	87
4.8.2. İkili Sistemde Kinetik İncelemeler.....	88
4.8.2.1. İkili Sistemde Yalancı Birinci Dereceden (Pseudo First-Order) Tepkime Kinetiği.....	88
4.8.2.2. İkili Sistemde Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo Second-Order) Tepkime Kinetiği.....	90
4.8.2.3. İkili Sistemde Partikül İçi Difüzyon (Intra-Particle Diffusion).....	91
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	93
6. KAYNAKLAR.....	94

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

a_R	Redlich-Peterson izoterm sabiti(1/mg)
a_S	Sips izoterm sabiti (L/mg)
a_T	Toth izoterm sabiti (L/mg)
A	Koble-Corrigan izoterm sabiti ($L^n mg^{1-n}/g$)
A_T	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)
b	Langmuir izoterm sabiti (dm^3/mg)
b_T	Temkin izoterm sabiti
B	Koble-Corrigan izoterm sabiti (L/mg) ⁿ
B_D	Dubin-Radushkevich izoterm sabiti
C_{ads}	Denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
$C_{e,1}$	İkili sistemde, birinci maddenin denge konsantrasyonu (mg/L)
C_o	Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)
d/d	1 dakikada karıştırma hızını gösteren birim
ϵ	Dubnin-Radushkevich izoterm sabiti
g	Redlich-Peterson izoterm üssü
k_1	Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (dak^{-1})
k_2	Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti ($g/mg.dak^{-1}$)
$k_{i,1}$	Partikül içi difüzyon kinetik modelinde I.bölge hız sabiti ($mg/g.dak^2$)
$k_{i,2}$	Partikül içi difüzyon kinetik modelinde II.bölge hız sabiti ($mg/g.dak^2$)
K_{ad}	Dubin-Radushkevich izoterm sabiti (mol^2/kJ^2)
K_D	Hill sabiti
K_F	Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izoterm sabiti (mg/g)
K_{FH}	Flory-Huggins izoterm denge sabiti (L/g)
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
K_R	Redlich-Peterson izoterm sabiti(L/g)
K_s	Sips izoterm sabiti (L/g)
K_T	Toth izoterm sabiti (mg/g)
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti

m	Adsorbentin kütlesi (g)
M_A	Boyar maddenin molekül ağırlığı (g/mol)
mg	Miligram
mL	Mililitre
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
n_{FH}	Flory-Huggins izoterm üssü
nm	Nanometre
q_e	Adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_{e,i}$	Karışımdaki her bir bileşen için denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g).
q_s	Teorik izoterm doymuş kapasitesi (mg/g)
q_{SH}	Hill izotermi maksimum kaplanma doymuşluğu (mg/L)
Q_o	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
t	Toth izoterm sabiti
θ	Yüzey kaplanma kesri
β_s	Sips izoterm üssü
R^2	Korelasyon katsayısı
V	Çalışılan çözelti hacmi (mL)
x	Adsorplanan madde miktarı (mg)
λ_{max} :	Boyar maddenin gösterdiği maksimum dalga boyu (nm)
W	Adsorbentin miktarı (g)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi

2. Kısaltmalar

MG	Malachite Green
RB	Rhodamine B
K.K.	Kızdırma kaybı

ŞEKİLLER DİZİNİ

(Sayfa No)

Şekil 2.1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu.....	4
Şekil 2.2. Fiziksel adsorpsiyon ve Kemisorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi.....	5
Şekil 2.3. Karakteristik Adsorpsiyon izotermi.....	11
Şekil 2.4. Zeolitlerde temel yapı birimi olan TO_4 (T: Si veya Al, O: Oksijen) dörtüzlülerinin farklı şekillerde gösterimi.....	22
Şekil 2.5. Zeolitlerde ikincil yapı birimleri.....	23
Şekil 2.6. Si atomu içeren birincil ve ikincil yapı birimlerinin oluşumunun şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.7. Zeolit yapıyı oluşturan dörtüzlülerin zincir bağlanmaları.....	24
Şekil 2.8. Kesik kübik sekizyüzlülerin birleşmesi sonucu oluşan fojasit yapısı.....	25
Şekil 3.1. Malachite green'in karbinol formu ve lökomalaşit yeşili formunun kimyasal yapısı.....	41
Şekil 3.2. Rhodamine B'nin kimyasal yapısı.....	42
Şekil 4.1. Zeolit yüzeyine Rhodamine B'nin adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi.....	50
Şekil 4.2. Zeolit yüzeyine Malachite green'nin adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi.....	53
Şekil 4.3. Zeolit yüzeyine Rhodamine B'nin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi.....	55
Şekil 4.4. Zeolit yüzeyine Malachite green'nin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi.....	57
Şekil 4.5. Zeolit yüzeyine Rhodamine B'nin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi...	60
Şekil 4.6. Zeolit yüzeyine Rhodamine B'nin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda denge derişimlerine karşı dengedeki q_e değerleri.....	61
Şekil 4.7. Zeolit yüzeyine Malachite green'nin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi.....	63
Şekil 4.8. Zeolit yüzeyine Malachite green'nin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda denge derişimlerine karşı dengedeki q_e değerleri.....	64
Şekil 4.9. Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeli.....	65
Şekil 4.10. Malachite green'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeli.....	65

Şekil 4.11. Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli.....	67
Şekil 4.12. Malachite green'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli.....	67
Şekil 4.13. Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Redlich-Peterson izoterm modeli.....	71
Şekil 4.14. Malachite green'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Redlich-Peterson izoterm modeli.....	71
Şekil 4.15. Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda Temkin izoterm modeli.....	72
Şekil 4.16. Malachite green'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda Temkin izoterm modeli.....	72
Şekil 4.17. Farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği.....	74
Şekil 4.18. Farklı konsantrasyonlarda Malachite green'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiğinin grafiği.....	74
Şekil 4.19. Farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin grafiği.....	75
Şekil 4.20. Farklı konsantrasyonlarda Malachite green'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin grafiği.....	76
Şekil 4.21. Farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon kinetiğinin grafiği.....	77
Şekil 4.22. Farklı konsantrasyonlarda Malachite green'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon kinetiğinin grafiği.....	77
Şekil 4.23. 40 mg/L MG ile 50 mg/L RB (a) ve 40 mg/L RB ile 50 mg/L MG (5 kat seyreltilerek alınan spekturumu) (b) karışımlarının çeşitli zamanlardaki UV-vis absorpsiyon spekturumu.....	80
Şekil 4.24. İkili sistemde 100 mg/L MG + 50 mg/L RB ve 100 mg/L RB + 50 mg/L MG konsantrasyonlardaki karışımlarla tekli sistemde 100 mg/L MG ve 100 mg/L RB'nin adsorpsiyonunun karşılaştırması.....	81
Şekil 4.25. İkili sistemde 80 mg/L MG + 50 mg/L RB ve 80 mg/L RB + 50 mg/L MG konsantrasyonlardaki karışımlarla tekli sistemde 80 mg/L MG ve 80 mg/L	

	RB'nin adsorpsiyonunun karşılaştırması.....	81
Şekil 4.26.	İkili sistemde 60 mg/L MG + 50 mg/L RB ve 60 mg/L RB + 50 mg/L MG konsantrasyonlardaki karışımlarla tekli sistemde 60 mg/L MG ve 60 mg/L RB'nin adsorpsiyonunun karşılaştırması.....	82
Şekil 4.27.	İkili sistemde 40 mg/L MG + 50 mg/L RB ve 40 mg/L RB + 50 mg/L MG konsantrasyonlardaki karışımlarla tekli sistemde 40 mg/L MG ve 40 mg/L RB'nin adsorpsiyonunun karşılaştırması.....	82
Şekil 4.28.	İkili sistemde 80 mg/L MG + 50 mg/L RB ve 80 mg/L RB + 50 mg/L MG konsantrasyonlardaki karışımlarla tekli sistemde 80 mg/L MG ve 80 mg/L RB'nin adsorpsiyonunun karşılaştırması.....	83
Şekil 4.29.	İkili sistemde Malachite green ve Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeli.....	84
Şekil 4.30.	İkili sistemde Malachite green ve Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli.....	85
Şekil 4.31.	İkili sistemde Malachite green ve Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Redlich-Peterson İzoterm modeli.....	86
Şekil 4.32.	İkili sistemde Malachite green ve Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Redlich-Peterson İzoterm modeli.....	87
Şekil 4.33.	İkili sistemde farklı derişimlerde Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden (Pseudo First-order) tepkime kinetiği.....	88
Şekil 4.34.	İkili sistemde farklı derişimlerde Malachite green'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden (Pseudo First-order) tepkime kinetiği.....	89
Şekil 4.35.	İkili sistemde farklı derişimlerde Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiği.....	90
Şekil 4.36.	İkili sistemde farklı derişimlerde Malachite green'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiği.....	90
Şekil 4.37.	İkili sistemde farklı derişimlerde Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon tepkime kinetiği.....	91
Şekil 4.38.	İkili sistemde farklı derişimlerde Malachite green'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon tepkime kinetiği.....	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

(Sayfa No)

Çizelge 2.1. Adsorpsiyon izoterm modellerinin listesi	12
Çizelge 2.2. R_L Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri	16
Çizelge 2.3. Dünyadaki doğal zeolitlerin kimyasal kompozisyonları.....	21
Çizelge 2.4. Zeolitlerin, halkalarındaki dörtyüzlü sayısına göre kanal açıklıkları.....	27
Çizelge 2.5. Bazı önemli doğal zeolitlerin kimyasal formülleri ve özellikleri.....	30
Çizelge 2.6. Çeşitli boyaların zeolit örnekleriyle adsorpsiyonuna yönelik bazı çalışmalar ve sonuçları.....	34
Çizelge 2.7. Çeşitli doğal zeolitlerle yapılmış ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu....	38
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan zeolit fiziksel özellikleri.....	39
Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan zeolit kimyasal bileşimi.....	40
Çizelge 3.3. Rhodamin B ve Malachite green'in özellikleri.....	43
Çizelge 4.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Rhodamin B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler.....	48
Çizelge 4.2. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Malachite green'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde ediln bazı değerler.....	51
Çizelge 4.3. Farklı pH'larda Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler.....	54
Çizelge 4.4. Zeolit tarafından Malachite green'in adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi.....	56
Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler.....	59
Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler.....	62
Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri.....	66
Çizelge 4.8. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri.....	68
Çizelge 4.9. Rhodmine B için çeşitli adsorbentlerin Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	69
Çizelge 4.10. Malachite green için çeşitli adsorbentlerin Langmuir adsorpsiyon	

kapasitelerinin karşılaştırılması.....	69
Çizelge 4.11. Rhodamine B ve Malachite green'nin çeşitli zeolit türleri yüzeyine adsorpsiyonu için elde edilmiş Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri.....	69
Çizelge 4.12. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki R_L değerleri.....	70
Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Redlich-Peterson izoterm sabitleri.....	71
Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm sabitleri.....	73
Çizelge 4.15. Farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiğinin parametreleri.....	75
Çizelge 4.16. Farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin parametreleri.....	76
Çizelge 4.17. Farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon kinetiğinin parametreleri.....	78
Çizelge 4.18. Rhodamine B'in farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri.....	79
Çizelge 4.19. Malachite green'in farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri ..	79
Çizelge 4.20. Tekli ve ikili sistemde farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B ve Malachite green'in maksimum adsorpsiyon değerleri.....	83
Çizelge 4.21. İkili sistemde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri.....	85
Çizelge 4.22. İkili sistemde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri.....	85
Çizelge 4.23. İkili sistemde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Redlich-Peterson sabitleri.....	86
Çizelge 4.24. İkili sistemde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri.....	87
Çizelge 4.25. İkili sistemde farklı derişimlerde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden (Pseudo First-	

order) tepkime kinetiği parametreleri.....	89
Çizelge 4.26. İkili sistemde farklı derişimlerde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiği parametreleri.....	91
Çizelge 4.27. İkili sistemde farklı derişimlerde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetiği parametreleri.....	92

1.GİRİŞ

Çevre kirlenmesi endüstriyel gelişmeyle birlikte gün geçtikçe artmaktadır. Tekstil sektörü dünyada ve ülkemizde önde gelen sektörlerden birisi olup gün geçtikçe gelişmekte ve dolayısıyla yüksek miktarda boyar madde içeren atık sular ciddi problemler oluşturmaktadır [1]. Ülkemizde tekstil endüstrisinde boyama yapılan proses atıksularının en karakteristik parametrelerinden biri olan renk için standartlarda bir limit söz konusu değildir. Bu tür atıksularda çözünmüş veya kolloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı, kullanılan boyar maddelerdir. Bu boyar maddelerin çok az bir miktarı bile alıcı ortamlarda istenmeyen durumlara yol açmaktadır. Bunun nedeni aromatik yapılarından dolayı toksik etkilere neden olmalarının yanı sıra alıcı ortam eğer su ekosistemi ise burada güneş ışığının geçişini önleyerek canlı ortama zarar vermeleridir.

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için klasik metotlar renk giderimi ve organik maddenin azaltılması prensibini içermektedir. Boya dışındaki kirleticilerin çoğu kimyasal ve fiziksel metotlarla giderilebilmesine rağmen atıksulardan boyarmadde giderimi için flokulasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metotlarla, biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir. Ozon, hidrojen peroksit (H_2O_2), fenton reaktifi; UV/ H_2O_2 , klorlama, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal gibi yöntemlerle çok yüksek renk giderim verimi elde edilmesine rağmen bunlar oldukça pahalı yöntemlerdir. Boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler renk gideriminde yetersiz olarak bilinmektedir [2-5]. Özellikle su içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip boyaların olması konvansiyonel koagülasyon ve aktif çamur yöntemleri ile arıtılabilirliğini zorlaştırmaktadır. Düşük bakım bedeli, yüksek verim ve işletme kolaylığı adsorpsiyonu, atıksulardan renk giderimi için uygulanan en etkili tekniklerden birisi haline getirmiştir. Ayrıca renk gidermede adsorpsiyonun kullanılması klasik fizikokimyasal koagülasyon/flokülasyon metodunun uygulanmasındaki yetersizliği gidermektedir.

Endüstriyel atık sulardaki renkli ve renksiz organik kirleticilerin giderilmesinde uygun adsorbanların kullanılması adsorpsiyon prosesinin önemli bir uygulaması olarak dikkat çekmektedir [6]. Aktif karbon ve reçineler konsantre atık sulardan kimyasal atıkların giderilmesinde en iyi adsorban olarak ortaya çıkmasına rağmen pahalı ve geri yıkama ihtiyacı gibi dezavantajları da mevcuttur [7-9]. Bununla birlikte araştırmacılar daha

ekonomik adsorbanlarla da çalışmalar yapmıştır. Şeker kamışı/vinil sülfon ve klorotriazine reaktif boyalar [10], doğal kil/bazik ve asidik boyalar [11], ay çiçeği/ bazik boyalar [12], sepiyolit/Rhodamine [13], uçucu kül/azo boya [6], montmorillonit ve sepiyolit/ metilgreen [14], doğal zeolit/ bazik boya [9] yapılan çalışmalardan bazılarıdır. Bunların yanında atık portakal kabuğu [15], hurma salkımı [16-17], ve sucul bitkiler [18] atık sulardan çeşitli boyaların giderimi için kullanılan adsorbanlardır.

Zeolitler, kristal yapıda hidratasyona uğramış alüminyum silikatlardır. Zeolitin yapısında diğerlerine nazaran daha fazla bulunan üç bağımsız bileşen bulunmaktadır: Aluminosilikat iskeleti, değiştirilebilir katyonlar ve zeolitik sudur. Zeolitin genel kimyasal formülü; $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}].pH_2O$ 'dir. Zeolitlerin kafes şeklindeki yapısı, iyon değişimi ve kimyasal reaksiyonlar için geniş iç ve dış yüzey alanı oluşturmaktadır. İçindeki gözenekler hacminin %50'sini kaplar. Zeolitler doğal olarak negatif yüklüdürler ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptir [19]. Oluşan bu negatif yükü dengelemek için ise yüksek miktarda katyon (örn. NH_4^+ , Na^+ , K^+) gerekmektedir [20]. Dünyada tanımlanmış pek çok doğal zeolit bulunmaktadır. Bu zeolit çeşitleri arasından ekonomik açıdan en önemli üç tanesi klinoptilolit, mordenite ve chabazite'dir. Klinoptilolit halen dünyada ve Türkiye'de rezerv olarak en bol olan doğal zeolit minerallerinden biridir. Genelde yüzeye yakın ve düzenli bir yataklanmaya sahip oldukları için madencilik açısından kolay işletilebilir özelliktedir. Maden Tetkik Arama (MTA) raporlarına göre, Türkiye'deki klinoptilolit ve diğer doğal zeolit minerallerinin rezervi yaklaşık 50 milyar tondur. Çoğunlukla $20 m^2/g$ 'dan daha büyük yüzey alanına sahip olan zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değiştirme, adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristalin gözenek yapısı, uygulanan ısı işlemler karşısında kararlılık göstermeleri ve asitlere karşı dayanıklı olmaları zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarını sağlamıştır [21]. Son yıllarda yapılan araştırmalar, killer ve zeolitlerin katyonik ve yüzey aktif maddelerle kimyasal olarak modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılabileceğini ortaya koymuştur [22-24].

Bu çalışmada, endüstriyel atık suların neden olduğu boyar madde kirliliklerinin adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi amaçlanmıştır. Bu maksatla, adsorpsiyon işleminde

zeolit adsorbent olarak kullanılmış ve zeolitin adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Zeolit ile katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılması gerçekleştirilmiş ve bu nedenle katyonik boya olarak Malachite Green ve Rhodamin B çözeltilerinin kullanılmıştır. Ayrıca, endüstriyel atıklar birden fazla boyar madde içerdikleri için, Malachite Green ve Rhodamine B den ibaret ikili karışım ortamında da zeolitin adsorplama özelliği araştırılmıştır. Buna ek olarak, adsorpsiyon üzerine temas süresi, boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık ve pH etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon olgusu kinetik ve termodinamik açıdan incelenmiştir.

2.TEORİK BİLGİ

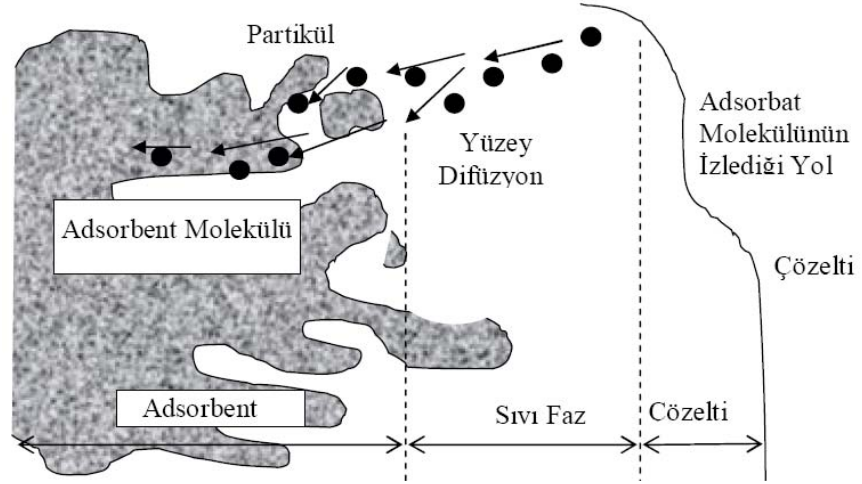
2.1. Adsorpsiyon

2.1.1. Tanım

Atom iyon ya da moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına ‘adsorpsiyon’, katıya (tutucu maddeye) ‘adsorbent’, katı yüzeyine tutunan maddeye ise ‘adsorbat’ denilir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak ta tanımlanır [25]. Sıvıların, bir katının yüzeyindeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına ise kılcal adsorblama denir.

2.1.2. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması

Sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon prosesi esnasında adsorbent tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisinde büyük moleküller adsorbentin gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözeltiden adsorbent madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur [26]. Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için Şekil 2.1’de gösterilen üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir:



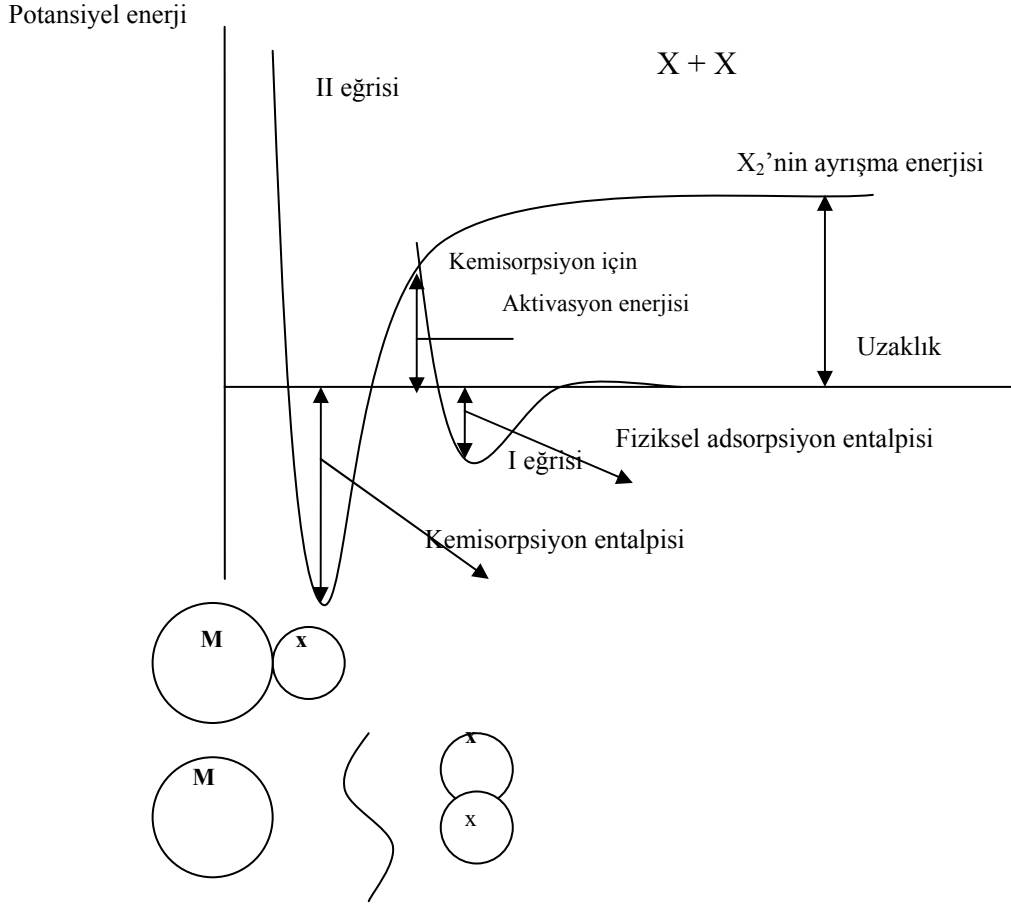
Şekil 2.1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu

Şekil 2.1.'e göre adsorpsiyon esnasında film ve partikül difüzyonu ile adsorbantın adsorbent üzerine bağlanma şekli görülebilir. Buna göre bu üç durum aşağıdaki gibi açıklanabilir:

1. Adsorbent maddenin yüzeyine tutunacak olan çözülmüş maddelerin öncelikle adsorbent maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe film difüzyonu adı verilmektedir.
2. Adsorbent maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için partikül difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
3. Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözülmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması ile adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanır.

2.1.3. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşime göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona ait potansiyel enerji diyagramı aşağıda Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Fiziksel adsorpsiyon ve Kemisorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi

Şekil 2.2.'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon potansiyel enerji eğrisi ile gösterilmiştir. Di atomik bir gazın metal üzerinde fiziksel ve kimyasal adsorplanması olayı incelendiğinde yukarıdaki durumlar söz konusu olur. Şekil 2.2'de adsorplayıcı yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I-eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II-eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. I ve II-eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktifleşme enerjisini belirler. Bu noktada molekül bir tür adsorpsiyondan, diğerine, enerjide bir eşitsizlik olmaksızın geçebilir. Kimyasal adsorpsiyonda di atomik gazı ayrıştırır. Bu nedenle uzak mesafelerde, pozitif değerlikli ve aktifleşme enerjisi üzerinde etkin ayrışma enerjisi ile karşılaşılır. Eğer fiziksel adsorpsiyon meydana gelmiyorsa, kimyasal adsorpsiyona ilişkin adsorpsiyon enerjisi adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşılık gelir.

Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar aşağıda sıralanmıştır;

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorbent yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmez bir reaksiyondur.
- Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri noktalarda kalarak kimyasal bağ oluştururlar.
- Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon entalpisi 10 kcal/mol (41800 J)' ün altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol (167200 J)' den büyüktü.
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulumlar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.
- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ilave bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir.
- Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır.

2.1.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları, yüzey alanı, adsorbentin yapısı ve tanecik boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri, temas süresi ve sıcaklıktır. Bu faktörler aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

2.1.4.1.Adsorbentin yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzeyde meydana gelen bir olay olduğundan, maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu yüzden daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda katı adsorbentlerin kullanımı adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Gözenekleri olmayan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi partikül çapı ile ters orantılı olarak değişmekte fakat çok gözenekli bir yapıda olan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi partikül çapından bağımsız olarak değişmektedir. Dolayısı ile adsorplanan miktarı, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbentin yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbentin yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artmaktadır.

2.1.4.2.Adsorbentin por yapısı

Çözelti içerisindeki adsorbat molekülleri için, adsorbent yüzeyindeki gözeneklerin adsorpsiyon yüzey alanının büyüklüğü, maksimum adsorpsiyon miktarı ile doğru orantılı olmaktadır. Granüler aktif karbon oldukça yüksek hacimde mikro gözeneklere sahip olup (gözenek çapı < 2 nm) küçük moleküller için oldukça geniş bir yüzey alanı ve yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi oluştururken, yüksek hacimde orta (mezo) boyutta ($2 < d < 50$ nm) ve makro gözeneklere ($d > 50$ nm) sahip olması da büyük moleküller için gerekli yüzey alanını oluşturmaktadır [28].

2.1.4.3.Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorplanan miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında Lundelius kuralı olarak bilinen ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki etkileşim o kadar kuvvetli ve adsorplanan miktar da o kadar düşüktür [29]. Ayrıca, hidrofobik grupların ($-CH_2-$) moleküle bağlanması ile adsorbatın su içerisindeki çözünürlüğü azalmakta ve çözünmüş maddenin adsorbatın gözenekleri içerisine adsorplanması artmaktadır. Fakat çözünürlük azalsa bile molekül

büyükliğünün artması ile bazı moleküller, adsorbentin gözenek boyutundan büyük olduklarında adsorpsiyonda azalma gözlenecektir. Organik bileşiklerin zincir uzunluğunun artması bileşiğin karbon atomları sayısını arttırdığı için çözünürlüğünü azaltacak ve adsorpsiyonu olumlu yönde etkileyecektir. Bu kural da, Traube's kuralı olarak bilinmektedir.

2.1.4.4. Adsorbentin Tanecik Boyutu

Bir adsorbent tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorblama hızı, parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorblama hızı ve adsorblama oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbentin dozajı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentin boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacaktır ve dolayısı ile adsorplanan miktar artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbentin adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbentin adsorplama hızından daha büyüktür [30].

2.1.4.5. Temas Süresi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon hızına ve miktarına etki eden en önemli etkenlerden birisi de temas süresidir. Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplama miktarında bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorblama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentin gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbentlerde denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla hızla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbentlerde ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır [31].

2.1.4.6. pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri de pH'dır. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması yani, hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı, diğer iyonların adsorblanması, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler. Örneğin katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenirken, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenir. Bunun sebebi adsorbant yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesi ile ilgilidir. Genel olarak organik kirleticilerin sudan adsorplanması, azalan pH değeri ile birlikte artmaktadır. pH parametresinin etkisi, adsorplayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorplanan iyonların cinsine göre değişmektedir.

2.1.4.7. Sıcaklık

Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbent partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir [32]. Adsorplama işlemi, sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak değişir. Genel itibariyle sıcaklık artıkça reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir. Adsorpsiyonda sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorblama hızını ve miktarını etkilemektedir.

2.1.4.8. Başlangıç Adsorbat Derişimi

Adsorblama miktarı ve hızı çözeltinin içerisinde bulunan adsorbatın derişimine bağlı olarak değişecektir. Değişik derişim değerlerinde, birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceği için buna bağlı olarak, adsorbant tarafından adsorblanan molekül miktarı da değişecektir. Adsorpsiyon ilerledikçe çözelti içerisindeki adsorbat miktarı azalacağından, adsorblamanın da yavaşlanması beklenmelidir. Farklı adsorbent ve adsorbatlar kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir. Örneğin, yüksek metal derişimleri adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Genel olarak metal iyonlarının adsorblanma yüzdeleri sulu çözeltide metal iyonu derişimi artıkça azalmaktadır [33].

2.1.5. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbentin kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar [34].

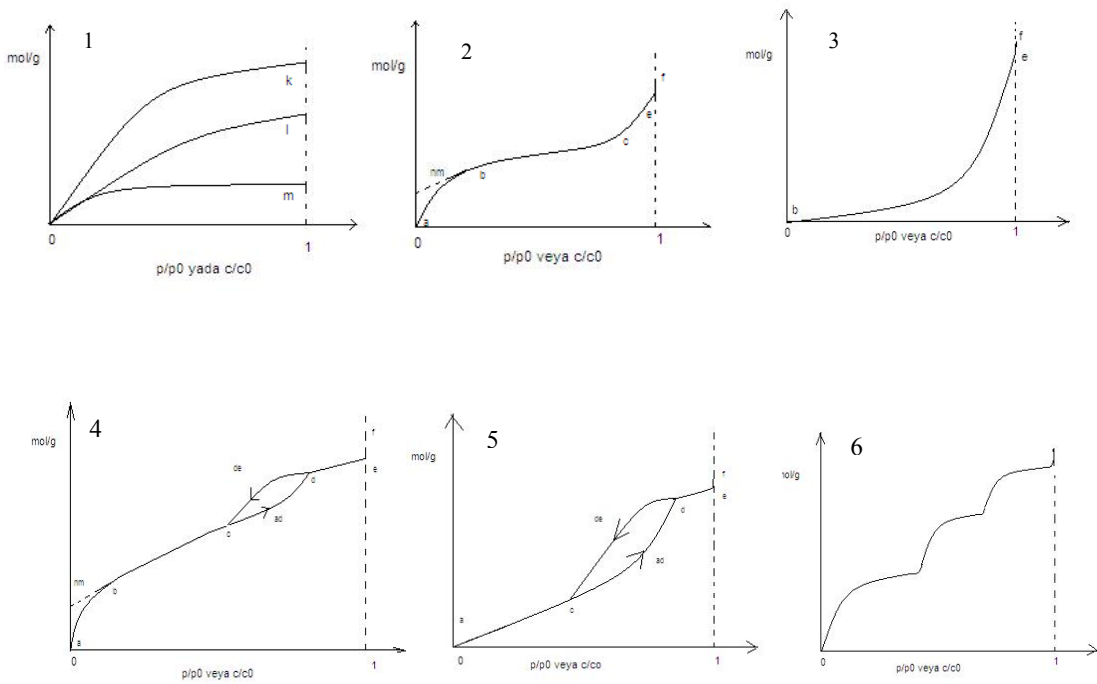
Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 2.3'de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazılarını çözümlenmiş adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki p/p^0 bağıl denge basıncını c/c^0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p^0 doymuş buhar basıncını c^0 ise doymuş çözeltinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izoterm p/p^0 yerine p denge basıncı ve c/c^0 yerine de c denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $p/p^0 = 1$ ya da $c/c^0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.

Şekil 2.3'deki 1 eğrisi; Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi l eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözümlenmiş adsorpsiyon izotermi k , l , m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2 eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermi ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermi b noktasından

sonraki doğrusal kısmın uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına geldiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı yada katı olarak yığın halde ayrılır.

3 eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.



Şekil 2.3. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

4 eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histeresi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermi ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezogözenek içeren

katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermde de n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilmektedir.

5 eğrisi; Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzoterm ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı yada çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. adsorplanma gücü olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6 eğrisi; Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grubu içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

2.1.6. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

Adsorpsiyonla ilgili olarak Çizelge 2.1’de listelendiği gibi: Langmuir, Freundlich, Temkin, Flory–Huggins, Hill, Redlich-Peterson, Sips, Toth, Koble-Corrigan, Khan, Halsey ve Henderson izotermi gibi birçok izoterm eşitliği ortaya sürülmüştür [35]. Ancak bunlardan en sık kullanılanları Langmuir ve Freundlich izotermi olduğu için bu çalışmada elde edilen değerler Langmuir ve Freundlich izotermi ve bu izotermilere ek olarak Redlich-Peterson ve Temkin izotermine göre yorumlanmıştır.

Çizelge 2.1. Adsorpsiyon izoterm modellerinin listesi

<i>İzoterm</i>	<i>Formülü</i>	<i>Lineer formu</i>	<i>Grafik</i>
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_o} + \frac{C_e}{Q_o}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{b Q_o C_e}$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
		$q_e = Q_o - \frac{q_e}{b C_e}$	q_e vs $\frac{q_e}{C_e}$
		$\frac{q_e}{C_e} = b Q_o - b q_e$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$

Dubinín– Radushkevich	$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$	$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad} \varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs ε^2
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$	q_e vs $\ln C_e$
Flory–Huggins	$\frac{\theta}{C_o} = K_{FH} (1 - \theta)^{n_{FH}}$	$\log\left(\frac{\theta}{C_o}\right) = \log(K_{FH}) + n_{FH} \log(1 - \theta)$	$\log\left(\frac{\theta}{C_e}\right)$ vs $\log(1 - \theta)$
Hill	$q_e = \frac{q_{sH} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{sH} - q_e}\right) = n_H \log(C_e) - \log(K_D)$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{sH} - q_e}\right)$ vs $\log(C_e)$
Redlich– Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R)$	$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right)$ vs $\ln(C_e)$
Sips	$q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_S}}{1 + a_S C_e^{\beta_S}}$	$\beta_S \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_S}{q_e}\right) + \ln(a_S)$	$\ln\left(\frac{K_S}{q_e}\right)$ vs $\ln(C_e)$
Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	$\ln\left(\frac{q_e}{K_T}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e)$	
Koble–Corrigan	$q_e = \frac{A C_e^n}{1 + B C_e^n}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{A C_e^n} + \frac{B}{A}$	$1/q_e$ vs $1/C_e^n$

2.1.6.1. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon için tanımlanan bilinen en eski bağıntılardan biridir. Freundlich'e göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorblama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorblama alanlarından teşkil edilmiştir. Bu deneysel bağıntı, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir. Freundlich, çözeltilerde adsorpsiyonu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.1.6.1)$$

Bu denklemde, C_e : Denge anında çözültide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), q_e : Denge anında birim adsorbent üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g), K_F : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi, n : Adsorpsiyon şiddeti'dir.

Bu eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbent ve adsorbat maddeye bağlıdır. n 'nin değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ($n > 1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.1.6.2)$$

ifadesi elde edilir. $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe çizilirse K_F ve n sabitleri bulunur. Genel olarak Freundlich modeli adsorban derişimi arttıkça, dengede adsorblanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorblamayı ifade eden daha gerçekçi bir modeldir.

2.1.6.2. Langmuir İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı karakteristik kabullere dayanmaktadır. Bu kabuller aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
2. Adsorpsiyon lokalizedir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
3. Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsızdır.
4. Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
5. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

6. Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
7. Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.
8. Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.
9. Gaz fazı molekülleri yüzeyde adsorpsiyon merkezleri diye adlandırılan farklı noktalarda adsorplanmıştır. Her bir yer sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygundur [37, 38].

Langmuir modeli şu denklemlerle ifade edilir.

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1.6.3)$$

Burada; C_e : Adsorplama sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), q_e : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), b : Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), Q_o : Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabiti (mg/g)'dir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_o} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (2.1.6.4)$$

C_e/q_e değerinin, C_e değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi $1/Q_o$ sabitinin değerini verirken kesim noktası da $1/bQ_o$ değerini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için Webber ve Chakkravorti tarafından tanımlanan boyutsuz ayırma R_L sabiti denklem 2.1.6.3'ten hesaplanır [39].

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_o} \quad (2.1.6.5)$$

Burada, R_L boyutsuz ayırma faktörü sabiti, b adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), C_o ise başlangıç konsantrasyonu (mg/L) dir [40].

R_L sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder [41-42]. Çizelge 2.2’de R_L değerleri için izoterm tipleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. R_L Sabiti Değerleri ve İzoterm Tipleri

R_L (boyutsuz ayırma faktörü)	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Uygun Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

2.1.6.3. Temkin İzotermi

Bu izoterm, adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne almaktadır. Çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda gösterildiği gibidir

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (2.1.6.6)$$

Bu denklemin doğrusal formu,

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (2.1.6.7)$$

Şeklinde gösterilir. Bu denklemden,

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L); b_T : Temkin izoterm sabiti (dm^3/mg); A_T : Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g); R: Gaz sabiti (J/mol. K); T: Sıcaklık (K)’dır.

2.1.6.4. Redlich-Peterson İzotermi

Redlich-Peterson izotermi, ampirik formülünde üç parametre içeren, hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerinin özelliklerini taşıyan hibrid bir izotermdir [42-43]. Formül 2.1.6.8’den de görüldüğü gibi, bu izoterm modelinde pay’da konsantrasyonla lineer bir ilişki söz konusuysen payda’da ise üstel bir ilişki bulunmaktadır. İzotermi

çok yönlü olmasından ötürü hem homojen hem de heterojen sistemler için uygulanabilmektedir [44]. Eşitlik aşağıda gösterildiği gibidir.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (2.1.6.8)$$

İzoterm eğrisinde sürekli bir artıştan sonra adsorpsiyonun meydana geldiği çeşitli tabakalar oluşarak izoterm eğrisi bir plato değerine ulaşır. Bu izoterm heterojen yüzeyler için denge halini ifade eder ve heterojenlik sabiti olan g değeri ile belirtilir.

Üç izoterm sabitinin belirlenmesi zor olduğu için pratik uygulamalarda Langmuir ve Freundlich izotermi gibi kullanılmamaktadır. Burada g değeri 0 ile 1 arası değerler alır. g değeri 0 değerine yaklaştığında yüksek konsantrasyonlarda izoterm Freundlich modeline uyum sağlarken, g değeri 1 değerine yaklaştığında düşük konsantrasyonlarda izoterm Langmuir modeline uyum gösterir [45].

$$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R) \quad (2.1.6.9)$$

Bu denklemde,

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L); q_e : Adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g); K_R : Redlich–Peterson izoterm sabiti (L/g); a_R : Redlich–Peterson izoterm sabiti (1/mg); g: Redlich–Peterson izoterm üssüdür.

2.1.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani, boyar maddenin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetik model), yalancı ikinci derecen kinetik model (pseudo-second order kinetik model) ve partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) olmak üzere üç sınıfta incelebilir.

a) Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir [46].

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.1.7.1)$$

Burada, q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dk^{-1}), t ise temas süresidir.

Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır.

b) Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir [47]. Bu model,

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t \quad (2.1.7.2)$$

bağıntısıyla verilir.

Burada, q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 hız sabiti ($g/mg \cdot dk$) dir. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğim ve kesim noktasından hesaplanır.

c) Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir [48].

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (2.1.7.3)$$

Burada, k_i partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. dak²), C adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesim noktasıdır.

2.1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesi için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenebilir. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir [49].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.1.8.1)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{R.T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2.1.8.2)$$

Burada, ΔG^0 standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH^0 standart entalpi ve ΔS^0 standart entropidir. ΔH^0 ve ΔS^0 sırasıyla, $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

Adsorpsiyon denge sabiti ise,

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.1.8.3)$$

şeklinde ifade edilir [50]. Burada, C_{ads} denge anında adsorplanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L), C_e ise denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin konsantrasyonudur (mg/L).

2.2. ZEOLİTLER

2.2.1. Zeolitin Tanımı ve Tarihçesi

Zeolitin bir mineral olarak tanımlanması 1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel ve Fredrick Cronsdedt'ın bir bakır madeninde yeni bir mineral bulmasıyla başlamıştır. Doğal zeolitlere iki asır boyunca yalnızca volkanik kayaların boşluklarında yer alan mineral gözüyle bakılmış ve kristal yapının analizi yapılmamıştır. Zeolit kelimesi “zein” ve “lithos” kelimelerinin birleşmesinden oluşmuş Yunanca orijinli bir kelime olup “kaynayan tas” anlamına gelmektedir. Cronsdedt doğada bulmuş olduğu ilk zeolit minerali olan stilbit'i ısıttığında mineralden, kaynamaya benzer şekilde su köpüğü oluştuğunu görmüş ve bu nedenle zeolit ifadesini kullanmıştır.

Zeolitler genel anlamda içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır. Bütün zeolitlerin bileşimi kabaca feldspata benzer ve yapılarında feldspatlar gibi SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral tabakalarının oluşturdukları zincirlerden meydana gelmektedirler. Bu zincirler birbirlerine aradaki sodyum, potasyum, kalsiyum ve baryum iyonlarıyla bağlanarak ortası kanal gibi açık bir yapı oluştururlar. Bu boşluklar diğer yabancı iyon ve su gibi molekülleri rahatlıkla barındırabilmektedirler.

Doğada genellikle volkanik kökenli sedimanter kayalarda ve bazalt türü derinlik kayalarında çeşitli jeolojik ve iklimsel şartlarda oluşmuş olan zeolit minerallerine doğal zeolitler denir. Laboratuvar şartlarında silika ve alümina tozlarının çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ve gerektiğinde jel aktifleştirici olarak kuarterner amin bileşikleriyle tespit edilen parametreler (pH, sıcaklık, süre, basınç vb.) ışığında hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilen zeolit minerallerine sentetik zeolitler denir [51]. Şu ana kadar bilinen 50 adet doğal zeolit ve 200 kadar sentetik zeolit minerali vardır.

Zeolitlerin dünyadaki oluşumu 1950'lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olarak görülmüştür. Küba, A.B.D., Rusya, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan dünyada zeolit rezervleri ve üretimi açısından önemli ülkeler arasındadır. Türkiye, zeolit rezervleri yaklaşık 50 milyar ton gibi büyük

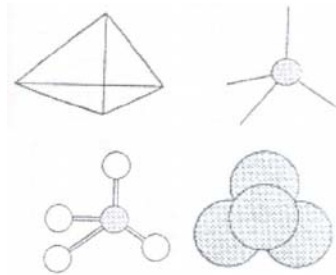
bir potansiyele sahip olan bir ülkedir. Maden Tetkik Arama'nın (M.T.A.) yaptığı çalışmalara göre Gördes-Manisa klinoptilolit yatakları bu rezervin 2 milyar ton görünür rezerv gibi önemli bir miktarını teşkil etmektedir. İçerdiği klinoptilolit oranının yüksek olması ve bor gibi istenmeyen maddelerin azlığı, bu bölgedeki hammaddeyi daha elverişli kılmaktadır [52]. Çizelge 2.3'de dünyada bulunan zeolitler ve kimyasal kompozisyonları gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Dünyadaki doğal zeolitlerin kimyasal kompozisyonları [53]

Zeolit	Kimyasal kompozisyonu (%)								Referans
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	
Türkiye klinoptiloliti	70.90	12.40	1.21	2.54	0.83	0.28	4.46	0.089	[54]
İran klinoptilolit	70.00	10.46	0.46	0.2	-	2.86	4.92	0.02	[55]
Küba klinoptilolit	62.36	13.14	1.63	2.72	1.22	3.99	1.20	-	[56]
Brezilya mordenit	67.82	14.96	0.42	1.87	0.18	0.32	4.47	0.07	[57]
İtalya filipsittir+sabazit	56.42	15.8	4.08	2.42	0.86	2.35	8.14	0.004	[58]
Türkiye klinoptilolit	69.72	11.74	1.21	2.30	0.31	0.76	4.14	-	[59]
Çin klinoptilolit	65.52	9.89	1.04	3.17	0.61	2.31	0.88	0.21	[60]
Şili klinoptilolit+ mordenit	67.00	13.00	2.00	3.20	0.69	2.60	0.45	0.20	[61]
Türkiye klinoptilolit	69.31	16.11	1.31	2.07	1.13	0.52	2.83	-	[33]
Hırvatistan klinoptilolit	64.93	13.39	2.07	2.00	1.08	2.40	1.30	-	[62]
İran klinoptilolit+mordenit	66.5	11.81	1.3	3.11	0.72	2.01	3.12	0.21	[63]
Türkiye klinoptilolit	64.99	9.99	3.99	3.51	1.01	0.18	1.95	-	[64]
Çin klinoptilolit	68.27	7.48	1.95	2.61	1.87	0.68	1.69	-	[65]
Türkiye klinoptilolit	70.00	14.00	0.75	2.50	1.15	0.20	2.30	0.05	[66]
Çin klinoptilolit	69.5	11.05	0.08	2.95	0.13	2.95	1.13	0.14-	[67]
Ukrayna klinoptilolit	67.29	12.32	1.26	3.01	0.29	0.66	2.76	0.26	[68]
Ukrayna mordenit	64.56	12.02	0.95	3.58	0.68	0.94	2.03	0.23	[69]
Slovak klinoptilolit	67.16	12.30	2.30	2.91	1.10	0.66	2.28	0.17	[70]
Hırvatistan klinoptilolit	55.80	13.32	1.30	5.75	0.70	3.90	2.35	-	[71]
Ukrayna klinoptilolit	66.7	12.3	1.05	2.10	1.07	2.06	2.96	-	[72]
Avustralya klinoptilolit	68.26	12.99	1.37	2.09	0.83	0.64	4.11	0.23	[73]

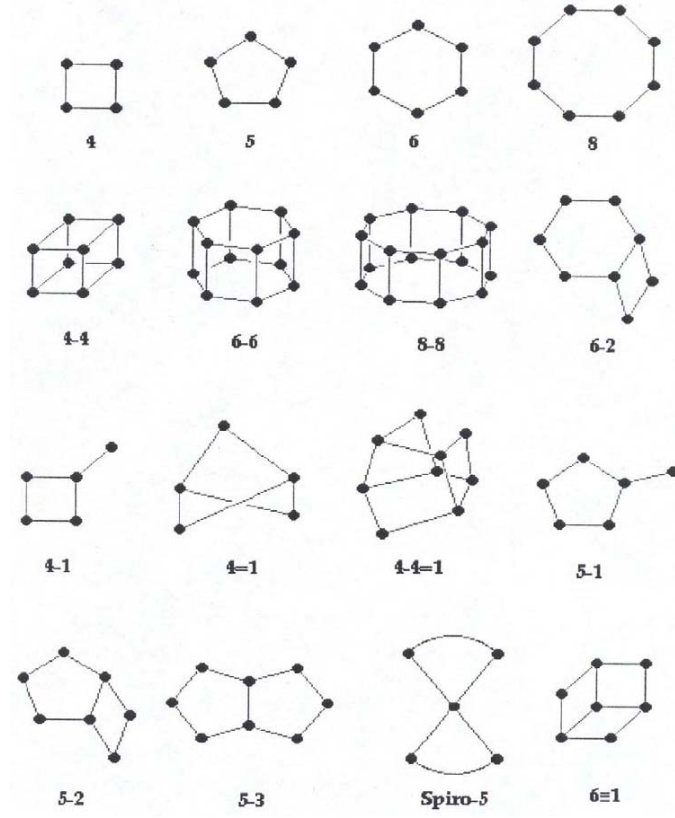
2.2.2. Zeolitlerin Kristal Yapısı

Zeolitler üç boyutlu kristal yapıya sahip silikatlar olan tekto silikatlar grubuna dahil ve yapısında alkali (Na, K vb.) ve toprak alkali (Mg, Ca, Ba, Sr vb.) elementler bulunan kristal yapıda sulu alümina silikatlardır. Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Buna birincil yapı ünitesi (PBU:Primary Building Unit) denilmektedir. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum atomu, köşelerde de oksijen atomları bulunur. Silisyum atomunun maksimum değerliği (valansı) +4 olmasına rağmen her bir oksijen atomunun valansı -2'dir. Bu yüzden bir silisyum atomu kendisini çevreleyen dört oksijen atomunun ancak -4 değerliğini [$+4 + 4(-2)$] karşılar. Böylece her oksijenin -1 değerliği kalır ve bu da her oksijenin bağlı bulunduğu ikinci dörtyüzlü merkezindeki silisyum ile dengelenir. Böylece AlO_4 ve SiO_4 tetrahedralleri her bir oksijenlerini karşılıklı paylaşarak Meier (1968) tarafından ortaya konulan ve farklı sayıda AlO_4 veya SiO_4 içeren tek halkalı, çift halkalı ve kompleks halkalı ikincil yapı birimlerini (SBU: Secondary Building Unit) ve kesik küp, hegzagonal prizma ve oktahedral (8 yüzlü) vb. gibi polihedralleri (çok yüzlüleri) oluştururlar. Bu polihedraller ve ikincil yapı birimleri üç boyutta ve farklı şekillerde birleşip farklı çap ve boyutlarda kanallar veya oyuklar meydana getirerek zeolit kristallerinin nihai yapısını oluştururlar. Bünyedeki değişebilir kationlar ve su molekülleri bu kanal ve boşluklarda bulunur. Kanallar ve gözeneklere ait ağ ile kafes yapısının çok belirgin olması minerale çok geniş bir yüzey alanı verir. Öyle ki yarım kilo zeolit tozu bir futbol sahasıyla aynı yüzeye sahiptir.



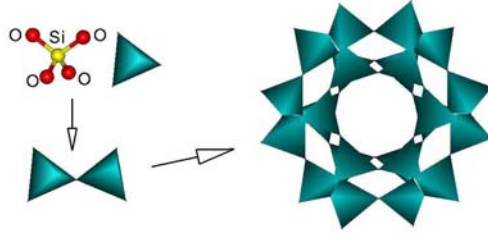
Şekil 2.4. Zeolitlerde temel yapı birimi TO_4 dörtyüzlülerinin farklı şekillerde gösterimi [SiO_4] $^{4-}$ ve [AlO_4] $^{5-}$ dörtyüzlüleri her bir oksijenlerini karşılıklı paylaşarak Meier (1968) tarafından ortaya konulan ve farklı sayıda TO_4 içeren tek halkalı, çift halkalı ve

kompleks halkalı ikincil yapı birimlerini (şekil 2.5) ve kesik küp, altıgen prizma ve sekizyüzlü vb. gibi çokyüzlüleri oluştururlar. Şekil 2.4 ve 2.5’de gösterildiği gibi, TO_4 dörtyüzlüsünün T atomu, köşelerin her birinde bulunmaktadır ve oksijenler, her bir T atomunu birleştiren doğrunun ortasında bulunurlar. Bu ikincil yapı birimleri 16 T atomu içerir.



Şekil 2.5. Zeolitlerde ikincil yapı birimleri

Birim hücre her zaman aynı sayıda ikincil yapı birimi içermelerine karşın zeolit çatılar, içinde ikincil yapı birimlerinin farklı kombinasyonuna sahip materyaller olabilir. Böylece tekrarlanan yapılar, yani ikincil yapı birimleri sayesinde zeolitleri sınıflandırmak mümkün olmaktadır. Si ve O atomlarının, dörtyüzlü birincil yapı birimlerini ve dörtyüzlülerin, bir araya gelerek ikincil yapı birimlerini nasıl oluşturduğu Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Si içeren birincil ve ikincil yapı birimlerinin oluşumunun şematik gösterimi

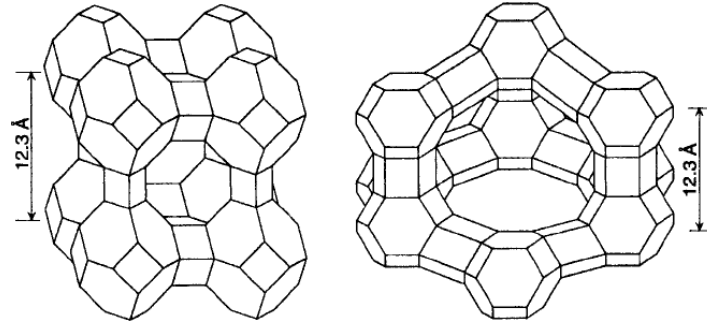
Üç boyutlu örgü, TO_4 dörtyüzlü yapıların, üç boyutta çeşitli şekillerde dizilmesiyle meydana gelir. Bu diziliş sonucunda düşük yoğunluklu mikrogözenekli maddeler olan zeolit yapılar oluşur. Zeolit yapıların, sonlu veya sonsuz birimlerin birleşmesinden oluştuğu söylenebilir. Sonlu birimlerin, Şekil 2.7’de gösterildiği gibi meydana geldiği düşünülür.



Şekil 2.7. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları [91]

Çokyüzlüler ve ikincil yapı birimleri üç boyutta ve farklı şekillerde birleşip, farklı çap ve boyutlarda kanallar veya oyuklar meydana getirerek zeolit kristallerinin nihai yapısını oluştururlar. Bünyedeki değişebilir katyonlar ve su molekülleri bu kanal ve oyuklarda bulunurlar.

Şekil 2.8’de, ikincil yapı birimlerinin, üç boyutta dizilmeleri ile oluşturdukları kesik kübik sekizyüzlü çatı ve bu kesik kübik sekizyüzlülerin bir araya gelmesiyle oluşan fojasit yapısı görülmektedir.



Şekil 2.8. Kesik kübik sekizyüzlülerin birleşmesi sonucu oluşan fojasit yapısı [92]

Alüminyum ve silisyum atomları boyut olarak birbirlerine çok yakın oldukları için silisyum atomunun yerine alüminyum atomu geçebilir. Bu durumda alüminosilikat iskeletinde pozitif yük eksikliği görülür veya diğer bir deyişle negatif yük fazlalığı oluşur. Çünkü alüminyum atomunun maksimum değerliliği +3'tür. Pozitif yük dengesi, zeolit etrafını saran çözeltiden çekilen ve zeolit iskeletine elektrikselsel çekimle bağlanan pozitif yüklü iyonlar (kasyonlar) vasıtasıyla sağlanır. Zeolitlerde daha çok görülen yük dengeleyici kasyonlar Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} 'dir. Yük dengeleyici kasyonlar değişebilir kasyonlar olarak adlandırılır çünkü zeoliti ıslatan suyun kompozisyonuna bağlı olarak çözelti içindeki kasyonlar ile yer değiştirebilirler. Değişebilir kasyonlar zeolit tarafından aynı kuvvetle tutunmazlar. Çok değerlikli (örneğin, iki değerlikli Ca^{+2} gibi) kasyonlar, tek değerlikli (örneğin, Na^+ gibi) kasyonlara göre daha sıkıca tutunurlar. Zeolitin kristal yapısındaki en küçük birim hücrenin kimyasal formülü Breck [90] tarafından $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O}$ olarak ifade edilmiştir. Burada M, n valanslı kasyonu, w birim hücredeki su moleküllerinin sayısını belirtir ve y/x oranı ise kristal yapıya bağlı olarak genellikle 1-5 arasında değişir. Yüksek silika içerikli zeolitlerde bu oran 10-100 arasındadır. Birim hücredeki toplam tetrahedral sayısı x+y kadardır. Formülde büyük parantez ile gösterilen ifade kristal yapının esas kısmını oluşturmakta olup yapıdaki diğer bileşenler minerallere göre değişir [51].

2.2.3. Zeolitleri Sınıflandırılması

Zeolitleri, yapısal ve fizikokimyasal özellikleri dikkate alınarak ikincil yapı birimine göre, kanal açıklıklarına göre (dar, orta ve geniş kanallı) ve Si / Al oranlarına göre (düşük, orta ve yüksek silikalı) sınıflandırmak mümkündür.

2.2.3.1. Zeolitlerin ikincil yapı birimine göre sınıflandırılması

Zeolitlerin sınıflandırılması konusunda ilk çalışmalar Bragg tarafından yapılmıştır. Bragg 'a göre zeolitler, üç boyutlu yapıya sahip mineraller, tabakalı yapıda olanlar (alümina silikat tabakaları zayıf bağlara sahiptir), fiber yapılı olanlar (zincirler zayıf bağlıdır) ve sınıflandırılmamış mineraller olmak üzere dört ana grupta ele alınmıştır. Bu sınıflandırma 1970 yılına kadar geçerliliğini korumuştur.

- ❖ Üç boyutlu yapıya sahip mineraller: Analsim, sabazit, gmelinit, harmotom, levinit, mordenit
- ❖ Tabakalı yapıda olanlar (alümina silikat tabakaları zayıf bağlara sahiptir): Epistilbit, höylandit, stilbit
- ❖ Fiber yapılı olanlar (zincirler zayıf bağlıdır): Edingtonit, mezolit, natrolit, skolesit, tomsonit
- ❖ Sınıflandırılmamış mineraller: Brewsiterit, fajusit, gismondin, lömontit, filipsit

Daha sonra Meier (1968) ve Breck (1974) tarafından ikincil yapı birimlerine göre kapsamlı bir sınıflandırma yapılmıştır. Günümüzde en çok kullanılan sınıflandırma şekli Breck'in yapısal ve fizikokimyasal özellikleri esas alarak ikincil yapı birimine göre yapmış olduğu bu sınıflandırmadır. Breck'e göre zeolitler ikincil yapı birimleri esas alınarak yedi ana gruba ayrılır. Bunun haricinde daha dar anlamda zeolitleri kanal açıklıklarına göre (dar, orta ve geniş kanallı) ve Si/Al oranlarına göre (düşük, orta ve yüksek silikalı) de sınıflandırmak mümkündür.

2.2.3.2. Kristal yapıdaki kanallara göre sınıflandırılması

Zeolitlerin en önemli iki özelliğinden biri kristal yapısında var olan ve homojen bir yapı sergileyen kanallarıdır. Zeolitlerdeki iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve katalitik etki mekanizmalarının tam olarak belirlenebilmesi için hidrat(sulu) ve dehidrat(susuz) haldeki zeolit kristallerinin kanal açıklıkları ve bu kanallarda meydana gelen molekül-iyon etkileşim faktörlerinin çok iyi anlaşılması gerekir. Kristal yapıdaki bu kanallar esas itibarıyla farklı sayılarda SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin halka şeklinde bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Kanal açıklıklarının boyutları halkadaki dörtyüzlü sayısı ile belirlenir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Zeolitlerin, halkalarındaki dörtyüzlü sayısına göre kanal açıklıkları

Dörtyüzlü sayı	Maksimum Kanal Açıklık Boyutu (Å)
4	1.6
6	2.8
8	4.3
10	6.3
12	8.0
18 (henüz keşfedilmedi)	15

Çizelgeden de görüldüğü üzere 4, 5 ve 6 'lı halkaların boyutları çok küçük olup ancak H_2O gibi küçük çaplı moleküller geçebilir. Ticari olarak esas önemli olanlar 8, 10 ve 12 'li halkalardır. Zeolitin moleküler elek özelliği de yine bu halkalar sayesinde gerçekleşmektedir. Zeolitlerdeki bu kanal ve oyuklar, toplam hacmin %30-50 'sini oluşturmaktadır.

Zeolitlerde üç tip kanal sistemi vardır;

- 1) Bir Boyutlu Kanal Sistemi (1-D) : Bu yapıdaki kanallar birbirleriyle kesişmez ve kristal yapıya belirlenen bir noktadan giren bir molekül sadece bir yönde hareket eder.
- 2) İki Boyutlu Kanal Sistemi (2-D) : Bu kanal sisteminde kristal yapıya belirlenen bir noktadan giren bir molekül sadece belirli bir düzlem içerisinde hareket edebilir ve birbiriyle bir düzlem içerisinde kesişen kanallar söz konusudur.

3) Üç Boyutlu Kanal Sistemi (3-D) : Eğer kristal yapıya belirlenen bir noktadan giren bir molekül, kanal sistemi boyunca yapı içerisinde herhangi bir noktaya ulaşabiliyor ise bu tip kanallara üç boyutlu kanal sistemi adı verilir. Birbiriyle kesişen üç boyutlu kanal sisteminde iki ayrı tip vardır. Birinci tipte kanallar üç boyutta da birbirine eşittir ve yine bütün kanalların açıklıkları birbirinin aynı fakat yönleri farklı olabilir. İkinci tipte ise kanallar üç boyutta birbirine eşit olmayıp kanal açıklıklarının mesafesi kristalografik yöne bağlıdır.

2.2.3.3. Kristal yapıdaki Si/Al oranına göre sınıflandırması

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden bir diğeri ise sahip oldukları değişebilir katyonlardır. Zeolitlerde iyon değiştirme mekanizması bu katyonlarla gerçekleşmektedir. Alkali (K^+ , Na^+ ve Li^+) ve toprak alkali (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} ve Sr^{+2}) katyonlar, kristal yapıdaki AlO_4 tetrahedrallerinden kaynaklanan negatif yükleri dengelemek ve sistemin serbest enerjisini minimize etmek için zeolit kanal ve boşluklarının bir kısmına veya tamamına yerleşirler. Katyonların yapı içerisindeki dağılımı katyon tipine (polar, apolar, iyon çapı vb.), sıcaklığa ve zeolitlerin hidrate ve dehidrate durumuna bağlıdır. Ayrıca yapıdaki Si/Al oranı da bu dağılımı etkileyebilmektedir.

Su molekülleri anyonik karakterli kristal yapıya genellikle hidrojen bağı ile bağlı olup, aynı zamanda diğeri su molekülleri ve yapısal oksijenler arasında köprü oluşturur. Ayrıca kristal yapı ve katyonlar arasındaki iyon-dipol etkileşiminde önemli rol oynarlar. Zeolitler, zeolitik sularını kuvvetli ve zayıf bağlı olma durumuna göre 200-350°C arasında yapıdan uzaklaştırır ve tekrar oda sıcaklığına getirildiğinde de kaybettiği su miktarını geri alır. Su molekülleri arasındaki mesafe kristal yapı içerisinde farklı kenarlarda farklılık gösterir. Mesafe ne kadar küçük olursa su molekülleri arasındaki bağı o kadar kuvvetli demektir. Ayrıca yapısal oksijenler arasındaki uzaklıklar da hem yapıdaki Si/Al oranına göre ve hem de yapı içerisindeki farklı yerlere göre değişmektedir. Si/Al oranı arttıkça yapısal oksijenler arasındaki uzaklık azalmakta yani bağı kuvveti artmaktadır.

Zeolitler Si/Al oranına göre kabaca, düşük Si/Al oranındaki zeolitler (örnek; zeolit-A, zeolit-X), orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler (örnek; erionit, klinoptilolit,

mordenit, sabazit, zeolit-Y, zeolit-L, omega) ve yüksek Si/Al oranındaki zeolitler (örnek; ZSM-5, termokimyasal olarak modifiye edilmiş erionit) olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmadaki düşük Si/Al oranına sahip zeolitler en yüksek kation miktarına sahiptir. Ayrıca düşük ve orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler hidrofilik özellik gösterirken, yüksek Si/Al oranındaki zeolitler hidrofobik özelliğe sahiptirler. Hidrofilik özellikteki zeolitlerle organikler (doğal gaz vb.) içerisinde suyu ayırmak mümkün olurken hidrofobik özellikteki zeolitlerle organik bileşikleri sudan ayırmak mümkündür.

Zeolitlerde Si/Al oranı azaldıkça asitte karşı direnci azalmaktadır. Çünkü yapıdaki alüminyum atomları asitle muamele sırasında yapıyı terk etmektedir. Ayrıca Si/Al oranının artması termal dayanımı artırır fakat iyon değişimi kapasitesini ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Çünkü yapı içerisinde Al atomu ne kadar az olursa bundan kaynaklanacak negatif yük miktarıda az olacak ve dolayısıyla bunu dengelemek için daha az sayıda kation gerekecektir.

2.2.4. Doğal Zeolitler

Doğal zeolitler, değişik türde jeolojik yapılarda ve kayalarda oluşmakta ve özellikle volkanik bölgelerde, bunun yanı sıra tortul kayalarda bulunmaktadır. Türlerin oluşumları kayanın yapı ve bileşimine, çatlaklardaki suyun kompozisyonuna, sıcaklığına ve zamana bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Zeolitler 2 nm'den daha küçük gözenek boyutuna sahip mikro gözenekli yapılardır. Mikroyapılar boyutlarına göre 0,7 nm'den daha küçük olanlar ultramikroyapılar ve 0,7-2 nm aralığında olanlar ise süper mikro gözenekler olarak sınıflandırılmaktadır.

Tuzluluk, pH, suda çözünmüş iyon konsantrasyonu, basınç ve sıcaklık zeolit oluşumu sırasında mineral içeriğini etkilemektedir. Bazı önemli doğal zeolitlerin kimyasal formülleri ve yapıları Çizelge 2.5' de verilmiştir.

İlk çağlardan beri doğal zeolitler yapı malzemesi olarak kullanılmışlardır. Doğal zeolitlerin sedimanter kayalarda yaygın olarak bulunması ve kolay çıkarılıp işlenebilen bir maden olması özelliğiyle avantajları vardır. Doğal zeolitler yapay zeolitlere göre oldukça ucuzdur. Ancak bu zeolitler istenilen saflık ve gözenek çapında olmaması ve

aynı rezervde bu özelliklerin değişim gösterebilmesinden dolayı yaygın olarak kullanılmamıştır. Bu nedenle dünya pazarında yapay zeolit kullanımına yönelilmiştir. Son yıllarda ise doğal zeolitlerin kullanım alanları endüstriyel kullanımda giderek artmıştır. Doğal zeolitlerin kullanımı, kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metallurji ve diğer alanlarda olmak üzere çok geniştir.

Günümüzde yapılan çalışmalar sonucu yaklaşık kırk çeşit doğal zeolit bulunmuştur. Doğal zeolitlerin büyük bir bölümünü oluşturan minareler analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, ferionit, mordenit, filipsittir.

Çizelge 2.5. Bazı önemli doğal zeolitlerin kimyasal formülleri ve özellikleri

Zeolit	Kimyasal Formülü	Simetri	Si/Al	pH limiti	% Porozite
Klinoptilolit	$(K_2, Na_2, Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 21H_2O$	Monoklinik	2.7-5.3	<2	34
Mordenit	$(Na_2, Ca)_4Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 28H_2O$	Orthorhombik	4.4-5.5	<2	28
Şabazit	$(Ca, Na_2, K_2)_2Al_4Si_8O_{24} \cdot 12H_2O$	Triklinik	1.4-2.8	-4	20
Filipsit	$K_2(Ca, Na_2)_2Al_8Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O$	Monoklinik	1.3-2.9	-4	31
Analsim	$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16H_2O$	Monoklinik	2	-5	18
Eriyonit	$(Na_2K_2MgCa_{1.5})_4Al_8Si_{28}O_{72} \cdot 28H_2O$	Orthorhombik	3-4	-3	35
Ferrierit	$(Na_2, K_2, Ca, Mg)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 20H_2O$	Monoklinik	3.2-6.2	<2	28
Scolecite	$Ca_4Al_8Si_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$	Monoklinik	-	-	-
Stilbite	$Na_2Ca_4Al_{10}Si_{26}O_{72} \cdot 30H_2O$	Kübik	-	-	-
Lömontit	$Ca_4Al_8Si_{16}O_{48} \cdot 16H_2O$	Hekzagonal	-	-	-

Analsim; $Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}].16H_2O$

Cam parlaklığında, renksiz, genellikle kristal biçiminde bir mineraldir. rystal sistemi kübiktir. Küflü kum taşlarının metamorfizmasının ilk evresinde oluşur. Analsimin % 14,1'ini Na_2O , % 23,2'sini Al_2O_3 , % 54,5'ini SiO_2 ve % 8,2'sini H_2O oluşturur. Sertliği 5-5,5 yoğunluğu $2,25 \text{ g/cm}^3$ ve kırılma indisi 1,48-1,49' dur. Kristal örgü ağı $1,85 \text{ g/cm}^3$ olan analsimin kanal genişliği $2,6 \text{ \AA}$ ve Si/ Al oranı 1,63'dür. Kalsiyumca zengin analsim türü dehidratlandığında oda sıcaklığında argon, azot, metan ve etan gibi molekülleri kolay adsorplar.

Şabazit; $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8].13\text{H}_2\text{O}$

Kristal sistemi rombohedraldir. Sertliği 4-5, yoğunluğu 2,05-2,10 g/cm³, 8 halkalı kanal genişliği 3,7 x 4,2 Å ve 6 halkalı kanal genişliği 2,6 Å'dur. Kristal boşluğu %47, Si/Al oranı 1,6-3 arasındadır. Isıya oldukça dayanıklı bir zeolit mineralidir. %47 SiO₂, %20 Al₂O₃, %5 CaO, %7 N₂O ve %21 H₂O'dan oluşur. Stabil bir yapıya sahip olan şabazit diğer doğal zeolitlere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Genelde Ca⁺² iyonları içeren yapı, bazen Na⁺ ve K⁺ içerebilir.

Filipsit; ; $(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_5[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}].20\text{H}_2\text{O}$

Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu 2,15 g/cm³ olan filipsit türünün Si/Al oranı 1,7-2,4 arasındadır. Toplam boşluk hacmi %30 olup kristal özgül ağırlığı 1,58 g/cm³'dür. Kristal yapısı 200°C'nin üzerinde bozulabilir. Adsorplayabileceği en büyük molekül su (H₂O) molekülüdür. Kinetik çapı 2,6 Å, toplam boşluk hacmi %30'dur.

Mordenit; $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$

Kristal yapısı ortorombiktir. Kristal yoğunluğu 2,13 g/cm³ olan mineralin, %28'lik bir kristal boşluğu vardır. 8 halkalı yapının kanal genişliği 6,7-7Å'dur. Si/Al oranı 4,17-5,0'dır. Oldukça kararlı bir yapısı vardır. Adsorplayabileceği en büyük molekül C₂H₄'tür. Havanın oksijenle zenginleştirilmesinde endüstriyel alanda önemli bir yeri vardır.

Klinoptilolit;

$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ veya $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip olan klinoptilolitin kristal sistemi monoklinik ve ısıya dayanıklıdır [90]. 700°C'ye kadar kristal yapısını korur. Silika bakımından zengin bir doğal zeolit türüdür. Si/Al mol oranı 0,425/5,25'dir. Asitle işleme sokularak moleküler elekleri hazırlanabilir. Aside karşı dayanıklı bir zeolittir.

Kristal boşluğu %39'dur. SO₂, H₂S ve CO₂ gibi gazların tutulmasında, havanın oksijenle zenginleştirilmesinde, kurutma ve saflaştırma teknolojisinde, radyoaktif izotopların tutulmasında klinoptilolit kullanılır. Doğal klinoptilolit ve hōlandit aynı kristal yapıya sahip fakat fiziksel ve kimyasal özellikleri değişik iki zeolit mineralidir.

Bu zeolitlerin X ışını diyagramları hemen hemen birbirlerinin aynısı olduğundan bu metot ile ayırt edilmeleri imkânsızdır. Klinoptilolit silika bakımından h olandite göre daha zengindir ve ısıya karşı daha dayanıklıdır. H olandit ısıtıldığında 230°C 'de H olandit B diye isimlendirilen başka bir faza geçmekte 350°C'de tamamen amorfleşmektedir. Bu iki zeolit mineralini ayırt etmek için ısıya karşı dayanıklılık deneyleri gerekmektedir. Klinoptilolitin gözenek ve boşluklarında katyon yanında su molekülleri bulunmaktadır. Knowlton ve çalışma arkadaşları (1981) klinoptilolitin gözeneklerinde bulunan su molekülü tanımlamışlardır. Bunlar dış su, zayıf bağlanmış zeolitik su ve sıkı bağlanmış zeolitik su olarak gruplandırılmıştır. Dış su, toz haldeki örneğin yüzeyinde adsorplanmıştır ve ortamdan ısl etki ile 75°C sıcaklıkta ayrılabilir. Diğer su molekülü tiplerinin ise katyon konumlarının yanı sıra gözeneklerde bulunan belirli su molekülü konumlarını da işgal edebildikleri belirlenmiştir. Sıkı bağlanmış zeolitik su molekülleri kristal yapıyı 271°C sıcaklıkta, zayıf bağlanmış su molekülleri ise 171°C sıcaklıkta terk etmektedir.

Doğada en yaygın bulunan zeolit minerallerinden biri olan klinoptilolit kapalı, açık ve deniz dibi birikimlerinin en başta gelen bileşenlerinden biridir. Kapalı sistemlerde yüksek tuzluluğa sahip bazik gözenek suları, ortamda bulunan camsı bileşenlerle reaksiyona girerek klinoptiloliti oluştururlar. Bu tip sistemlerde klinoptilolitin yanı sıra alkali feldsparlar, kil mineralleri, camsı malzeme ve analsim de oluşmaktadır. Açık sistemlerde klinoptilolit, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camsı malzeme ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Derinliğin artması ile tuzluluk artacağından farklı mineraller de oluşabilmektedir. Bu tip sistemlerin kesitlerinde derinliğin artmasıyla sırasıyla camsı malzeme, montmorillonit, klinoptilolit ve riyolitik volkanik camların yüksek basınç altına dönüşmesi sonucunda oluşmaktadır.

2.2.5. Sentetik Zeolitler

Endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaçların boşluk ve atlaklarındaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmiştir [99]. İlk sentetik zeolit üretimi çalışmaları 1949'da Union Carvide Őirketinin laboratuvarlarında başlamıştır. Son otuz yıl içinde yaklaşık 150 tür yapay zeolit

laboratuarlarda sentez edilmiştir. Sentetik zeolitler doğal zeolite göre maksimum iyon değişim kapasitesine sahiptirler.

Zeolitlerin bileşimi, iç boşluk ve kanalların yapısı, katyon değiştirme özelliği, büyüklüğü, çevre koşullarında yapısının kararlılığı ve yapı bozukluğu gibi faktörler zeolitlerin ticari kullanımını etkileyen başlıca faktörlerdir. Sentetik zeolitlerin adsorplama, katalizör olma ve iyon değiştirici özelliklerine göre kullanım alanları daha çok sanayide olmaktadır.

2.2.6. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları

Zeolitler, gazların ve çözüldüden adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere üç önemli özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstri alanında oldukça etkin bir yere sahiptirler. Adsorplanmış suyun yapıdan kolayca uzaklaştırılması sonucu aktif hale gelen silika jel, aktif karbon ve zeolitler günümüzde en çok kullanılan ticari adsorbentlerdir. Sentetik zeolitler doğal zeolit türlerine göre daha üstün özelliklere sahip olmalarına rağmen doğal zeolitlerin doğada bol miktarda bulunması, ucuz olması ve modifiye etme imkanının olması nedeniyle endüstriyel alanda, tarım ve hayvancılık alanında ve çevre kirliliğinin kontrolünde kullanım potansiyeli bulmuştur.

2.2.7. Dünya’da ve Türkiye’ de Zeolit Oluşumu ve Üretimi

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit kaynakları 1950’lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Küba, ABD, Rusya, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan dünya zeolit rezervleri açısından önemli ülkeler arasındadır. 1997 yılı verilerine göre dünyadaki doğal zeolit üretiminin yıllık 3 milyon tondan fazla olduğu ifade edilmektedir. Ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volkanik oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır [75]. Türkiye’de detaylı rezerv etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir [73].

Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise Türkiye'nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir.

Ülkemizde zeolit üretimi yapan iki özel şirket ve bir de devlet kuruluşu vardır. Bunlardan devlet kuruluşu olan Etibank Bigadiç Kolemanit işletmesi kendi işletme sınırları içerisinde alttaki boratlı birimler üzerinde bulunan zeolitli tüfleri dekapaj sırasında alarak Balıkesir ve Söke'de bulunan çimento fabrikalarına satmaktadır [75].

Zeolit, dünya genelinde yaygın bir mineral oluşu hem de yukarıda açıklanan bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ötürü araştırmacılar tarafından ekonomik açıdan uygun bir adsorbent olarak ilgi görmüş ve bu kapsamda birçok araştırma gerçekleştirilmiştir. Bunlardan bazıları Çizelge 2.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.6. Çeşitli boyaaların zeolit örnekleriyle adsorpsiyonuna yönelik bazı çalışmalar ve sonuçları

Materyal	Boya	Adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g)	Referans
Klinoptilolit	Metilen Mavisi	19,9	[72]
Klinoptilolit	Rhodamine B	12,4	[72]
Klinoptilolit	Malachite green	19,7	[77]
HTAB- Klinoptilolit	Reaktif black 5	60,6	[78]
HTAB- Klinoptilolit	Reaktif red 239	111,1	[78]
CTAB-Klinoptilolit	Reaktif black 5	12,1-12,9	[78]
CTAB- Klinoptilolit	Reaktif red 239	11,0-15,9	[79]
Klinoptilolit	Basic red 46	8,6	[80]
HTAB- Klinoptilolit	Reaktif yellow 176	13,2	[80]
CTAB- Klinoptilolit	Reaktif yellow 176	5,5	[80]
Klinoptilolit	Toluidine blue O	33,0-58,7	[54]

Meshko ve ark. [76] granüllü aktif karbon ve doğal klinoptilolit üzerine MG-300 (2-[[[4-metoksifenil]metilhidrazon]metil]-1,3,3-trimetilindolyum metoksi sülfat) ve MG-400 (2-[[4-[etil(2-hidroksietil)amino]fenil]azo]-6-metoksi-3-metilbenzotiyoozonyum klorür) adlı iki temel boyanın adsorpsiyonunu incelemiştir. boyanın balangıç konsantrasyonunun ve adsorbent miktarının etkisi batch reaktör kullanılarak araştırmıştır. Denge çalışmaları, her iki boya için granüllü aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesinin doğal zeolitten daha yüksek olduğunu göstermiştir. kinetik çalışmalar için, genişletilmiş kütle transfer direnci ile kombine edilmiş homojen difüzyon modeli önerilmiştir. Doğal zeolit üzerine iki boyanın adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 55,9 ve 14,9 mg/g'dır.

Armağan ve ark. [81], üç reaktif azo boyanın (reaktif black 5, reaktif red 239 ve reaktif yellow 176) adsorpsiyonu için Türkiye klinoptilolit üzerine geniş kapsamlı bir araştırma yapmıştır ve bir kil türü ve sepiolit ile yapılan adsorpsiyon çalışması karşılaştırılmış. Adsorpsiyon sonuçları, hem doğal sepiolit hem de doğal zeolitin reaktif boyaların adsorpsiyon kapasitesini sınırladığını göstermiştir. Quaterner aminlerle (hekzadesiltrimetilamonyum bromür (HTAB) modifikasyonundan sonra, adsorpsiyonda kayda değer ilerleme olmuş. Klinoptilolit yüzeyinde amin moleküllerinin çift tabaka oluşumu ile ilişkili bir elektrostatik adsorpsiyon mekanizması önerilmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine uymuş ve modifiye edilmiş zeolitin, reaktif red, yellow ve black için sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi 111, 89 ve 61mg/g olarak bulunmuştur.

Benkli ve ark [82], reaktif azo boyalar, reaktif black 5, red 239 ve yellow 176'ın giderimi için HTAB ile modifiye edilmiş klinoptiloliti kullanmıştır. Sonuçlar, modifiye edilmiş zeolit ile boyaların giderim sırasının black > yellow > red olduğunu göstermiştir. Zeolit yüzeyinin HTAB ile kaplanma hesaplamaları boyanın maksimum giderimini mümkün kılan çift tabaka oluşumunu işaret etmiştir.

Karadağ ve ark. [80], Basic red 46 (BR46) ve reaktif yellow 176 (RY176) ın adsorpsiyonu için ham zeolit ve surfaktan ile modifiye edilmiş zeolit çalışmıştır ve boya adsorpsiyonunda setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve hekzadesiltrimetilamonyum bromür (HTAB) gibi farklı surfaktanların etkisini araştırmıştır. BR46'ın doğal zeolit üzerine adsorpsiyonunda artan pH ile artarken, pH RY176'ın adsorpsiyonuna kayda değer etki göstermemiştir. İyonik kuvvetteki artış BR46'ın adsorpsiyonunda azalışa,

RY176'nin adsorpsiyonunda artışa sebep olmuştur. BR46'nin doğal zeolit üzerindeki adsorpsiyonu RY176'nin CTAB ve HTAB ile modifiye edilmiş zeolitteki adsorpsiyonundan daha olumlu bir sonuç vermiştir. Ayrıca diğer reaktif boyaların adsorpsiyon çalışması için CTAB ile modifiye edilmiş zeolit ve doğal zeoliti araştırmışlardır. Reaktif Red 239'nin adsorpsiyon kapasitesinin boya molekülünün hidrofilik özelliğinden dolayı Reaktif Blue 5'nin kinden iki kat daha fazla olduğunu bulmuşlardır. Anyonik boyalar için ikinci dereceden tepkime kinetiği uyduğu göstermiştir. Hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi boyanın başlangıç konsantrasyonu ile artmakta, fakat pH ve sıcaklıkla lineer bir ilişki göstermemekteymiş.

Alpat ve ark. [54], Toluidin blue O (TBO) in adsorpsiyonu için Türkiye klinoptiloliti kullanmışlardır. Kinetik çalışmalar, TBO'nun klinoptilolit üzerindeki adsorpsiyonunun iki adımlı difüzyon prosesi ile ikinci dereceden adsorpsiyon modeline uyduğunu göstermiştir. Klinoptilolit üzerinde TBO'un adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi birinci ve ikinci difüzyon prosesi için 8,72 ve 19,02 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Adsorpsiyon izotermi hem Langmuir hem de Freundlich modeline uymuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 11 de $2,1 \cdot 10^{-4}$ mol/g olarak hesaplamışlardır.

Wang ve ark. [72], Avustralya ya özgü doğal klinoptiloliti basic boyanın adsorpsiyonu için test etmişlerdir. Doğal zeolit, 50°C'de Rhodamine B ve metilen blue için sırasıyla $2,8 \cdot 10^{-5}$ ve $7,9 \cdot 10^{-5}$ mol/g'lık maksimum adsorpsiyon sergilemiştir. Kinetik çalışmalar, adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu ve iki kademeli difüzyon prosesi olarak tanımlanabileceğini göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta ve fenton oksidasyonu ile yenilenen zeolitler ilk kullanılan zeolitlerden daha az olmasına rağmen benzer adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. İki yenileme tekniği ile yalnızca %60 kapasite geri kazanılabilmiş [83].

Wang ve Ariyanto [77], ayrıca Avusturya ya özgü doğal zeolit üzerinde Malachite green ve Pb^{+2} in sulu çözeltideki yarışmalı adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Tekli sistem için, Malachite greenin adsorpsiyon izotermine Langmuir izotermine uymuş ve adsorpsiyon kapasitesinin $5 \cdot 10^{-5}$ mol/g olarak hesaplanmış. İkili sistemde, malachite green ve Pb^{+2} zeolit üzerinde yarışmalı adsorpsiyon sergilemiş. Adsorpsiyon sırasıyla Pb^{+2} ve malachite green için %90 ve %80 azalmış. Ama toplam adsorpsiyon daha yüksektir. İkili sistemde, Pb^{+2} 'in zeolit üzerindeki adsorpsiyonu göreceli olarak daha

seçiciymiş. Malachite green ve Pb^{+2} 'in kinetik çalışması birinci derece tepkime kinetiğine uyduğunu göstermiştir.

Han ve ark. [84], Çine özgü doğal zeolit ile kolon sisteminde metilen blue'nun adsorpsiyonu farklı akış hızları ve farklı başlangıç konsantrasyonlarında çalışmışlar ve kinetik parametreleri değerlendirmişler. Sonuçlar, metilen blue'nun sulu çözeltiden gideriminde doğal zeolitin etkili olduğunu göstermiş. Elde ettikleri veriler Thomas model eşitliğine uyum göstermiştir.

Sismanoğlu ve ark.[85], 298,15 K de Klinoptilolit tipi doğal zeolit üzerine Reaktif Red 195 (RR195) ve Reaktif Blue (RB21) adsorpsiyonunu araştırmıştır. Reaktif boyaların tekli ve ikili adsorpsiyonu Uv-Vis spektroskopisi ile takip edilmiş. İki tek-bileşenli (RB21 ve RR195) ve iki bileşenli RR195 ile RB21 ve RB21 ile RR195) sistemlerin izotermi belirlenmiş. Deneysel veriler tek bileşenli sistemin Langmuir izotermine uyduğunu göstermiştir. RB21 ve RR195 boyları için klinoptilolit'in tek tabaka kaplanma kapasitesi sırasıyla 9,652 ve 3,186 mg/g olarak hesaplanmıştır. İkili sistem için denge adsorpsiyon'un genişletilmiş Langmuir modeline uyduğunu analiz etmişlerdir. Tekli ve ikili boya sistemlerinin Klinoptilolit ile olan kinetik çalışması iki kinetik adsorpsiyon modeli kullanılarak, hesaplanmış. İkili ve tekli sistemde kinetik modeller içerisinde en uygun olanı yalancı ikinci derece tepkime kinetiği olarak belirlemişlerdir.

Han ve ark. [86], batch metodu ile sulu çözeltiden MG'in giderimi için doğal zeolitin kullanımını araştırmış ve mikrodalga ışını ile zeolit yenileme işlemi için kullanmışlardır. İzoterm verilerini Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan izotermine uygulanmış. İzoterm verilerine en iyi uyanın Koble-Corrigan olduğunu saptamışlardır. Kinetik çalışmalar sonucu adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiğine uyduğunu bulmuşlardır. Termodinamik hesaplamalar sonucu adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik bir proses olduğunu göstermişlerdir. Boya ile kaplı zolit mikrodalga ışınlarına maruz bırakılmış ve 10 dakika 160 W da gerçekleştirilen işlem sonucunda %85'i yenilenmiştir.

Yukarıdaki çalışmalar katyonik boyalar için zeolitin katyon değişim özelliğinden dolayı etkili bir adsorbent olduğunu gösterirken, anyonik boyalar için daha düşük kapasite

sergilemektedir. Sürfaktanlarla modifikasyonu sonrası, doğal zeolit anyonik boyalar için iyi bir adsorbenttir.

Ağır metal adsorpsiyonunda zeolitın kullanımı için, iyon değişim kinetiği önemlidir. Önceki araştırmalar, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonun genellikle iki kinetik modele uyduğunu göstermiştir. Bunlar yalancı birinci derece veya yalancı ikinci derecedir. Çizelge 2.7’de önceki araştırmalar ve bazı sonuçları verilmiştir.

Çizelge 2.7. Çeşitli doğal zeolitlerle yapılmış ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu

Materyal	Metal	Adsorpsiyon (meq/g)	Referans
Sardunya klinoptiloliti	Cu ⁺²	0,34	[87]
	Cd ⁺²	0,05-0,19	
	Pb ⁺²	0,27-1,2	
	Zn ⁺²	0,1	
Türkiye klinoptiloliti	Pb ⁺²	0,299-0,730	[88]
	Zn ⁺²	0,108-0,251	
	Cu ⁺²	0,022-0,227	
	Ni ⁺²	0,017-0,173	
	Cr ⁺³	0,237	
Doğal klinoptilolit	Ni ⁺²	0,068	[90]
	Zn ⁺²	0,106	
	Cu ⁺²	0,186	
	Cd ⁺²	0,082	
Klinoptilolit	Cd ⁺²	0,12-0,18	[91]
	Pb ⁺²	0,056	
	Cu ⁺²	0,130	
	Zn ⁺²	0,064	
	Ni ⁺² ,Co+2	0,031	
	Cd+2	0,0078	
Scolecite	Cd+2	0,0032	[92]
	Pb ⁺²	0,222	
	Zn ⁺²	0,734	
	Cd ⁺²	0,0053	
	Pb ⁺²	0,134	
Ukrayna klinoptiloliti	Cu ⁺²	0,405	[95]
	Ni ⁺²	0,222	

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. DeneYlerde Kullanılan Zeolit (Klinoptilolit) Özellikleri

Dünya genelinde yılda yaklaşık 4 milyon ton zeolit kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan zeolit grubu klinoptilolittir. Bu zeolit genellikle tarım, yapı ve arıtma alanlarında yaygın olarak kullanılır.

DeneYlerde kullanılan doğal zeolit İzmir, Enli Madencilik San. A.Ş.'den temin edilmiştir. Kullanılan doğal zeolitın fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de, kimyasal bileşimi ise Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. DeneYlerde kullanılan zeolitın fiziksel özellikleri

Özellikler	Değerler
Sertlik (Mosh)	3
Yığın yoğunluğu (kg/m ³)	500-1200
Hacimsel ağırlığı (kuru)(g/cm ³)	1,4-1,7
Hacimsel ağırlığı (doygun)(g/cm ³)	1,8-2
Özgül ağırlığı (g/cm ³)	2,1
Porozite (%)	35
Su adsorpsiyon kapasitesi (%)	135
Su tutma kapasitesi (%)	20-40
Yüzey alanı (m ² /g)	40,79
Isıl dayanımı (°C)	840
Basıç dayanımı (MPa)	10,10
Kristal boyutu (µm)	5-15
Ortalama gözenek yarıçapı (µm)	0,041
Beyazlık indeksi (%)	64,8-71,7

Çizelge 3.2. Deneyleerde kullanılan zeolitin kimyasal bileşimi

Oksit bileşenleri	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	K.K.*
Ağırlıkça %	67,11	11,84	1,47	1,15	2,18	0,38	3,44	0,07	<0,01	0,02	<0,001	12,5

*K.K: Kızdırma kaybı

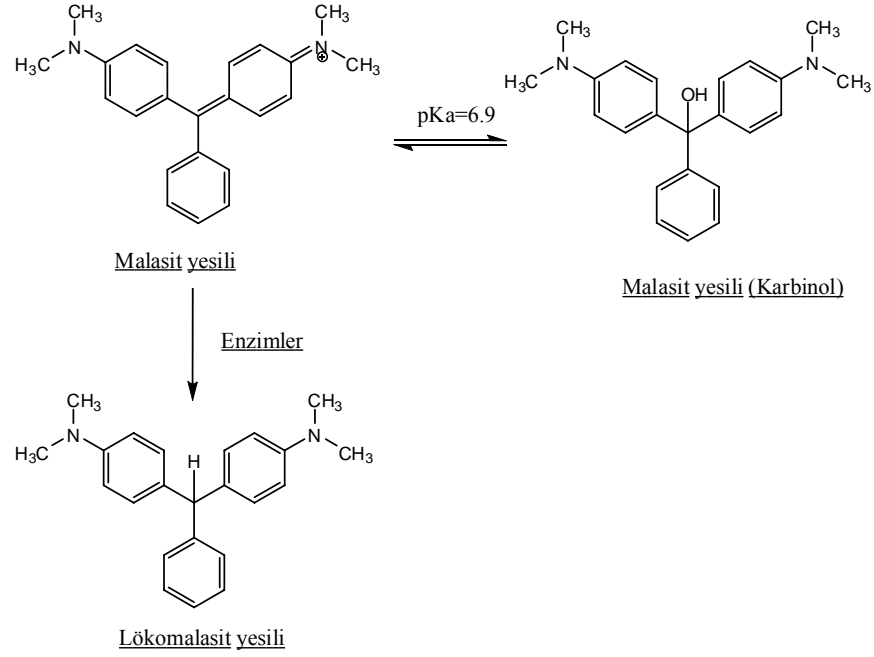
3.1.2. Deneyleerde Kullanılan Boyar Maddeler ve Özellikleri

Deneyleerde Merck marka Rhodamin B ve Malachite green boyar maddeleri kullanılmıştır. Bu boyar maddeler ile ilgili bazı bilgiler aşağıda belirtilmiştir.

3.1.2.1. Kullanılan Boyar Maddeler

a) Malachite Green

Malachite green (Malaşit yeşili, MG)'in IUPAC adı: 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenilmetil]-N,Ndimetil-anilin'dir. Bu boya diğer pek çok boya türlerinde olduğu gibi farklı ticari isimlerle piyasaya sunulmaktadır. Victoria green B, yeni Victoria green ekstra, Diamond green B, BX katı green, light green ve astramalachite green bunlardan bazılarıdır. Malachite green'in renk indeks numarası Cl.42000 ve tür Cl basic green 4 olarak bilinir. Malachite green tekstil sanayinde deri ve akrilik elyaf boyanmasında, su ürünlerinde ve kağıt sanayinde kullanılmaktadır. Kullanılan machite green'in çeşitlilik göstermesi malachite greenin farklı tuzlar şeklinde bulunmasındandır. Malachite greenin tuz ve karbinol formu olmak üzere iki iyonik formu ile enzim ortamdaki lökomalachite formu aşağıda Şekil 3.1'de gösterilmiştir [97].



Şekil 3.1. Malachite green'in karbinol ve lökomalaşit yeşili formunun kimyasal yapısı

Malachite green'in asitlik sabiti (pKa) 6,9' dur. Malachite green pH 4,0 ortamda %100, pH 6,9'da %50, pH 7,4'de %25 ve pH 10,1'de %0 iyonize olur. Malachite green alkali sularda aktif yapısını kaybederek renksiz ve daha az çözünen karbinol formuna dönüşür [97].

Malachite green karbinol formunun sudaki çözünürlüğü düşüktür (0,5 mg/L konsantrasyonda doyumluğa ulaşmaktadır). Doygunluk seviyesinin üzerindeki miktar yeşilimsi ve beyaz renkte tortular oluşturarak çökelme meydana getirmektedir

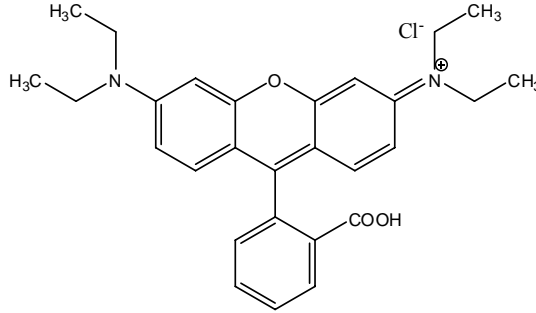
Malachite green, 1930'ların başından itibaren bazı ülkelerde su ürünleri yetiştiriciliği faaliyetlerinde antifungal ve antiprotozoal tedavi amaçlı balık, balık yumurtası ve kabuklularda kullanılmıştır. Günümüzde de bazı ülkelerde akvaryum balıkçılığında kullanılmaktadır. İnsan gıdası olarak tüketilecek su ürünlerinde kullanılmasına müsaade edilmemektedir.

Malachite green memeli hücrelerine sitotoksik etkisi yüksek olan ve tümör ilerletici ajan olarak görev yapan bir maddedir. Bu boya besin zincirine girebilir ve insanlarda kanserojenik, mutajenik ve taratojenik etkilere sebep olabilir.

b) Rhodamine B

Rhodamine B (RB), rhodamine basic violet 10, rhodamine 610 olarak tanımlanmaktadır. Rhodamine B suda yüksek oranda çözülebilen boyarmaddedir. Genel olarak bazı özellikler taşıyan boyar madde grubunda yer almakla birlikte Rhodamine B amfoterik özelliği bulunmaktadır. Böylelikle boyar maddelerin rengini veren kromofor grupları molekülün kation grubunu oluşturmaktadır. Boyar maddelerin bağlanma eğilimlerini sağlayan oksokromlar ise molekülerde yer alan dimetilamino gruplarıdır. Boyar maddelerin kromofor grupları kuinoid halkalarla bağlanmaktadır (çift bağlı halkalara). Rhodamine B boyar maddesi xanthene kimyasal grubu ve fluorene alt grubunda olup üç aril halkanın ikisinde dimetilamino grubu bir tanesinde ise karboksil grubu vardır.

Rhodamine B, yaygın olarak tekstil endüstrisinde, gıda endüstrisinde, ilaç endüstrisinde ve mikrobiyolojik çalışmalarda renklendirici olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte floresan etkisi nedeni ile suyunun takibi amacı ile hidrojeolojik çalışmalarda kullanılmaktadır [98].



Şekil 3.2. Rhodamine B'nin kimyasal yapısı

Yapılan araştırmalar Rhodamine B'nin, ağızdan alındığında veya deri ile temas durumunda insan ve hayvan sağlığına zararlı olabileceğini göstermiştir. Deri ile temas halinde ciltte, gözde ve solumada tahrişlere sebep olmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda kanser riski taşıdığı, üreme ve sinir sistemini etkilemesinin yanı sıra kronik toksisiteye sebep olduğu ispatlanmıştır [99-101].

Rhodamine B ve Malachite green'in bazı özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Rhodamin B ve Malachite green'nin özellikleri

Yaygın Adı	Malachite green	Rhodamine B
Diğer adları	Aniline green; Basic green 4; Diamond green B; Victoria green B	Rhodamine 610, C.I. Pigment Violet 1, Basic Violet 10
IUPAC adı	4-[(4-dimetilaminofenil)fenilmetil]-N,N-dimetilanilin	[9-(2-karboksifenil)-6-dietilamino-3-xanthenylidene]-dietilammonyum klorür
Molekül Formülü	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Molekül ağırlığı	364,91 [g/mol]	479,01 [g/mol]
Sudaki Çözünürlüğü	25°C'de 4.10 ⁴ mg/L	50 g/L
Etanoldeki çözünürlüğü	Oldukça fazla	Oldukça fazla
Renk	Yeşil	Yeşil kristaller veya kırmızı mor toz. Suda çözüldüğünde kırmızı
pH'a göre Rengi (indikatör özelliği)	Suda çözüldüğünde yeşil-mavi pH 2'nin altında sarı pH 2'de yeşil pH 14'de renksiz	indikatör özelliği yok
λ_{max}	617 nm	554 nm

3.1.2.2. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Boyar madde çözeltilerini hazırlamak için, öncelikle 500-1000 mg/L (ppm) lik stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra istenen konsantrasyonlardaki (20, 40, 60, 80, 100, 120 ve 140 mg/L) boya çözeltileri stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlandı. Boya çözeltilerinin pH'ları 0,1N NaOH ve 0,1N HCl çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

3.1.3. Deneylerde Kullanılan Aletler

Spektrofotometre (PG Instruments marka, T80 model UV-Visible spektrofotometre); Boyar maddenin maksimum dalga boyundaki absorbansını okumak için kullanıldı.

pH metre (CPC-501); Boya çözeltilerin pH'sının ayarlanmasında kullanıldı.

Santrifüj (Elektro-mag M 4812P_{II}); Numunelerdeki adsorbentin çöktürülmesinde kullanıldı.

Analitik Terazî (Precisa, Series XB); Maddelerin hassas bir şekilde tartılmasında kullanıldı.

Sıcaklık Kontrollü Çalkalamalı Su Banyosu (Memmert); Adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

Mikropipet (Microlit); Numunelerin alınmasında kullanıldı.

Cam Malzemeler; Çeşitli ebatlarda erlenmayerler, beherler, mezürler, pipetler ve santrifüj tüpleri kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Adsorpsiyon Deneyleri

Tekli ve ikili sistemdeki adsorpsiyon deneyleri 0,05g zeolit üzerine 25ml (ikili sistem için toplam hacim 25 mL) boya çözeltileri ilave edilerek 130 d/d karıştırılma hızında, sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında bu karışımlardan 3'er mililitrelik numuneler alındı ve bunlar 4200 rpm'de 3 dk santrifüjlendi. Bu numunelerin maksimum absorbansları, UV-visible spektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda (λ_{max}) Malachite green için 617 nm'de, Rhodamine B için 554 nm'de ölçüldü. Zeolit üzerine adsorplanan boyar madde miktarları, boyanın başlangıç konsantrasyonundan son konsantrasyonun çıkarılarak hesaplandı. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyon, pH ve sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi.

Tekli sistemde, adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler, 20, 40, 60, 80, 100, 120 ve 140 mg/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak yapıldı. Rhodamin B ve malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunu her bir derişim için 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C'de rhodamin için doğal pH 3,92, malachite green için doğal pH 3,95' de gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlardan derişim etkisini açıklamak için sadece 20°C'deki veriler sunulmuştur.

Tekli sistemde boyar maddelerin zeolit tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi, rhodamine B için 3,5,7 ve 9'da, malachite gren için ise 3,5 ve 7'de çalışıldı. Deneyler; Rhodamine B ve Malachite green için 20°C'de 80 mg/L derişimde gerçekleştirildi.

Tekli sistemde boyar maddelerin zeolit tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C'de Rhodamin B için doğal pH 3,92'de, Malachite green için doğal pH 3,95'de 80 mg/L'lik konsantrasyonunda incelenmiştir. Her iki boyar madde için 140, 120, 100, 80, 60, 40, 20 mg/L konsantrasyonları 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C'de çalışılarak farklı sıcaklıklardaki orijinal adsorpsiyon izotermleri çizilmiştir.

İkili sistemde yapılan deneylerde boyar madde karışımlarının zeolit üzerine adsorpsiyonu incelendi. Malachite green'in 50 mg/L sabit konsantrasyonu ile Rhodamine B'ni farklı başlangıç konsantrasyonun (100, 80, 60, 40, 20mg/L) ve Rhodamine B'nin 50 mg/L sabit konsantrasyonu ile malachite green'in farklı başlangıç konsantrasyonun karıştırılmasıyla, doğal pH'da 20°C'de 25 ml 0,05g zeolit kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Çözelti Ortamından Uzaklaştırılan Boyar Madde Miktarlarının Hesaplanması

Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$q_e(x/m) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad (3.2.1)$$

Burada; q_e : adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g), x : adsorplanan boyar maddenin kütlesi (mg), m : adsorbentin kütlesi (g), C_0 : Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_e : adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L), V : kullanılan çözelti hacmi (L), W : kullanılan adsorbentin miktarıdır (g).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, zeolit adsorbent olarak, sulu ortamda Rhodamine B ve Malachite green kimyasal boyar maddelerin tekli ve ikili sistemde adsorpsiyon metoduyla giderimi çalışıldı ve adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi belirlendi. Tekli sistemde, her iki boyar maddenin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık ve pH etkileri deneysel olarak incelendi. Tekli sistemde, her iki boyar madde için izoterm verilerinin Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu incelendi. Ayrıca, tekli sistemde her iki boyar madde için adsorpsiyon kinetiği incelendi ve termodinamik parametreler hesaplandı. İkili sistemde ise adsorpsiyon üzerine derişim etkisi ve temas süresi incelendi. Ayrıca Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin izoterm modellerine uyumu araştırıldı. İkili sistemde, boyar maddelerin adsorpsiyon kinetiği incelendi.

4.1. Boyar Maddenin Sulu Çözeltiden Giderilmesi Üzerine Temas Süresinin Etkisi

Zeolit tarafından Rhodamine B ve Malachite green'nin sulu ortamdan adsorpsiyon metodu ile uzaklaştırılması üzerine temas süresinin etkisi; başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı ve pH gibi bütün deneysel parametreler çeşitli zaman aralıklarında (1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 ve 300 dk.) incelendi. İncelenen şartlar altında (20°C'de doğal pH'da), ilk dakikalarda hızlı bir adsorpsiyon gözlenmiş olup, düşük konsantrasyonlar (20, 40 ve 60 mg/L) için 1. dakikadan itibaren yüksek bir adsorpsiyon meydana gelmiş ve daha sonra sulu çözeltiden giderilen boyar madde miktarında Rhodamine B boyası için 20 mg/L ve 40 mg/L için 15.dakikaya, 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, 120 mg/L ve 140 mg/L için 180 dakikaya kadar, Malachite green için 20 mg/L ve 40 mg/L için 15.dakikaya, 60 mg/L ve 80 mg/L için 90 dakikaya, 100 mg/L, 120 mg/L ve 140 mg/L için 180 dakikaya kadar bir artış görülmüştür. Bu dakikadan sonra adsorplanan boyar madde miktarında bazı durumlarda önemsenmeyecek derecede artış ve azalışlar (yaklaşık olarak %1-2 civarında) görülmüştür. Bu nedenle, bu çalışmada gerçekleştirilen hesaplamalarda yukarıda belirtilen süreler, denge süreleri olarak kabul edilmiştir.

4.2. Adsorpsiyon Üzerine Başlangıç Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini belirlemek için Rhodamine B ve Malachite green'in 20, 40, 60, 80, 100, 120 ve 140 mg/L'lik konsantrasyonlar çalışılmıştır. Elde edilen bulgular sırasıyla Çizelge 4.1. ve 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Rhodamin B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler.

Zaman	20 mg/L				40 mg/L			
	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads
1	0,17	19,83	9,91	99,14	0,22	39,78	19,89	99,44
5	0,07	19,93	9,97	99,67	0,19	39,81	19,90	99,52
10	0,04	19,96	9,98	99,81	0,16	39,84	19,92	99,61
15	0,01	19,99	10,00	99,97	0,13	39,87	19,94	99,68
30	-	-	-	-	0,05	39,95	19,97	99,87
45	-	-	-	-	0,02	39,98	19,99	99,94
60	-	-	-	-	0,00	40,00	20,00	100,00
90	-	-	-	-	0,01	39,99	20,00	99,99
120	-	-	-	-	-	-	-	-
180	-	-	-	-	-	-	-	-
240	-	-	-	-	-	-	-	-
300	-	-	-	-	-	-	-	-

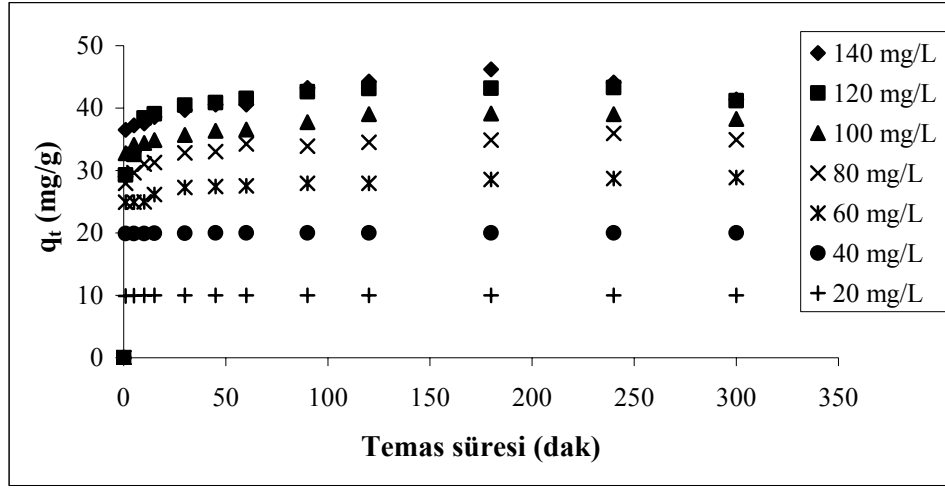
Zaman	60 mg/L				80 mg/L			
	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads
1	10,19	49,81	24,91	83,03	24,12	55,88	27,94	69,85
5	10,19	49,81	24,91	83,03	20,75	59,25	29,63	74,07
10	10,07	49,93	24,97	83,22	18,00	62,00	31,00	77,50
15	7,65	52,35	26,18	87,26	17,42	62,58	31,29	78,22
30	5,39	54,61	27,31	91,02	14,39	65,61	32,81	82,02
45	5,13	54,87	27,44	91,45	13,96	66,04	33,02	82,55
60	4,91	55,09	27,54	91,81	11,45	68,55	34,28	85,69
90	4,13	55,87	27,93	93,11	12,20	67,80	33,90	84,74
120	4,07	55,93	27,97	93,23	11,00	69,00	34,50	86,26
180	2,90	57,10	28,55	95,17	10,23	69,77	34,88	87,21
240	2,57	57,43	28,72	95,72	8,07	71,93	35,96	89,91
300	2,30	57,70	28,85	96,16	10,19	69,81	34,91	87,27

Çizelge 4.1. (Devam) Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Rhodamin B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler

Zaman	100 mg/L				120 mg/L			
	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	%Ads	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	%Ads
1	34,47	65,53	32,77	65,54	61,43	58,57	29,28	48,81
5	31,83	68,17	34,09	68,17	54,83	65,17	32,59	54,31
10	31,15	68,85	34,43	68,86	43,15	76,85	38,43	64,04
15	30,21	69,79	34,89	69,79	41,85	78,15	39,08	65,13
30	28,58	71,42	35,71	71,42	39,05	80,95	40,48	67,46
45	27,25	72,75	36,38	72,75	38,24	81,76	40,88	68,13
60	26,87	73,13	36,57	73,13	36,95	83,05	41,52	69,20
90	24,50	75,50	37,75	75,51	34,75	85,25	42,63	71,04
120	21,93	78,07	39,03	78,07	33,73	86,27	43,14	71,89
180	21,75	78,25	39,13	78,26	33,63	86,37	43,18	71,97
240	21,93	78,07	39,03	78,07	33,42	86,58	43,29	72,15
300	23,52	76,48	38,24	76,48	37,67	82,33	41,17	68,61

Zaman 140 mg/L				
t (dk)	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	%Ads
1	66,98	73,02	36,51	52,16
5	65,56	74,44	37,22	53,17
10	64,90	75,10	37,55	53,64
15	62,85	77,15	38,58	55,11
30	60,62	79,38	39,69	56,70
45	58,87	81,13	40,57	57,95
60	58,91	81,08	40,54	57,91
90	53,55	86,45	43,23	61,75
120	51,51	88,49	44,25	63,21
180	47,57	92,43	46,22	66,02
240	51,75	88,25	44,13	63,04
300	57,21	82,79	41,40	59,14

Çizelge 4.1 dikkate alınarak Rhodamine B'nin her bir konsantrasyonu için zamana karşı adsorplanan q_t değerleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Zeolit yüzeyine Rhodamine B'nin adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi (T: 20°C, doğal pH: 3,92, W/V: 0,05 g/ 25 mL)

Şekil 4.1'e dikkat edilirse adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun önemli derecede etkili olduğu görülmektedir. Rhodamine B'nin adsorpsiyonu düşük konsantrasyonlarda kısa sürede tamamlanırken, konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyon daha uzun sürelerde tamamlanmaktadır. Örneğin, 20 ve 40 mg/L'lik konsantrasyonlar için maksimum adsorpsiyonlar sırasıyla 15. dakikada 9,997 mg/g (% 99,97) ve 19,935 mg/g (% 99,68), 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, 120 mg/L ve 140 mg/L için 180.dakikada sırasıyla 28,55 mg/g (% 95,16), 34,88 mg/g (% 87,21), 39,13 mg/g (% 78,25), 43,29 mg/g (% 71,97) ve 44,25 mg/g (%63,21) olarak belirlendi. Artan konsantrasyon ile adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarlarında artış görülürken % adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür.

Çizelge 4.2. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Malachite green'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler (T:20°C, doğal pH:3.95, W/V: 0,05g/25 mL)

Zaman	20 mg/L				40 mg/L			
t (dk)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads
1	0,77	19,23	9,61	96,14	8,51	31,49	15,74	78,71
5	0,11	19,89	9,94	99,43	2,59	37,41	18,71	93,55
10	0,06	19,94	9,97	99,72	1,16	38,84	19,42	97,10
15	0,04	19,96	9,98	99,82	0,54	39,46	19,73	98,65
30	-	-	-	-	0,38	39,62	19,81	99,04
45	-	-	-	-	0,27	39,73	19,86	99,33
60	-	-	-	-	0,15	39,85	19,92	99,62
90	-	-	-	-	0,11	39,89	19,94	99,72
120	-	-	-	-	0,11	39,89	19,94	99,72
180	-	-	-	-	0,35	39,65	19,83	99,13
240	-	-	-	-	0,13	39,87	19,93	99,67
300	-	-	-	-	0,11	39,89	19,94	99,72

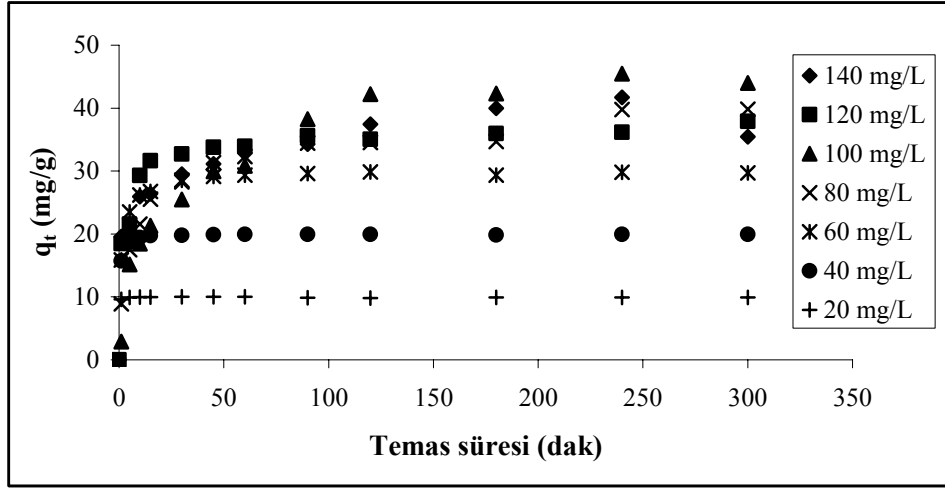
Zaman	60 mg/L				80 mg/L			
t (dk)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads
1	28,28	31,72	15,86	52,86	62,17	17,83	8,91	22,29
5	13,03	46,97	23,48	78,28	45,00	35,00	17,50	43,75
10	7,56	52,44	26,22	87,40	36,85	43,15	21,58	53,94
15	6,47	53,53	26,76	89,21	28,90	51,10	25,55	63,88
30	2,94	57,06	28,53	95,09	23,46	56,54	28,27	70,68
45	1,66	58,34	29,17	97,23	17,35	62,65	31,32	78,31
60	1,31	58,69	29,34	97,81	15,41	64,59	32,29	80,74
90	0,77	59,23	29,62	98,72	11,14	68,86	34,43	86,08
120	0,31	59,69	29,85	99,49	10,95	69,05	34,52	86,31
180	1,30	58,70	29,35	97,84	10,66	69,34	34,67	86,68
240	0,42	59,58	29,79	99,29	0,46	79,54	39,768	99,42
300	0,58	59,42	29,71	99,04	0,31	79,69	39,85	99,62

Çizelge 4.2. (Devam) Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Malachite green'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler (T:20°C, doğal pH:3,95, W/V: 0.05g/25 mL)

Zaman	100 mg/L				120 mg/L			
	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads
1	94,18	5,82	2,91	5,82	83,12	36,88	18,44	30,73
5	69,64	30,36	15,18	30,36	76,91	43,09	21,54	35,90
10	63,04	36,96	18,48	36,96	61,40	58,60	29,30	48,84
15	57,41	42,59	21,29	42,58	56,74	63,26	31,63	52,72
30	49,07	50,93	25,46	50,92	54,60	65,40	32,7	54,50
45	40,05	59,95	29,98	59,95	52,47	67,53	33,76	56,27
60	38,40	61,60	30,8	61,60	52,17	67,83	33,91	56,52
90	23,46	76,54	38,27	76,54	48,78	71,22	35,61	59,35
120	15,03	84,96	42,49	84,97	49,95	70,05	35,03	58,38
180	15,41	84,59	42,29	84,59	48,10	71,90	35,95	59,92
240	9,01	90,99	45,49	90,99	47,72	72,28	36,14	60,24
300	12,02	87,98	43,99	87,98	44,22	75,78	37,89	63,15

Zaman 140 mg/L				
t (dk)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads
1	100,87	39,13	19,56	27,95
5	100,19	39,81	19,90	28,43
10	88,07	51,93	25,96	37,09
15	87,19	52,81	26,40	37,72
30	80,99	59,01	29,50	42,15
45	77,78	62,22	31,11	44,44
60	74,29	65,71	32,85	46,93
90	71,48	68,52	34,26	48,94
120	65,08	74,92	37,46	53,51
180	60,04	79,96	39,98	57,12
240	56,54	83,46	41,73	59,61
300	69,05	70,95	35,47	50,67

Çizelge 4.2 dikkate alınarak Malachite green'in her bir konsantrasyonu için zamana karşı adsorplanan q_t değerleri Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Zeolit yüzeyine Malachite green'in adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisi (T: 20°C, doğal pH: 3,95, W/V: 0,05g/25 ml)

Şekil 4.2'den görüldüğü üzere düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon davranışının benzerlik gösterdiği ve çok düşük sürelerde yüksek bir giderim sonucu dengeye erişmekte ve bu noktadan sonra adsorplanan boya miktarı önemli ölçüde değişmemektedir. Yüksek boya konsantrasyonlarında ise adsorpsiyon işlemi daha uzun sürelerde tamamlandığı gözlenmiştir. Yani, adsorpsiyonun önemli derecede zaman ve konsantrasyona bağımlı olduğu görülmüştür. Örneğin; 20 mg/L'lik konsantrasyon için maksimum adsorpsiyon 15. dakikada 9,98 mg/g (% 99,82), 40 mg/L için 30. dakikada 19,80 mg/g (%99,81) , 60 mg/L'lik konsantrasyon için maksimum adsorpsiyon 120. dakikada 29,85 mg/g (% 99,85) ve 80, 100, 120, 140 mg/L konsantrasyon için maksimum adsorpsiyon 240. dakikada sırasıyla 39,85 mg/g (% 99,42), 45,50 mg/g (% 90,50), 36,14 mg/g (% 60,24), 41,73 mg/g (% 59,61) olarak belirlenmiştir. Artan konsantrasyonla adsorpsiyonun arttığı görülürken, % adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür.

4.3. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

Boyar madde çözeltilerinin başlangıç pH'ları hem adsorbent hem de boyar maddenin kimyasal davranışını bu da adsorplanan boya miktarında değişmelere neden olur. Bu nedenle yapılan deneysel incelemede; Malachite green ve Rhodamine B boyar maddelerinin adsorpsiyonu üzerine pH etkisi Rhodamine B için 3, 5, 7 ve 9 olmak üzere 4 farklı pH'da, Malachite greenin indikatör özelliğinden dolayı yüksek pH'larda rensizleştiğinden 3, 5 ve 7 olmak üzere 3 farklı pH'da gerçekleştirilmiştir. pH'nın etkisinin incelendiği deneylere ait bulgular Çizelge 4.3 ve 4.4.'de gösterilmiş olup C_e (mg/L), C_{ads} (mg/L), q_e (mg/g) ve % adsorpsiyon değerleri listelenmiştir. Zeolit tarafından Rhodamine B ve Malachite green'nin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi zamanın bir fonksiyonu olarak sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4'da gösterilmiştir.

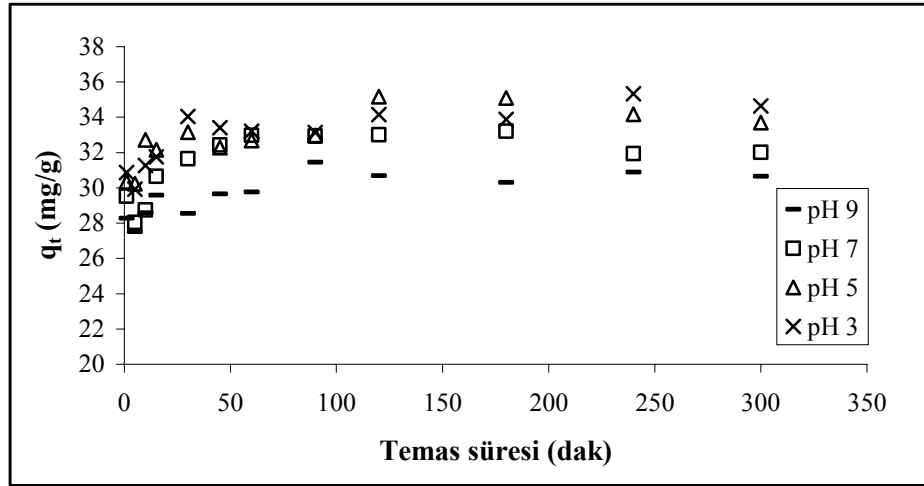
Çizelge 4.3. Farklı pH'larda Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler (C_0 : 80 mg/L, T: 20°C)

Zaman t (dk)	pH 3				pH 5			
	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	%Ads	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	%Ads
1	18,25	61,75	30,88	77,19	19,31	60,69	30,34	75,86
5	20,14	59,86	29,93	74,83	19,54	60,46	30,23	75,57
10	17,45	62,55	31,27	78,19	14,56	65,44	32,72	81,80
15	16,49	63,51	31,76	79,39	15,69	64,31	32,16	80,39
30	11,90	68,10	34,05	85,13	13,70	66,30	33,15	82,88
45	13,17	66,83	33,42	83,54	15,42	64,58	32,29	80,72
60	13,57	66,43	33,22	83,04	14,62	65,38	32,69	81,72
90	13,73	66,27	33,14	82,84	14,06	65,94	32,97	82,42
120	11,70	68,30	34,15	85,37	9,67	70,33	35,16	87,91
180	12,24	67,76	33,88	84,71	9,81	70,19	35,10	87,74
240	9,35	70,65	35,33	88,32	11,67	68,33	34,17	85,41
300	10,70	69,30	34,65	86,62	12,60	67,40	33,70	84,25

Çizelge 4.3. (Devam) Farklı pH'larda Rhodamine B'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler (C_0 : 80 mg/L, $T=20^\circ\text{C}$)

Zaman	pH 7				pH 9			
	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	%Ads	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	%Ads
1	20,94	59,06	29,53	73,83	23,46	56,54	28,27	70,67
5	23,93	56,07	28,03	70,08	24,99	55,01	27,51	68,76
10	22,50	57,50	28,75	71,88	22,83	57,17	28,58	71,46
15	18,68	61,32	30,66	76,65	20,84	59,16	29,58	73,95
30	16,72	63,28	31,64	79,11	22,90	57,10	28,55	71,38
45	15,13	64,87	32,44	81,09	20,71	59,29	29,65	74,12
60	14,06	65,94	32,97	82,42	20,48	59,53	29,76	74,41
90	14,13	65,87	32,94	82,34	17,12	62,89	31,44	78,61
120	13,97	66,04	33,02	82,54	18,61	61,39	30,69	76,73
180	13,59	66,41	33,20	83,01	19,38	60,62	30,31	75,78
240	16,12	63,88	31,94	79,85	18,21	61,79	30,89	77,23
300	15,99	64,01	32,01	80,02	18,68	61,32	30,66	76,65

Çizelge 4.3'deki veriler dikkate alınarak Rhodamine B'nin her bir pH'da zamana karşı adsorplanan q_t değerleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Zeolit yüzeyine Rhodamine B'nin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (C_0 : 80 mg/L, T : 20°C)

Şekil 4.3'den de görüldüğü üzere, artan pH ile Rhodaminin B'nin zeolit tarafından adsorpsiyonu azalmaktadır. Negatif yüklü olan zeolit, katyonik bir boya olan

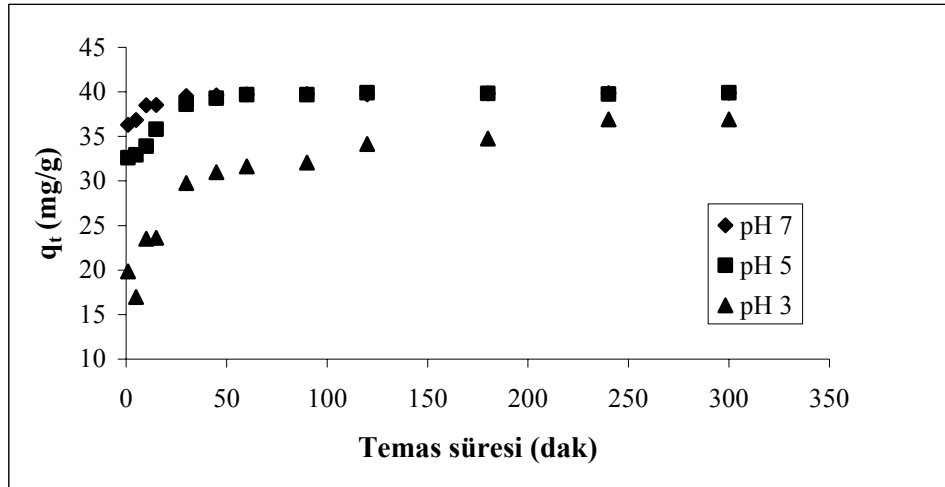
Rhodamine B molekülünü yüksek pH'larda daha iyi adsorplaması beklenirken oluşan bu durum pH 3,5'in üzerinde Rhodamine B boyasının zwitterionik formuna dönüşüp zeolit yüzeyindeki por içerisine doğru difüzyonunu, pH 3,5'in altındaki pH'larda bulunan monomerik formuna göre daha zor oluşundan kaynaklanabilir. Anandkumara ve Mandal [105], biyokütle tarafından Rhodamine B'nin adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisinde de benzer bir sonuç elde etmişlerdir.

Çizelge 4.4. Zeolit yüzeyine Malachite green'nin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (T: 20°C, C₀: 80 mg/L, W/V: 0,05g/25 mL)

Zaman	pH 3				pH 5			
	t (dk)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)
1	40,34	39,66	19,83	49,58	14,83	65,17	32,59	81,46
5	46,07	33,93	16,97	42,42	14,15	65,85	32,93	82,31
10	32,97	47,03	23,52	58,79	12,21	67,79	33,90	84,74
15	32,78	47,22	23,61	59,03	8,43	71,58	35,79	89,47
30	20,45	59,55	29,77	74,43	2,80	77,20	38,60	96,50
45	18,03	61,97	30,99	77,46	1,44	78,56	39,28	98,20
60	16,77	63,23	31,62	79,04	0,67	79,34	39,67	99,17
90	15,90	64,10	32,05	80,13	0,67	79,34	39,67	99,17
120	11,72	68,28	34,14	85,34	0,18	79,82	39,91	99,78
180	10,47	69,53	34,77	86,92	0,38	79,63	39,81	99,53
240	6,20	73,80	36,90	92,26	0,47	79,53	39,77	99,41
300	6,20	73,80	36,90	92,26	0,18	79,82	39,91	99,78

Çizelge 4.4. (Devam) Zeolit yüzeyine Malachite green'in adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (T: 20°C, C₀: 80 mg/L, W/V: 0,05g/25 mL)

Zaman pH 7				
t (dk)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads
1	7,41	72,59	36,30	90,74
5	6,32	73,68	36,84	92,10
10	3,01	77,00	38,50	96,24
15	2,93	77,07	38,54	96,34
30	0,91	79,09	39,55	98,86
45	0,81	79,19	39,59	98,99
60	0,56	79,44	39,72	99,30
90	0,52	79,48	39,74	99,35
120	0,58	79,42	39,71	99,28
180	0,35	79,65	39,83	99,57
240	0,27	79,73	39,87	99,66
300	0,17	79,83	39,91	99,79



Şekil 4.4. Zeolit yüzeyine Malachite green'in adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (C₀: 80 mg/L, T: 20°C)

Şekil 4.4 Malachite green'in zeolit tarafından adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi pH 5 ve pH 7 de ilk dakikalardan itibaren yüksek bir adsorpsiyon gözlenmiş daha sonra 60. dakikada maksimum seviyeye ulaşmıştır. En düşük adsorpsiyon pH 3'de 1. dakikada 19,83 mg/g (% 49,58) iken 240. dakikada maksimum adsorpsiyon 36,902 mg/g (% 92,26) olarak gözlemlendi. En fazla

adsorpsiyon ise pH 7'de 1. dakikada 36,295 mg/g (% 90,74) iken 60. dakikada maksimum adsorpsiyon 39,72 mg/g (% 99,30) olarak gözlemlendi. En düşük adsorpsiyonun pH 3'de olmasının nedeni düşük pH'larda ortamda fazlaca bulunan H⁺ iyonlarının katyonik karakterli olan malachite green boyası ile adsorbentin aktif bölgelerine adsorplanması için yarışmalı bir halde olduğuna işaret etmektedir. pH artığında, negatif yüklü olan zeolit yüzeyi daha fazla negatif yükü yüklenmesi sonucu malachite green ve zeolit yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimin artışıyla adsorpsiyonda artışa sebep olduğu söylenebilir. Benzer sonuç, Wang ve ark. [103] tarafından yapılan doğal zeolit tarafından malachite green boyar maddesinin adsorpsiyonunda ve Jin ve ark. [102] tarafından yapılan modifiye ve modifiyesiz zeolit üzerine metilen blue boyasının adsorpsiyonunda da gözlemlenmiştir.

4.4. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi 20, 30, 40 ve 50°C’de yapılan deneysel çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Rhodamine B ve Malachite green’inin zeolit tarafından adsorpsiyonu üzerine yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen C_e , C_{ads} , q_e ve % adsorpsiyon değerleri Çizelge 4.5 ve 4.6’de listelenmiştir.

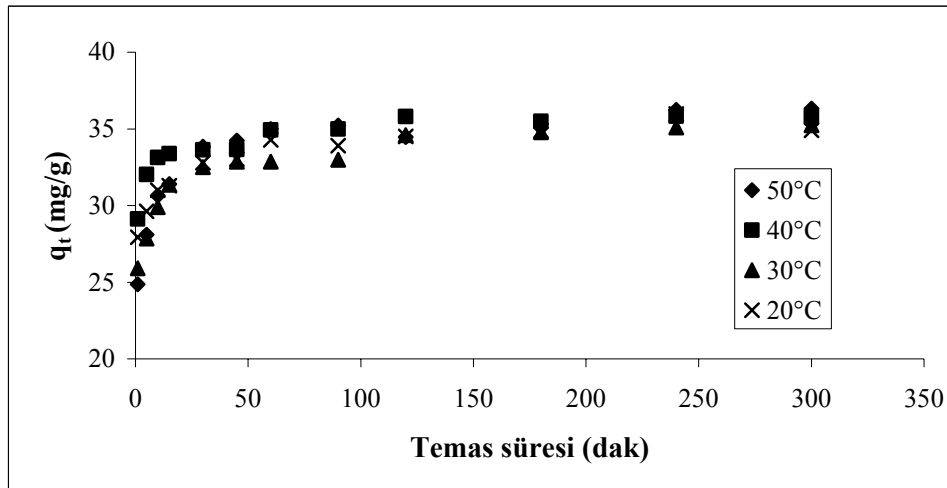
Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B’nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler(Doğal pH: 3,92, C_0 : 80 mg/L, W/V: 0,05g/25 mL)

Zaman T (dk)	20°C				30°C			
	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	%Ads	C_e (mg/L)	C_{ads} (mg/L)	q_e (mg/g)	%Ads
1	20,75	59,25	29,63	74,07	28,20	51,80	25,90	64,75
5	18,00	62,00	31,00	77,51	24,30	55,70	27,85	69,62
10	17,42	62,58	31,29	78,22	20,20	59,80	29,90	74,75
15	14,39	65,61	32,81	82,02	17,28	62,72	31,36	78,40
30	13,96	66,04	33,02	82,55	15,00	65,00	32,50	81,24
45	11,45	68,55	34,28	85,69	14,27	65,73	32,87	82,16
60	12,20	67,80	33,90	84,74	14,27	65,73	32,87	82,16
90	11,00	69,00	34,50	86,26	14,03	65,97	32,99	82,46
120	10,23	69,77	34,88	87,21	10,80	69,20	34,60	86,49
180	8,08	71,92	35,96	89,91	10,42	69,58	34,79	86,97
240	10,19	69,81	34,91	87,27	9,80	70,20	35,10	87,74
300	20,75	59,25	29,63	74,07	9,52	70,48	35,24	88,10

Çizelge 4.5. (Devam) Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler(Doğal pH: 3,92, C₀: 80 mg/L, W/V: 0,05g/25 mL)

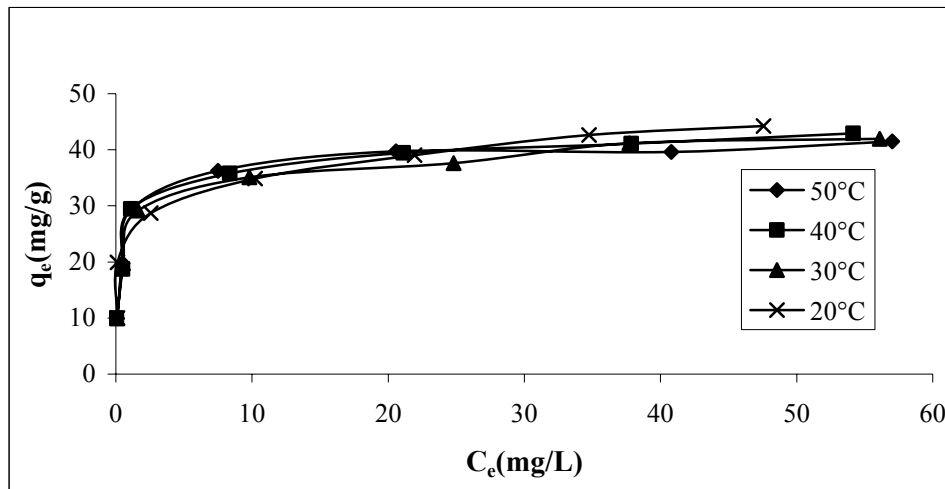
Zaman	40°C				50°C				
	T (dk)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads
1		21,77	58,23	29,12	72,79	30,27	49,74	24,87	62,17
5		15,93	64,07	32,04	80,09	23,79	56,22	28,11	70,27
10		13,72	66,28	33,14	82,85	18,71	61,30	30,65	76,62
15		13,23	66,78	33,39	83,47	17,19	62,81	31,41	78,51
30		12,75	67,25	33,63	84,06	12,32	67,68	33,84	84,60
45		12,70	67,30	33,65	84,13	11,54	68,46	34,23	85,58
60		10,14	69,86	34,93	87,33	10,02	69,98	34,99	87,48
90		10,02	69,98	34,99	87,48	9,55	70,46	35,23	88,07
120		8,38	71,62	35,81	89,53	11,07	68,94	34,47	86,17
180		9,00	71,00	35,50	88,75	9,86	70,15	35,07	87,68
240		8,34	71,67	35,83	89,58	7,51	72,50	36,25	90,62
300		8,41	71,60	35,80	89,49	7,36	72,64	36,32	90,80

Çizelge 4.5'teki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan Rhodamine B'nin miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklık ile değişimi şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Zeolit yüzeyine Rhodamine B'nin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (Doğal pH: 3,92, C₀: 80 mg/L, W/V: 0,05g/25 mL)

Şekil 4.5 Rhodamine B'nin zeolit tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, konsantrasyon ve pH etkisinde olduğu gibi burada da ilk dakikalardan itibaren yüksek oranda adsorpsiyon gözlenmiş ve zamanın ilerlemesiyle adsorpsiyon maksimum düzeye ulaşmıştır ve maksimum adsorpsiyon 180. dakikada 34,88 mg/g (%87,21), 30°C ve 50°C'de maksimum adsorpsiyonlar sırasıyla 240. dakikada 35,098 mg/g (%87,74), 36,25 mg/g (%90,61), 40°C'de maksimum adsorpsiyon 120. dakikada 35,81 mg/g (% 89,52) olarak belirlenmiştir. Sıcaklıklara göre adsorplanan miktarlar birbirine çok yakın olduğundan dolayı sıcaklığın etkisi azdır. Az da olsa artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesindeki artış adsorpsiyon olayının endotermik olduğuna işaret etmektedir. Rhodamin B'nin sıcaklık çalışmasındaki sonuçlara benzer sonuçlar; Jin ve ark.[102] metilen blue ve orange II'nin zeolit tarafından adsorpsiyonunda ve wang ve ark. [103] metilen blue, rhodamine B ve kristal violetin gideriminde zeolit MCM-22 tarafından adsorpsiyonunda benzer bir sıcaklık etkisi gözlemlenmiş ve bu etkiyi boyar maddelerin partikül içi difüzyonundan kaynaklandığını ve difüzyonun baskın bir proses oluşuyla açıklamışlardır.



Şekil 4.6. Zeolit yüzeyine Rhodamine B'nin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda denge derişimlerine karşı dengedeki q_e değerleri (Doğal pH: 3,92, W/V: 0,05g/25 mL)

Ayrıca, denge anında çözültide kalan boyar madde konsantrasyonuna karşı, adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarının orijinal adsorpsiyon izotermleri aşağıda şekil 4.6'da gösterilmiştir. Şekle dikkat edilirse Rhodamine B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun monolayer adsorpsiyona işaret eden Langmuir tipi izoterme uyum

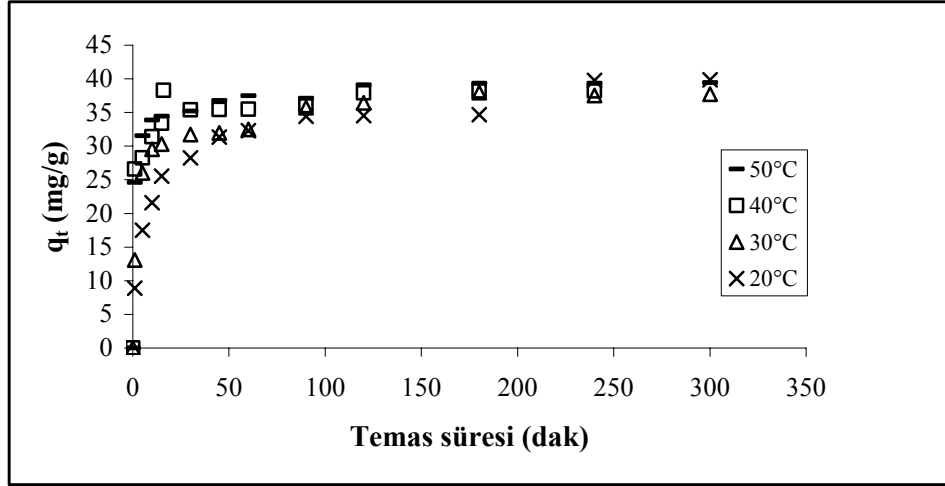
sağladığı görülmektedir. Ayrıca bu durum adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşiminin de kuvvetli olduğuna işaret etmektedir.

Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıklarda Malachite green'nin zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda zamana göre elde edilen bazı değerler (Doğal pH: 3,95, C₀: 80 mg/L, W/V: 0,05g/25 mL)

Zaman 20°C					30°C			
t (dk)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads
1	62,17	17,83	8,92	22,29	62,17	17,83	8,92	22,29
5	45,00	35,00	17,50	43,75	27,92	52,08	26,04	65,09
10	36,85	43,15	21,58	53,94	20,94	59,06	29,53	73,83
15	28,90	51,10	25,55	63,88	19,39	60,61	30,31	75,76
30	23,46	56,54	28,27	70,68	16,58	63,42	31,71	79,28
45	17,35	62,65	31,33	78,31	16,09	63,91	31,96	79,89
60	15,41	64,59	32,30	80,74	15,02	64,98	32,49	81,22
90	11,14	68,86	34,43	86,08	8,59	71,41	35,70	89,26
120	10,95	69,05	34,53	86,31	7,17	72,83	36,42	91,04
180	10,65	69,35	34,67	86,68	4,07	75,93	37,96	94,91
240	0,46	79,54	39,77	99,42	4,91	75,09	37,55	93,87
300	0,31	79,69	39,85	99,62	4,56	75,44	37,72	94,30

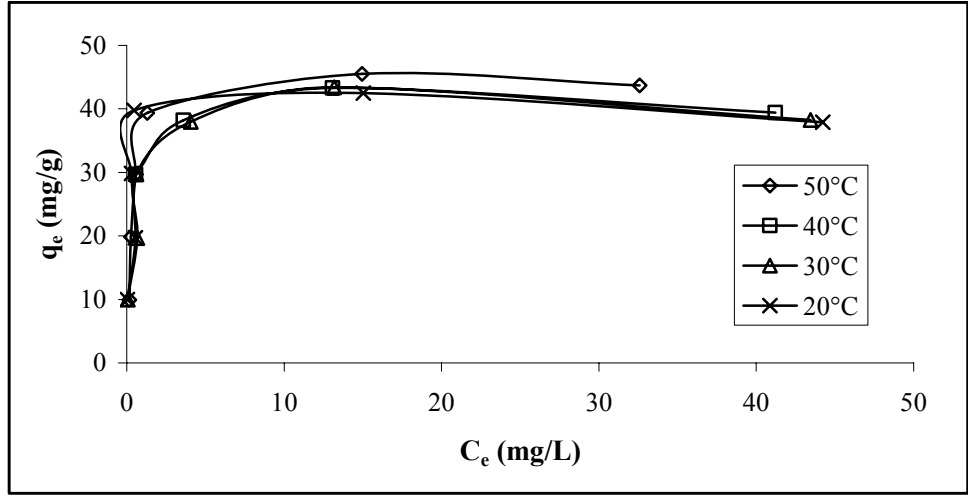
Zaman 40°C					50°C			
t(dk)	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads	C _e (mg/L)	C _{ads} (mg/L)	q _e (mg/g)	%Ads
1	26,86	53,14	26,57	66,43	30,84	49,17	24,58	61,46
5	23,46	56,54	28,27	70,68	14,73	65,27	32,64	81,59
10	17,26	62,75	31,37	78,43	12,11	67,89	33,95	84,86
15	13,18	66,82	33,41	83,53	11,14	68,86	34,43	86,08
30	9,20	70,80	35,40	88,50	9,59	70,41	35,21	88,01
45	9,11	70,90	35,45	88,62	6,49	73,52	36,76	91,89
60	9,01	70,99	35,50	88,74	5,03	74,97	37,49	93,71
90	7,94	72,06	36,03	90,08	5,81	74,20	37,10	92,74
120	4,19	75,81	37,91	94,77	1,78	78,22	39,11	97,77
180	3,61	76,39	38,20	95,49	1,30	78,70	39,35	98,38
240	3,57	76,43	38,22	95,54	1,28	78,72	39,36	98,40
300	3,43	76,57	38,28	95,71	1,16	78,84	39,42	98,55

Çizelge 4.6'daki değerler dikkate alınarak, adsorbentin gramı başına adsorplanan malachite green miktarını zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklık ile değişimi Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Zeolit yüzeyine Malachite green'nin adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (Doğal pH: 3,95, C₀: 80 mg/L, W/V: 0,05g/25 mL)

Malachite green'nin zeolit tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi 80 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonunda ve doğal pH 3,95'de çalışıldı. Şekil 4.7.'den de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda ilk dakikalarda %60-65 lerde bir adsorpsiyon görülmekte ve 120. dakikada 50°C için 39,11 mg/g (%97,77), 40°C için 37,91 mg/g (% 94,77), 30°C için 36,42 mg/g (%91,04) ve 20°C için 34,53 mg/g (%86,31) ulaşmakta. İlerleyen dakikalarda ise tüm sıcaklıklar için % adsorpsiyon değeri birbirine yaklaşmaktadır.



Şekil 4.8. Zeolit tarafından Malachite green'in adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda denge derişimlerine karşı dengesindeki q_e değerleri (Doğal pH: 3,92, W/V: 0,05g/25ml)

Ayrıca, denge anında çözültide kalan boyar madde konsantrasyonuna karşı, adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarının orijinal adsorpsiyon izotermi aşağıda yukarıda Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekle dikkat edilirse Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun monolayer adsorpsiyona işaret eden Langmuir tipi izoterme uyum sağladığı görülmektedir. Ayrıca bu durum adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşiminin de kuvvetli olduğuna işaret etmektedir.

Rhodamine B'nin sıcaklık ile olan davranışına benzer şekilde az da olsa artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesindeki artış olduğu söylenebilir ve bunun boyar maddenin partikül içi difüzyonundan kaynaklandığını ve difüzyonun baskın bir proses oluşuyla açıklanabilir. Malachite green için sıcaklıklara göre adsorplanan miktarlar birbirine çok yakın olduğundan dolayı sıcaklığın etkisi az olduğunda bahsedilebilir ve az da olsa artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesindeki artış adsorpsiyon olayının endotermik olduğuna işaret söylenebilir.

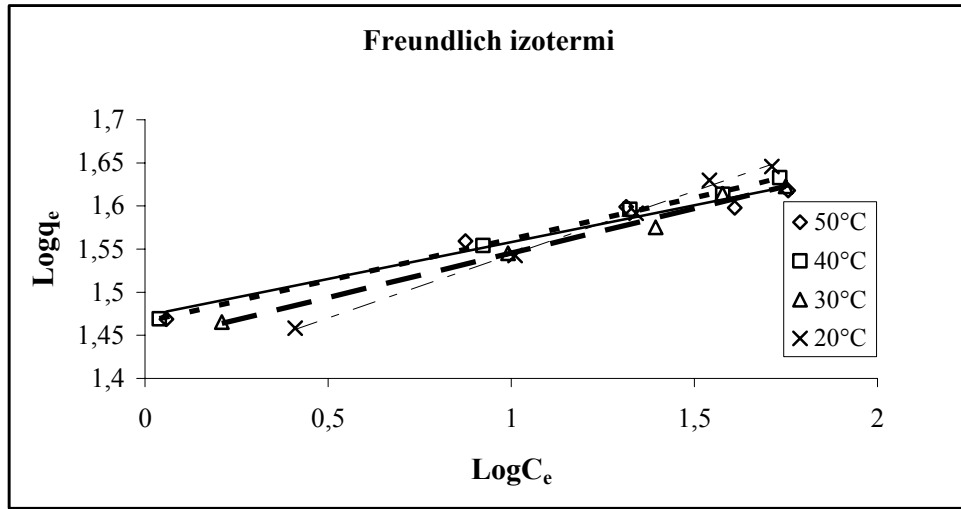
4.5. İzoterm İncelemeleri

Bu bölümde, Rhodamine B ve Malachite green boyalarının tekli sistemde zeolit tarafından adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda 4 farklı izoterm çalışması yapılmıştır. Dene sonuçları kullanılarak elde edilen izoterm grafikleri Şekil 4.9, 4.10, 4.11, 4.12,

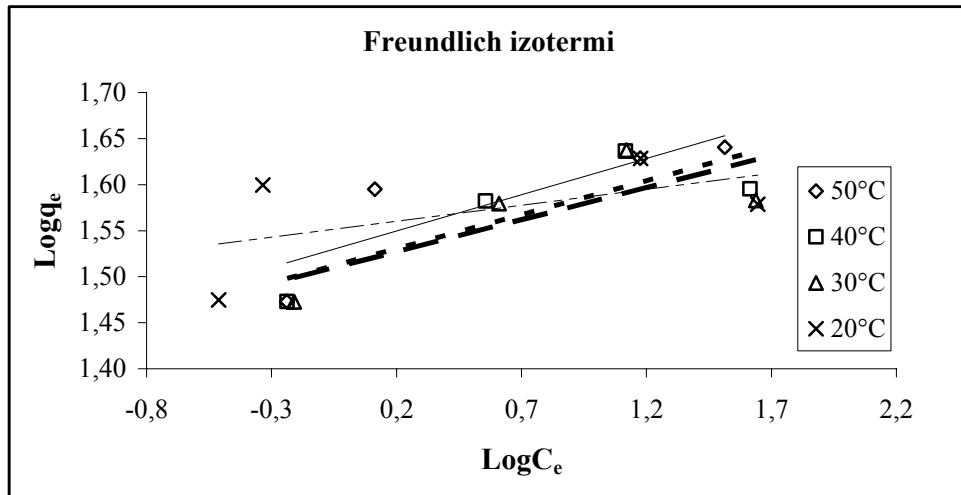
4.13,4.14, 4.15 ve 4.16’da gösterilmiştir. Kullanılan izotermlere ait sabitler Çizelge 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10’de verilmiştir.

4.5.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Zeolit üzerine Rhodamine B ve Malachite green’in adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda, sırasıyla doğal pH’ları 3,92 ve 3,95 olan çözeltiler için eşitlik 2.1.6.2 dikkate alınarak çizilen Freundlich izotermleri Şekil 4.9 ve 4.10’de gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Rhodamine B’nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi



Şekil 4.10. Malachite green’nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Farklı sıcaklıklarda her iki boyaya ait hesaplanan karakteristik Freundlich sabitleri K_F ve n değerleri ve çizilen doğruların korelasyon değerleri Çizelge 4.7’de sunulmuştur.

Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi Rhodamine B için 50°C’de 0,9583, 40°C’de 0,9986, 30°C’de 0,9871 ve 20°C’de 0,9973’lik bir korelasyon değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu yüksek korelasyon değerleri zeolit üzerine Rhodamine B’nin adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğuna işaret etmektedir. Benzer bir sonuç, Wang ve ark. [103] yapmış olduğu bir zeolit türü olan MCM-22 üzerine Rhodamine B boyasının adsorpsiyonu içinde elde edilmiştir. Burada, adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_F değeri ise sırasıyla 50°C’de 29,68, 40°C’de 29,22, 30°C’de 27,70 ve 20°C’de 24,92 ve adsorpsiyon şiddetini ifade eden n değeri için 50°C’de 11,7, 40°C’de 10,43, 30°C’de 9,70 ve 20°C’de 6,80 olarak bulunmuştur. n değerinin 1’den büyük olması zeolit tarafından rhodamine B’yi adsorplamaya elverişli olduğunu göstermektedir. Wang ve ark.[103] yapmış olduğu çalışma sonucunda Rhodamine B için Freundlich izoterm sabitlerinden K_F ’yi $3,10 \cdot 10^{-4}$ mg/g, $1/n$ değerini ise 0,0891 olarak hesaplanmışlardır.

Çizelge 4.7’e dikkat edilirse, Malachite green için Freundlich izotermine 50°C için korelasyon değerinin 0,7363 olduğu ve diğer sıcaklıklar için ise korelasyon değerlerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu korelasyon değerlerine göre malachite green’in zeolit tarafından adsorpsiyonunun, düşük korelasyon değerinden dolayı Freundlich izotermine uymadığı söylenebilir.

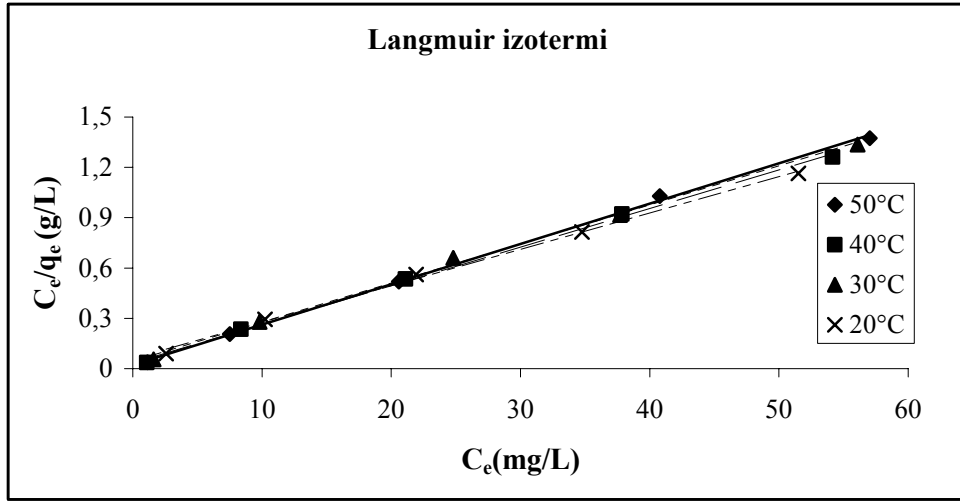
Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B ve Malachite green’in zeolit üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri

Sıcaklık (°C)	Rhodamine B				Malachite green			
	50	40	30	20	50	40	30	20
K_F (mg/g)	29,68	29,22	27,70	24,92	34,19	32,76	31,61	35,74
$1/n$	0,09	0,10	0,10	0,15	0,08	0,07	0,07	0,03
R^2	0,9583	0,9986	0,9871	0,9973	0,7363	0,7055	0,6252	0,3122

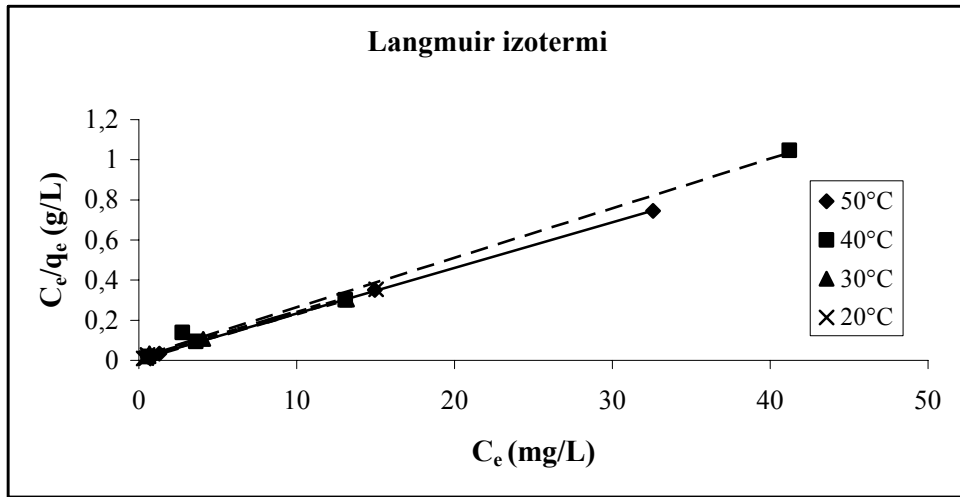
Malachite green için elde edilen bu sonuca benzer bir sonuç, Wang ve ark. [77] tarafından gerçekleştirilmiş ve yapmış oldukları çalışma sonucu malachite green’in tekli sistemde freundlich izoterm modeli için 0,875’lik bir korelasyon ve K_F değerini $7,99 \cdot 10^{-4}$ mg/g ve $1/n$ değerini 0,249 olarak hesaplamışlardır.

4.5.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Zeolit üzerine Rhodamine B ve Malachite green boyar maddelerinin pH'ları değiştirilmeden farklı sıcaklıklarda, eşitlik 2.1.6.4 dikkate alınarak çizilen Langmuir izotermi Şekil 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Rhodamine B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi



Şekil 4.12. Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

Farklı sıcaklıkta her iki boyar maddeye ait hesaplanan Langmuir parametreleri Q_0 ve b değerleri ile çizilen doğruların korelasyon değerleri Çizelge 4.8'da sunulmuştur.

Çizelge 4.8’de görüldüğü üzere Rhodamine B için farklı sıcaklıklardaki korelasyon değerleri $>0,99$ olduğundan dolayı adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu söylenebilir. Malachite green için ise Langmuir izotermine farklı sıcaklıklardaki korelasyon değerleri Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi 0,9933-0,9999 değerlerini almaktadır ve buna göre malachite green’in zeolit yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeline uyduğu söylenebilir. Buna göre her iki boyar madde için adsorpsiyonun zeolit üzerindeki spesifik homojen bölgelerde gerçekleştiğini, ayrıca boyar maddelerin zeolit yüzeyine tek tabaka halinde örtüldüğünü söyleyebiliriz. Langmuir adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 Rhodamine B için 50°C ’de 41,66 mg/g, 40°C ’de 43,48 mg/g, 30°C ’de 42,92 mg/g ve 20°C ’de ise 46,08 mg/g olarak, Malachite green için 50°C ’de 43,86mg/g, 40°C ’de 40,49 mg/g, 30°C ’de 45,454 mg/g ve 20°C ’de 43,29mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisini ifade eden b değerleri Rhodamine B için 50°C ’de 1,05 L/mg, 40°C ’de 0,68 L/mg, 30°C ’de 1,88 L/mg ve 20°C ’de ise 0,36 L/mg olarak, 50°C ’de 3,62 L/mg, 40°C ’de 1,41 L/mg, 30°C ’de 1,517 L/mg ve 20°C ’de ise 3,66 L/mg olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.8. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B ve Malachite green’in zeolit üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Rhodamine B				Malachite green			
	50	40	30	20	50	40	30	20
b (L/mg)	1,05	0,69	1,88	0,36	3,62	1,41	1,52	3,67
Q_0 (mg/g)	41,67	43,48	42,92	46,08	43,86	40,49	45,45	43,29
R^2	0,9990	0,9986	0,9977	0,9977	0,9999	0,9933	0,9983	0,9987

Rhodamine B ve Malachite green’in giderimi için kullanılan farklı adsorbentlerin Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri (Q_0) karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.9 ve 4.10’da verilmiştir. Her iki boyar maddenin farklı adsorbentler için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri zeolit ile karşılaştırıldığında ucuz ve bol bulunan bir mineral olan zeolitin Rhodamine B ve Malachite green’in adsorpsiyonu için iyi bir adsorbent olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.9. Rhodmine B için çeşitli adsorbentlerin Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbent	Q ₀ (mg/g)	Referans
Hüyük asit ile modifiye edilmiş kil	412,90	[108]
Prinç kabuğundan elde edilmiş aktif karbon	479,01	[109]
Aktif kömür	100,11	[110]
Gübrelerden elde edilen aktif karbon	79,99	[110]
AIMCM-41	57,00	[111]
Zeolit	46,08	[Bu çalışmada]

Çizelge 4.10. Malachite green için çeşitli adsorbentlerin Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbent	Q ₀ (mg/g)	Referans
Prinç hasır kömürü	148,74	[112]
Aktive edilmiş kömür	0,179	[113]
Bentonit kili	7,72	[114]
Atık kayısı	116,27	[115]
Aktive edilmiş karbon	149	[116]
Üzüm posası külü	170,33	[117]
Laboratuvar saflıktaki aktif karbon	42,18	[117]
Zeolit	43,86	[Bu çalışmada]

Çeşitli zeolitlerin RB ve MG'nin adsorpsiyonunda elde edilen Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.11'de verilmiştir. Bu çalışmadaki Q₀ değerlerinin önceki çalışmaların çoğundan daha büyük oluşundan ötürü bu çalışmada kullanılan zeolit türünün RB ve MG'nin adsorpsiyonu için iyi bir adsorbent olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.11. Rhodamine B ve Malachite green'nin çeşitli zeolit türleri yüzeyine adsorpsiyonu için elde edilmiş Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri

Rhodamine B		Malachite green	
Q ₀ (mg/g)	Referans	Q ₀ (mg/g)	Referans
12,40	[72]	19,70	[77]
52,69	[103]	27,34	[86]

Diğer taraftan Langmuir izoterminin özel bir karakteristiği olan boyutsuz ayırma faktörü (dimensionless separation factor) R_L değerleri için hesaplandı. Elde edilen veriler

Çizelge 4.12’de gösterildi. Çizelgeden de görüldüğü gibi R_L değerleri düşük konsantrasyonlardan yüksek konsantrasyonlara doğru gidildikçe azalmaktadır. Bulunan bütün R_L değerleri 0 ile 1 arasındadır, bu da her iki boyar madde için adsorpsiyonun uyumlu bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.12. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B ve Malachite green’in zeolit üzerine adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki R_L değerleri (T: 20°C)

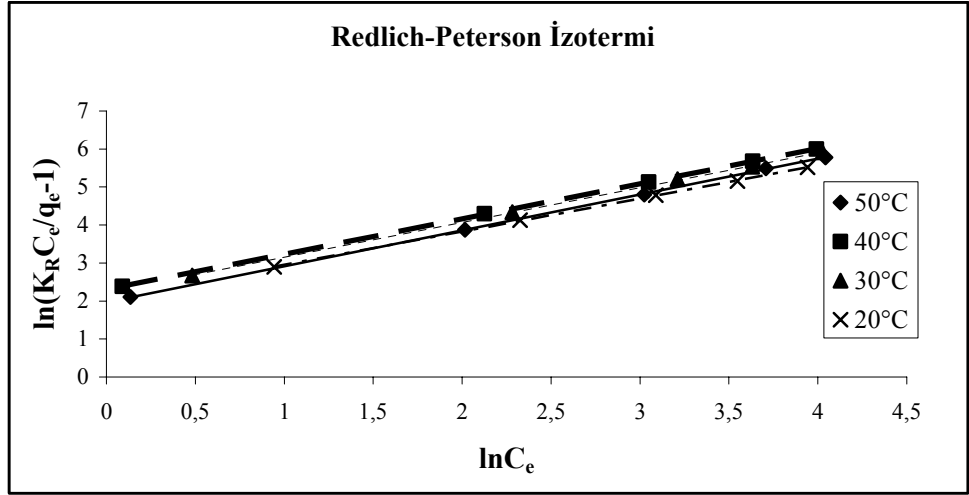
	R_L						
Konsantrasyon (mg/L)	140	120	100	80	60	40	20
Rhodamine B	0,019	0,023	0,027	0,034	0,044	0,065	0,122
Malachite green	0,0019	0,0023	0,0027	0,0034	0,0045	0,0068	0,0134

4.5.3. Redlich-Peterson İzotermi

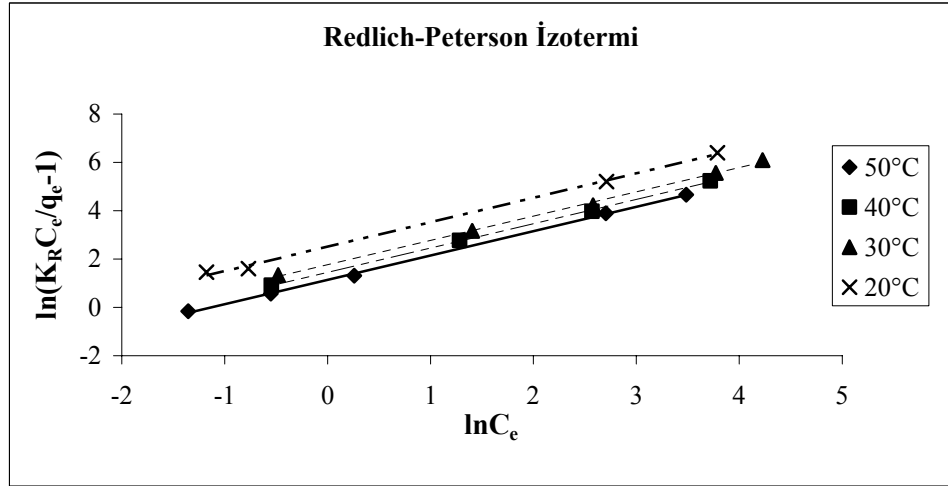
Hem Langmuir hem de Freundlich izotermilerinin özelliklerini taşıyan üç parametrelili redlich-peterson izotermine Rhodamine B ve Malachite green için farklı sıcaklıkta çizilen grafikleri Şekil 4.13 ve 4.14’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.13’de her iki boyar madde ile ilgili farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon parametreleri ve korelasyon değerleri verilmiştir. Çizelge 4.13’den de görüldüğü üzere her iki boyar madde içinde incelenen izoterm modelleri içinde en yüksek korelasyon değerleri elde edilmiştir.

Redlich-peterson izoterm üssü, heterojen yüzeyler için denge halini ifade eden ve heterojenlik sabiti olarak bilinen g değeri, Çizelge 4.13’de görüldüğü üzere Rhodamine B ve Malachite green için sırasıyla 50°C’de 0,94 ve 1 olarak belirlenmiştir. Redlich-peterson izoterm üssü g 0 ile 1 arası değerler alır ve g değeri sıfır değerine yaklaştığında yüksek konsantrasyonlarda izoterm Freundlich izoterm modeline uyum sağlarken, g değeri 1 değerine yaklaştığında düşük konsantrasyonlarda izoterm Langmuir izotermine uyum gösterir. Buna göre hem Rhodamine B hem de malachite green için g değerinin 1 ve bire çok yakın bulunması adsorpsiyonun büyük ölçüde Langmuir izotermine uyduğunu teyit etmektedir.



Şekil 4.13. Rhodamine B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun Redlich-Peterson izotermi



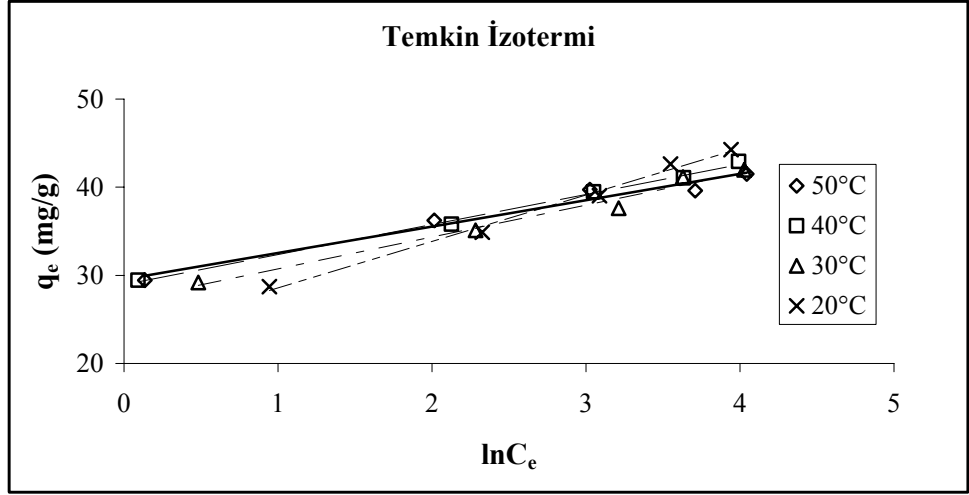
Şekil 4.14. Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun Redlich-Peterson izotermi

Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Redlich-Peterson izoterm sabitleri

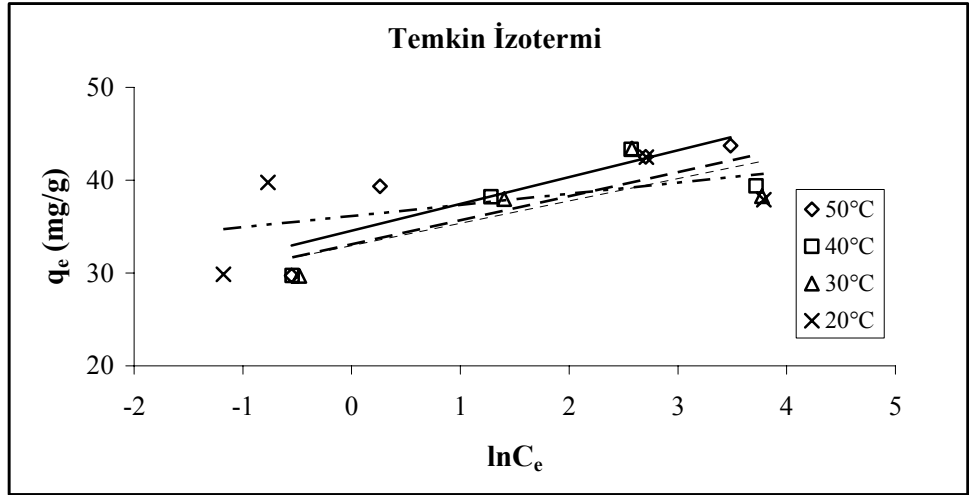
Sıcaklık (°C)	Rhodamine B				Malachite green			
	50	40	30	20	50	40	30	20
a_R	7,19	10,08	9,36	8,06	3,13	4,30	5,85	12,49
G	0,94	0,93	0,92	0,87	1,01	1,00	1,00	1,00
K_R	236,70	318,90	277,50	214,00	143,00	179,00	230,00	515,00
R^2	0,9999	0,9999	0,9997	0,9999	0,9992	0,9994	0,9984	0,9978

4.5.4. Temkin İzotermi

Adsorbe olan türler ile adsorbent arasındaki etkileşimler göz önüne alınarak türetilen temkin izotermi, eşitlik 2.1.6.7 kullanılarak Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit tarafından adsorpsiyon verilerine uygulanması sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.15. Rhodamine B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi



Şekil 4.16. Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi

Her iki boyar madde için Temkin izoterm denge bağlanma sabiti A_T ve adsorpsiyon ısısı olarak bilinen $B=RT/b_T$ değerleri ile korelasyon değerleri Çizelge 4.14'de sunulmuştur. Her iki boyar madde için elde edilen korelasyon değerleri göz önüne alındığında

Rhodamine B için 0,96-0,99'lük değerler ile Temkin'e uyum olduğu ve Malachite green için ise 0,7702-0,302 korelasyon değerleri ile Temkin'e uyum olmadığı söylenebilir. Buna göre Rhodamine B için tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının, adsorbent ve adsorbat etkileşimlerinden dolayı yüzey kaplandıkça lineer olarak azalmaktadır [108].

Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklarda Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Temkin izoterm sabitleri

Sıcaklık (°C)	Rhodamine B				Malachite green			
	50	40	30	20	50	40	30	20
A_T	19083,80	4901,16	1810,17	83,02	155030,90	348140,86	849730,70	$1,08.10^{13}$
RT/b_T	2,99	3,41	3,62	5,27	2,89	2,59	2,41	1,20
b_T	897,92	764,01	696,76	462,28	929,06	1003,87	1044,37	2024,97
R^2	0,9667	0,9964	0,9781	0,9913	0,7702	0,6873	0,5939	0,3020

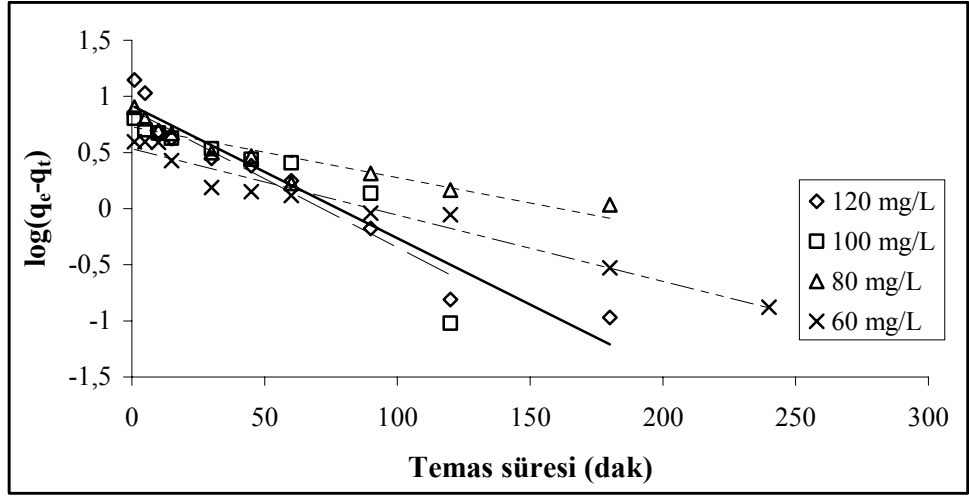
4.6. Kinetik İncelemeler

Zeolit üzerine Rhodamine B ve Malachite green'nin adsorpsiyonunun kinetiği Yalancı birinci dereceden (Pseudo First-order), Yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) ve Partikül içi difüzyon (Intra-particle diffusion) modellerine göre incelendi.

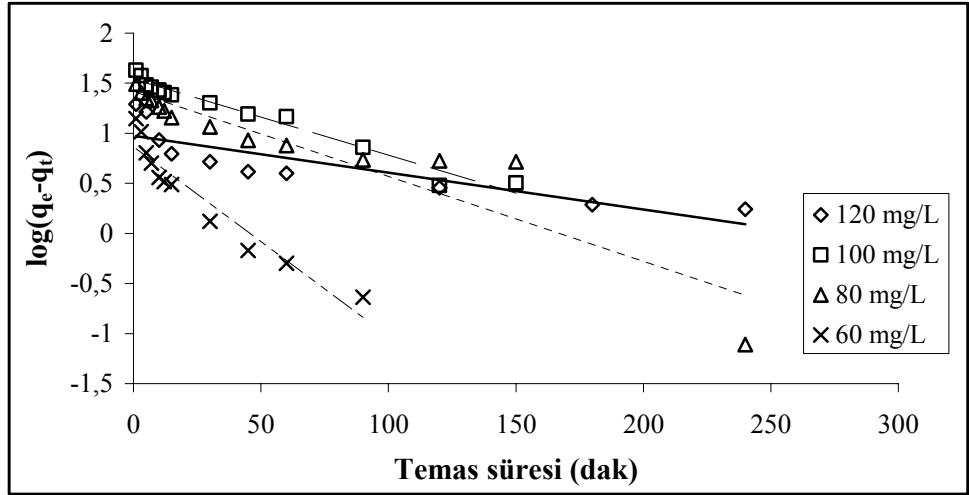
Rhodamine B ve Malachite green için kinetik grafikler doğal pH'larda (RB için 3,92, MG için 3,95), 20°C'de ve 60, 80, 10, 120 mg/L'lik başlangıç boyar madde konsantrasyonları kullanılarak elde edildi. Elde edilen sonuçlar sırasıyla aşağıda gösterildi.

4.6.1. Yalancı Birinci Dereceden (Pseudo First-Order) Kinetik Model

Zeolit üzerine Rhodamine B ve Malachite green'nin yalancı birinci dereceden kinetik grafikleri sırasıyla Şekil 4.17 ve 4.18'de gösterildi.



Şekil 4.17. Farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği



Şekil 4.18. Farklı konsantrasyonlarda Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği

Her iki boyar madde için hesaplanan kinetik parametreler çizelge 4.15'de gösterildi.

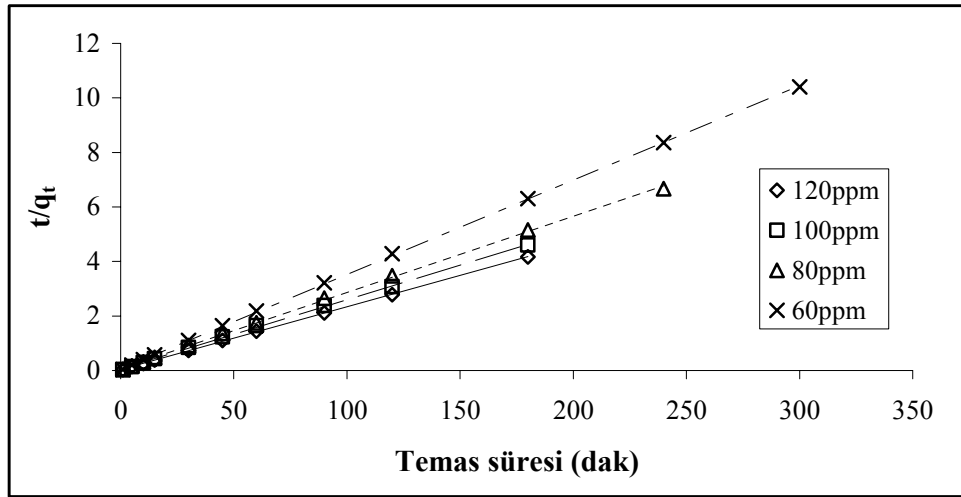
Çizelge 4.15. Farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiğinin parametreleri

Konsantrasyon (mg/L)	Rhodamine B				Malachite green			
	120	100	80	60	120	100	80	60
k_1 (dak ⁻¹)	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04
q_e (mg/g)	8,28	7,57	5,37	3,41	9,44	34,72	26,07	7,32
R^2	0,9385	0,8271	0,8392	0,9604	0,7384	0,9658	0,8636	0,9130
Deneysel q_e (mg/g)	43,29	39,13	35,96	28,85	37,89	45,50	39,85	29,85

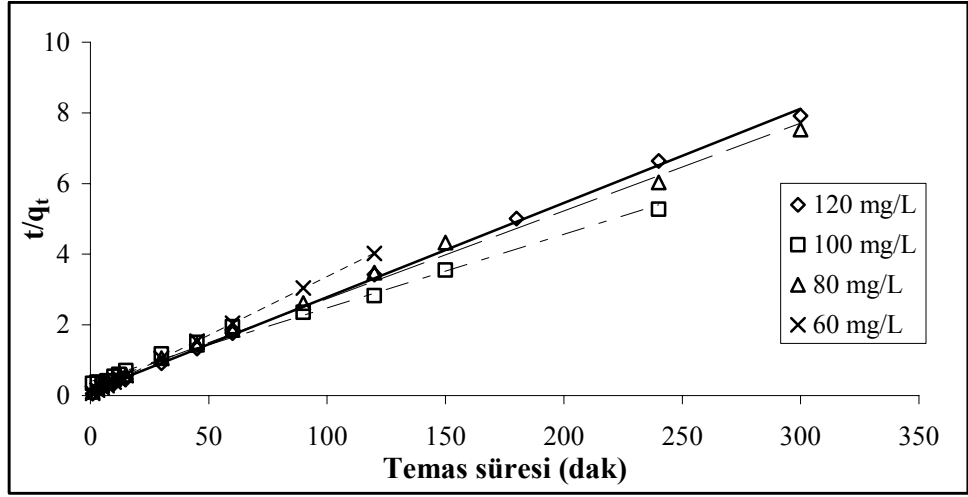
Çizelge 4.15'deki korelasyon değerleri göz önünde bulundurulduğunda, korelasyon değerlerinin düşük olmasından dolayı adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik modele uymadığı söylenebilir. Ayrıca yalancı birinci dereceden kinetik modele ait grafiklerin korelasyon değerleri yüksek dahi olsa, bu modele uygunluktan bahsedebilmek için denklemlerden elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e ile aynı veya birbirine çok yakın olması gerekir. Burada, q_e değerlerinde herhangi bir uyum görülmemiştir.

4.6.2. Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo Second-Order) Kinetik Model

Zeolit üzerine Rhodamine B ve Malachite green'in yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri sırasıyla Şekil 4.19 ve 4.20'de gösterildi.



Şekil 4.19. Farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin grafiği



Şekil 4.20. Farklı konsantrasyonlarda Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin grafiği

Her iki boyarmadde için elde edilen kinetik parametreler Çizelge 4.16'de gösterildi.

Çizelge 4.16. Farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiğinin parametreleri

Konsantrasyon (mg/L)	Rhodamine B				Malachite green			
	120	100	80	60	120	100	80	60
k_2 (g mg ⁻¹ dak ⁻¹)	0,01	0,01	0,01	0,02	0,006	0,001	0,003	0,022
q_e (mg/g)	43,48	39,37	35,71	28,90	37,45	47,85	38,90	30,12
R^2	0,9998	0,9993	0,9994	0,9999	0,9988	0,9919	0,9955	1,000
Deneysel q_e (mg/g)	43,29	39,13	35,96	28,85	37,89	45,50	39,85	29,85

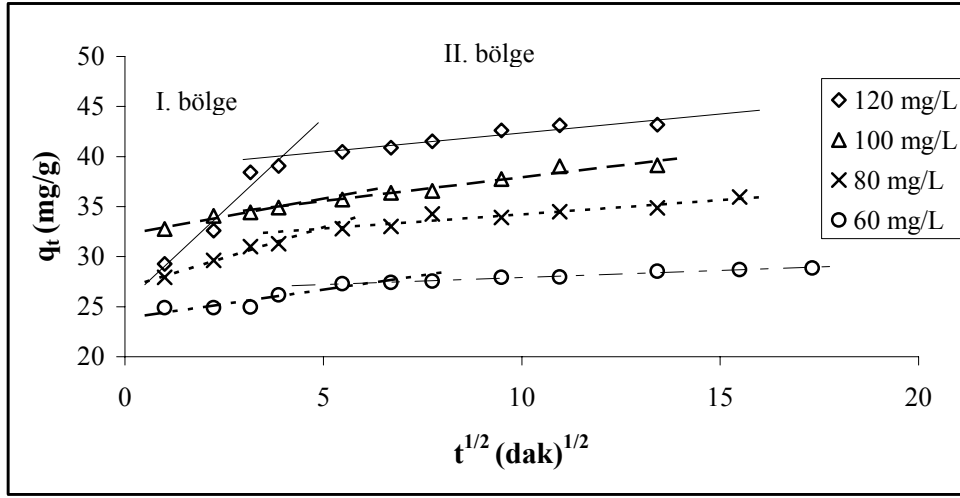
Çizelge 4.16'e dikkat edilirse, her iki boyar madde için elde edilen grafiklerin korelasyon değerleri 0,99'dan daha büyük oldukları görülür. Ayrıca denklemlerden elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine çok yakın olmasından dolayı adsorpsiyon yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu söylenebilir. Bu durum hem Rhodamine B hem de Malachite green boyar maddelerinin zeolit ile arasında kimyasal bir etkileşimin olabileceğini göstermektedir.

Çeşitli zeolit türleri ile gerçekleştirilen önceki çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin; Wang ve ark. [103] yaptıkları çalışmada metilen blue, kristal viyole ve Rhodamine B boyar maddelerinin bir zeolit olan MCM-22 ile adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu belirlemişlerdir. Han ve ark. ise çalışmalarında, doğal zeolit ve mikro dalga ışınları ile modifiye edilmiş

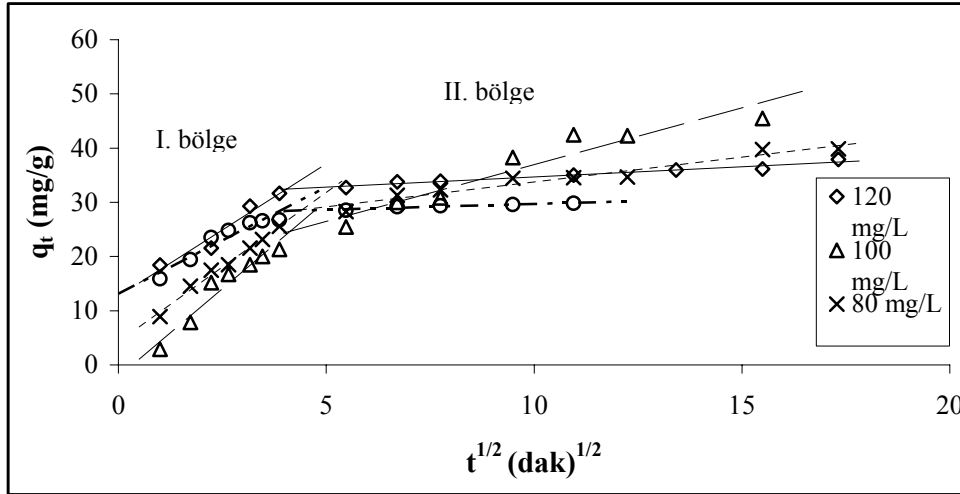
zeolit tarafından Malachite green'nin adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu tespit etmiştir.

4.6.3. Partikül İçi Difüzyon (Intra-Particle Diffusion)

Her iki boyar madde için çizilen partikül içi difüzyon kinetiğini gösteren grafikler Şekil 4.21. ve 4.22.'de gösterilmiştir. Grafiklerden hesaplanan değerler ve korelasyon değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.21. Farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon kinetiğinin grafiği



Şekil 4.22. Farklı konsantrasyonlarda Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon kinetiğinin grafiği

Şekil 4.21 ve 4.22'den de görüldüğü üzere, her iki boyar madde için iki bölge oluşmaktadır. I. bölge yüzey adsorpsiyonu, II. bölge ise partikül içi difüzyonu temsil etmektedir. I. bölge çift tabaka etkisini işaret ederken, II. bölge por veya partikül içine doğru boyar maddelerin difüzyonuna işaret etmektedir. Buna göre Rhodamine B ve Malachite green için zeolit tarafından adsorpsiyon prosesinin iki kademedede gerçekleştiği ve birinci kademedede, film tabakasına gelen boyar maddelerin buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerleyerek (sınır tabakası difüzyonu) (film mass transfer/boundary layer diffusion) zeolit yüzeyinde tutunma işlemi, ikinci kademedede ise, zeolit gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerleyerek (parçacık içi difüzyon) (intraparticle diffusion) boyar maddelerin zeolit gözenek yüzeyine tutunması meydana (sorpsiyon) geldiği söylenebilir. Benzer bir yorum, Uğurlu ve Karaoğlu [106] tarafından, sepiolit ve uçucu kül üzerine amonyumun adsorpsiyonu işlemi için de yapılmıştır.

Çizelge 4.17. Farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon kinetiğinin parametreleri

Konsantrasyon (mg/L)	Rhodamine B				Malachite green			
	120	100	80	60	120	100	80	60
$k_{i,1}$ (mg/g.dak ²)	3,70	0,72	1,22	0,57	4,90	6,50	5,52	3,94
R^2	0,9493	0,9558	0,9734	0,8077	0,9455	0,9376	0,9877	0,9156
$k_{i,2}$ (mg/g.dak ²)	0,38	0,48	0,28	0,41	0,37	2,09	0,92	0,22
R^2	0,9	0,9327	0,8967	0,973	0,959	0,9043	0,9412	0,9115

4.7. Termodinamik İncelemeler

Rhodamine B ve Malachite green boyar maddelerinin zeolit üzerine adsorpsiyonunun termodinamik hesaplamaları her iki boyar madde için 80 mg/L'lik boyar madde konsantrasyonunda ve doğal pH değerlerinde 20, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklar eşitlik 2.1.8.1, 2.1.8.2 ve 2.1.8.3 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilen ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri Çizelge 4.18 ve 4.19'te verilmiştir.

Çizelge 4.18 ve 4.19'de de görüldüğü üzere Rhodamine B ve Malachite green boyar maddelerinin her ikisi içinde standart gibbs serbest enerji değişimi ΔG° değerleri negatif olarak bulundu. Buna göre, hem Rhodamine B hem de Malachite green'in zeolit tarafından adsorplanma işlemlerinin kendiliğinden (spontaneous) gerçekleşen bir proses

olduğunu söylenebilir. Rhodamine B için artan sıcaklıkla ΔG° 'nin negatif değeri azalmakta ve Rhodamine B'nin zeolit tarafından adsorpsiyonunun spontane doğası daha yüksek sıcaklıklarda daha fazladır. Malachite green için Rhodamine B ile benzer davranış gösterdiği söylenebilir.

Çizelge 4.18. Rhodamine B'in farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri (C_0 : 80 mg/L, pH: 3,92)

Sıcaklık (°C)	K_c	ΔG° (j/mol)	ΔH° (j/mol)	ΔS° (j/mol.K)
50	4,83	-4231,15		
40	4,27	-3781,31	3433,6	29,09
30	3,58	-3214,09		
20	3,41	-2988,31		

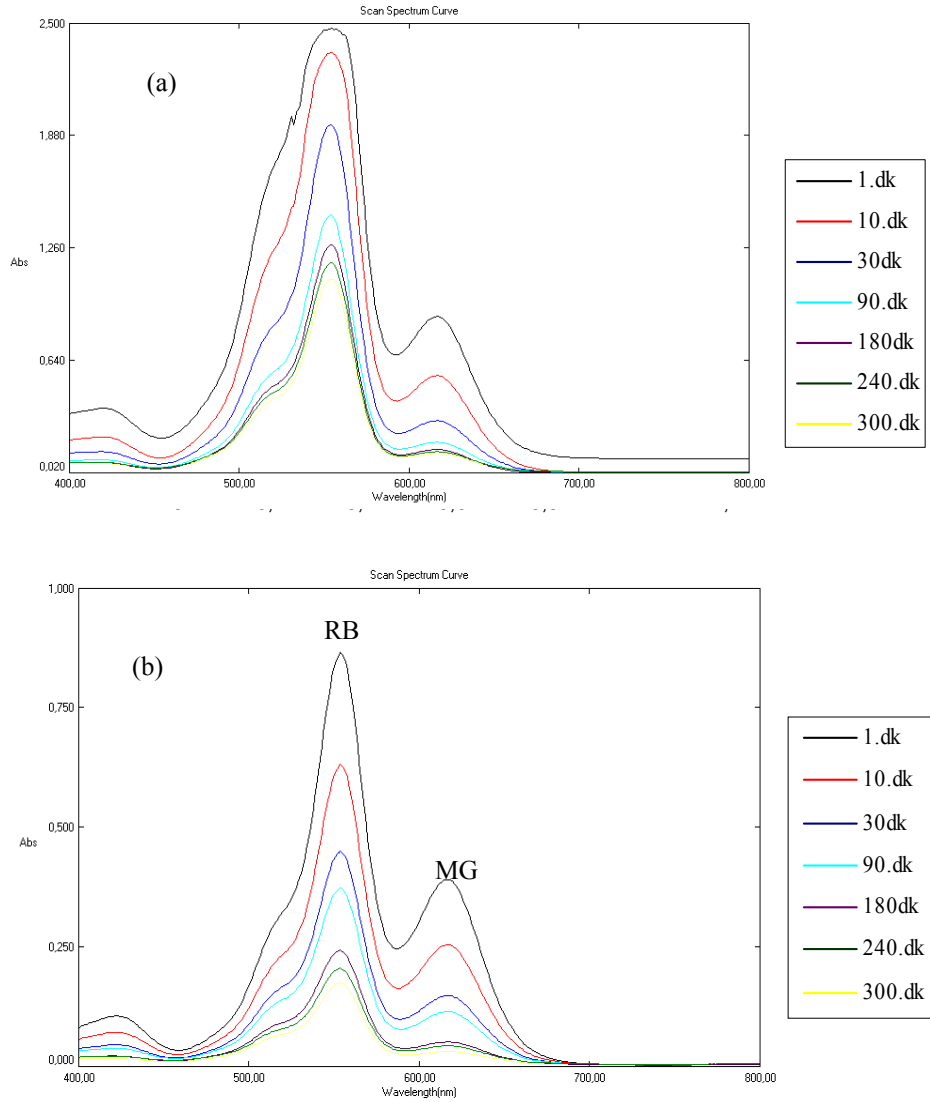
Hem Rhodamine B hem de Malachite green'e ait standart entalpi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri pozitif olarak bulunmuştur. Pozitif ΔH° değeri adsorpsiyonun endotermik olarak meydana geldiğine, pozitif ΔS° değeri ise adsorbent yüzeyinde bazı yapısal değişimlerin olabileceğine işaret etmektedir. Her iki boyar madde için ΔS° değerlerinin düşük oluşu entropide kayda değer olmayan değişimlerin gerçekleştiğine işaret eder.

Çizelge 4.19. Malachite green'in farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreleri (C_0 : 80 mg/L, pH: 3,95)

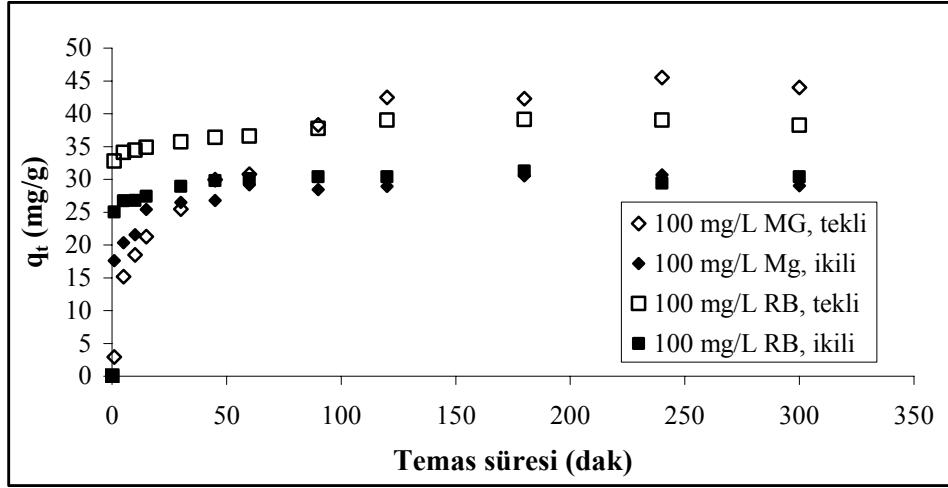
Sıcaklık (°C)	K_c	ΔG° (j/mol)	ΔH° (j/mol)	ΔS° (j/mol.K)
50	60,68	-11030,46		
40	21,19	-7949,37	29302,70	122,17
30	18,65	-7373,78		
20	17,91	-7032,68		

4.8. İkili Sistemde Adsorpsiyon Çalışması

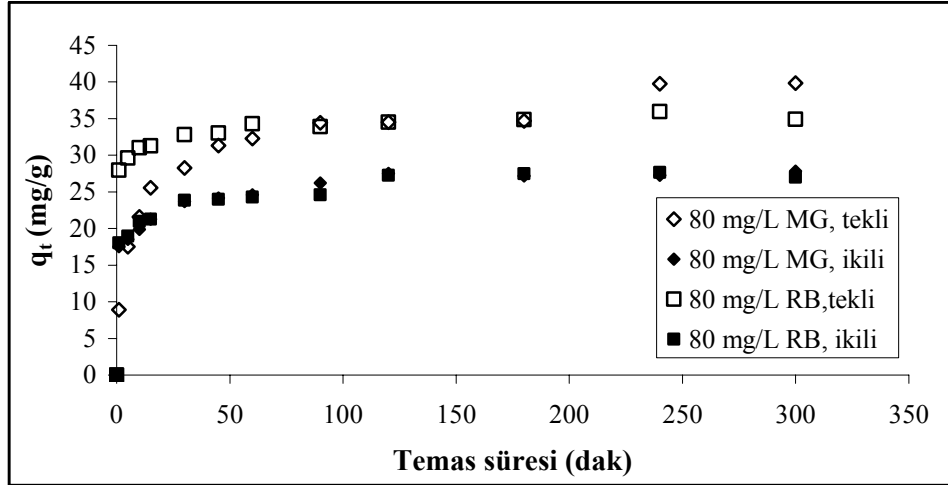
İkili adsorpsiyon sistemi için iki birleşenden birinin konsantrasyonu 50 mg/L değerinde sabit tutularak diğerinin konsantrasyon değerleri 100, 80, 60, 40, 20 mg/L olarak değiştirilmesiyile hazırlanan 25 ml'lik çözeltilere 0,05 g zeolit ilave edilerek 20°C'de, 300 dk. içerisinde belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak Uv-vis spektrofotometre ile adsorpsiyon spektrumları kaydedildi ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.23a-b'de gösterildi. Spektrumların maksimum absorbans değerlerinden yararlanarak adsorplanan q_t değerleri hesaplandı. Farklı konsantrasyon karışımlarında, ikili sistemde zaman ile q_t değerleri tekli sistemle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 ve 4.28'de verilmiştir.



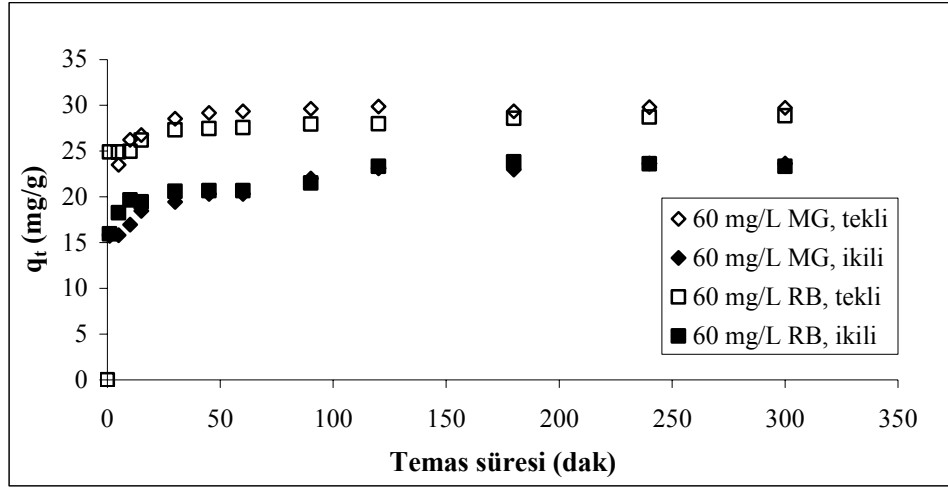
Şekil 4.23. 40 mg/L MG ile 50 mg/L RB (a) ve 40 mg/L RB ile 50 mg/L MG (b) karışımlarının çeşitli zamanlardaki UV-vis adsorpsiyon spektrumu



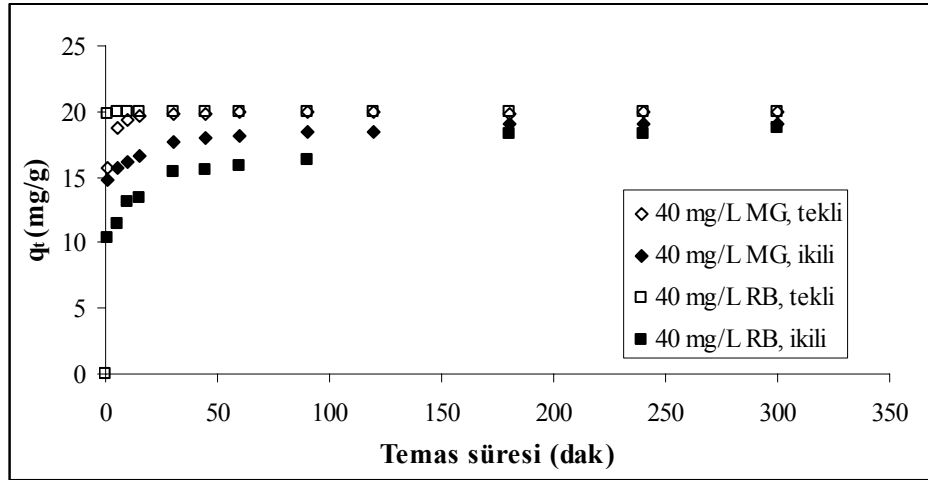
Şekil 4.24. İkili sistemde 100 mg/L MG + 50 mg/L RB ve 100 mg/L RB + 50 mg/L MG konsantrasyonlardaki karışımlarla tekli sistemde 100 mg/L Malachite green (MG) ve 100 mg/L Rhodamine B (RB)'nin adsorpsiyonunun karşılaştırması



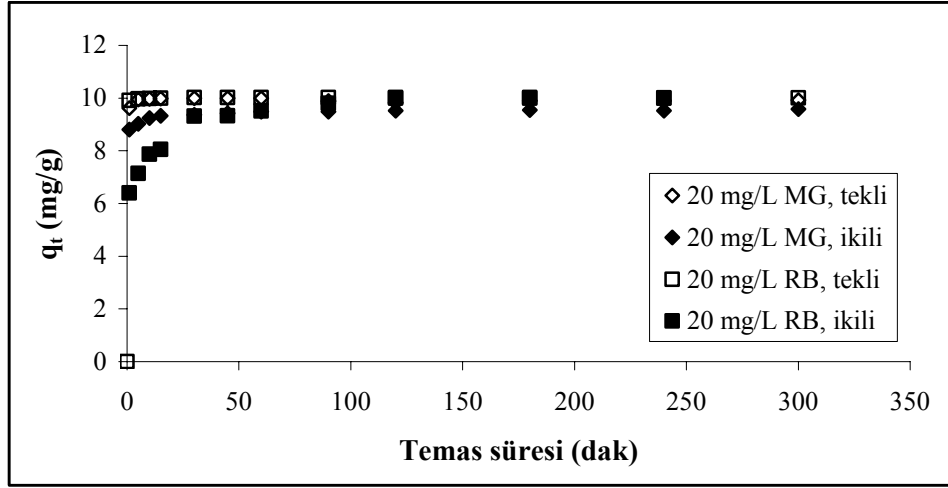
Şekil 4.25. İkili sistemde 80 mg/L MG + 50 mg/L RB ve 80 mg/L RB + 50 mg/L MG konsantrasyonlardaki karışımlarla tekli sistemde 80 mg/L Malachite green (MG) ve 80 mg/L Rhodamine B (RB)'nin adsorpsiyonunun karşılaştırması



Şekil 4.26. İkili sistemde 60 mg/L MG + 50 mg/L RB ve 60 mg/L RB + 50 mg/L MG konsantrasyonlardaki karışımlarla tekli sistemde 60 mg/L Malachite green (MG) ve 60 mg/L Rhodamine B (RB)'nin adsorpsiyonunun karşılaştırması



Şekil 4.27. İkili sistemde 40 mg/L MG + 50 mg/L RB ve 40 mg/L RB + 50 mg/L MG konsantrasyonlardaki karışımlarla tekli sistemde 40 mg/L Malachite green (MG) ve 40 mg/L Rhodamine B (RB)'nin adsorpsiyonunun karşılaştırması



Şekil 4.28. İkili sistemde 80 mg/L MG + 50 mg/L RB ve 80 mg/L RB + 50 mg/L MG konsantrasyonlardaki karışımlarla tekli sistemde 80 mg/L Malachite green (MG) ve 80 mg/L Rhodamine B (RB)'nin adsorpsiyonunun karşılaştırması

Zeolit yüzeyine Rhodamine B ve Malachite green'nin tekli ve ikili sistemdeki maksimum adsorpsiyonları çizelge 4.20'de gösterildi.

Çizelge 4.20. Tekli ve ikili sistemde farklı konsantrasyonlarda Rhodamine B ve Malachite green'in maksimum adsorpsiyon değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	Rhodamine B maksimum ads.					Malachite green maksimum ads.				
	100	80	60	40	20	100	80	60	40	20
Tekli sistemde	39,03	34,88	28,72	19,94	9,99	42,49	39,77	29,85	19,73	9,98
İkili sistemde	31,27	27,65	23,82	18,68	9,89	30,67	27,85	23,65	19,12	9,58

Çizelge 4.20'den de görüldüğü üzere yarışmalı adsorpsiyon durumunda adsorplanan miktarları, tekli durumda adsorplanan miktarlardan daha azdır. Örneğin tekli durumda Rhodamine B ve Malachite green için 80 mg/L' adsorplanan miktar sırasıyla 34,88 mg/g, 39,77 mg/g iken yarışmalı durumda RB ve MG için sırasıyla 27,65 mg/g, 27,85 mg/g olarak bulunmuştur. Dikkat edilirse ikili sistemdeki adsorpsiyon tekli sistem ile karşılaştırıldığında adsorpsiyon miktarı %30-20 azalmakta, düşük derişim değerleri (40, 20 mg/L) için ilk dakikalarda tekli sistem ile karşılaştırıldığında düşük bir adsorpsiyon değeri, 300. dakikada adsorplanan madde miktarı ise tekli sistemdeki adsorpsiyon miktarına yakın (%5'lik azalma ile) bir değere ulaşmaktadır.

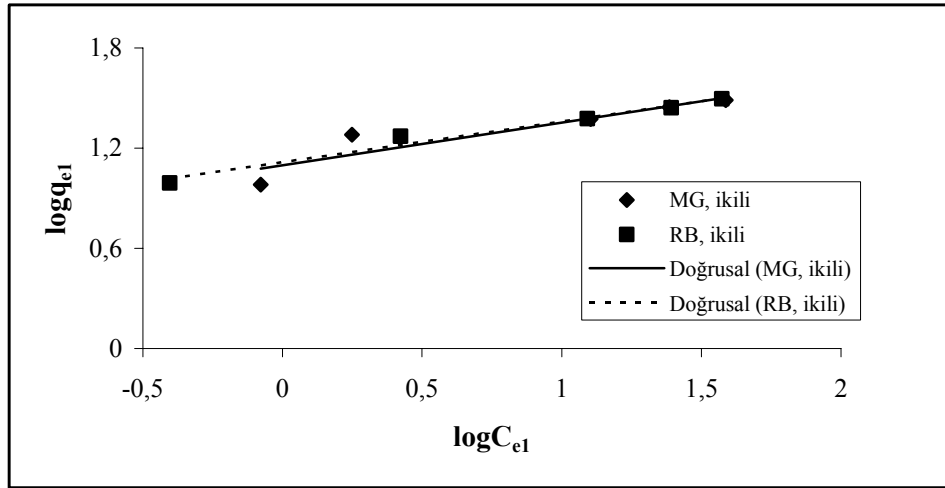
4.8.1. İkili Sistemde İzoterm Hesaplamaları

İkili sistem için bölüm 4.8’de belirtildiği şekilde hazırlanan karışımlar için elde edilen deneysel veriler kullanılarak tekli sistem için uygulanan Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson ve Temkin izotermi ikili sistem için de araştırılmış ve sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.21, 4.22, 4.23 ve 4.24’de verilmiştir.

Çizelgedeki sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda tekli sistemdekine benzer sonuçlar elde edilmiştir. İkili sistem için, her iki boyar madde için en iyi uyum Langmuir ve Redlich-Peterson izotermine uyduğunu göstermektedir. Redlich-peterson izoterm üssü g Rhodamine B için 0,86, Malachite green için ise 0,87 olarak hesaplanmıştır. Buna göre her iki boya için ikili sistemde g değerlerinin 1’e yakın oluşundan ötürü Langmuir izoterm modeline uyum sağladığını söylenebilir.

İkili sistemde, Langmuir izoterm parametrelerinden Langmuir adsorpsiyon kapasitesi Q_0 değeri Rhodamine B için 31,85 mg/g, Malachite green için 31,64 mg/g olarak hesaplanmıştır. Tekli sistem ile karşılaştırdığımızda Langmuir adsorpsiyon kapasitesinin rhodamine B için 46,08 mg/g’dan 31,85 mg/g değerine, malachite green için 43,29 mg/g’dan 31,64 mg/g değerine düşmüştür.

4.8.1.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

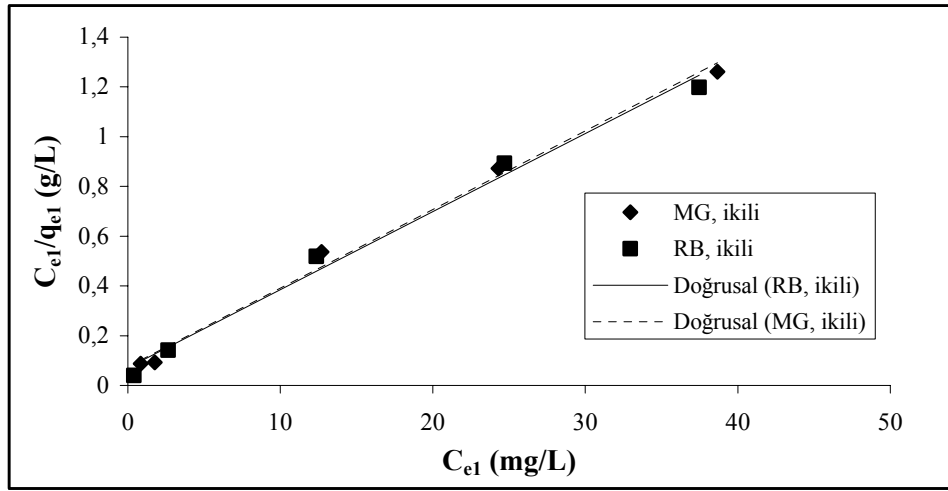


Şekil 4.29. İkili sistemde Malachite green ve Rhodamine B’nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Çizelge 4.21. İkili sistemde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri

Freundlich parametreleri	K_F	$1/n$	R^2
Rhodamine B	13,09	0,24	0,9771
Malachite green	12,5	0,26	0,8515

4.8.1.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

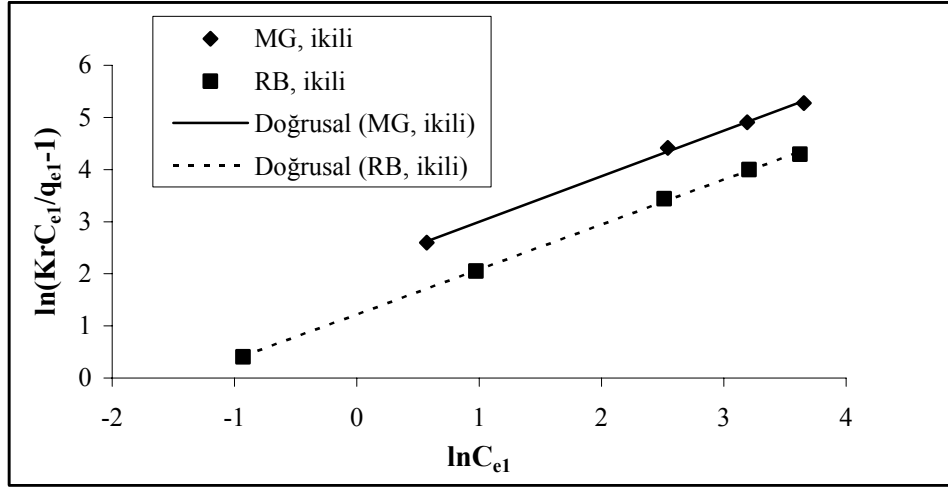


Şekil 4.30. İkili sistemde Malachite green ve Rhodamine B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

Çizelge 4.22. İkili sistemde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri

Langmuir parametreleri	b (L/mg)	Q_0 (mg/g)	R^2
Rhodamine B	0,44	31,85	0,9894
Malachite green	0,42	31,64	0,9927

4.8.1.3. Redlich-Peterson İzotermi

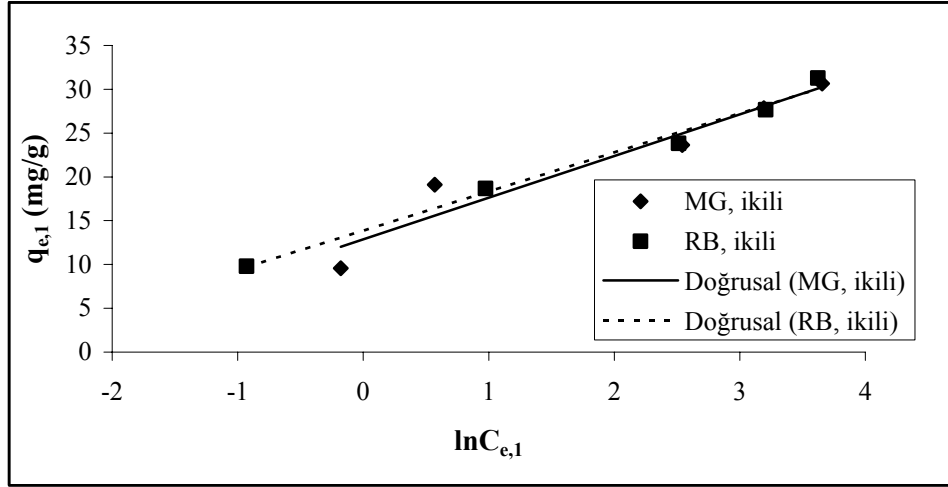


Şekil 4.31. İkili sistemde Malachite green ve Rhodamine B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun Redlich-Peterson İzotermi

Çizelge 4.23. İkili sistemde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Redlich-Peterson sabitleri

Redlich-Peterson sabitleri	a_R	G	K_R	R^2
Rhodamine B	3,38	0,86	62	0,9995
Malachite green	8,37	0,87	156	0,9983

4.8.1.4. Temkin İzotermi



Şekil 4.32. İkili sistemde Malachite green ve Rhodamine B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun Redlich-Peterson İzotermi

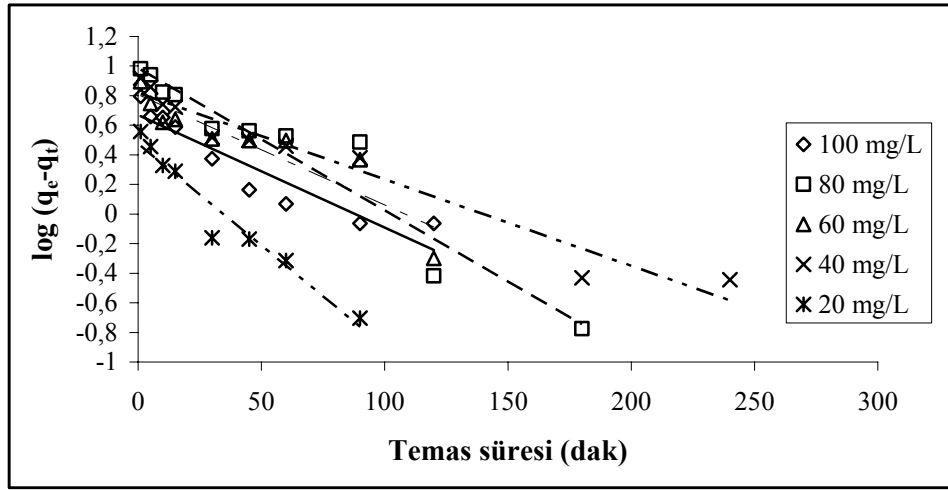
Çizelge 4.24. İkili sistemde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri

Temkin izoterm sabitleri	A_T	RT/b_T	b_T	R^2
Rhodamine B	22,34	4,46	546,47	0,9871
Malachite green	14,98	4,76	512,03	0,9261

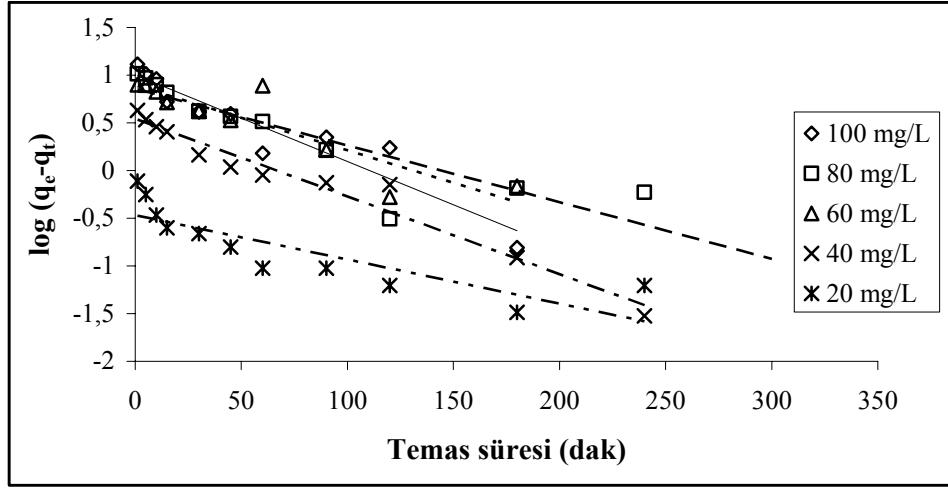
4.8.2. İkili Sistemde Kinetik İncelemeler

İkili sistem için bölüm 4.8.'de belirtildiği şekilde hazırlanan karışımlar için elde edilen deneysel veriler Yalancı birinci dereceden (Pseudo First-order), Yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) ve Partikül içi difüzyon (Intra-particle diffusion) modellerine göre incelendi. İkili sistem için elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.25, 4.26 ve 4.27'de verilmiştir.

4.8.2.1. İkili Sistemde Yalancı Birinci Dereceden (Pseudo First-Order) Tepkime Kinetiği



Şekil 4.33. İkili sistemde farklı derişimlerde Rhodamine B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden (Pseudo First-order) tepkime kinetiği

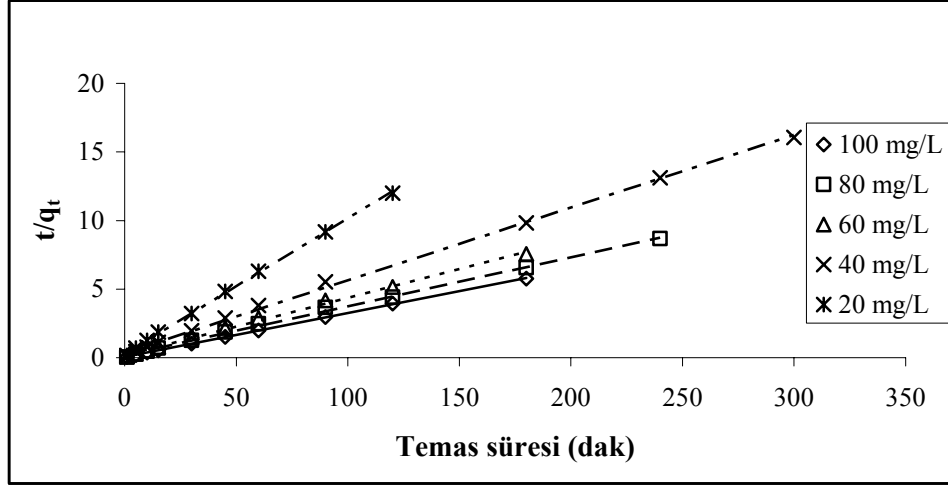


Şekil 4.34. İkili sistemde farklı derişimlerde Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden (Pseudo First-order) tepkime kinetiği

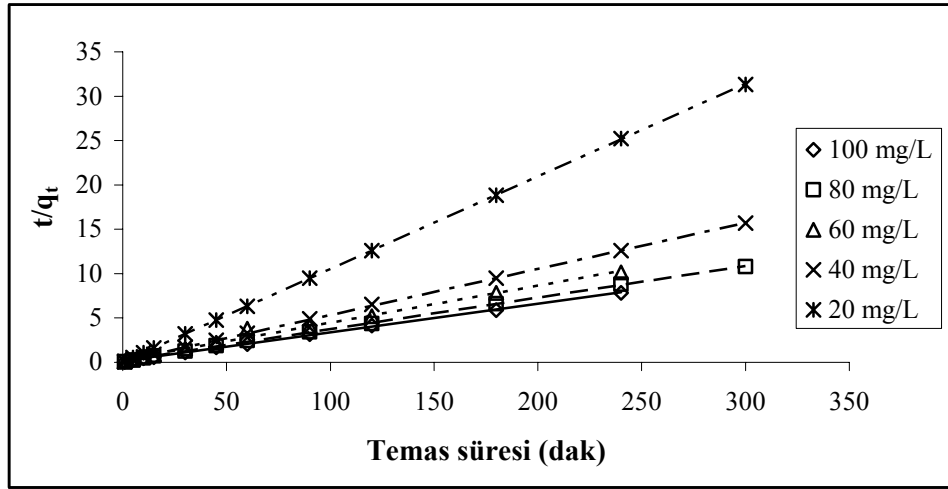
Çizelge 4.25. İkili sistemde farklı derişimlerde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden (Pseudo First-order) tepkime kinetiği parametreleri

Konsantrasyon (mg/L)	Rhodamine B					Malachite green				
	100	80	60	40	20	100	80	60	40	20
K ₁ (dak ⁻¹)	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01
q _e (mg/g)	4,67	9,67	6,43	6,57	2,99	10,05	7,21	7,81	3,48	0,34
R ²	0,8783	0,9248	0,8366	0,9521	0,95	0,8956	0,7811	0,8089	0,963	0,7192
Deneysel q _e (mg/g)	31,27	27,65	23,82	18,68	10,00	30,67	27,85	23,65	19,12	9,58

4.8.2.2. İkili Sistemde Yalancı İkinci Dereceden (Pseudo Second-Order) Tepkime Kinetiği



Şekil 4.35. İkili sistemde farklı derişimlerde Rhodamine B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiği



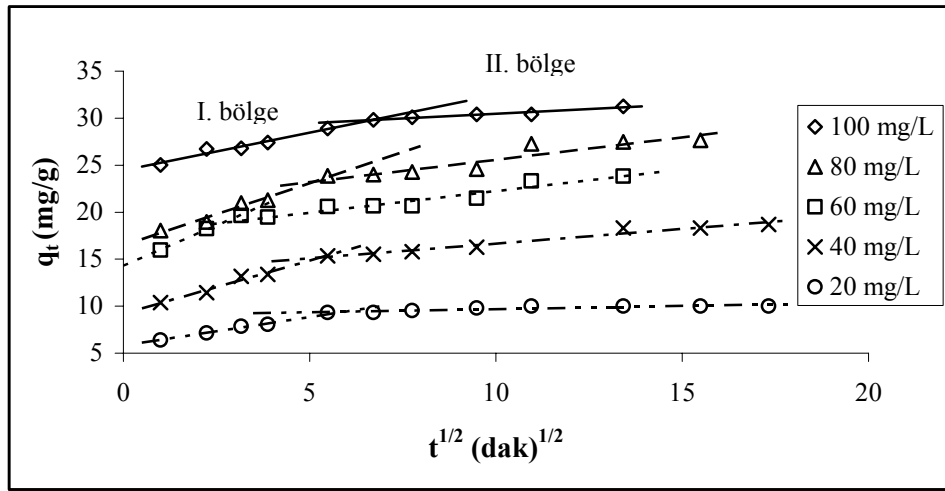
Şekil 4.36. İkili sistemde farklı derişimlerde Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiği

Çizelge 4.25, 4.26 ve 4.27'deki sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda tekli sistemdekine benzer sonuçlar elde edilmiştir. İkili sistem için, her iki boyar madde için en iyi uyum Yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) tepkime kinetiğine uyum sağladıkları görülmüştür.

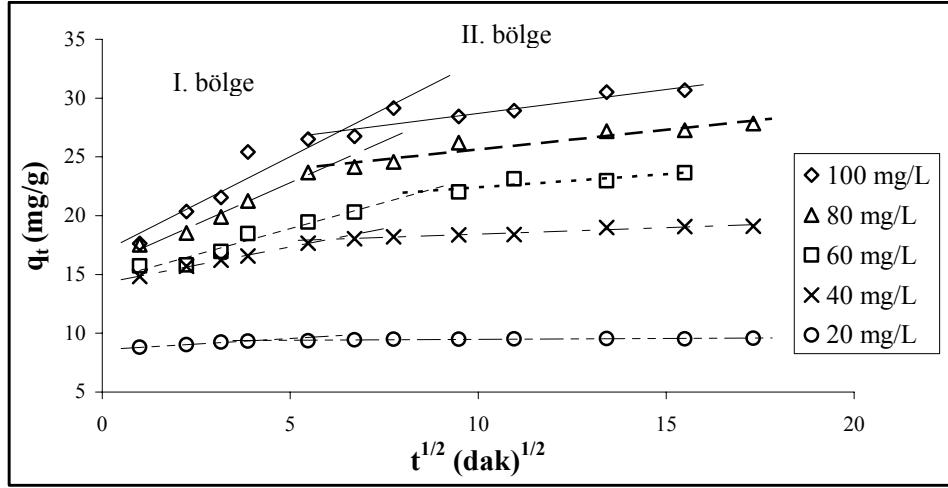
Çizelge 4.26. İkili sistemde farklı derişimlerde Rhodamine B ve Malachite green'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiği parametreleri

C_0 (mg/L)	Rhodamine B					Malachite green				
	100	80	60	40	20	100	80	60	40	20
k_2 (g mg ⁻¹ dak ⁻¹)	0,02	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,21
q_e (mg/g)	31,25	28,01	23,81	18,87	10,10	30,96	28,01	23,92	19,19	9,57
R^2	0,9997	0,9981	0,9965	0,9985	0,9992	0,999	0,9994	0,9896	0,9998	1,000
Deneysel q_e (mg/g)	31,27	27,65	23,82	18,68	10,00	30,67	27,85	23,65	19,12	9,58

4.8.2.3. İkili Sistemde Partikül İçi Difüzyon (Intra-Particle Diffusion)



Şekil 4.37. İkili sistemde farklı derişimlerde Rhodamine B'nin zeolit üzerine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon tepkime kinetiği



Şekil 4.38. İkili sistemde farklı derişimlerde Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunun Partikül içi difüzyon tepkime kinetiği.

Çizelge 4.27. İkili sistemde farklı derişimlerde Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit üzerine adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetiği parametreleri

C_0 (mg/L)	Rhodamine B					Malachite green				
	100	80	60	40	20	100	80	60	40	20
$k_{i,1}$ (mg/g.dak ²)	0,80	1,33	1,72	1,13	0,60	1,63	1,42	0,89	0,62	0,19
R^2	0,9764	0,9740	0,9973	0,9563	0,9806	0,9242	0,9817	0,9442	0,9972	0,9929
$k_{i,2}$ (mg/g.dak ²)	0,20	0,48	0,49	0,31	0,07	0,41	0,34	0,22	0,11	0,01
R^2	0,8881	0,8371	0,9243	0,9609	0,7778	0,9266	0,9094	0,7338	0,941	0,7922

Şekil 4.37 ve 4.38'den de görüldüğü üzere, ikili sistemde, her iki boyar madde için iki bölge oluşmaktadır. I. bölge yüzey adsorpsiyonu ve II. bölge ise partikül içi difüzyonu temsil etmektedir. I. bölge çift tabaka etkisini işaret ederken II. bölge por veya partikül içine doğru boyar maddelerin difüzyonuna işaret etmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, tekli ve ikili sistemde Rhodamine B ve Malachite green boyar maddelerinin zeolit yüzeyine adsorpsiyonu incelenmiştir. Tekli sistemde, Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.

Deneyle sonuçunda, rhodamine B ve malachite green için ilk dakikalarda hızlı bir adsorpsiyonun meydana geldiği, düşük konsantrasyonlar için adsorpsiyonun kısa sürede tamamlanarak %99,9 değerine, yüksek konsantrasyonlar için ise adsorpsiyonun daha uzun sürede tamamlanarak %60-87 değerlerine ulaştığı görülmüştür.

Rhadamine B ve Malachite green adsorpsiyonunun artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığı ile arttığı, ancak MG adsorpsiyonunun artan çözelti pH'sı ile artarken RB'nin adsorpsiyonunun artan çözelti pH'sı ile azaldığı görülmüştür.

İzoterm incelemelerine göre, Rhodamine B ve Malachite green adsorpsiyonunun tekli ve ikili sistemde en iyi Langmuir ve Redlich-peterson izoterm modellerine uyum sağladığı görülmüştür. Tekli ve ikili sistemde Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla, Rhodamine B için 46,08 mg/g ve 31,85 mg/g olduğu, Malachite green için 43,29 mg/g ve 31,64 mg/g olduğu belirlenmiştir.

Kinetik incelemelere göre, tekli ve ikili sistemde, Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunun en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir.

Termodinamik incelemelere göre, Rhodamine B ve Malachite green'in zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda, serbest enerji değişimi (ΔG°) tüm sıcaklıklar için negatif olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon olayına ait standart entalpi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri ise pozitif olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada Rhodamine B ve malachite green'in adsorpsiyonu için kullanılan zeolitin uygun bir adsorbent olduğu ve diğer boyar maddelerin adsorpsiyonu için de alternatif bir adsorbent olarak kullanılabilceği kanaatine varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Gulnaz, O., Kaya, A., Dincer, S., 2006. The Reused of Dried Activated Sludge for Adsorption of Reactive Dye. *Journal of Hazardous Materials* 134, 190- 196.
- [2] Al-Degs, Y., Khratsheh, M.A.M., Allen, S.J. and Ahmad, M.N., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research* 34, 927-935.
- [3] Chern, J.M., 1998. Study of nonlinear wave propagation theory: I. Dye adsorption by activated carbon. *Industrial Chemical Research* 37, 253-257.
- [4] Kapdan, K.K., 2000. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi. *Turkish Journal of Engineering Environmental Science* 24, 161-169.
- [5] Yoo, E.S., Libra, J. and Adrian, L., 2001. Mechanism of decolorization of azo dyes in anaerobic mixed culture. *Journal of Environmental Engineering* 127, 844-849.
- [6] Al-Qudah, Z., 2000. Adsorption Of Dyes Using Shale Oil Ash. *Water Research* 34, 4295-4303.
- [7] Mckay, G., 1981. Design Models For Adsorption System In Wastewater Treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 31, 717-772.
- [8] Mckay, G., 1982. Adsorption Of Dyestuffs From Aqueous Solutions With Activated Carbon I : Equilibrium And Batch Contact-Time Studies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 32, 759-731.
- [9] Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A.E., 2001. Adsorption Of Basic Dyes On Granular Acivated Carbon and Natural Zeolite. *Water Research* 35 , 3357-3366.
- [10] Juang, R.S., Tseng, R.L., Wu, F.C., Lee, S.H., 1997. Adsorption Behaviour Of Reactive Dyes From Aqueous Solutions On Chitosan. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 70, 391-399.
- [11] EL-Geundi, M.S., 1991. Color Removal From Textile Effluents By Adsorption Techniques. *Water Research* 25, 271-273.
- [12] Sun, G., Xu, X., 1997. Sunflower Stalks As Adsorbents For Color Removal From Textile Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, 808-812.

- [13] Arbeloa, F.L., Arbeloa, T.L., Arbeloa, I.L., 1997. Spectroscopy of Rhodamine B Adsorbed on Sepiolite Aqueous Suspensions. *The Journal of Colloid and Interface Science* 187, 105-112.
- [14] Rytwo, G., Nir, S., Chepsin, M., Margulies, L., 2000. Adsorption and Interactions Of Methyl Gren With Montmorillonite And Sepiolite. *The Journal of Colloid and Interface Science* 222, 12-19.
- [15] Navasivayam, C., Muniasamy, N., Gayathri, K., Rani, M., Ranganathan, K., 1996. Removal Of Dyes From Aqueous Solutions By Cellulosic Waste Orange Peel. *Bioresource Techonology* 57, 37-43.
- [16] Nasar, M.M., Hamoda, M.F., Radwan, G.H., 1995. Adsorption Equilibria of Basic Dyestuff onto Palm-Fruit Bunch Particles. *Water Science Technology* 32, 27-32.
- [17] Nassar, M.M., 1999. Intaparticle Diffusion of Basic Red and Basic Yellow Dyes on Palm Fruit Bunch. *Water Science Technology* 40, 133-139.
- [18] Low, K.S., Lee, C.K., Heng, L.L., 1993. Sorption of Basic Dyes by Hydrilla verticillata. *Environmental Technology* 14, 115-124.
- [19] Mier, M.V., Callejas, R. L., Gehr, R., Cisneros, B.E. J. and Alvarez, R J. J., 2001. Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange. *Water Resources Research* 25, 373-378.
- [20] Oldenburg, M., 1995. Multipurpose, filters with ion exchange for the equalization of ammonia peaks. *Water Science and Technology* 32, 199-206.
- [21] Flanigen, E.M., 1975. Crystal structure and chemistry of natural zeolites in minerology and geology of natural zeolites. *Minerogical Society of America Short Course Notes* , 19-52.
- [22] Armagan, B., Turan, M. ve Çelik, M.S., "Modifiye sepiyolit ve zeolitin tekstil endüstrisi atıksularında adsorbant olarak kullanılması:karşılaştırmalı değerlendirme". TMMOB Çevre Mühendisleri Odası V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 187-195, Ankara, 2003.
- [23] Armagan, B., Turan, M. ve Çelik, M.S., "Boyar maddelerin doğal kil mineraller kullanılarak adsorpsiyonu: Katı konsantrasyonu ve temas süresinin etkisi". TMMOB Çevre Mühendisleri Odası V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 179-186, Ankara, 2003.

- [24] Dentel, S.K., Bottero, I.Y., Khatib, K., Demovgeot, H., Duguet, I.P. and and C. Anselme, 1995. Sorption of tannic acid, phenol and 2,4,5-trichlorophenol on organoclays. *Water Research* 29, 1273-1280.
- [25] Choy, K.K.H., Mckay,G., Porter, J.F., 1999. Sorption of Acid Dyes From Effluents Using Activated Carbon. *Resources, Conservation and Recycling* 27, 57-71.
- [26] Kobya, M., "Su ve Atıksu Arıtımında Proses Kimyası". Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.
- [27] Özacar, M., "Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution onto Alunite", Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
- [28] Walker, G., 2000. Textile wastewater treatment using granular activated carbon adsorption in fixed beds. *Seperation Science and Technology* 35, 1329-1341.
- [29] Sencan, S., "Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü,Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.
- [30] Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları Sayı No, 35, Erzurum, 1994: s. 148-175.
- [31] Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S., S., Dorris, K., L., 2000. The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-Removal of Copper. *Journal of Hazardous Materials* 80, 33-42.
- [32] Wang, S., Li, H., 2007. Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. *Dyes and Pigments* 72, 308-314.
- [33] Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 309-314.
- [34] Kertmen, M., "Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması". Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , 2006.
- [35] Anjons, F. S. C., Vieria, E.F.S., Cestari, A.R., 2002. Interaction of indigo carmine dye with chitosan evaluated by adsorption and thermochemical data. *Journal of Colloid Interface Science* 253, 243-246.

- [36] Albayrak, F., "Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonlarının İncelenmesi Ve Çözeltiden Adsorpsiyon Yöntemiyle Yüzey Alanının Belirlenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1990.
- [37] Mckay, G., Al Duri, B., 1989. Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Data Using Empirical Correlations. *Chemical Engineering Journal* 41, 9–23.
- [38] Webber, T.W., Chakkravorti, R.K. , 1974. Pore and Solid Diffusion Models For Fixed-Bed Adsorbers. *Alche Journal* 20, 228–238.
- [39] Namasiyawam, C., Kavitha, D., 2002. Removal of Congo Red From Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared From Coir Pith, an Agricultural Solid Waste. *Dyes and Pigments* 54, 47-58.
- [40] Aksu, Z., 2001. Competitive Biosorption of Phenol and Chromium(VI) From Binary Mixtures onto Dried Anaerobic Activated Sludge. *Biochemical Engineering Journal* 7, 183-193.
- [41] Başbüyük, M., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. *Process Biochemistry* 38, 1311-1316.
- [42] Prasad, R.K., Srivastava, S.N. , 2009. Of Distillery Spent Wash Onto Fly Ash: Kinetics And Mass Transfer Studies. *Chemical Engineering Journal* 146, 90–97.
- [43] Redlich, O., Peterson, D.L., 1959. A Useful Adsorption Isotherm. *Journal of Physical Chemistry* 63, 1024–1026.
- [44] Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P.M., Crini, G., 2008. Adsorption Isotherm Models For Dye Removal by Cationized Starch-Based Material in a Single Component System: Error Analysis. *Journal of Hazardous Materials* 157, 34–46.
- [45] Jossens, L., Prausnitz, J.M., Fritz, W., Schlünder, E.U., Myers, A.L., 1978. Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Science* 33, 1097–1106.
- [46] Acemioğlu, B., 2004. Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. *Chemical Engineering Journal* 106, 73-81.
- [47] Ho, Y.S., Mackay, G., 1999. Pseudo Second Order model for sorption process. *Process Biochemistry* 34, 451-465.

- [48] Doğan, M., Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere* 50, 517-528.
- [49] Acemioğlu, B., 2004. Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 274, 371-379.
- [50] Acemioğlu, B., Alma, M.H., 2001. Equilibrium studies on adsorption of Cu (II) from aqueous solution onto cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science* 243, 81-84.
- [51] Ersoy, B., "Çesitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (dogal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması", Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [52] Mol, F., "Değişik oranlardaki pomza-zeolit karışımlarının kimi fiziksel ve kimyasal özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.
- [53] Wang, S., Peng, Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156, 11-24.
- [54] Alpat, S.K., Ozbayrak, O. , Alpat,S., Akcay, H., 2008. The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 151, 213-220.
- [55] Ashrafizadeh, S.N., Khorasani,Z.,Gorjiara, M., 2008. Ammonia removal from aqueous solutions by Iranian natural zeolite. *Separation Science and Technology* 43, 960-978.
- [56] Cabrera, C., Gabaldon, C., Marzal, P., 2005. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80, 477-481.
- [57] Campos, V., Morais, L.C., Buchler, P.M., 2007. Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite. *Environmental Geology* 52, 1521-1525.
- [58] Capasso, S., Salvestrini, S., Coppola, E., Buondonno, A., Colella, C., 2005. Sorption of humic acid on zeolitic tuff: a preliminary investigation. *Applied Clay Science* 28, 159-165.

- [59] Capasso, S., Coppola, E., Iovino, P., Salvestrini, S., Colella, C., 2007. Sorption of humic acids on zeolitic tuffs. *Microporous and Mesoporous Materials* 105, 324-328.
- [60] Du, Q., Liu, S., Cao, Z., Wang, Y., 2005. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. *Separation and Purification Technology* 44, 229-234.
- [61] Englert, A.H., Rubio, J., 2005. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing* 75, 21-29.
- [62] Farkas, A., Rozic, M., Barbaric-Mikocevic, Z., 2005. Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *Journal of Hazardous Materials* 117, 25-33.
- [63] Ghiaci, M., Kia, R., Abbaspur, A., Seyedeyn-Azad, F., 2004. Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve. *Separation and Purification Technology* 40, 285-295.
- [64] Gunay, A., 2007. Application of nonlinear regression analysis for ammonium exchange by natural (Bigadic) clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials* 148, 708-713.
- [65] Ji, Z.Y., Yuan, J.S., Li, X.G., 2007. Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials* 141, 483-488.
- [66] Karadag, D., Koc, Y., Turan, M., Ozturk, M., 2007. A comparative study of linear and nonlinear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 144, 432-437.
- [67] Lei, L.C., Li, X.J., Zhang, X.W., 2008. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology* 58, 359-366.
- [68] Korkuna, L., Skubiszewska-Zieba, J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V.M., Ryczkovski, J., 2006. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials* 87, 243-254.

- [69] Pilchowski, K., Chmielewská, E., 2003. Adsorptive separation of 1,2-dichloroethane from model wastewater by natural clinoptilolite. *Acta Hydrochimica Hydrobiologica* 31, 249-252.
- [70] Rozic, M., Cerjan-Stefanovic, S., Kurajica, S., Vancina, V., Hodzic, E., 2000. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Research* 34, 3675-3681.
- [71] Sprynskyy, M., Lebedynets, M., Terzyk, A.P., Kowalczyk, P., Namiesnik, J., Buszewski, B., 2005. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* 284, 408-415.
- [72] Wang, S.B., Zhu, Z.H., 2006. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 136, 946-952.
- [73] Özdemir, İ.B., "Sabit ve akışkan yataklı kolon reaktörlerde doğal kil mineralleri kullanılarak amonyakın giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.
- [74] Dikmen, S., "Doğal Gazın Doğal Zeolitlerde Adsorpsiyonu".Yüksek Lisans Tezi Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998.
- [75] Çetinel, G., Esenli, F. ve Bas, H., 1996. Diğer Endüstri Mineralleri. DPT Özel İhtisas Komisyonu Raporu 1, 178-199.
- [76] Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A.E., 2001. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research* 35, 3357–3366.
- [77] Wang, S., Ariyanto, E., 2007. Competitive adsorption of malachite green and Pb^{+2} ions on natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 25–31.
- [78] Armagan, B., Ozdemir, O., Turan, M., Çelik, M.S., 2003. The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78, 725–732.
- [79] Karadag, D., Turan, M., Akgul, E., Tok, S., Faki, A., 2007. Adsorption equilibrium and kinetics of reactive black 5 and reactive red 239 in aqueous

- solution onto surfactant-modified zeolite. *Journal of Chemical and Engineering Data* 52, 1615–1620.
- [80] Karadag, D., Akgul, E., Tok, S., Erturk, F., Kaya, M.A., Turan, M., 2007. Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites. *Journal of Chemical and Engineering Data* 52, 2436–2441.
- [81] Armagan, B., 2003. Factors affecting the performances of sepiolite and zeolite for the treatment of textile wastewater. *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 38, 883–896.
- [82] Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M., Celik, M.S., 2005. Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Research* 39, 487–493.
- [83] Wang, S.B., Li, H.T., Xie, S.J., Liu, S.L., Xu, L.Y., 2006. Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment. *Chemosphere* 65, 82–87.
- [84] Han, R.P., Wang, Y., Zou, W.H., Wang, Y.F., Shi, H., 2007. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 145, 331–335.
- [85] Sismanoglu, T., Kismir, Y., Karakus, S., 2010. Single and binary adsorption of reactive dyes from aqueous solutions onto clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials* 184, 164–169.
- [86] Han, R.P., Wang, Y., Sun, Q., Wang, L., Song, J., He, X., Dou, C., 2010. Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 175, 1056–1061.
- [87] Cincotti, A., Marni, A., Locci, A.M., Orru, R., Cao, G., 2006. Heavy metals uptake by Sardinian natural zeolites: Experiment and modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 1074–1084.
- [88] Oter, O., Akcay, H., 2007. Use of natural clinoptilolite to improve, water quality: sorption and selectivity studies of Lead(II), Copper(II), Zinc(II), and Nickel(II). *Water Environment Research* 79, 329–335.

- [89] Al-Haj-Ali, A., Al-Hunaidi, T., Breakthrough curves and column design parameters for sorption of lead ions by natural zeolite. *Environmental Technology*, 2004. 25: s. 1009–1019.
- [90] Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., Querol, X., 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research* 37, 4855–4862.
- [91] Gedik, K., Imamoglu, I., 2008. Affinity of clinoptilolite-based zeolites towards removal of Cd from aqueous solutions. *Separation Science and Technology* 43, 1191–1207.
- [92] Bosso, S.T., Enzweiler, J., 2002. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Research* 36, 4795–4800.
- [93] Turkman, A.E., Aslan, S., Ege, I., 2004. Treatment of metal containing wastewaters by natural zeolites. *Fresenius Environmental Bulletin* 13, 574–580.
- [94] Llanes-Monter, M.M., Olguin, M.T., Solache-Rios, M.J., 2007. Lead sorption by a Mexican, clinoptilolite-rich tuff. *Environmental Science and Pollution Research* 14, 397–403.
- [95] Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., Namiesnik, J., 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 304, 21–28.
- [96] Dal Bosco, S.M., Jimenez, R.S., Carvalho, W.A., 2005. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *Journal of Colloid and Interface Science* 281, 424–431.
- [97] Alderman, J.D., 1985. Malachite green: a review. *Journal of Fish Diseases* 8, 189-298.
- [98] Richardson, S.D., Wilson, C.S., Rusch, K.A., 2004. Use of rhodamine water tracer in the marshlandupwelling system. *Ground Water* 42, 677-688.
- [99] Kornbrust, D., Barfknecht, T., 1985. Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture/DNA repair assays. *Environmental Mutagenesis* 7, 101-120.
- [100] Mirsalis, J.C., Tyson, C.K., Steinmetz, K.L., Loh, E.K., Hamilton, C.M., Baleke, J.P., Spalding, J.W., 1989. Measurement of unscheduled dna synthesis and s-phase synthesis in rodent hepatocytes following in vivo treatment: testing of 24 compounds. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 14, 155–164.

- [101] Shimada, T., Yamazaki, H., Mimura, M., Inui, Y., 1994. Guengerich, F.P., Interindividual variations in human liver cytochrome P-450 enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens, toxic chemicals: studies with liver microsomes of 30 Japanese, 30 Caucasians. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapy* 270, 414-423.
- [102] Jin, X., Jiang, M., Shan, X., Pei, Z., Chen, Z., 2008. Adsorption of methylene blue and orange II unmodified and surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 328, 243-247.
- [103] Wang, S., Li, H., Xu, L., 2005. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 71-78.
- [104] Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156, 2-10.
- [105] Anandkumar, J., Mandal, B., 2010. Adsorption of chromium(VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 186,1088-1096.
- [106] Uğurlu, M., Karaoğlu, M.H., 2011. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 139,173-178.
- [107] Mahmoodi, M.N.,Salehi, R., Arami, M., Bahrami, H., 2011. Dye removal from colored wastewater using chitosan in binary systems. *Desalination* 267, 64-72.
- [108] Vinod, V.P., Anirudhan T.S., 2003. Adsorption Behaviour of Basic Dyes on the Humic Acid Immobilized Pillared Clay. *Water Air Soil Pollution* 150, 193-217.
- [109] Guo, Y.P., Zhao, J.Z., Zhang, H., Yang, S.F., Wang, Z.C., 2005. The adsorption of colored dyes by rice husk-based porous carbons. *Dyes Pigments* 51, 25-40.
- [110] Bhatnagar, A. and Jain, A.K. (2005), A comparative adsorption study with different industrialwastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 281, 49-55.
- [111] Eftekhari, S., Habibi-Yangjeh, S., Sohrabnezhad, Sh., 2010. Application of AlMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials* 178, 349-355.

- [112] Hameed, B.H., El-Khaiary, M.F., 2008. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. *Journal of Hazardous Materials* 153, 701-708.
- [113] Iqbal, M.J., Ashiq, M.N., 2007. Adsorption of dyes from aqueous solution on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials* 139, 57-66.
- [114] Tahir, S.S., Rauf, N., 2006. Removal of a cationic dye from aqueous solution by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere* 63, 1842-1848.
- [115] Başar, C.A., 2006. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared apricot. *Journal of Hazardous Materials* 135, 232-241.
- [116] Önal, Y., Akmil-Başar, C., Sarıcı-Özdemir, C., 2007. Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 146, 194-203.
- [117] Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M., 2005. Adsorption removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids Surface A; Physicochemistry Engineer* 264, 17-28.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Evrim BARAN
Doğum Yeri : Diyarbakır
Doğum Tarihi : 07/12/1986
E posta : evrimbaran@kilis.edu.tr
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Okul, başlama ve mezuniyet yılı, şehir) :

Lisans : Çukurova Üniversitesi, 2004-2008, Adana.
Yüksek Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 2010-2012, Kilis.