



**REAKTİF RED 24 BOYASININ PERLİT/AKTİF KARBON ADSORBANI
İLE ADSORPSİYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ**

Neslihan KARADÜZ DOĞANCI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Neslihan KARADÜZ DOĞANCI

04 / 08 / 2023

REAKTİF RED 24 BOYASININ PERLİT/AKTİF KARBON ADSORBANI İLE ADSORPSİYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Neslihan KARADÜZ DOĞANCI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2023

ÖZET

Günümüzde su kirliliğinin en önemli nedenlerinden biri boyalardır. Boyalar; tekstil, gıda, kağıt, kimya ve otomotiv gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, perlit ve aktif karbonun farklı oranlarda adsorbanları hazırlanmış ve tekstil boyası olarak kullanılan C.I. Reaktif Red 24'ün adsorpsiyon şartları araştırılmıştır. Perlit, öğütücünden geçirildikten sonra 800 °C ve 1000 °C'ta fırınlanmıştır. Perlit içerisine %10, %5, %4, %3, %2, %1 aktif karbon eklenerek altı farklı hibrit adsorban elde edilmiştir. Boyar maddenin farklı pH'larda (2, 4, 6, 8, 10, 12) en yüksek adsorplamanın gerçekleştiği dalga boyu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında farklı başlangıç derişiminin, sıcaklığın ve pH'nın C.I. Reaktif Red 24 adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Farklı pH'larda yapılan çalışmalar göstermiştir ki pH=2 de 800 °C'ta fırınlanmış perlit ile hazırlanan %10'luk adsorbanla en iyi yüzde giderim gerçekleşmiştir. Bu verilerden yola çıkılarak 6 farklı derişimdeki çözeltiler ile (10, 20, 50, 100, 200, 300 ppm) üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 35 °C ve 45 °C) Red 24 için tutunma oranı hesaplanmıştır. Sonuçta 300 ppm'lik boya çözeltilisinin 35 °C sıcaklıkta tutunmanın en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. En uygun koşullar altında adsorpsiyon kapasitesi, termodinamik değişkenler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) ve adsorpsiyon kinetiği hesaplanmıştır.

Bilim Kodu : 20102

Anahtar Kelimeler : C.I. Reaktif Red 24, perlit, aktif karbon, hibrit adsorban, adsorpsiyon

Sayfa Adedi : 43

Danışman : Prof. Dr. Özcan YALÇINKAYA

DETERMINATION OF ADSORPTION CONDITIONS OF REACTIVE RED 24 DYE
WITH PERLITE/ACTIVATED CARBON ADSORBENT

(M. Sc. Thesis)

Neslihan KARADÜZ DOĞANCI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2023

ABSTRACT

Nowadays, one of the most important reasons of the water pollution is dyes. Dyes are widely used in industries such as textile, food, paper, chemistry, and automotive. In this study, adsorbents of different concentrations of perlite and activated carbon were prepared and the adsorption of Red 24, which is used as a textile dye, was tested. After the perlite was passed through the grinder, it was baked at 800 °C and 1000 °C. Different adsorbents were obtained by adding 10%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1% activated carbon in perlite. For the dye, the wavelengths corresponding to the maximum adsorptions were determined at different pHs (2, 4, 6, 8, 10 and 12). In the context of the adsorption studies, the effects of different initial concentrations, temperatures, and pHs on the C.I. Reactive Red 24 adsorption were investigated. Results obtained at different pHs indicate that the 10% adsorbent, at pH =2, prepared with the baked pumice at 800 °C yields the best removal percentage. Based on this result, the adsorption rates of Red 24 were calculated with the solutions at different concentrations (10, 20, 50, 100, 200, 300 ppm) and different temperatures (25 °C, 35 °C and 45 °C). As a result, it was observed that the adsorption of the dye solution was the highest at 35 °C temperature and 300 ppm concentration. The adsorption capacity, thermodynamic variables (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) and adsorption kinetic were calculated at the optimal conditions.

Science Code : 20102

Key Words : C.I. Reactive Red 24, perlite, activated carbon, hybrid adsorbent, adsorption

Page Number : 43

Supervisor : Prof. Dr. Özcan YALÇINKAYA

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın vücut bulmasında derin bilgi ve tecrübelerini paylaşarak yolumuza ışık tutan, bizleri yönlendiren saygıdeğer Prof. Dr. Özcan YALÇINKAYA hocama, boya teminini sağlayan Umut Kimya Tekstil San. ve Tic. Ltd. Şti. yetkililerine, UV çekimlerindeki desteklerinden dolayı Arş. Gör. Dr. Eda Çınar AVAR'a, bugünlere gelmemde üzerimde emeği olan diğer tüm Hocalarıma, manevi desteklerini bir an olsun eksik etmeyen aileme, özellikle ablacığım Sevgi'ye, gece geç saatlere kadar çalışmama izin veren biricik kızım Başak'a ve canım oğlum Toprak'a, çalışma süresince (aslında hayatımın her anında) tüm zorlukları benimle göğüsleyen, maddi manevi desteğini bir an olsun esirgemeyen kalbimde müstesna, ruhumda kocaman bir yere sahip değerli eşim Ömer'e, beni sürekli motive eden, tez ve yol arkadaşım, kadim dostum, kadirşinas eşsiz insan Tuğba BOZKAYA'ya, ayrıca küçük büyük emekleri olan burada adını anmadığım herkese sonsuz saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Ve pek tabi ki onu anmadan geçemeyeceğim; bugünleri görmesini çok istediğim, ama gördüğüne de emin olduğum dualarını üzerimizden hiçbir zaman eksik etmeyen biricik dünyanın en güzel annesi canım anneme sonsuz özlemimle bu çalışmamı atfediyorum. Ruhun şad olsun...

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Boyar Madde ve Özellikleri	5
2.1.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler	5
2.1.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler	6
2.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler	6
2.2. Adsorpsiyon	7
2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon	7
2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon	7
2.2.3. İyonik adsorpsiyon	7
2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	8
2.3.1. pH	8
2.3.2. Sıcaklık	8
2.3.3. Yüzey alanı	8
2.4. Adsorpsiyon İzotermi	8

	Sayfa
2.4.1. Langmuir izotermi	9
2.4.2. Freundlich izotermi	10
2.4.3. Dubinin-Radushkevich izotermi (D-R)	11
2.5. Adsorpsiyon Kinetiği	12
2.5.1. Pseudo birinci dereceden kinetik model	12
2.5.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik model	13
2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	15
3.1.1. Aktif karbon.....	15
3.1.2. Perlit.....	16
3.1.3. C.I. Reaktif Red 24	17
3.2. Adsorbanın Hazırlanması.....	18
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması	19
3.4. Boyar Maddenin Çalışma Dalga Boyunun Farklı PH’larda Belirlenmesi	19
3.5. Adsorpsiyon İşlemi.....	19
3.6. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	20
4. DENEYSEL BULGULAR	21
4.1. Kullanılan Maddelerin SEM Yüzey Alanı Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	21
4.2. Boyar Maddenin Farklı pH’lardaki En Yüksek Adsorpsiyondaki Dalga Boyunun Belirlenmesi.....	23
4.3. DFT Yöntemiyle Boyar Maddenin Spektroskopik Özelliklerinin Belirlenmesi	24
4.4. Adsorpsiyona pH ve Adsorbent Yüzde Derişiminin Etkisi	25

	Sayfa
4.5. Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi	26
4.6. Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi	27
4.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	32
4.8. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi	34
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	43

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Adsorpsiyon kinetik eşitlikleri.....	12
Çizelge 3.1. Perlitin fiziksel özellikleri.....	16
Çizelge 3.2. Perlitin kimyasal bileşenleri.....	16
Çizelge 3.3. C.I. Reaktif Red 24 genel özellikleri.....	18
Çizelge 3.4. Hazırlanan hibrit adsorbanların % derişimleri ve madde miktarları	19
Çizelge 4.1. 800 °C'ta C.I. Reaktif Red 24 adsorplanma yüzdeleri.....	25
Çizelge 4.2. 1000 °C'ta C.I. Reaktif Red 24 adsorplanma yüzdeleri.....	26
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklardaki başlangıç derişimine (C_o) karşılık, absorbands, denge derişimi (C_e) ve adsorplanan madde miktarı (q_e) değerleri.....	27
Çizelge 4.4. C.I. Reaktif Red 24 izoterm parametreleri.....	32
Çizelge 4.5. Reaktif Red 24 için pseudo ikinci derece adsorpsiyon kinetik model verileri	34
Çizelge 4.6. 60. dakikadaki AC-Perlit ile muamele edilmiş C.I. Reaktif Red 24'den elde edilen termodinamik parametreler.....	35

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. C.I. Reaktif Red 24 kimyasal formülü.....	18
Şekil 4.1. C.I. Reaktif Red 24 için farklı pH değerlerindeki deneysel UV grafiği	24
Şekil 4.2. B3LYP fonksiyoneli ve 6-311G(d,p) baz seti ile optimize edilmiş üç boyutlu geometri.....	24
Şekil 4.3. TD-B3LYP/6-311G(d,p) yöntemiyle hesaplanmış UV grafiği	25
Şekil 4.4. Farklı derişimlere karşı tutunma grafiği	27
Şekil 4.5. C.I. Reaktif Red 24 için 25 °C'ta Langmuir grafiği	28
Şekil 4.6. C.I. Reaktif Red 24 için 35 °C'ta Langmuir grafiği	28
Şekil 4.7. C.I. Reaktif Red 24 için 45 °C'ta Langmuir grafiği	29
Şekil 4.8. C.I. Reaktif Red 24 için 25 °C'ta Freundlich grafiği.....	29
Şekil 4.9. C.I. Reaktif Red 24 için 35 °C'ta Freundlich grafiği.....	30
Şekil 4.10. C.I. Reaktif Red 24 için 45 °C'ta Freundlich grafiği.....	30
Şekil 4.11. C.I. Reaktif Red 24 için 25 °C'ta Dubinin-Radushkevich grafiği.....	31
Şekil 4.12. C.I. Reaktif Red 24 için 35 °C'ta Dubinin-Radushkevich grafiği.....	31
Şekil 4.13. C.I. Reaktif Red 24 için 45 °C'ta Dubinin-Radushkevich grafiği.....	32
Şekil 4.14. C.I. Reaktif Red 24 için 25 °C'ta pseudo ikinci dereceden kinetik model grafiği	33
Şekil 4.15. C.I. Reaktif Red 24 için 35 °C'ta pseudo ikinci dereceden kinetik model grafiği	33
Şekil 4.16. C.I. Reaktif Red 24 için 45 °C'ta pseudo ikinci dereceden kinetik model grafiği	34
Şekil 4.17. C.I. Reaktif Red 24 termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için $\ln K_d$ değerlerine karşılık $1/T$ grafiği	35

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Gaz moleküllerinin ve kimyasalların aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu.	15
Resim 4.1. Fırınlanmamış perlit SEM görüntüsü (25 kat büyütülmüş)	21
Resim 4.2. Fırınlanmamış perlit SEM görüntüsü (1000 kat büyütülmüş)	22
Resim 4.3. Fırınlanmış perlit SEM görüntüsü (25 kat büyütülmüş)	22
Resim 4.4. Fırınlanmış perlit SEM görüntüsü (1000 kat büyütülmüş)	23

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece (derece Celcius)
C_{ad}	Adsorplanan maddenin denge derişimi
C_0	Başlangıç boya derişimi
C_e	Adsorpsiyon sonrası dengedeki çözeltinin derişimi
% G	% Giderim
ΔG	Serbest enerji değışimi (Gibbs serbest enerjisi)
E	Adsorpsiyon enerjisi
ϵ	Polanyi potansiyeli
g	Gram
q_e	Dengedeki adsorplanmış madde miktarı
q_m	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi
q_t	Dengedeki adsorplanmış madde miktarı
ΔH	Entalpi değışimi
K_d	Adsorpsiyon denge sabiti
K_{DR}	Adsorpsiyon enerjisine bağlı bir sabit
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
k_1	I. dereceden hız sabiti
k_2	II. Dereceden hız sabiti
L	Litre
M	Adsorbent miktarı
mg	Miligram
mL	Mililitre
n	Adsorpsiyon şiddeti
nm	Nanometre
ppm	Toplam madde miktarının milyonda biri
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)

Simgeler**RL****t****T** **ΔS** **V****Açıklamalar**

Ayırma faktörü

Zaman

Mutlak sıcaklık

Entropi değişimi

Çözelti hacmi

Kısaltmalar**AC****SEM****DFT****UV-GB****Açıklamalar**

Aktif karbon

Taramalı Elektron Mikroskobu

Yoğunluk fonksiyonelleri teorisi

Ultraviyole görünür bölge

1. GİRİŞ

Dünyada gün geçtikçe artan insan nüfusu, buna paralel olarak gelişen endüstriyel faaliyetler; bu gelişmelerin sonucunda ortaya çıkan küresel ısınma, artan kuraklık ve su tüketimindeki bilinçsizlik, kullanılabilir su kaynaklarını dünya genelinde hızla tüketmektedir. Bununla birlikte var olan kaynaklarımız da kirlenmektedir. Suların kirlenmesinin en önemli sebeplerinden biri de boyalardır.

Boya; cisimleri renklendirmek için kullanılan kimyasal maddelerdir. Antik çağlardan itibaren boyama için kullanılan maddeler sadece bitki, böcek ve kabuklular gibi doğal kaynaklardan sağlanmaktaydı. Çivitotundan mavi, sarı muhabbet çiçeğinden sarı rengin elde edilmesi buna örnek olarak verilebilir. Bu durum 19. yüzyılın ortalarına kadar sürdü; ancak günümüzde bunların yerini sentetik boyar maddeler almıştır.

Tekstil ürünlerinin renklendirilme aşamasında, arta kalan boya miktarı düşünüldüğünde, renkli atık suların çevre kirliliği açısından çok önemli olduğu bir gerçektir. Sudaki atık tekstil boya miktarları belirli konsantrasyonların üstünde olduğunda, suyun hem görüntüsü hem ışık geçirgenliği hem de çözünmüş oksijen miktarı azalır, bu durum suda yaşayan canlıların yaşamı için tehdittir. Bu nedenle günümüzde suların sanayi atıklarından ve kirleticilerinden temizlenmesi büyük önem kazanmaktadır. Sanayinin gelişmesiyle sudaki renkli atık boyar maddelerin sudan uzaklaştırılması için kullanılacak yöntem ve tekniklerin çalışmaları hız kazanmıştır [1]. Adsorpsiyon da bu yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon su arıtım işlemlerinde kullanılan bir fiziksel yöntemdir. Aktif karbon ise en etkili adsorban madde olarak kullanılmaktadır [2,3].

Maliyetinin yüksek olması sebebiyle aktif karbonun yerini alabilecek alternatif adsorbentlerle çalışmalar yapılmaktadır. Daha önceki çalışmalara baktığımızda; Uçar, yaptığı deneylerde, tekstil atık sularındaki Reaktif Red 2, Reaktif Blue 4 boyar maddelerinin adsorpsiyonla giderimini çalışmıştır. Bunun için; alkaloid fabrikası atığı (haşhaş küspesi), ferrokrom fabrikası atığı, şeker fabrikası atığı (şeker pancarı küspesi), gübre fabrikası atığı (fosfojips), alüminyum hidroksit çamuru, portakal kabuğu gibi atıkları adsorbent olarak kullanmıştır. Daha sonra bu katı atıklardan elde edilen adsorbentlerin,

adsorpsiyon kapasitelerini belirlemiştir. Alüminyum hidroksit çamurunu adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan adsorbent olarak tespit etmiştir [4].

Akkaya, bazı bitkisel atıkları biyosorplayıcı olarak çalışmasında kullanmıştır (salatalık, maydanoz sapları ve karpuz çekirdekleri). Bu biyosorblayıcılarla sulu çözeltilerdeki bakır ve kurşun gibi ağır metalleri, metilen mavisi (katyonik), reaktif siyah 5 (anyonik) ve direkt mavi 71 (anyonik) gibi boyar maddeleri uzaklaştırmaya çalışmıştır. Yaptığı çalışmada, çözelti pH'sının, biyosorplayıcı dozunun, başlangıç derişiminin adsorplamaya etkisini araştırmış, adsorpsiyon kinetiğini ve reaksiyonun derecesini incelemiştir. İzoterm verilerini, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin bağıntılarında incelemiştir. Bu çalışma sonunda, sulu çözeltilerden katyonik boyar maddeler ile bakır ve kurşun gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında bu biyosorplayıcıların adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini, anyonik kirleticilerin uzaklaştırılmasında ise yüzeyin modifiye edilmesi gerektiğini bulmuştur [5].

Kuyucu, yaptığı çalışmasında adsorban olarak Zivzik Nar'ından elde edilen aktif karbonu kullanmıştır. Aktif karbonu $ZnCl_2$ ile muamele ederek aktive etmiştir. Bu çalışmada, Methylene Blue ve Crystal Violet adsorplanacak madde olarak kullanmıştır. Başlangıç boya derişiminin, pH'nın ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemiştir. Verilerin izotermelere uygunluğunu araştırmış, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu tespit etmiştir. Tepkimenin pseudo ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu, adsorpsiyonun tersinir ve endotermik olduğunu görmüştür [6].

Gökara, çalışmasında, rhodamine B ve malahit yeşili metilen mavisi boyar maddelerinin adsorpsiyonunu iğde çekirdeğinden elde ettiği aktif karbondan yararlanarak yapmıştır. Çalışmada tüm boyar maddeler için adsorpsiyonun endotermik kendiliğinden ve tersinmez olduğu görülmüştür. Ayrıca Langmuir ve Freundlich izotermi incelenmiş ve adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğu yani adsorpsiyonun tek tabakalı gerçekleştiği anlaşılmıştır. Başlangıç boya derişiminin, ortamın pH'sının ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini üç boyar madde için de incelemiştir. Çalışma sonucunda iğde çekirdeğinden aktive edilen aktif karbonun oldukça iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüş ve endüstri de kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır [7].

Taşçı tezinde Van ilindeki atık olarak düşünülen vişne çekirdeklerini kimyasal aktivasyonla aktif karbona dönüştürmüş, malahit yeşili ve metilen mavisi boyalarının adsorpsiyonunu incelemiştir. Çalışma sonunda adsorpsiyon dengesini Langmuir ve Temkin Adsorpsiyon izotermlerine uyumlu görmüştür. Çalışmalarında, adsorpsiyonun pseudo ikinci dereceden, tepkimenin istemli ve endotermik olduğunu tespit etmiştir [8].

Perlit, ısı ile genleşme özelliği olan genleştiğinde oldukça hafif ve gözenekli hale gelen asidik karakterli volkanik camsı bir kayadır. Perlit ham olarak veya ısı ile genleştirilerek bir çok alanda kullanılmaktadır. Ham perlitin renkleri saydam açık griden parlak siyaha kadar farklılık gösterir. Perliti diğer kayalardan ayıran en önemli özelliği de %2 ila %6 oranında su bulundurmasıdır [9].

Adsorplama özelliği perlit en çok kullanılan poröz adsorbanlardan biri yapar [10]. Aktif karbonun maliyetinin yüksek olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi olumsuz yanları varken, perlitin adsorban olarak kullanılmasının nedenleri geniş yüzey alanının olması, mikro gözenekli yapıya sahip olması, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasıdır.

Bu tez çalışmasında, perlit ve aktif karbonun yukarıda anlatılan özelliklerinden yararlanılarak, farklı derişimlerde adsorbanları hazırlanmış ve tekstil boyası olarak kullanılan Reaktif Red 24'ün adsorpsiyonu incelenmiştir. Sıcaklığın, başlangıç pH'sının, adsorbent miktarının, adsorpsiyon süresinin ve başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyona etkisi ele alınmış Langmuir ve Freundlich ve Dubinin izotermlerine uygunluğu araştırılmış, adsorpsiyon termodinamiği ve kinetiği incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boyar Madde ve Özellikleri

Plastik, pamuk, elyaf, yün ve ahşap gibi ürünleri renklendirmek amacıyla kullanılan maddelere boyar madde denir. Tekstil endüstrisinde kullanılanlar genellikle organik bileşiklerdir, boyanacak ürünle fizikokimyasal veya kimyasal etkileşime girerek lifleri renklendirirler. Boyar maddeler sentetik veya doğal mikroorganizmalardan, hayvanlardan ve bitkilerden fiziksel ve kimyasal yöntemler sonucunda elde edilmektedir [11].

Boyar maddelerin kimyasal yapıları farklılık gösterebilirler. Boyar maddelerin bazıları güçlü bağlarla bağlanarak kimyasal reaksiyon oluştururken, bazıları zayıf fiziksel bağlarla tutunurlar [12].

Boyar maddeler çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılırlar. Bunlar çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre üç grup halinde incelenebilir [13].

2.1.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler suda çözünen ve çözünmeyen olmak üzere iki gruba ayrılır.

Suda çözünen boyar maddeler, yapısında en az bir tane tuz molekülü oluşturabilen grup taşır. Tuz içeren boyar maddeler karakteristik özelliğine göre üçe ayrılır.

- Anyonik suda çözünen boyar maddeler
- Katyonik suda çözünen boyar maddeler
- Zwitter iyon karakterli suda çözünen boyar maddeler

Suda çözünmeyen boyar maddeler, kullanıldıkları alanlara çeşitli gruplara ayrılmaktadır.

- Polikondenzasyon boyar maddeleri
- Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler

- Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler
- Substratta çözünen boyar maddeler
- Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler
- Pigmentler [13].

2.1.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Molekül yapısına bakılmaksızın boyar maddelerin hangi yöntemle boyandığına bakılır.

- Bazik boyar maddeler
- Asidik boyar maddeler
- Direkt boyar maddeler
- Mordan boyar maddeler
- Reaktif boyar maddeler
- Küpe boyar maddeler
- Dispers boyar maddeler
- Sülfür boyar maddeler
- Geliştirilmiş boyar maddeler [13].

2.1.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

Renk verme özelliğine göre ve molekül yapısına göre sınıflandırılır.

- Azo boyar maddeler
- Polimetin boyar maddeler
- Karbonil boyar maddeler
- Nitro ve nitrozo boyar maddeler
- Arilmetin boyar maddeler
- Aza annulen boyar maddeler
- Kükürt boyar maddeler [14].

2.2. Adsorpsiyon

Kimyasal maddelerin bir yüzeye bağlanması işlemine adsorpsiyon denir. Bağlanmış kimyasal türlerin ayrılmasına ise desorpsiyon denir. Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorban, adsorbent veya adsorplayıcı; adsorbe edilen maddeye de adsorbat veya adsorplanan denir. Son dönemlerde adsorpsiyon birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde sıkça kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun çevre açısından en önemli yanı son yıllarda atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun adsorplama yöntemleriyle ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan arasında oluşan etkileşimlere göre üç tür adsorplamadan söz edilebilir.

2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban yüzeyi ile adsorplanan tanecikler zayıf van der Waals kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutunurlarsa fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir. Gerçekleşen olay tersinirdir (geri dönüşümlü). Şartların değişmesiyle tutunan tanecikler kolaylıkla yüzeyden uzaklaşabilirler. Bu olaya desorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon ısı veren (ekzotermik) bir olaydır. Adsorpsiyon ısısı (ΔH) yaklaşık olarak 20 kJmol^{-1} değerini geçmez. Fiziksel adsorpsiyon da aktivasyon enerjisi gerekli değildir ve olay son derece hızlıdır [15-17].

2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorban ile adsorplanan tanecikler arasında fonksiyonel grupların kovalent bağlarla yüzeye bağlandıkları adsorpsiyon türüdür. Bu adsorplamada kimyasal olaylar meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir. Adsorpsiyon aktif merkez denilen bölgelerde gerçekleşir. Aktivasyon enerjisi gereklidir ve fiziksel adsorpsiyonlara göre yavaştır. Tepkime ısısı endotermiktir. ΔH değeri yaklaşık olarak 200 kJmol^{-1} civarındadır [15-17].

2.2.3. İyonik adsorpsiyon

Adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile çözeltideki zıt yüklü iyonların tutunmasıdır. Bu adsorplama iyonik kuvvetten kaynaklanır. İyonların güçleri ve moleküllerin büyüklüğü adsorpsiyonu etkiler [15-17]. Bir

adsorpsiyonda üç tür adsorplama bazen birlikte bazen arka arkaya görülebilir, net bir ayırım yapılamayabilir [18].

2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

2.3.1. pH

Adsorbe edilecek maddelerin yanında hidronyum ve hidroksil iyonları da kuvvetle adsorbe olduklarından, çözeltinin pH'sı adsorpsiyonu etkiler. Ayrıca asit veya baz bileşiklerin iyonlaşma dereceleri de adsorpsiyonda etkilidir. Organik asitlerin adsorpsiyonu asitlik arttıkça artarken, organik bazların adsorpsiyonu asitlik arttıkça azalır [19].

2.3.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli faktörlerden biri de sıcaklıktır. Adsorpsiyon genellikle ekzotermik gerçekleşir. Sıcaklık arttıkça adsorplama miktarı azalır, sıcaklık düştükçe artar. Sıcaklıktaki değişimle adsorplamanın değişimi, adsorplanacak maddenin çözünürlüğüne, adsorbentin gözenek yapısına, adsorplanan maddenin difüzyon hızına da bağlıdır.

Yoğunlaşma ve kristalizasyon olayları esnasında adsorpsiyonda entalpi değişimleri görülmektedir. Bu yüzden sıcaklıktaki ufak değişiklikler adsorpsiyon prosesinde ciddi değişimlere sebep olmamaktadır [20].

2.3.3. Yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir işlemdir. Adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif merkezin yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorplayıcının yüzey alanının geniş ve gözenekli olması partikül boyutunun küçük olması adsorplamayı artırır [21].

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon aslında bir denge reaksiyonudur. Adsorplama başladıktan sonra zamanla çözeltide adsorplanan maddenin derişimi azalır. Denge kurulduktan sonra adsorplanan

maddenin çözeltideki derişimi sabit kalır. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorban ve adsorplanan maddelerin özelliklerine göre çeşitli adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. Bu çalışmada da aşağıda verilen izotermi incelenmiştir.

2.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, tek tabakalı gerçekleşen adsorpsiyonlar için türetilmiştir.

Langmuir eşitliği:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2.1)$$

burada;

q_e , dengedeki adsorplanmış madde miktarı

C_e , denge çözeltinin derişimi.

k_L , adsorpsiyon prosesinin yoğunluğu ile ilişkili bir sabittir

q_m ise adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesidir.

Langmuir izotermi,

- adsorplanan tanecikler arasında etkileşim olmadığını,
 - adsorban maddenin yüzeyindeki taneciklerin enerjilerinin sabit olduğunu,
 - adsorpsiyonun tek tabakalı gerçekleştiğini,
- kabul eder [22].

Langmuir izoterminin linearize edilmesiyle;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.2)$$

eşitliği elde edilir.

C_e ile C_e/q_e arasında çizilen grafik bir doğru verir. q_m ve k_L doğrunun eğim ve kesim noktalarından hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1+k_L C_o} \quad (2.3)$$

R_L boyutsuz faktörü Eş. 2.3 kullanılarak hesaplanır. $R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir, $R_L = 1$ ise doğrusal, $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur ya da $R_L = 0$ ise olay tersinmezdir.

2.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu varsayar. Düşük konsantrasyonlarda çalışıldığında uygunluk gösterir. Çünkü derişim arttıkça adsorplama hep artar, bu durumda da maksimum adsorplama kapasitesinden bahsedilemez. Bu izoterm modeli, adsorpsiyonun yüzeyinin ve yüzeydeki aktif merkezlerin enerji bakımından heterojen olduğunu kabul eder [23].

Freundlich denklemi:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

q_e , dengedeki adsorplanan madde miktarı;

C_e , denge halindeki çözeltinin derişimi,

K_F ve n , adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğa bağlı sabitlerdir.

Heterojen yüzeyli bir adsorban, çözeltiyle temas ettiğinde önce yüzey aktivitesi yüksek olan kısımlarda adsorplama olur. Daha sonra diğer kısımlarda adsorpsiyon gerçekleşir. Burada bir çeşit kademeli adsorpsiyon olmaktadır. Prosesin özelliği n değeri ile belirlenir.

$n > 1$ olduğunda olay kimyasal.

$n = 1$ olması halinde Freundlich izotermi doğrusal bir hal alır.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.5)$$

Eş. 2.5'e göre $\ln q_e$ ye karşı $\ln C_e$ arasında çizilen grafikten K_F ve n değerleri hesaplanır. Eğim değeri $1/n$ heterojenliği ifade eder, 0-1 aralığında değerler alır. $1/n$ değeri 0 a ne kadar yakınsa yüzey o kadar heterojendir denir [23].

2.4.3. Dubinin-Radushkevich izotermi (D-R)

Bu izoterm spesifik gözenekliliği ve prosesin serbest enerjisini ön görebilmek için kullanılmaktadır.

$$q_e = q_m \exp (-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (2.6)$$

q_e , dengedeki adsorplamış madde miktarı;
 K_{DR} , adsorpsiyon enerjisine bağlı bir sabit;
 q_m , adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi,
 ε ise Polanyi potansiyelidir.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.7)$$

C_e , dengedeki çözeltinin derişimi
 R , gaz sabitidir ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ve
 T , Kelvin cinsinden sıcaklıktır.

Eş. 2.6' nın doğrusal hale getirilmesiyle;

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (2.8)$$

elde edilir. ε^2 ile $\ln q_e$ arasında grafik çizilir. Doğrunun eğimi K_{DR} değerini, doğrunun kesim noktası q_m değerini verir. K_{DR} değerinden Eş. 2.9 kullanılarak, adsorpsiyon enerjisi E (kJmol^{-1}) hesaplanır.

$$E = (-2K)^{-1/2} \quad (2.9)$$

E (adsorpsiyon enerjisi) değerine göre, olayın ne tür olduğu anlaşılır. $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$ ise adsorpsiyon fizikseldir. E'nin değeri $8-16 \text{ kJmol}^{-1}$ arasında ise iyon-değişimi gerçekleşmiştir. $E > 16$ olduğunda kimyasal tutunma gerçekleşir [24].

2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizmasının ve adsorpsiyon süresinin belirlenmesinde kinetik modeller kullanılır [25]. Adsorpsiyon kinetiği ortamın pH'sı, adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve karıştırma hızına bağlıdır [26]. Çeşitli kinetik modelleri vardır. Adsorpsiyon hızını belirlemek için sık kullanılan eşitlikler Çizelge 2.1'de doğrusal halleri ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 2.1. Adsorpsiyon kinetik eşitlikleri [27].

	Eşitlik	Doğrusal Form	Grafik
Pseudo I.derece	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$	$\log(q_e - q_t) - t$
Pseudo II.derece	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} - t$

2.5.1. Pseudo birinci dereceden kinetik model

Pseudo birinci dereceden kinetik model genellikle adsorplama çalışmalarının ilk 20-30 dakikası için uygunluk gösterir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2.10)$$

burada;

q_e , dengedeki adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

t , temas süresi (dakika)

q_t , dengedeki adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

k_1 , I. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dakika)

$\ln(q_e - q_t) - t$ grafiği çizildiğinde, grafiğin eğiminden k_1 değeri ne, kesim noktasından ise q_e değeri ne ulaşılır [28].

2.5.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik model

Katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon sürecince olan davranışı tahmin eder. Tüm adsorplama süresince uygunluk gösterir.

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2.11)$$

eşitlik düzenlendiđinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.12)$$

elde edilir.

q_e , dengedeki adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

t , temas süresi (dakika)

q_t , dengedeki adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

k_2 , ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

t 'ye karşılık t/q_t değeri leri alınarak grafik çizildiğinde eğimden q_e , kesim noktasından k_2 değeri leri ne ulaş ılmaktadır [28].

2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi için entalpi değ iş imi, entropi değ iş imi, serbest enerji değ iş imi ve denge sabiti belirlenir. Serbest enerji değ iş imi, ΔG° değ erinden, düzensizlikteki değ iş imi ΔS° değ erinden, reaksiyonun ısı değ iş imi ΔH° değ erinden anlaş ılır. Kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde ΔG° negatif ise tepkime kendiliğinden gerç ekleş ir. ΔG° pozitif ise, tepkimenin istemsiz yönde olduğunu gösterir. ΔH° ile ΔS° iki termodinamik fonksiyonu iç erir. Entropi ise evrendeki iş yapma kabiliyetindeki değ iş iklik olarak tanımlanabilir [29].

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.13)$$

Sabit sıcaklık ve sabit basınç altında kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış faz için Eş. 2.14 kullanılabilir.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d \quad (2.14)$$

$$K_d = \frac{C_{ad}}{C_e} \quad (2.15)$$

C_{ad} , adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

C_e , adsorpsiyon sonrası dengedeki çözeltinin derişimi (mg/L)

K_d , adsorpsiyon denge sabiti

Eş. 2.13 ve 2.14'ü birbirine eşitlersek;

$$-RT \ln K_d = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.16)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (2.17)$$

eşitliği elde edilir.

$\ln K_d$ ve $1/T$ arasında grafik çizdiğimizde elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° hesaplanabilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1. Aktif karbon

Aktif karbonun çok eski yıllardan beri kullanıldığı bilgisine rastlanmaktadır. İlk akla gelen ısınmak olsa da eski Hintlilerde suyu arıtmak için de kullanılmıştır [30]. XVIII. Yüz yılda aktif karbonun gazları tutma özelliği fark edilmiş daha sonra da odun kömürü sıvılarda renk giderici olarak kullanılmıştır, 1800'li yıllarda odun kömürü altınının klorür çözeltisinden adsorpsiyonda kullanılmıştır. Odun kömürünün yerini zamanla kemikten veya Hindistan cevizinden elde edilen kömürler almıştır. Aktif karbonun savunma amaçlı kullanımı Birinci Dünya Savaşı'nda gözlemlenmiştir. Klor gazıyla hazırlanan kimyasal silahlar aktif karbonla yapılan maskeler tarafından adsorplanmıştır [31]. Yüzey alanının geniş olması ve gözenekli yapısından dolayı ayrıca yüksek sıcaklıkla yapılan çeşitli proseslerle gözenek yapısının daha da artmasıyla aktif karbon çok iyi bir adsorplayıcıdır [32, 33].

Aktif karbon kimyasal saflaştırma işlemlerinde, zehirlenmelerin tedavisinde, hava temizleme sistemlerinde, gaz maskelerinde ve kozmetikte sıklıkla kullanılsa da sulardaki organik ve anorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında her geçen gün önemi daha da artmaktadır [34-37]. Yaklaşık bir yılda kg başına 300 milyon aktif karbon bunun için kullanılır [38, 39].



Resim 3.1. Gaz moleküllerinin ve kimyasalların aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu [40].

3.1.2. Perlit

Perlit bünyesinde, belirli oranda su ve soğuma nedeniyle bol sayıda oluşmuş tipik konsantrik çatlaklar içeren camsı volkanik bir kayadır. Ticari anlamda perlit, 750 °C -1250 °C arasında ani olarak ısıtıldığında genleşebilen, geriye camsı partiküllerden ibaret beyaz bir köpük agregası bırakan asidik volkanik kayadır. Perlit adı hem ham perlit hem de genleştirilmiş perlit için kullanılır [41].

Çizelge 3.1. Perlitin fiziksel özellikleri [42,43].

	Ham Perlit	Genleştirilmiş Perlit
Renk	Gri ve siyah	Gri ve beyaz
Yumuşama Noktası	800 – 1100 °C	871-1093 °C
Erime Noktası	1315-1390 °C	1260-1343 °C
pH	6,6-8,0	-
Sertlik	-	5-6 mohs
Özgül Isı	0,2 kcal/kg °C	0,2 cal/g °C
Özgül Ağırlık	2200-2400 kg/m ³	-
Isıl İletkenlik	-	0,04 W/Mk
Asitte Çözülme	Sıcak derişik baz, mineral konsantre asitlerde az erirken, seyreltik mineral veya yoğunlaştırılmış zayıf asitlerde çok az erirler.	Sıcak derişik baz ve hidrolik asitte çözünürken, mineral yoğunlaştırılmış asitlerinde az, seyreltik mineral veya konsantre zayıf asitlerinde çok az erirler

Çizelge 3.2. Perlitin kimyasal bileşenleri [44].

Kimyasal Bileşenler	Yüzdesel Miktarı
SiO ₂	71,0 – 75,0
Al ₂ O ₃	12,5 – 18,0
Na ₂ O	2,9 – 4,0
K ₂ O	0,5 – 5,0
CaO	0,5 – 2,0
Fe ₂ O ₃	0,1 – 1,5
MgO	0,02 – 0,5
TiO ₂	0,03 – 0,2
H ₂ O	2,0 – 5,0
MnO ₂	0,0 – 0,1
SO ₃	0,0 – 0,2
FeO	0,0 – 0,1
Cr	0,0 – 0,1
Ba	0,0 – 0,05
PbO	0,0 – 0,03
NiO	Eser
Cu	Eser
B	Eser
Be	Eser
Serbest Silis	0,0 – 0,2
Toplam Klorürler	0,0 – 0,2

Perlit kelimesi inci anlamına gelmektedir; çünkü perlit kırıldığında parlak, küçük küreler oluşturan volkanik camı bir maddedir. Perlit yapısında su bulunduran bir maddedir. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda açığa çıkan buharın etkisiyle genişir. Bu haline genişmiş perlit denir. Perlit geniştiğinde tamamen beyaza dönüşür. Ham perlit ısı ile geniştiğinde çok hafif ama oldukça gözenekli hale gelir ve ilk haline göre 20 kat hacmi artabilir. Perlit, oldukça saf bir kimyasaldır. Yapısında nitrat, sülfat, fosfor, ağır metal, radyoaktif element ve organik madde içermez. Perlit elde edilirken sırasıyla kırma, öğütme, sınıflandırma ve geniştirmeye tabii tutulur. Bu işlemler yapılırken perlit kolay kırılabilen ve öğütülebilen bir kayaç olduğu için fazla inceltilmeden ve yapısı bozulmadan belirli tane büyüklüğüne kadar kırarak kırıcı ve öğütücü seçilmelidir. Genleşmiş perlitin endüstride çok kullanılmasının nedenleri; yoğunluğunun düşük olması, esnek olması, kimyasal bileşiminin kirlilik içermemesi ve sabitliği, ses yalıtımında iyi olması, yanmaya karşı dayanıklılığıdır [45].

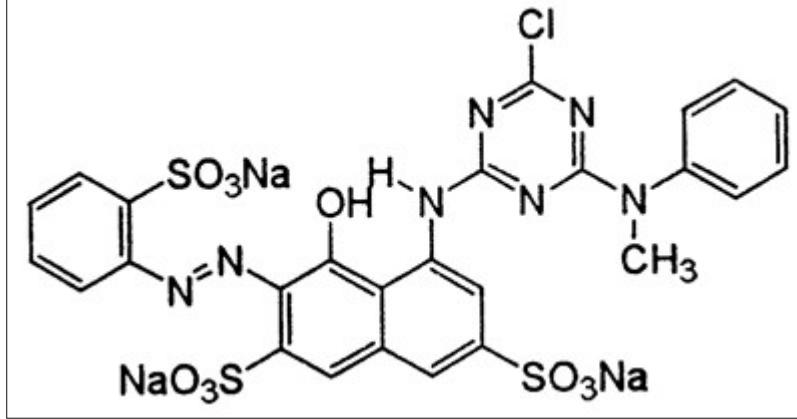
Perlitin başlıca kullanım alanları

- İnşaat Sektörü
 - İzolasyon malzemeleri
 - Sıvalar
 - Dolgu malzemeleri
- Tarım Sektörü
 - Substrat maddesi olarak
- Sanayi Sektörü
 - Gıda sanayi
 - İlaç sanayi
 - Kimya sanayi
 - Metalürji sanayi

3.1.3. C.I. Reaktif Red 24

C.I. (Colour index) Uluslar arası sınıflandırmada geçerli bir yöntem olup boyar maddelerin özellikleri ve kimyasal yapıları gibi çeşitli özelliklerine göre ayrılmaktadır. Her bir boyanın kimyasal yapısına göre kendine özgü bir C.I numarası vardır. Çalışmada reaktif

boya atık su numuneleri hazırlamak için boyar madde olarak C.I. Reaktif Red 24 kullanılmıştır.



Şekil 3.1. C.I. Reaktif Red 24 kimyasal formülü

Deneysel çalışmalarda kullanılan C.I. Reaktif Red 24 özellikleri Çizelge 3.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. C.I. Reaktif Red 24 genel özellikleri

Moleküler Formülü	$C_{26}H_{17}ClN_7Na_3O_{10}S_3$
Molar Kütlesi (g/mol)	788,1
IUPAC Adlandırması	trisodium;5-[[4-chloro-6-(N-methylanilino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-4-hydroxy-3-[(2-sulfonatophenyl)diazenyl]naphthalene-2,7-disulfonate

3.2. Adsorbanın Hazırlanması

Perlit, yüzey alanının genişletilmesi amacıyla öğütücücüde öğütülmüştür. 1000 °C ve 800 °C sıcaklıklarda perlit 1 saat fırınlanarak aktif karbon ile karıştırılmış ve agat taşında homojen hale getirilerek farklı derişimlerde (%1, %2, %3, %4, %5, %10) hibrit adsorbanlar hazırlanmıştır.

Çizelge 3.4. Hazırlanan hibrit adsorbanların % derişimleri ve madde miktarları

Adsorban Yüzdesi (%)	Perlit (gram)	Aktif Karbon (gram)
1	1,98	0,02
2	1,96	0,04
3	1,94	0,06
4	1,92	0,08
5	1,9	0,1
10	1,8	0,2

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan C.I. Reaktif Red 24 boyar maddesinden 0,25 g alınarak hassas terazide tartılarak bu miktardaki boyar madde saf suyla çözölüp 250 mL'ye tamamlanmış ve 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlanmıştır.

Deneylerde kullanılacak NaOH (0,1 M; 100 mL) çözeltisi hazırlamak için, hassas terazide 0,4 g NaOH tartılarak saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak çözelti hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılacak HCl (0,1 M; 100 mL) çözeltisi hazırlamak için öz kütlesi 1,19 g/mL, %37'lik çözeltiden 0,83 mL alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.4. Boyar Maddenin Çalışma Dalga Boyunun Farklı pH'larda Belirlenmesi

Yapılacak işlem için pH 2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilere 1000 ppm'lik boya çözeltisinden 0,2 mL alınarak eklenmek suretiyle altı farklı numune elde edilmiştir. UV-GB cihazında 300-800 nm aralığında çözeltiler taranmış böylece boyar maddenin farklı pH'lardaki en yüksek adsorpsiyonun dalga boyu ($\lambda_{\max}$) belirlenmiştir.

3.5. Adsorpsiyon İşlemi

Üç ayrı balon jojeye 800 °C'ta fırınlanmış perlitten hazırlanan %10'luk aktif karbon perlitten hazırlanan hibrit adsorbandan 50 mg tartılarak konulmuştur. Her birine 1000 mg/L boya çözeltisinden 0,2 mL alınıp üzerine pH 2 çözeltileri eklenerek 10 mL'ye tamamlanmıştır. Aynı işlemler %1, %2, %3, %4 ve %5'lik aktif karbon perlit karışımıyla

yapılarak 18 numune hazırlanmıştır. Numuneler 150 rpm karıştırma hızıyla 1 saat süreyle karıştırılmış, karışım süzülerek belirlenen dalga boyunda UV'leri çekilmiştir. Aynı işlemler pH 4, 6, 8, 10 ve 12 için ve 1000 °C'ta fırınlanmış aktif karbon perlit hibritleriyle tekrarlanmıştır. Çalışmalar sonucunda 800 °C'ta fırınlanmış %10'luk aktif karbon perlit hibritinin pH 2'de en yüksek adsorplamayı yaptığı tespit edilmiştir. Bundan sonraki deneylerin aşamaları buradan elde edilen sonuçlara göre planlanmıştır.

1000 ppm'lik stok çözeltiden 10, 20, 50, 100, 200 ve 300 ppm'lik çözeltiler hazırlanarak %10'luk 50 mg aktif karbon perlit karışımı bu çözeltilerin her birine eklenmek suretiyle pH 2'de 10 mL'lik 6 adet numune hazırlanmıştır. 25, 35 ve 45 °C'ta bu numuneler sıcaklık kontrollü manyetik karıştırılmalı su banyosunda 1 saat 150 rpm hızında çalkalanıp süzölmüş ve UV'leri çekilmiştir. En yüksek adsorplamanın 300 ppm'lik çözeltide gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu derişim ile aynı sıcaklıklarda 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika aralıklarla numuneler alınıp süzölmek UV'leri çekilmiş, çözeltide adsorplamadan kalan boyar madde miktarları belirlenmiştir.

3.6. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

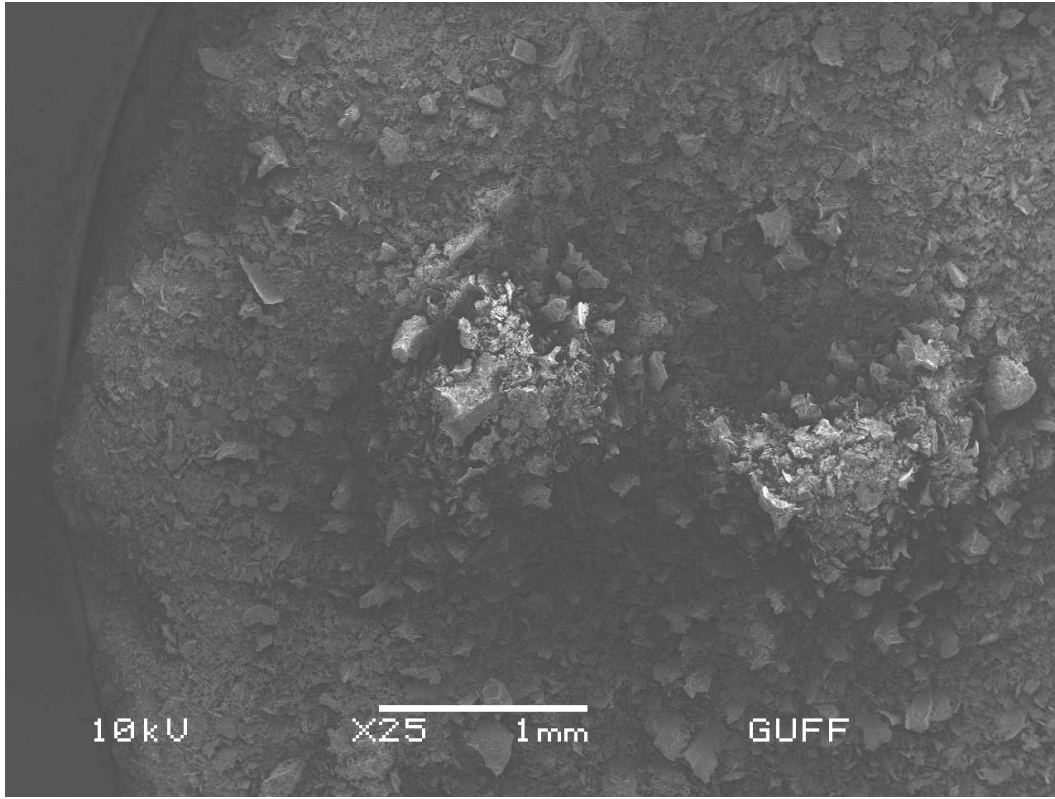
Deney çalışmalarımız esnasında kullanmış olduğumuz cihaz ve malzemeler aşağıda listelenmiştir.

- Elektronik Hassas Terazı: Mettler Toledo
- Sıcaklık Kontrollü Magnetik karıştırılmalı su banyosu: Nüve ST 402
- UV Spektrofotometre: Optizen UV Spektrometre
- Saf Su Cihazı: Nüve NS 103
- Mikropipetler: İsolab
- pH metre: Hanna
- Cam malzemeler: Pipet, balon joje, mezür, erlen, deney tüpleri, beher ve huniler
- Diğer Malzemeler: Süzgeç kâğıdı, spatül, agat taşı, numune saklama kapları.

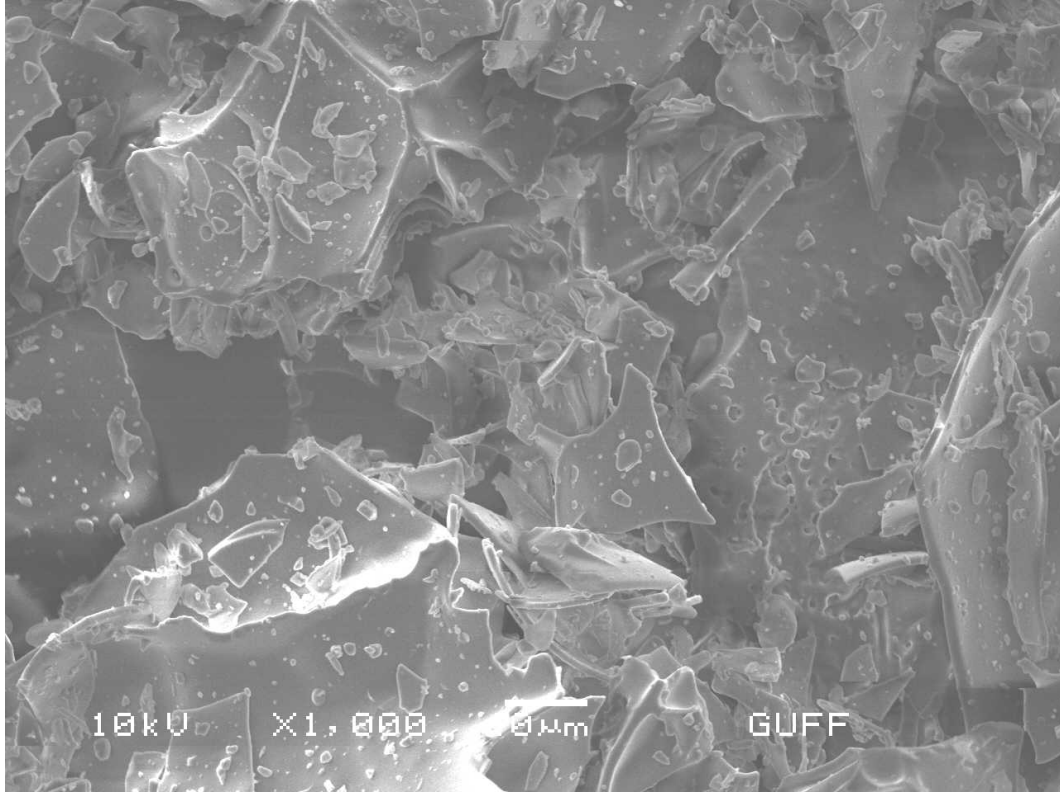
4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Kullanılan Maddelerin SEM Yüzey Alanı Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

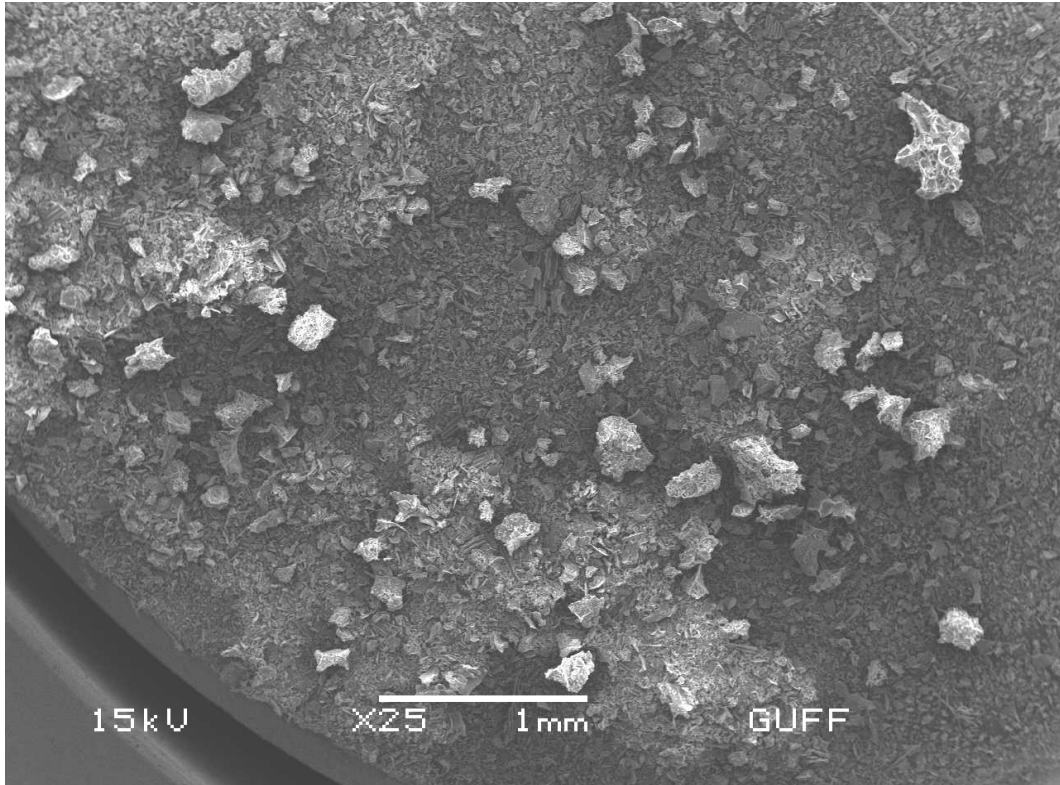
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), madde yüzeylerinin fiziksel özelliklerinin analizi için tercih edilen bir tekniktir. Deneylerde kullandığımız 800 °C'ta fırınlanmış perlit ve fırınlanmamış perlit SEM görüntülerine bakıldığında fırınlanmış perlitte sıcaklığın etkisiyle yüzeyin oldukça pürüzlü, girinti ve çıkıntılara sahip olduğu görülmektedir.



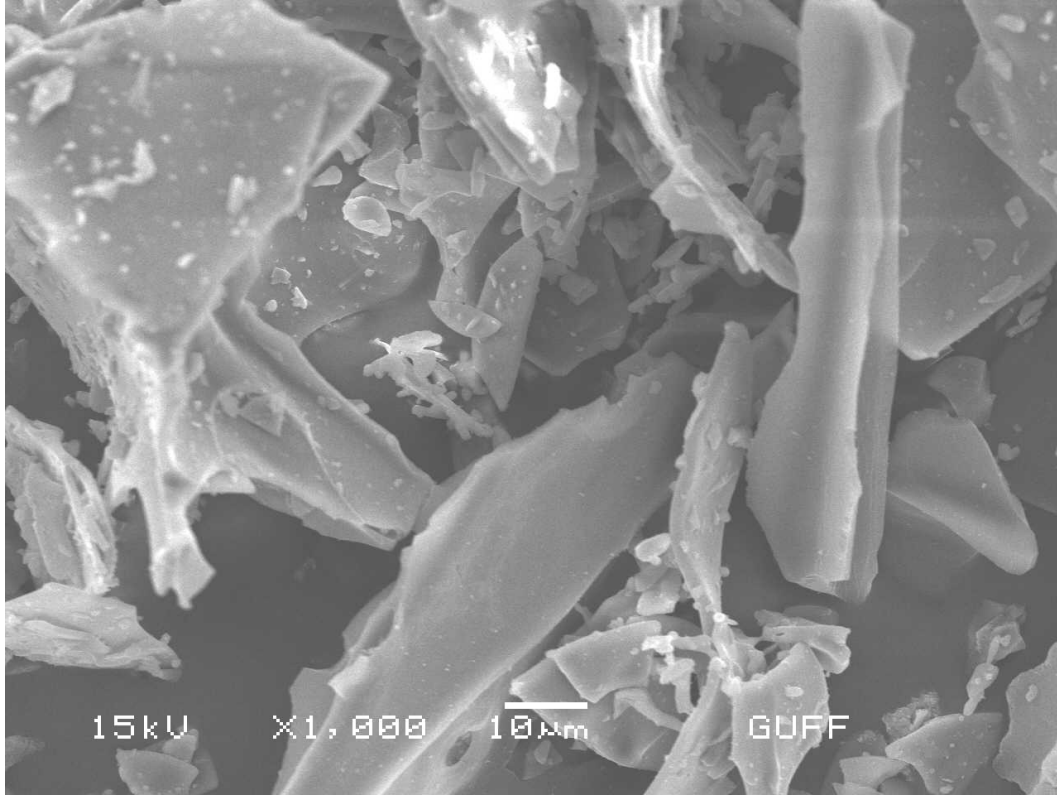
Resim 4.1. Fırınlanmamış perlit SEM görüntüsü (25 kat büyütülmüş)



Resim 4.2. Fırınlanmamış perlit SEM görüntüsü (1000 kat büyütülmüş)



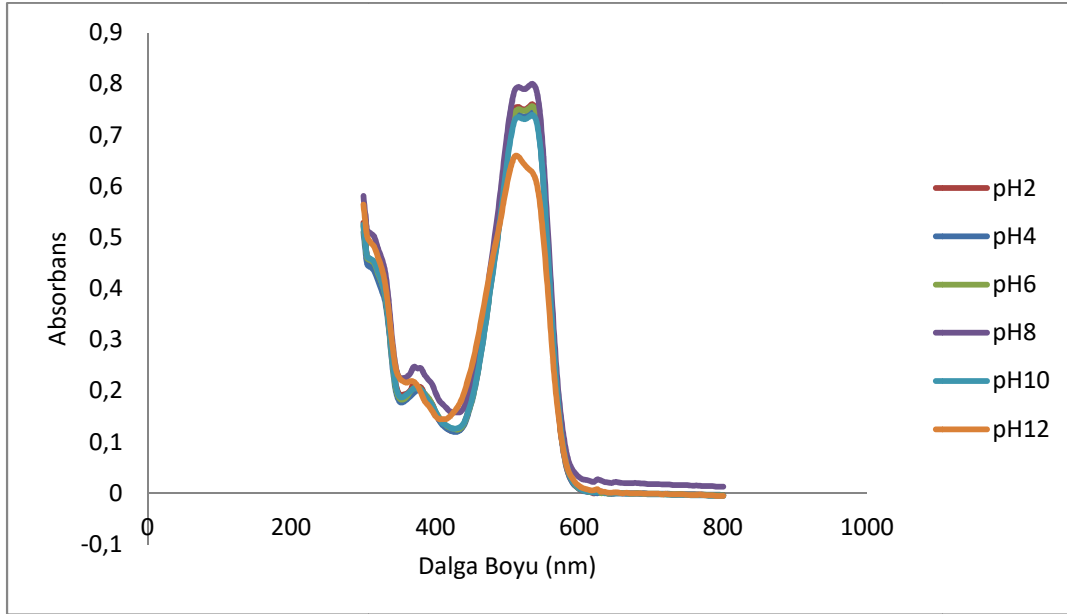
Resim 4.3. Fırınlanmış perlit SEM görüntüsü (25 kat büyütülmüş)



Resim 4.4. Fırınlanmış perlit SEM görüntüsü (1000 kat büyütülmüş)

4.2. Boyar Maddenin Farklı pH'lardaki En Yüksek Adsorpsiyondaki Dalga Boyunun Belirlenmesi

Çalışmamızda, boyar maddenin farklı pH'lardaki en yüksek adsorpsiyonunun dalga boyunu belirlemek için, 0,2 mL boyar madde çözeltimizden alınarak, pH 2, 4, 6, 8, 10 ve 12'lik çözeltiler hazırlanmış, bu çözeltiler UV-GB cihazında 300-800nm aralığında taranmıştır. Boyar maddemizin pH 12'de 512 nm'de, diğer pH'larda 535 nm'de en yüksek adsorplamayı gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

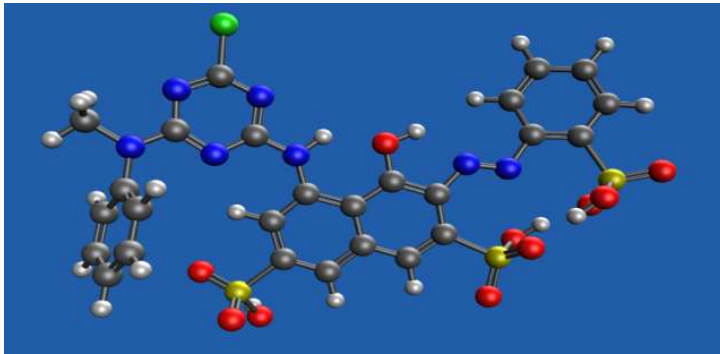


Şekil 4.1. C.I. Reaktif Red 24 için farklı pH değerlerindeki deneysel UV grafiği

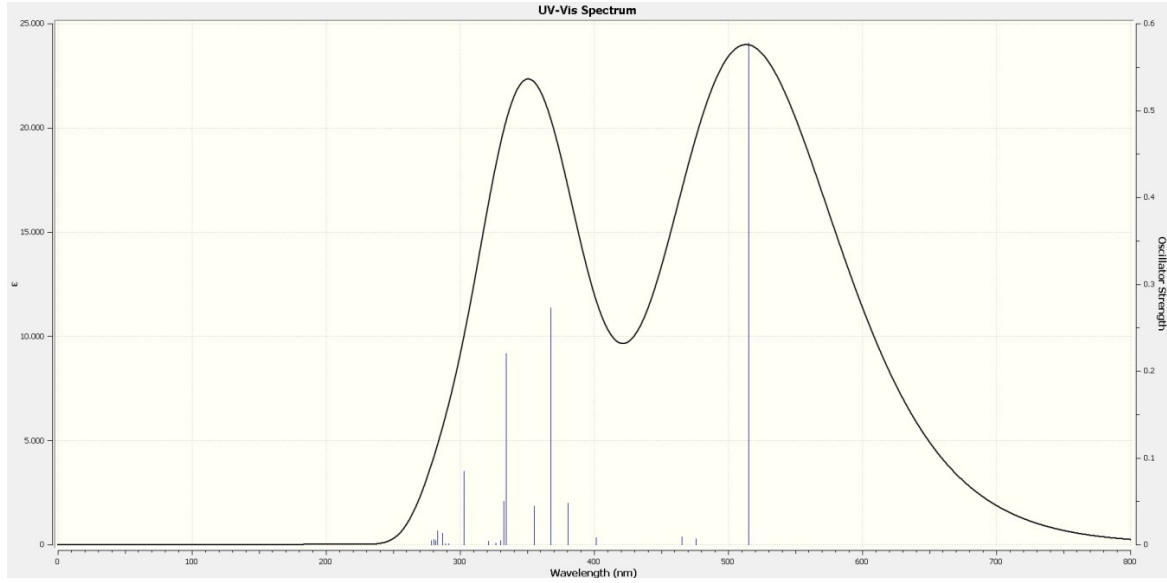
4.3. DFT Yöntemiyle Boyar Maddenin Spektroskopik Özelliklerinin Belirlenmesi

C.I. Reaktif Red 24 boyar maddesi DFT yöntemiyle optimize edilmiştir. Optimizasyon işleminde B3LYP fonksiyoneli ve 6-311G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Optimize molekül yapısı Şekil 4.2’de verilmiştir. DFT (TD-DFT) yöntemiyle molekülün UV hesaplamaları yapılmıştır. Şekil 4.3’te sonuçlar verilmiştir.

Teorik olarak hesaplanan maksimum adsorbansa karşılık gelen dalga boyu 515 nm civarındadır. Bu değer deneysel olarak bulduğumuz 535 nm ile oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2. B3LYP fonksiyoneli ve 6-311G(d,p) baz seti ile optimize edilmiş üç boyutlu geometri



Şekil 4.3. TD-B3LYP/6-311G(d,p) yöntemiyle hesaplanmış UV grafiği

4.4. Adsorpsiyona pH ve Adsorbent Yüzde Değişiminin Etkisi

800 °C ve 1000 °C'ta fırınlanmış perlit ile %1, %2, %3, %4, %5 ve %10'luk perlit aktif karbon hibritleri kullanılarak pH değerleri 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 olan çözeltiler hazırlanarak UV'leri çekilerek adsorplanmadan kalan derişimlerin tespiti amacı ile standart çözeltilerle derişim absorban kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Adsorplanan madde miktarının %'sini belirlemek amacıyla toplam boya derişiminden (20mg/L) adsorplanmadan kalan miktarlar çıkartılarak adsorplanmış madde miktar yüzdeleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. 800 °C'ta C.I. Reaktif Red 24 adsorplanma yüzdeleri

		pH2	pH4	pH6	pH8	pH10	pH12
Perlit (%10 AC)	1	%98,89 ±0,05	%37,57 ±0,05	%63,40 ±0,05	%79,89 ±0,05	%49,40 ±0,05	%65,63 ±0,05
Perlit (%5 AC)	2	%98,16 ±0,05	%22,18 ±0,05	%36,53 ±0,05	%44,41 ±0,05	%35,59 ±0,05	%42,15 ±0,05
Perlit (%4 AC)	3	%96,90 ±0,05	%18,99 ±0,05	%38,02 ±0,05	%15,30 ±0,05	%34,08 ±0,05	%29,57 ±0,05
Perlit (%3 AC)	4	%92,99 ±0,05	%5,15 ±0,05	%23,20 ±0,05	%30,59 ±0,05	%20,12 ±0,05	%28,89 ±0,05
Perlit (%2 AC)	5	%32,52 ±0,05	%17,26 ±0,05	%20,06 ±0,05	%17,62 ±0,05	%39,49 ±0,05	%16,31 ±0,05
Perlit (%1 AC)	6	%13,57 ±0,05	%3,69 ±0,05	%15,04 ±0,05	%6,75 ±0,05	%17,04 ±0,05	%12,58 ±0,05

Çizelge 4.2. 1000 °C'ta C.I. Reaktif Red 24 adsorplanma yüzdeleri

		pH2	pH4	pH6	pH8	pH10	pH12
Perlit	1	%86,45	%73,70	%68,68	%88,68	%64,22	%55,38
(%10 AC)		±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05
Perlit	2	%95,02	%46,27	%48,16	%55,62	%60,86	%34,90
(%5 AC)		±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05
Perlit	3	%81,07	%48,13	%45,09	%35,33	%51,72	%19,62
(%4 AC)		±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05
Perlit	4	%79,36	%28,13	%24,12	%26,75	%33,05	%21,79
(%3 AC)		±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05
Perlit	5	%74,22	%30,18	%15,26	%52,20	%22,11	%2,78
(%2 AC)		±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05
Perlit	6	%47,74	%28,35	%2,46	%36,25	%18,98	%8,07
(%1 AC)		±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05	±0,05

Tablodaki verilerden yararlanarak en yüksek adsorplanmanın 800 °C'ta ve pH 2'de % 10'luk AC perlit hibritinde olduğu görülmüştür. Bundan sonraki deneyler bu veriye göre planlanmıştır.

4.5. Başlangıç Derişiminin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi

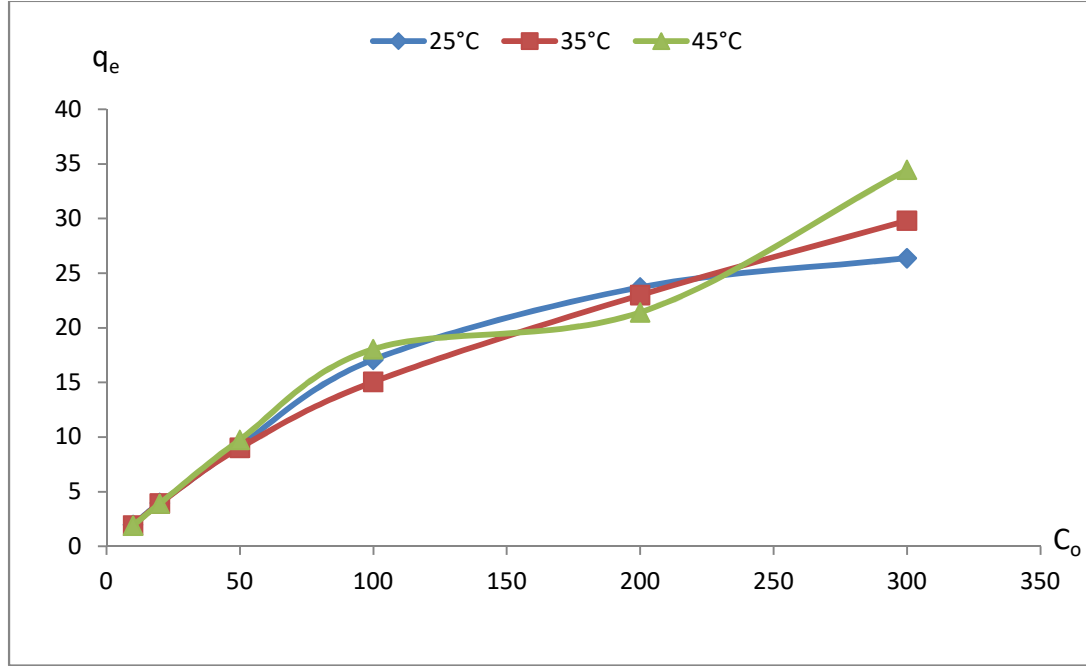
Başlangıç derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisini gözlemlemek için 10, 20, 50, 100, 200, 300 ppm'lik çözeltilere 800 °C'ta fırınlanmış perlitle hazırlanan %10'luk hibrit adsorban karıştırılarak pH 2'de çözeltiler hazırlanmıştır. 25 °C, 35 °C ve 45 °C'ta 1 saat çalkalanan çözeltiler süzülerek UV'leri çekilmiştir.

5, 10, 15 ve 20 ppm'lerle hazırlanan standart çözeltiye ait kalibrasyon grafiğinden deneydeki çözeltinin derişimi (C_e) bulunmuştur. Başlangıç derişimi olan C_o ve C_e değerleri kullanılarak gram başına tutunan boyar madde miktarları (q_e) Eş. 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = (C_o - C_e) \cdot \frac{v}{m} \quad (4.1)$$

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklardaki başlangıç derişimine (C_o) karşılık, absorbens, denge derişimi (C_e) ve adsorplanan madde miktarı (q_e) değerleri

	25 °C			35 °C			45 °C		
C_o (ppm)	Absorbans	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	Absorbans	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	Absorbans	C_e (ppm)	q_e (mg/g)
10	0,001	0,117	1,98	0,008	0,425	1,91	0,010	0,513	1,90
20	0,001	0,117	3,98	0,007	0,381	3,92	0,009	0,469	3,91
50	0,085	3,812	9,24	0,110	4,912	9,02	0,026	1,217	9,76
100	0,330	14,589	17,08	0,560	24,707	15,06	0,220	9,751	18,05
200	1,850	81,452	23,71	1,930	84,971	23,01	2,110	92,889	21,42
300	3,820	168,109	26,38	3,430	150,953	29,81	2,900	127,639	34,47



Şekil 4.4. Farklı derişimlere karşı tutunma grafiği

4.6. Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi

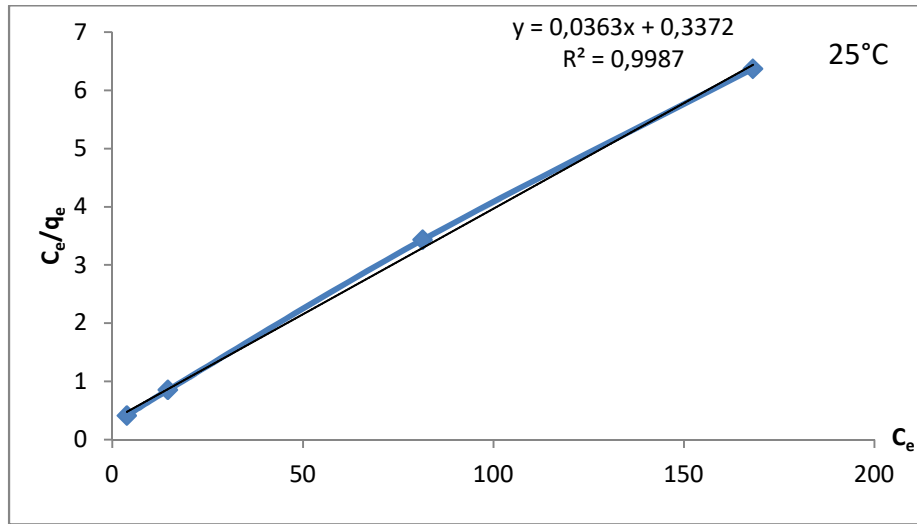
C.I. Reaktif Red 24'ün perlit aktif karbon hibriti kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyonuna ait izotermier Langmuir, Freundlich ve Dubinin izoterm modelleri ile araştırılmıştır. Adsorpsiyon izoterm hesaplamaları için 25 °C, 35 °C ve 45 °C'ta, pH 2'de, 10, 20, 50, 100, 200, 300 ppm'lik başlangıç boya derişimleri ile yapılan giderim çalışmalarına ait veriler kullanılmıştır.

Langmuir izotermi için;

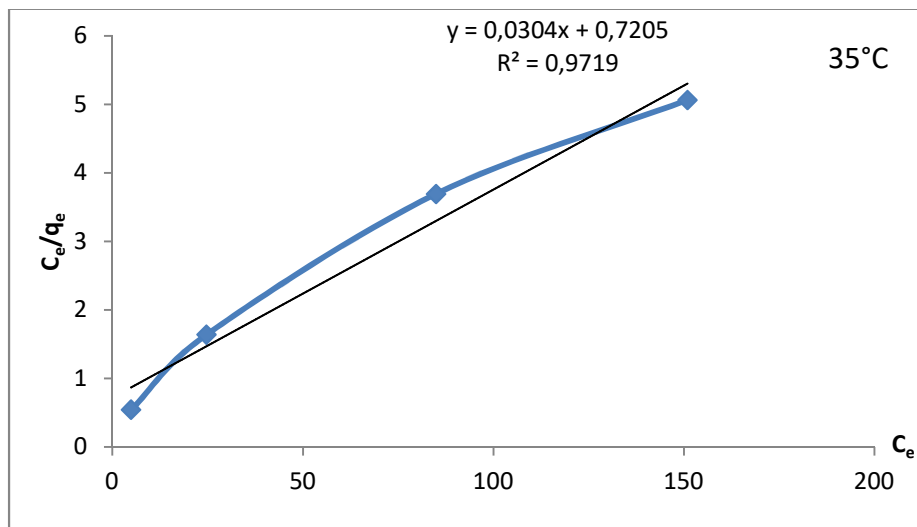
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.2)$$

eşitliği kullanılmıştır.

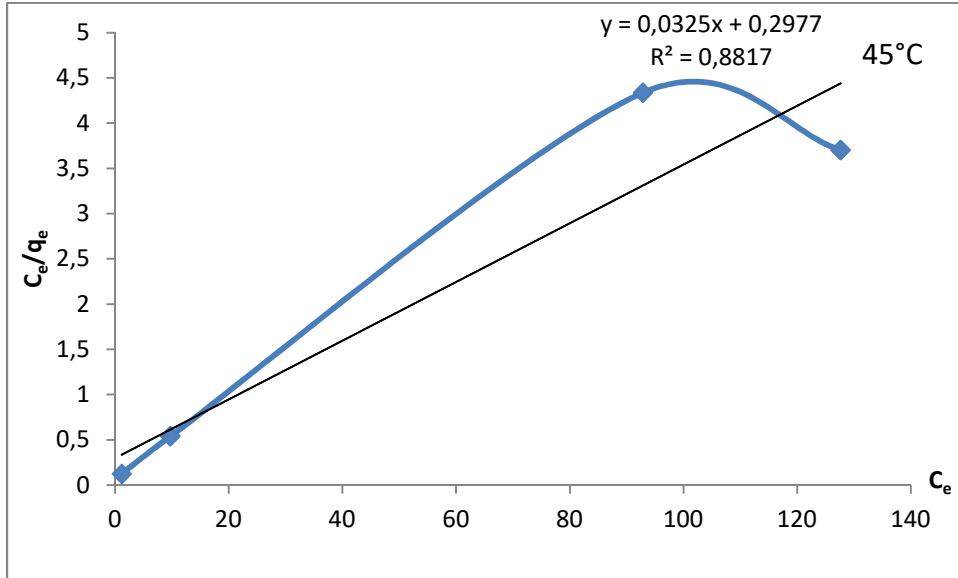
C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirildiğinde eğim değerinden en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (q_m), kesim noktasından ise Langmuir sabiti K_L değeri hesaplanmıştır.



Şekil 4.5. C.I. Reaktif Red 24 için 25 °C'ta Langmuir grafiği

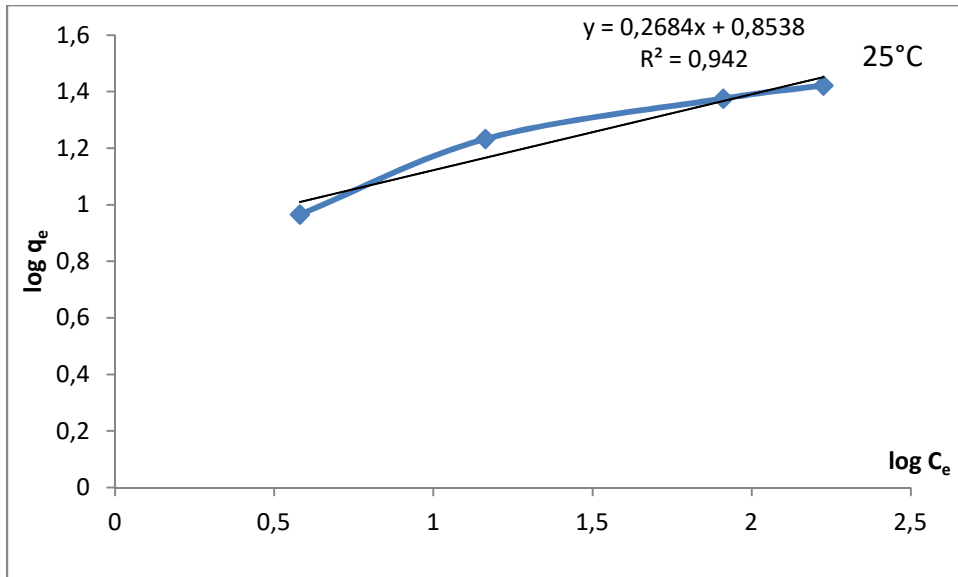


Şekil 4.6. C.I. Reaktif Red 24 için 35 °C'ta Langmuir grafiği

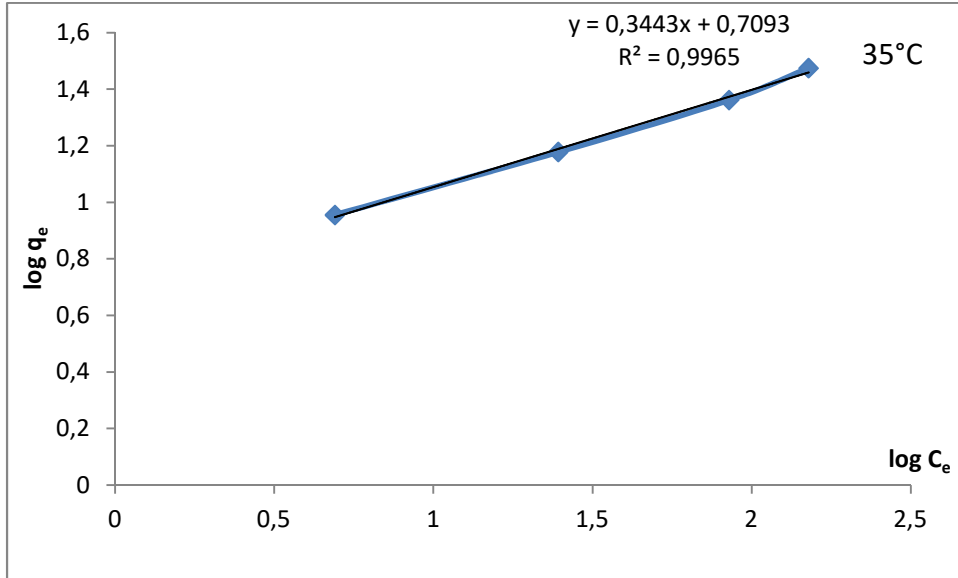


Şekil 4.7. C.I. Reaktif Red 24 için 45 °C'ta Langmuir grafiği

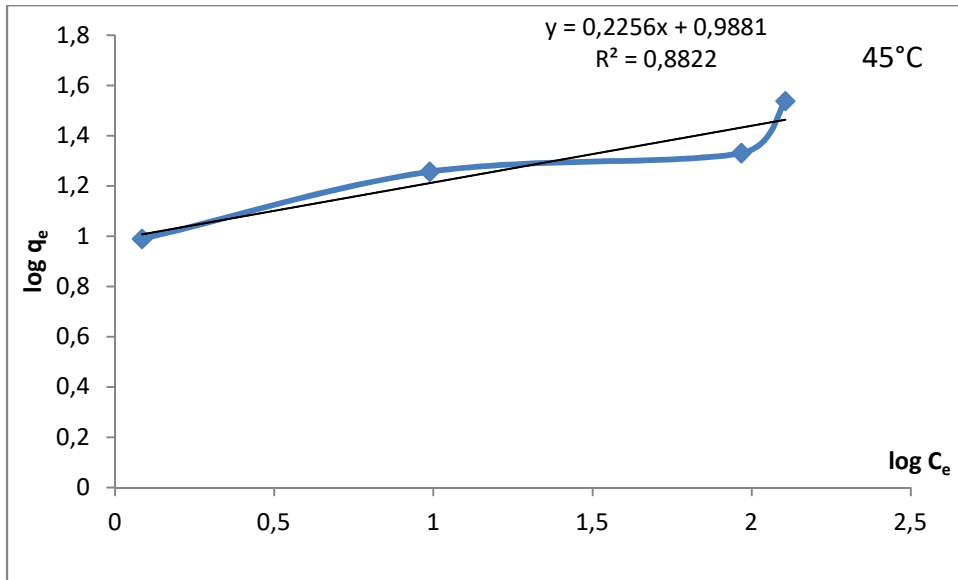
Freundlich izotermi için, $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$ eşitliği kullanılarak, $\log C_e$ değerlerine karşı $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiş, eğimden n sabiti ve kesim noktasından Freundlich sabiti K_F hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. C.I. Reaktif Red 24 için 25 °C'ta Freundlich grafiği

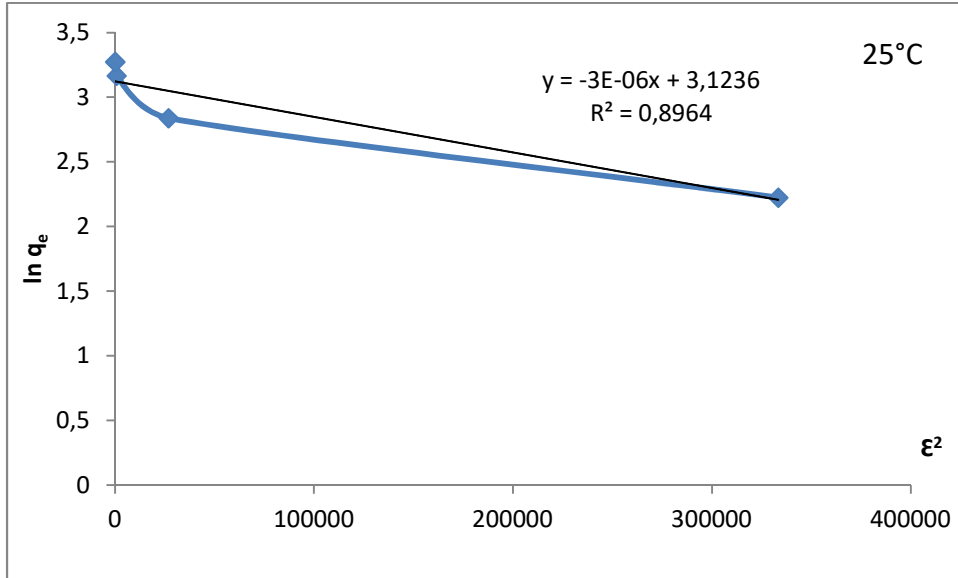


Şekil 4.9. C.I. Reaktif Red 24 için 35 °C'ta Freundlich grafiği

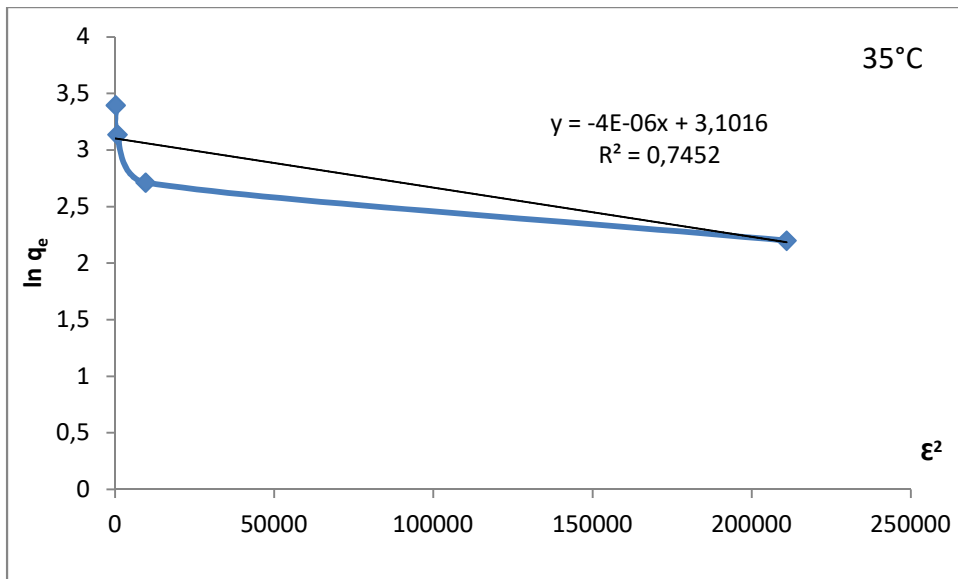


Şekil 4.10. C.I. Reaktif Red 24 için 45 °C'ta Freundlich grafiği

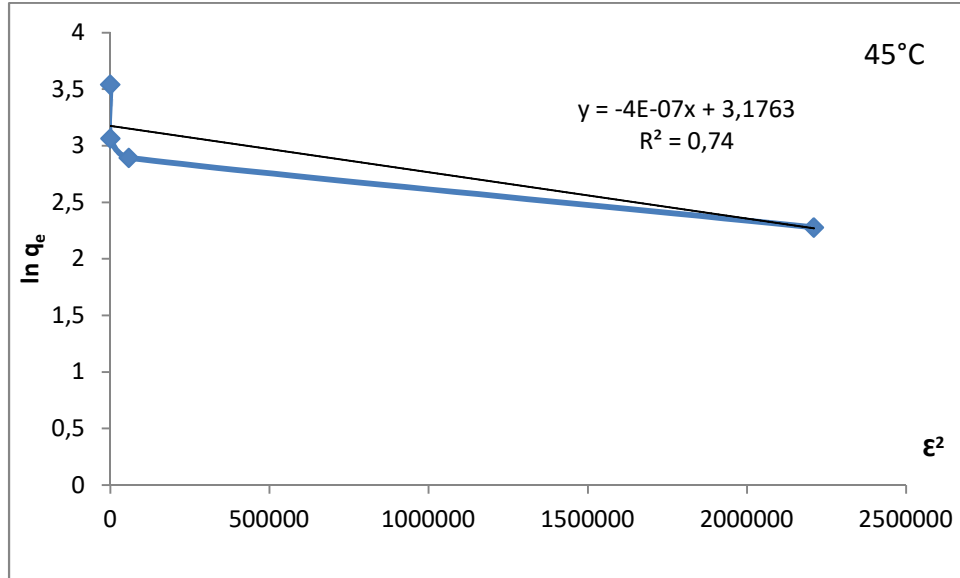
Dubinin-Radushkevich izotermi için $\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2$ eşitliği kullanılmıştır. $\ln q_e$ değerlerine karşı ε^2 grafiğe geçirilip, doğrunun eğimden K_{DR} değerleri, kesim noktalarından ise q_m değerleri bulunmuştur. Eş. 2.9 kullanılarak Adsorpsiyon Enerjisi (E) hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. C.I. Reaktif Red 24 için 25 °C'ta Dubinin-Radushkevich grafiği



Şekil 4.12. C.I. Reaktif Red 24 için 35 °C'ta Dubinin-Radushkevich grafiği



Şekil 4.13. C.I. Reaktif Red 24 için 45 °C’ta Dubinin-Radushkevich grafiği

Çizelge 4.4. C.I. Reaktif Red 24 izoterm parametreleri

Sıcaklık (°K)	Langmuir Modeli				Freundlich Modeli			D-R Modeli	
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	K_F	n	R^2	E (kJ/mol)	q_m (mg/g)
298	27,550	0,825	0,9987	0,0040	6,674	3,725	0,9420	0,426	22,728
308	32,943	0,127	0,9719	0,0256	4,566	2,905	0,9965	0,339	22,234
318	30,813	0,296	0,8817	0,0111	5,502	4,432	0,8822	1,105	23,959

R_L boyutsuz faktörü, Eş. 2.3 kullanılarak hesaplanmış, değerler 0 ile 1 arasında çıktığı için adsorpsiyona uygun olduğu görülmüştür.

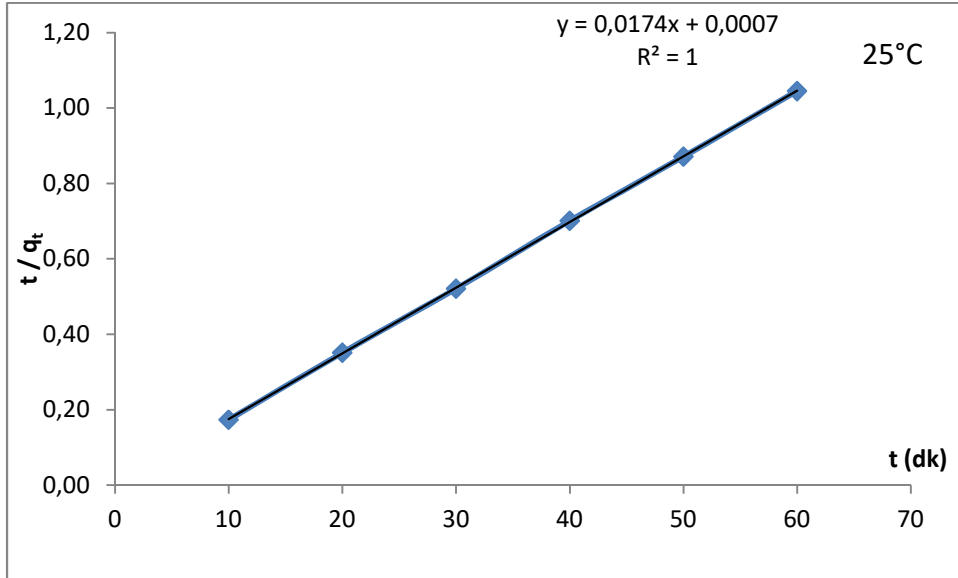
4.7. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Adsorpsiyon kinetiği için, C.I. Reaktif Red 24 boyar maddesinin 300 ppm’lik çözeltilerine 50 mg hibrit adsorban eklenerek 150 rpm karıştırma hızında farklı zaman aralıklarında (10, 20, 30, 40, 50, 60 dakika) tutunma miktarları belirlenerek hesaplamalar yapılmıştır.

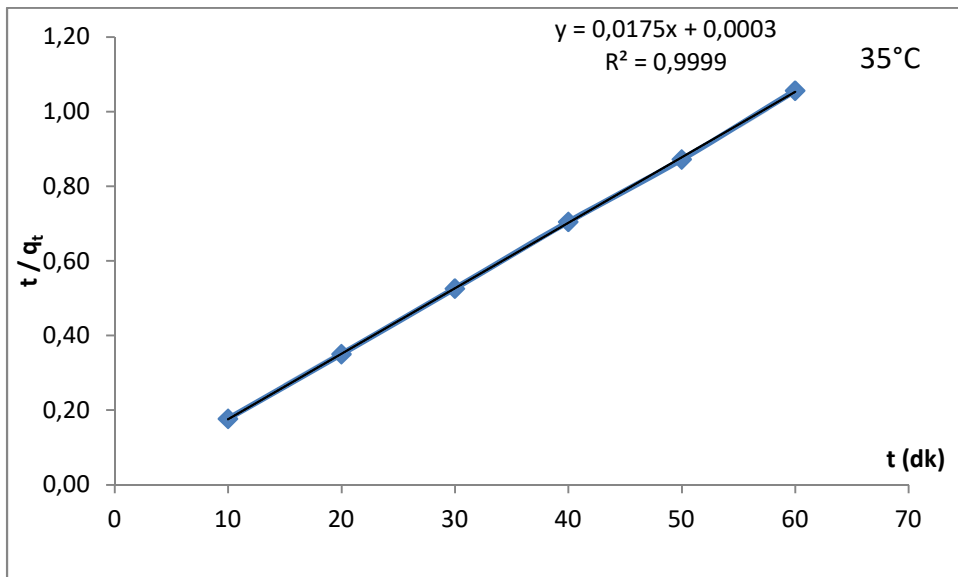
Pseudo ikinci derece kinetik model için;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.3)$$

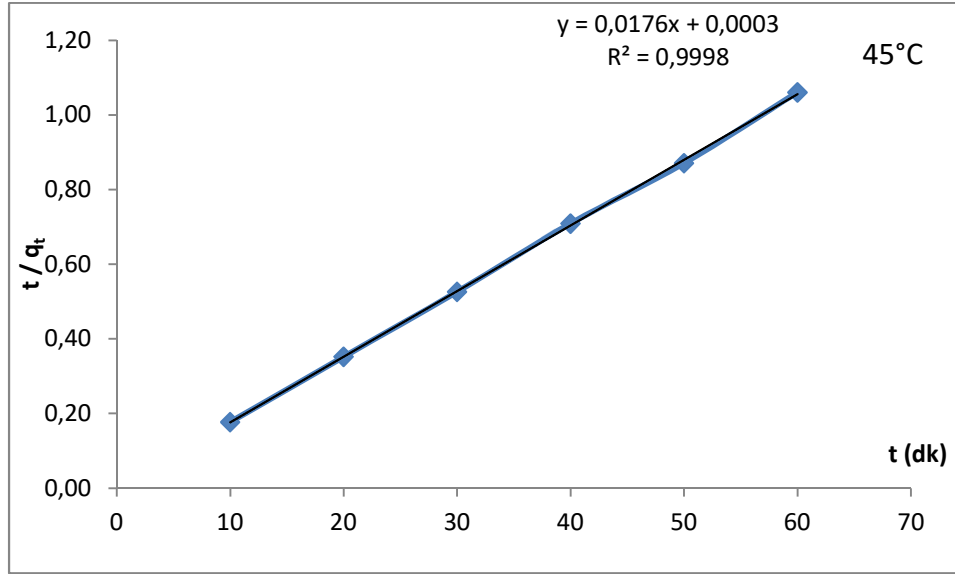
eşitliğe göre t/q_t ’ye karşı t grafiği çizilerek incelemeler yapılmıştır.



Şekil 4.14. C.I. Reaktif Red 24 için 25 °C’ta pseudo ikinci dereceden kinetik model grafiği



Şekil 4.15. C.I. Reaktif Red 24 için 35 °C’ta pseudo ikinci dereceden kinetik model grafiği



Şekil 4.16. C.I. Reaktif Red 24 için 45 °C'ta pseudo ikinci dereceden kinetik model grafiği

Grafiklerin eğimden q_e değerleri, kesim noktasından k_2 değerleri bulunmuştur.

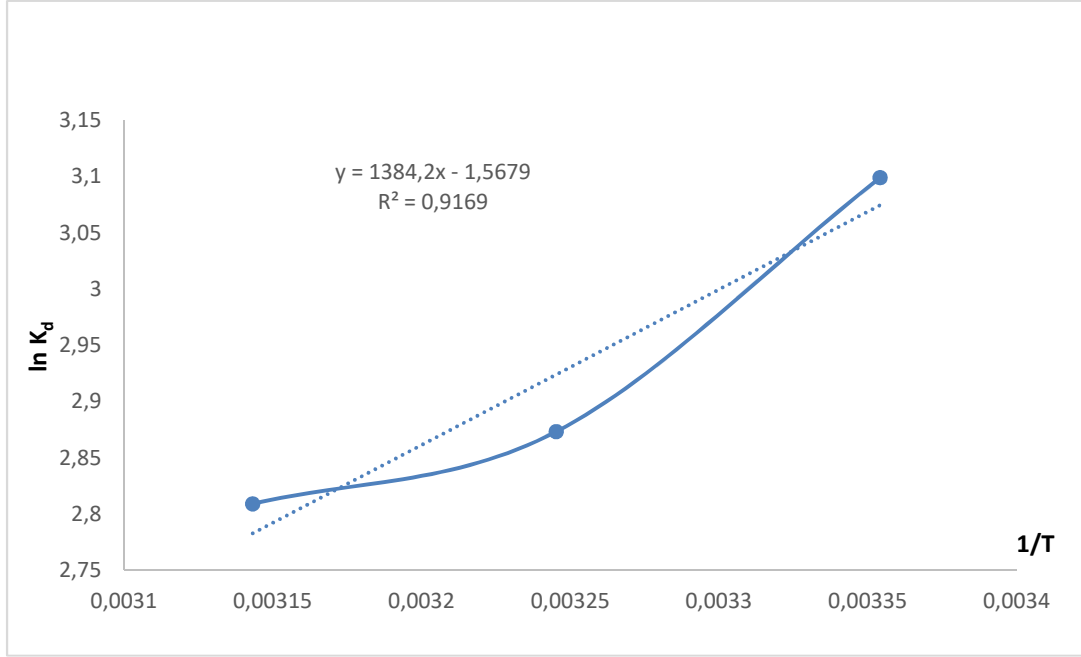
Çizelge 4.5. Reaktif Red 24 için pseudo ikinci derece adsorpsiyon kinetik model verileri

Sıcaklık (K)	k_2	q_e (mg/g)	R^2
298	0,4437	57,392	1,0000
308	0,9728	56,989	0,9999
318	0,9524	56,861	0,9998

4.8. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

En yüksek adsorplamanın gerçekleştiği 300 ppm başlangıç derişiminde 60. dakikadaki absorbans değerlerinden dengedeki derişimler hesaplanmış. Eş. 2.15 kullanılarak adsorpsiyon denge sabiti K_d bulunmuştur.

Eş. 2.14 kullanılarak ΔG değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.17. C.I. Reaktif Red 24 Termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için $\ln K_d$ değerlerine karşılık $1/T$ grafiği

Grafiğin eğiminden ΔH , kesim noktasından ΔS değeri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. 60. dakikadaki AC-Perlit ile muamele edilmiş C.I. Reaktif Red 24'den elde edilen termodinamik parametreler

Temperature (K)	C_{ad} (ppm)	C_e (ppm)	K_d	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
298	287,0594	12,9406	22,1828	-7,6826	-11,5084	-0,01304
308	283,9543	16,0457	17,6966	-7,3615		
318	282,9498	17,0502	16,5951	-7,4304		

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yaptığımız çalışmada genleştirilmiş perlit/aktif karbon karıştırılarak farklı yüzdelerde hibrit adsorbanlar kullanılmıştır. Perlit 800 °C ve 1000 °C'ye kadar fırınlanmış sonrasında öğütülmüştür. Fırınlanmış perlit ile fırınlanmamış perlitteki gözeneklerin farklılığını gözlemlemek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. Fırınlanmış perlitte gözenek büyüklüğünün oldukça arttığı görülmüştür.

Çalışmamızda C.I. Reaktif Red 24 tekstil boyasının hazırlanan hibrit adsorbanlarla adsorpsiyon şartları incelenmiştir. İlk olarak C.I. Reaktif Red 24 boyar maddesinin farklı pH'larda (2, 4, 6, 8, 10 ve 12) adsorplama yaptığı en yüksek dalga boyu tespit edilmiştir. Bu değerler Şekil 4.1'de verilmiştir. Boyar maddemizin pH 12'de 512 nm'de, diğer pH'larda 535 nm'de en yüksek adsorplamayı gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

Boya gideriminde en önemli değişkenlerden biri olan ortamın pH'sının ve farklı yüzdelerde hazırlanan hibrit adsorbanlardan hangisinin daha iyi adsorplama yaptığı tespit için yaptığımız çalışmada, en iyi adsorplamanın 800 °C'ta fırınlanmış perlit ile hazırlanan %10'luk aktif karbon perlit karışımında ve pH 2'de gerçekleştiği tespit edilmiştir. Boyar maddemiz anyonik suda çözünen karakterli olduğu için düşük pH'da adsorbanın yüzeyi pozitif yüklerle daha çok yüklenmiş bu durumda boyar maddenin yüzeye tutunması kolaylaşmıştır. pH arttıkça adsorplamanın azalmasının sebebi budur [46].

C.I Reaktif Red 24 boyar maddesinin başlangıç derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisini incelemek için boyar maddemizin 10, 20, 50, 100, 200, 300 ppm'lik derişimleri ile hazırlanan çözeltilerin 25 °C, 35 °C ve 45 °C'lardaki tutunma miktarları hesaplanmıştır. En yüksek tutunma miktarının üç sıcaklık için de 300 ppm' lik çözeltide gerçekleştiği görülmüştür. Adsorpsiyon kapasiteleri 25 °C, 35 °C ve 45 °C için sırasıyla 26 mg/g, 29 mg/g ve 34 mg/g olarak bulunmuştur. Şekil 4.4 ve Çizelge 4.3'te sıcaklık arttıkça adsorplama kapasitesinin de attığı görülmektedir.

Yaptığımız çalışmada boyamızın adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin izotermine uygunluğuna bakılmıştır. Çizelge 4.4 incelendiğinde

izoterm parametrelerinde, Langmuir için R^2 değerlerinin 1'e daha yakın olduğu görülmüştür. RL değerleri 0 ile 1 arasında çıktığı için, adsorpsiyon Langmuir izoterminde uygundur. Bu durumda, adsorplanan maddenin tek tabaka olarak ve homojen bir şekilde yüzeye tutunduğu sonucuna ulaşılmıştır. Dubinin izoterminde E değeri 8 kJ/mol'den küçük olduğu için adsorpsiyonumuzun fiziksel olarak gerçekleştiği kabul edilmiştir.

Kinetik hız modelleri incelendiğinde adsorpsiyonumuzun pseudo ikinci dereceye uygun olduğu görülmüştür. Çalışmamızda 300 ppm'lik çözeltimizin 25 °C, 35 °C ve 45 °C'ta 10., 20., 10., 20., 30., 40., 50. ve 60. dakikalardaki adsorplama miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 4.5'teki değerler incelendiğinde R^2 değerlerinin ikinci derece hız denkleminde uyduğu anlaşılmıştır. Burada, sıcaklık arttıkça k (hız sabiti) değerlerin de arttığı görülmüştür.

Çizelge 4.6 incelendiğinde, termodinamik parametrelerdeki tüm sıcaklıklarda ΔG° değerlerinin sıfırdan küçük olduğu görülmüştür. Bu değerler adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, ΔH° değerinin negatif çıkması ise adsorpsiyonun ısı vererek (ekzotermik) gerçekleştiğini, ayrıca ΔH° değerinin 40 kJ/mol'den küçük çıkmasında tutunmanın fiziksel bir olay olduğunu göstermiştir. ΔS° değeri de negatif çıkmıştır; bu durum adsorplama sırasında boyar madde ile adsorbanın yüzeyindeki düzensizliğin azaldığını göstermektedir.

Yapılan çalışmalarda, birçok organik atık maddenin kimyasal aktivasyonla aktif karbona dönüştürülerek adsorplama özelliğinin incelendiği görülmüştür. Bu organik atıkların biosorplayıcıya dönüşümü hem bir maliyet gerektirmekte hem de zaman almaktadır. Direkt aktif karbon kullanımı ise maliyetli olduğu için yaptığımız çalışmada hibrit adsorban oluşturarak maliyetin düşürülebileceği görülmüştür. Atık su kirliliğine sebep olan C.I. Reaktif Red 24'ün hibrit adsorbanımızla oldukça iyi renk giderimi gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Nas, M. Z. (2006). *Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
2. Garg, V. K., Gupta, R., Yadav, A. B. ve Kumar, R. (2003). Dye Removal From Aqueous Solution By Adsorption On Treated Qawdust. *Bioresource Technology*, Vol. 89, 121-124.
3. Gurusamy, A. (2002). Adsorption of Basic Dye on Strongly Chelating Polymer: Batch Kinetics Studies. *Iranian Polynter Jourual*, 1: 237-244.
4. Uçar, B. (2009). *Tekstil Atık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
5. Akkaya, G. (2012). *Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi*, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
6. Kuyucu, A. E. (2013). *Zivzik Narı (Siirt)'nden Elde Edilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu ve Boyar Madde Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
7. Gökara, G. (2013). *İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trakya.
8. Taşçı, S. (2020). *Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu ve Boyar Madde Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
9. Mehta, P. K. ve Monterio, P. J. (2006). *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*, McGraw-Hill, New York, 800.
10. Walter, J. (1985). Adsorption Theory: Concepts and Models. *Adsorption Technology* (Ed: Slejko, T.), New York.
11. Welham, A. (2000). The theory of dyeing (and the seret of life). *J. Soc. Dyers Colour*, 140-143.
12. Phalakornkule, C., Polgumhang, S., Tongdaung, W., Karakat, B. ve Nuyut, T. (2010). Electrocoagulation of Blue Reactive, Red Disperse And Mixed Dyes, and Application in Treating Textile Effluent. *Journal of Environmental Management*, 918-926.
13. Başer, İ. ve İnanıcı, Y. (1990). *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayın 482 (2), 207.
14. Dikmen, F. (1990). *Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir Çalışma*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

15. Sarıkaya, Y. (1993). *Fizikokimya I*, Özkan Matbaacılık, 975-7313- 00-9, Ankara.
16. Anderson, M. A. ve Rubin, A. J. (1981). Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces, *Ann Arbor Science Publishers Inc./The Butterworth Group*, ISBN 0- 250-40226-2.
17. Cebe, M. (1987). *Fizikokimya I*, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 11-003- 0151.
18. Kabak, H. (2008). *Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
19. İskeçeli, M. (2010). *Kestane Kabuklarından Sentetik Aktif Karbon Hazırlaması ve Metilen Mavisini Gideriminde Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
20. Weber, J., Jr. (1972). *Physicochemical processes for water quality control*, Wiley-Interscience, 640 s.
21. Sabah, E., Turan, M. ve Çelik, M.S. (2002). Adsorption Mechanism of Cationic Surfactants Onto Acid and Heat Activated Sepiolites. *Water Resources*, 36, 3957-3964.
22. Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Verma, R., Loli, A. ve Sudersanan, M. (2005). Uranium Removal From Aqueous Solution by Coir Pith: Equilibrium and Kinetic Studies, *Bioresource Technology*, 96, 1241-1248.
23. Deniz_Z, A., (2002). *Kil Minerallerinde Uranil İyonu Adsorpsiyonunun İncelenmesi e Modellenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
24. Özcan, A., Öncü, E.M. ve Özcan, A.S., (2006). *Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 277, 90-97.
25. Mıhcıokur, H. (2009). *Atıksulardan Cr İyonunun Sentetik ve Doğal Maddeler Kullanarak Adsorpsiyonla Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
26. Hayat, İ. (2006). *Bazı Organik Maddelerin İnorganik Destekler Üzerine İmmobilizasyonu ve Adsorban Olarak Uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
27. Ergin, E. (2017). *Pirommellitik Dianhidrit İle Modifiye Edilmiş Poliamin-Poliüre Polimeri ile Zn(II) İyonunun Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Gideriminin Araştırılması*. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
28. Sipahi, K. (2019), *Tetraetilen Penta Amin(Tepa) Poliüre-Poliamin Polimeri ile Pd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

29. Zeytuncu, B. (2014). *Elektrospinning Tekniği ve UV Işımasının Eş Zamanlı Olarak Uygulanması ile Nanofiber Membranların Hazırlanması ve Kıymetli Metallerin Adsorpsiyonunda Uygulanması*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
30. McDougall, G. J. (1991). The Physical Nature And Manufacture Of Activated Carbon. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 109-120.
31. Akyıldız, H. (2007). *H₃PO₄ Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
32. Roy, G. M. (1994). Activated Carbon Applications in The Food and Pharmaceutical Industries. *CRC Press*, 1.
33. Marin, F. C., Alvarez-Merino M. A. ve Moreno-Castilla, C. (1996). Microporous Activated Carbons From a Bituminous Coal. *Fuel*, 8, 966-970.
34. Ali, I. ve Gupta, V. K. (2007). Advances in Water Treatment By Adsorption Technology. *Nature Protocols*, 1, 2661-2667.
35. Gupta, V. K., Carrott, P. J. M., Ribeiro Carrott, M. M. L. ve Suhas, (2009). Low Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment - a Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 783-842.
36. Gupta, V. K., Gupta B., Rastogi A., Agarwal S. ve Nayak A. (2011). Pesticides Removal from Waste Water by Activated Carbon Prepared from Waste Rubber Tire. *Water Research*, 45, 4047- 4055.
37. Vukcevic, M. M., Kalijadis, A. M., Vasiljevic, T. M., Babic, B. M., Lausevic, Z.V. ve Lausevic, M. D. (2015). Production of Activated Carbon Derived from Waste Hemp (Cannabis Sativa) Fibers and its Performance in Pesticide Adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, 156-165.
38. Al Hattab, M. T. and Ghaly, A. E. (2012). Disposal and Treatment Methods for Pesticide Containing Wastewaters: Critical Review and Comparative Analysis. *Journal of Environmental Protection*, 3, 431-453.
39. Lussier, M. G., Shull J. C. ve Miller D. J. (1994). Activated Carbon from Cherry Stones. *Carbon*, 32, 1493-1498.
40. Şamdan, C.A. (2013). *Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi. Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
41. Okucu, A. (1992). *Hafif İnşaat Malzemeleri (Anorganik)*, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
42. Azizi, S. (2007). *Perlit Katkılı Hafif Betonların Mekanik Özellikleri ve Isı Yalıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
43. M.T.A. (1985). Türkiye Perlit Envanteri, *Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü Yayınları*, 193, 1-8, Ankara.

44. D.P.T. (2001). *Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Yapı Malzemeleri III (Pomza,Perlit, Vermikülit, Flogopit, Genleşen Killer)*, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık (2001-2005) Kalkınma Planı, DPT: 2617 - ÖİK: 628, Ankara.
45. İnternet: Perlit. URL: <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/perlit>, Son Erişim Tarihi: 15.03.2023.
46. Şahin, M. N. (2017). *Ticari ve Doğal Adsorbanlar Kullanılarak Tekstil Boyası Giderimine Yüzey Aktif Maddelerin Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Bilecik.



Gazili olmak ayrıcalıktır