

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**TİREBOLU BENTONİTİ ÜZERİNE ADSORPSİYON İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Elif AKÇAY

NİSAN 2018

TRABZON



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**TİREBOLU BENTONİTİ ÜZERİNE ADSORPSİYON İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN UZAKLAŞTIRILMASI**

Kimyager Elif AKÇAY

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
YÜKSEK LİSANS (KİMYA)
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 / 02 / 2018

Tezin Savunma Tarihi : 13 / 04 / 2018

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Celal DURAN

Trabzon 2018

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Kimya Anabilim Dalında
Elif AKÇAY Tarafından Hazırlanan**

**TİREBOLU BENTONİTİ ÜZERİNE ADSORPSİYON İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN UZAKLAŞTIRILMASI**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 20 / 03 / 2018 gün ve 1745 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ümmühan OCAK

Üye : Prof. Dr. Celal DURAN

Üye : Doç . Dr. Ali GÜNDOĞDU

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında, organik kirleticilerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında Tirebolu bentoniti adsorban olarak kullanılmış ve performansı test edilmiştir. Organik molekülleri temsilen metilen mavisi tercih edilmiş ve sulu çözeltiden Tirebolu bentoniti ile uzaklaştırabilirliği denge, kinetik ve termodinamik parametreler açısından incelenmiştir. Deneysel sistematik oluşturulurken; pH, karıştırma süresi, metilen mavisi başlangıç derişimi, adsorban miktarı, adsorpsiyon kapasitesi gibi değişkenler kullanılarak Tirebolu bentonitinin adsorpsiyon davranışı detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Çalışmalarım boyunca tezin her aşamasında beni yönlendiren ve şekillenmesinde yaptıkları katkılardan dolayı tez danışmanım sayın Prof. Dr. Celal DURAN'a teşekkürü borç bilirim. Değerli vaktini ve bilgi birikimini esirgemeyen, deneysel çalışmalarda ve yorumlamalarda katkılarını gördüğüm Doktora öğrencisi Murat YAZAR'a, çalışmalarımında desteğini hiç esirgemeyen arkadaşım Kimyager Arzu ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Öncelikle, öğrenim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve bu süreçte sabır gösteren biricik annem Rahmiye AKÇAY ve babam Çetin AKÇAY'a, her zaman varlıklarını ve desteklerini hissettiğim abilerim Ali AKÇAY, Abdüssamet Muhammed AKÇAY, İsmail Hakkı AKÇAY ve kızkardeşim Melike AKÇAY'a şükranlarımı sunarım.

Elif AKÇAY

Trabzon 2018

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Tirebolu Bentoniti Üzerine Adsorpsiyon ile Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Uzaklaştırılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Celal DURAN’ın sorumluluğunda tamamladığımı, örnekleri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 13/04/2018

Elif AKÇAY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Su ve Su Kirliliği.....	2
1.2.1. Atık Sular.....	4
1.2.1.1. Atık Su ve Özellikleri.....	4
1.2.2. Atık Su Arıtma Yöntemleri.....	5
1.2.2.1. Klorlama.....	5
1.2.2.2. Yumuşatma İşlemi.....	5
1.2.2.3. Ters Osmoz Sistemi.....	5
1.2.2.4. Oksidasyon.....	5
1.2.2.5. Membran Ayırma Prosesi.....	6
1.2.2.6. Koagülasyon ve Flokülasyon.....	6
1.2.2.7. Elektrokoagülasyon.....	7
1.2.2.8. Biyosorpsiyon.....	7
1.3. İnorganik Kirleticiler.....	8
1.3.1. Ağır Metaller.....	8
1.4. Organik Kirleticiler.....	9
1.4.1. Fenol ve Fenolik Bileşikler.....	9
1.4.2. Boya ve Boyarmaddeler.....	9
1.4.2.1. Metilen Mavisi.....	11
1.5. Adsorpsiyon.....	11
1.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	12

1.5.1.1.	Fiziksel Adsorpsiyon	12
1.5.1.2.	Kimyasal Adsorpsiyon	13
1.5.2.	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	13
1.5.2.1.	pH	13
1.5.2.2.	Sıcaklık	13
1.5.2.3.	Adsorbanın Yapısı, Yüzey Alanı ve Miktarı	14
1.5.2.4.	Adsorbat Yapısı	14
1.5.3.	Adsorpsiyon İzotermi	14
1.5.3.1.	Langmuir İzoterm Modeli	15
1.5.3.2.	Freundlich İzoterm Modeli	16
1.5.4.	Adsorpsiyon Kinetiği	17
1.5.4.1.	Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model	18
1.5.4.3.	Tanecik İçi Difüzyon Modeli	19
1.5.5.	Adsorpsiyon Termodinamiği	19
1.5.6.	Adsorban Maddeler	20
1.5.6.1.	Kil ve Kil Mineralleri	22
1.5.6.1.1.	Bentonit	23
1.6.	Metilen Mavisinin Adsorpsiyonla Giderimine ve Bentonitin Kullanımına İlişkin Yapılmış Çalışmalar	24
2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
2.1.	Materyal ve Metot	29
2.1.1.	Tirebolu Bentoniti (TB)	29
2.1.2.	Kullanılan Kimyasallar	29
2.1.3.	Kullanılan Cihazlar	29
2.1.4.	Tirebolu Bentonitin Karakterizasyonu	29
2.1.5.	Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları	30
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	31
3.1.	Karakterizasyon Sonuçları	31
3.2.	Sulu Çözeltiden TB Üzerinde MM Adsorpsiyonu	32
3.2.1.	TB Üzerinde MM Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi	32
3.2.2.	MM'nin TB Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği	33
3.5.	TB üzerinde MM Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi	36

3.6.	Adsorpsiyona Başlangıç MM Derişiminin Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi	36
3.7.	MM Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği	41
3.8.	TB üzerinde MM Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi.....	43
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	44
5.	KAYNAKLAR.....	46

ÖZGEÇMİŞ



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

TİREBOLU BENTONİTİ ÜZERİNE ADSORPSİYON İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
METİLEN MAVİSİNİN UZAKLAŞTIRILMASI

Elif AKÇAY

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Celal DURAN
2018, 56 Sayfa

Bu çalışmada, sulu ortamdan boya ve organik madde giderimi amacıyla literatürde bildirilen yöntemlere nazaran daha etkili, ucuz ve alternatif olabilecek yeni bir yöntemin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, önemli organik kirleticilerden biri olan metilen mavisi (MM) boyar maddesinin Tirebolu bentoniti (TB) üzerine adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. TB'nin sulu çözeltiden MM'yi uzaklaştırma potansiyeli denge, kinetik ve termodinamik parametreler açısından incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, adsorpsiyon işleminin önemli ölçüde pH'dan bağımsız olduğu, MM'nin TB üzerinde adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleriyle uyum içinde olduğu görülmüştür. MM için denge süresi 240 dk olarak belirlenmiş olup, kinetik verilerden yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin adsorpsiyon işleminin denge durumunu açıklamada daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Langmuir izoterm modelinden TB'nin MM adsorpsiyon kapasitesinin $345,5 \text{ mg g}^{-1}$ olduğu ve bu değer de literatürle karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık artışının MM adsorpsiyonuna pozitif yansıdığı ve artan sıcaklıkla ΔG değerlerinin giderek negatifleştiği, dolayısıyla adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği anlaşılmıştır. Yabancı iyonların TB üzerinde MM adsorpsiyonuna herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüş olup TB'nin sulu ortamdan MM moleküllerini uzaklaştırmada etkili bir adsorban olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tirebolu bentoniti, Metilen mavisi, Kil, Adsorpsiyon, Boyarmadde, Kirlilik, Kinetik, İzoterm

Master Thesis

SUMMARY

**REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY
ADSORPTION ON TIREBOLU BENTONITE**

Elif AKÇAY

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Celal DURAN
2018, 56 Pages

In this study, it is aimed to develop a new method which is more effective and cheaper than and to be alternative to the methods reported in the literature for the removal of dye and organic matters from aqueous medium. For this purpose, it has been investigated whether methylene blue (MB) dye, one of the major organic pollutants, can be effectively removed from aqueous solutions by adsorption on the Tirebolu bentonite (TB). The MB removal potential of the TB has been investigated in terms of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters. From the results obtained, it has been found that the adsorption process is considerably independent of pH, and the adsorption of MM on TB is consistent with both Langmuir and Freundlich isotherm models. The time-to-equilibrium for MM was determined to be 240 min, which resulted in the kinetic data showing that the pseudo second-order kinetic model is more suitable for describing the equilibrium state of the adsorption process. It has been found that the Langmuir isotherm model shows that the MM adsorption capacity of TB is 345.5 mg g^{-1} and this value is considerably high when compared with the literature. It has been understood that the temperature increase has a positive effect on the MM adsorption, and the ΔG values become increasingly negative with increasing temperature, so that the adsorption takes place spontaneously. The foreign ions were found to have no effect on MM adsorption on TB, and it was determined that TB is an effective adsorbent for removing MM molecules from aqueous medium.

Key Words: Tirebolu bentonite, Clay, Adsorption, Methylene blue, Dyestuff, Pollutant, Kinetics, Isotherm

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

- Şekil 1. Metilen mavisinin molekül yapısı..... 11
- Şekil 2. Bentonitin kil yapısı 24
- Şekil 3. MM adsorpsiyonu üzerine başlangıç pH'sının etkisi (TB miktarı: 5,0 g L⁻¹, çalkalama süresi: 12 saat, Başlangıç MM der.: 500 mg L⁻¹) 32
- Şekil 4. Sulu çözeltilerden MM'nin TB üzerinde adsorpsiyon kinetiği: Adsorpsiyona çalkalama süresinin etkisi, (Başlangıç pH'ı: 7.0; Başlangıç MM der.: 500 mg L⁻¹; TB Derişimi: 5,0 g L⁻¹)..... 33
- Şekil 5. Sulu çözeltilerden MM'nin TB üzerinde adsorpsiyon kinetiği: (a) YBMK, (b) YİMK (Başlangıç pH'ı: 7.0; Başlangıç MM der.:500 mg L⁻¹; TB Derişimi: 5,0 g L⁻¹)..... 35
- Şekil 6. Sulu çözeltilerden MM'nin TB üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç MM der.: 500 mg L⁻¹; başlangıç pH'sı: 7.0; TB miktarları: 10, 30, 50, 75, 100, 200 mg ; Çalkalama süresi: 4.0 saat) 37
- Şekil 7. Dengedeki MM molekülleri ile TB üzerinde adsorplanan molekülleri arasındaki ilişki: C_e'ye karşı q_e grafiği..... 37
- Şekil 8. (a) Doğrusal Langmuir izoterm grafiği; C_e'ye karşı C_e/q_e grafiği, (b) RL'ye karşı C₀ grafiği, (Başlangıç MM der.: 50–1000 mg L⁻¹; başlangıç pH'sı: 7.0; çalkalama süresi: 4.0 saat) 39
- Şekil 9. Doğrusal Freundlich izoterm grafiği; ln(C_e)'ye karşı ln(q_e) grafiği (Başlangıç MM der.: 50–1000 mgL⁻¹; başlangıç pH'ı: 7.0; çalkalama süresi: 4.0 saat)..... 40
- Şekil 10. (a) Sulu çözeltilerden MM'nin TB üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, (b) Termodinamik parametreler için ln(K_d)'ye karşı 1/T grafiği (Başlangıç MM der.: 500 mg L⁻¹; başlangıç pH'ı: 7.0; seçilen sıcaklık aralığı: 5–40 °C; TB miktarı: 5,0 g L⁻¹; çalkalama süresi: 4.0 saat)..... 42

Şekil 11. MM'nin TB üzerinde adsorpsiyonuna bazı yabancı iyonların etkisi
(pH: 7.0; her bir iyon der.: 100 mg L⁻¹, MM der.: 500 mg L⁻¹; TB
der.: 5.0 g L⁻¹; çalkalama süresi: 4.0 saat) 43



TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Tirebolu (Giresun) Bentonitin Mineralojik Bileşimi	31
Tablo 2. Tirebolu bentonitinin ana oksit derişimleri (wt.%)	31
Tablo 3. Tirebolu bentonitin eser element derişimleri (mg g ⁻¹)	31
Tablo 4. Tirebolu Bentonitin Nadir Toprak Element Derişimleri (mg g ⁻¹).....	31
Tablo 5. TB üzerinde MM adsorpsiyonu için kinetik parametreler	35
Tablo 6. TB üzerinde MM adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri .	40
Tablo 7. MM adsorpsiyonu için çeşitli adsorbanların q _{maks} değerlerinin karşılaştırılması.	41
Tablo 8. Farklı sıcaklıklarda TB üzerinde MM adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.....	43

SEMBOLLER DİZİNİ

TB	: Tirebolu Bentoniti
MM	: Metilen Mavisi
b	: Enerji ile ilgili Langmuir sabiti ($L \text{ mg}^{-1}$)
C_a	: Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg L^{-1})
C_e	: Denge derişimi (mg L^{-1})
C_o	: Başlangıç adsorbat derişimi (mg L^{-1})
K	: Kelvin
k_1	: Yalancı birinci mertebeden hız sabiti (dk^{-1})
k_2	: Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$)
K_d	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg g^{-1})
k_{id}	: Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{ dk}^{-1/2}$)
m	: Madde miktarı
M_A	: Atom ya da mol kütlesi (g mol^{-1})
mg	: Miligram
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabiti
$^{\circ}\text{C}$: Derece Santigrat
pH	: Sulu çözeltide çözünen türün H^+ iyonları aktivitesinin eksi logaritması
q_e	: Adsorbanın 1 g'ında tutulan madde miktarı (mg g^{-1})
q_{maks}	: Maksimum tek tabaka Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
R^2	: Korelasyon katsayısı
rpm	: Dakikada devir sayısı
RL	: Ayırma faktörü ya da denge parametresi
T	: Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$ ya da K)
t	: Zaman

V : Hacim
SEM : Taramalı Elektron Mikroskopisi
YBMK : Yabancı Birinci Kinetik Model
YİMİK : Yabancı İkinci Kinetik Model



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Canlıların dünya üzerinde ilişkilerini sürdürdüğü dış ortama çevre denilmektedir. Çevre; hava, su ve toprak olmak üzere birbirine bağlı üç önemli unsurdan meydana gelmiş olup bunlardan herhangi birinin olumsuz yönde değişmesi ile yaşayan tüm canlı hayatı doğrudan veya dolaylı olarak etkilenmektedir.

Nüfus artışı ve bu nüfusun ihtiyaçları, sanayi ve evsel atıkların gelişmesi güzel atılması vb. nedenler çevre kirliliğini artırmaktadır. Tüm bunlar, başta insan sağlığının olumsuz etkilenmesi, hayvanların ve bitkilerin nesillerinin tükenmesi sonucu biyolojik çeşitliliğin azalması, küresel ısınma gibi iklim değişikliklerinin meydana gelmesi gibi sonuçlar doğurmaktadır.

Çevre kirliliğine neden olan ve çözüm üretilmesi gereken sorunların başında su kirliliği gelmektedir. Su, canlılar için alternatifi olmayan ve vazgeçilmez bir yaşam kaynağıdır. Tüm canlılar için biyolojik yaşamı ayakta tutan sudur. Ancak nüfus artışı, kentleşme, kimyasal gübreler, tarımsal mücadele ilaçları ve sanayileşme sonucu atık sular meydana gelmekte olup oluşan bu atık sular beraberinde atıksu arıtım yöntemlerinin planlanmasını ve geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır.

Su kirliliğine neden olan kaynaklardan biri de organik kirleticilerdir. Organik kirlilik kaynakları arasında parçalanması kolay olmayan boyarmaddeler yer almaktadır. Boyarmadde içeren atık su oluşturan sanayiler arasında boya, tekstil, deri ve gıda sanayileri sayılabilir. Biyolojik olarak parçalanması zor olan bileşiklerden oluşan boyarmaddelerin giderimi için fizikokimyasal yöntemlerin kullanılması daha uygundur [1]. Atık su arıtımında kullanılan yöntemler arasında kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, ozonlama, iyon değişimi gibi yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerin birçoğu maliyeti yüksek ve çoğunlukla arıtma işlemi gerektiren ikincil atıklar oluşturabilirler. Bunun yanı sıra boyarmadde içeren atık suların arıtılmasında kullanılan yaygın yöntemlerden biri de adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon, atık su arıtımındaki verimlilik ve maliyet düşüklüğü nedeniyle avantajlı bir yöntem olarak öne çıkmaktadır.

Adsorpsiyon, yüzeyde tutunma olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon yönteminde, sıcaklık, adsorbanın yüzey alanı, pH, tanecik boyutu ve temas süresi gibi faktörler adsorbat/adsorban etkileşimini etkilemektedir. Adsorpsiyonla renk gideriminde günümüzde çoğunlukla aktif karbon tercih edilmekte olup silika jeller ve doğal killer gibi malzemeler de boya gideriminde adsorban olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler kolay elde edilebilir ve ucuz olduklarından dolayı ekonomik açıdan da tercih edilirler.

Bu çalışmada, Giresun ili Tirebolu ilçesinden temin edilen kilin (bentonit) organik kirleticilerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel sistematik oluşturulurken kilin farklı pH, karıştırma süresi, metilen mavisi başlangıç derişimi, sıcaklık, adsorban miktarı ve yabancı iyon etkisi değişken olarak kullanılarak adsorplama kapasitesine bakılmıştır.

1.2. Su ve Su Kirliliği

Su, varlığından bu yana insanlık ve canlı hayatı için ölçülemeyecek bir öneme sahip olup gelecekte de aynı değerini koruyacaktır. Belki de yokluğunda savaş sebebi olabilecek vazgeçilmez ve alternatifi olmayan bir kaynaktır. Kendisi bir yaşam kaynağı olması dışında, diğer canlılar için de bir yaşam ortamıdır. Yeryüzünün yaklaşık %70 gibi oldukça büyük kısmını oluşturan su, vücudumuzun da önemli kısmını oluşturmaktadır. İnsan sağlığı üzerine birçok faydası olan suyun, yeryüzündeki kullanılabilir ve içilebilir kaynakları sadece %3 gibi çok düşük bir orandadır. Artan nüfusa karşı su kaynaklarının sınırlı olması, suya olan ihtiyacın önemini artırmaktadır. Buna karşın, kimyasal, fiziksel ve biyolojik kirlilikler sınırlı olan su kaynaklarının tüketimini daha da kısıtlamaktadır.

Organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif maddelerin oranının suyun kalitesini bozacak şekilde değişmesiyle su kirliliği meydana gelir. Suda bulunan organik ve inorganik maddeler kimyasal kirliliğe neden olurken, suyun renk, sıcaklık, koku ve bulanıklık gibi fiziksel özelliklerinin değişmesi ile fiziksel kirlilik meydana gelir. Sularda patojenik bakteri, mantar, alg, patojenik protozoa vb. bulunması ile biyolojik kirlilik, atmosferdeki atom patlamalarının ve nükleer enerji santrallerinin neden olduğu kirlilik ile radyoaktif kirlilik meydana gelir. Bütün ülkeler, su kaynaklarındaki kirlilik sorununun önlenmesi veya en aza indirilmesi konusunda sanayilerine bazı sınırlamalar getiren kanun ve yönetmelikler geliştirmiştir.

Son yıllarda çevre kirliliği sorunu ülkemizde de dikkat edilmesi gereken bir sorun haline gelmiştir. Su kaynaklarına olan ihtiyacımız günden güne artmakta olup sınırlı olan kaynaklar üzerindeki olumsuz çevre etkileri de artmaktadır. Teknolojik gelişmeler beraberinde çeşitli çevre sorunlarını da getirmektedir. Yerleşim sonucu oluşan yoğun yapılaşma, içme ve kullanma suyu kaynağı olan baraj ve gölleri baskı altında tutmaktadır. Kullanılan zirai mücadele ilaçları ve aşırı gübreleme işlemleri göl, nehir, deniz ve yeraltı suları gibi su kaynaklarını olumsuz etkilemektedir. Günümüzde kirli sular mevcut hastalıkların %80'ine, ölümlerin de üçte birine neden olmaktadır [2].

Birçok bağırsak enfeksiyonu, kolera, tifo ve dizanteri gibi hastalıklar lağım suları ile yayılabilmektedir. Fabrika atıkları ile çeşitli nedenlerle sular kirlenebilmektedir. Bu atıkların içinde bulunan zararlı kimyasal maddeler insan sağlığını doğrudan etkilemekte, diğer canlıların yetiştirme ve üremeleri üzerinde de olumsuz etkiler doğurmaktadır [3].

Su kirliliğinin önemli bir kısmı, evsel ve endüstriyel atıkların su ortamına arıtılmaksızın bırakılmaları sonucu ortaya çıkmaktadır. Sulardaki bu kirleticileri yapısal olarak organik ve inorganik olarak iki grupta incelemek mümkündür.

Inorganik türlere, çeşitli sanayi atık sularında farklı derişimlerde bulunabilen ağır metaller örnek verilebilir. Cd, Mn, Pb, Hg, Cu, Zn, Cr gibi elementler birer ağır metal olup eser miktarlarda bile çok ciddi zararlara yol açabilirler. Bu metaller öncelikle ortamda bulunan canlılar için toksik etkiye neden olur ve derişimlerinin daha da artmasıyla oluşacak toksik etkinin derecesi de artar. Ağır metallerin sudaki derişimleri ve bu derişime karşı yaptıkları etkiler canlıdan canlıya ve derişimden derişime değişmektedir. Yüksek derişimlerde birçok hastalık meydana gelmekte ve beraberinde canlının ölümü ya da nesil tükenmesi gibi sonuçlar oluşabilmektedir.

Organik türlere fenol ve fenollü bileşikler, çeşitli anyonik ve katyonik boyarmaddeler örnek verilebilir. Geniş bir kullanım alanına sahip olan boyarmaddelerden kaynaklanan atık suların renkli olması ve geri dönüşümünün olmaması, alıcı ortamlara verildiğinde önemli çevre sorunlarını meydana getirmektedir. Atık suda renk ilk olarak belirlenebilen bir kirletici türüdür. Bu renklenme fotosentez için gerekli olan ışık kaynağını önlemekte ve bununla beraber canlının besin üretimi de etkilenmektedir. Ayrıca estetik açısından kötü bir görüntü oluşturur ve doğanın kendi kendine bu rengi giderimi oldukça zordur [4].

Ağır metal ve boyar maddelerin karıştığı sularla temas eden kişilerde çok tehlikeli hastalıklar ortaya çıkabilmektedir. Bu hastalıkların en çok bilinenleri arasında; kansızlık, beyin fonksiyonlarında düzensizlik, kanser, solunum yollarında tahribat ve kemiklerde

ağrılı kırılmalar sayılabilir. Bu hastalıkların büyük çoğunluğunun kalıcı hasarlara ve ölüme neden olduğu bilim ve sağlık çevrelerince ifade edilmektedir.

Sularda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin sulu ortamlardan giderilmesi canlılar için son derece önemlidir. Teknolojik gelişmeler, nüfusun artması gibi nedenler kullanılabilir su kaynaklarını sınırlı hale getirmektedir. Bu nedenle su kaynaklarının çeşitli organik ve inorganik kirleticilerden arındırılması zorunlu hale gelmiş, bunun üzerine çeşitli arıtım yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlere iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, koagülasyon, flokülasyon ve adsorpsiyon yöntemleri örnek verilebilir. Kolay uygulanabilir ve ucuz olması nedeniyle adsorpsiyon en sık kullanılan yöntemler arasındadır.

1.2.1. Atık Sular

1.2.1.1. Atık Su ve Özellikleri

Sanayi ve endüstri kuruluşları, kanalizasyon sistemleri, enerji santralleri, tarım ve hayvancılık gibi faaliyetler sonucu oluşan organik, inorganik ve radyoaktif maddeler ile mikroorganizma varlığı sonucu kirlenmiş, kalitesi düşük, kullanımı mümkün olmayan su, atık su olarak tanımlanmaktadır [5]. Atık suların, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, atık suları tam karakterize edebilmek için gereklidir. Atık sulara ait bu özellikler ve ana bileşenleri Tablo 1’de verilmiştir [6].

Tablo 1. Atık suyun önemli fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşenleri [7].

Fiziksel Özellikler	Kimyasal Bileşenler			Biyolojik Bileşenler
	Organikler	İnorganikler	Gazlar	
Renk	Karbohidratlar	Alkalilik	Metan	Canlı Hücreler
Koku	Yağ ve gres	Ağır Metaller	Oksijen	Bitkiler
Katı maddeler	Pestisidler Fenoller	Fosforlar Toksik Bileşenler	Kükürt Hidrojen	Tek hücreliler Virüsler
Sıcaklık	Yüzey Aktif Mad.	Fosforlar		

1.2.2. Atık Su Arıtma Yöntemleri

1.2.2.1. Klorlama

Su arıtımı işlemlerinde klor ve türevlerinin dezenfeksiyon amacıyla kullanılmasına klorlama denir [8]. Bu amaçla klor gazı kullanılır ve bu gaz da NaCl çözeltisinden elde edilir. Son yıllarda klorlama ile atık suların arıtılması için çalışmalar yapılmaktadır. Buna rağmen klorlama ile atık sulardaki bazı maddeler tamamen giderilememektedir. Gerekli olan klor dozajı, klor gazına eşdeğer olarak 500–1000 mg L⁻¹ aralığındadır [9].

1.2.2.2. Yumuşatma İşlemi

Sularda çözülmüş halde bulunan kalsiyum ve magnezyum gibi mineraller suyun sertleşmesine yol açarlar. Bu nedenle sertliğe neden olan bu tür minerallerin sudan uzaklaştırılması gerekir. Buna yumuşatma adı verilir [10].

1.2.2.3. Ters Osmoz Sistemi

Ters osmoz sistemi, yüksek oranda tuz içeren suları %90–99 oranında saflaştırmak için kullanılan sistemdir. Bu sistemde bir yarı geçirgen zar bulunur. Osmoz olayı, bu zarın iki tarafında bulunan farklı derişimlerdeki çözeltilerin derişimlerinin eşitlenmesidir. Bu işlem osmotik basınçla doğal olarak gerçekleşir. Fakat sisteme bir pompa ile osmotik basınçtan daha yüksek dış basınç uygulandığında, işlem tersine döner ve ters osmoz adını alır [11].

1.2.2.4. Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon, sulardaki organik ve inorganik karakterli birçok zararlı maddeyi yükseltgeyerek sağlık için tehlike oluşturmayacak duruma getirir. Bu amaçla KMnO₄, H₂O₂, O₃ ve Cl₂ gibi kimyasallar kullanılır. Kimyasal oksidasyon, serbest veya bileşik yapısındaki bir elementin oksidasyon sayısının yükseltilmesiyle gerçekleştirilir [12]. Oksidasyon, atık sulardan renk gidermede kullanılan kimyasal yöntemler arasında en

yaygın kullanılan yöntemdir. Bunun temel nedeni, uygulananın kolay ve performansının da yüksek olmasındandır. Kimyasal oksidasyon ile beraber boya molekülündeki aromatik halkanın kırılması ile atık sudaki boyar maddenin giderimi sağlanır [13].

1.2.2.5. Membran Ayırma Prosesi

Membranlar, yarı geçirgen zarlar olup ayırma ve taşınmayı seçici olarak gerçekleştirirler. Membranın fiziksel ve kimyasal özellikleri ayırma işlemi etkilemekte ve basınç farkı, yoğunlaşma farkı (kimyasal potansiyel), elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya bir kaçını ile oluşturulan sürücü kuvvetle işlem gerçekleşmektedir. Seçicilik ve akı, membran performansını belirleyen temel parametrelerdir [14].

Membran ayırma proseslerinin uygulaması iki farklı şekilde gerçekleşir:

1. Sulardaki kimyasal maddelerin geri kazanılmasında, kullanılan kimyasalın çeşidine bağlı olarak ters osmoz veya ultrafiltrasyon membranlar kullanılır. Geri kazanılan maddeler ve arıtılan atık su tekrar kullanılabilir hale getirilir.
2. Ultrafiltrasyon kullanılarak polivinil asetat bileşikleri geri kazanılıp tekrar kullanılır [15].

1.2.2.6. Koagülasyon ve Flokülasyon

Koagülasyon, kimyasal madde ilavesiyle sulardaki kolloidal maddelerle askı halindeki çok küçük taneciklerin çökmesini sağlayan işlemidir. Koagülasyon işleminde koagülantlar atık suya ilave edilerek hızlı bir şekilde karıştırılır ve atık sudaki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek yumak oluşturması sağlanır. Flokülasyon (yumaklaştırma) atık suda askıda kalan veya çözünmüş maddelerin yavaş ve uygun şekilde bir süre karıştırılarak kolayca çökebilecek yumakların meydana gelmesi işlemidir [16].

Bu yöntemler, boyarmadde içeren atık suların arıtımında ana arıtım yöntemi olarak uygulanabilir. Koagülasyon ve flokülasyon, biyolojik sistemlerle bir arada veya tek başlarına kullanıldıklarında iyi sonuçlar alınabilmektedir [17].

1.2.2.7. Elektrokoagülasyon

Elektroliz sonucu anodun çözünmesiyle temizlenecek atık su içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulmasından ibaret olan işleme elektrokoagülasyon denir [17]. Bir elektrokimyasal arıtım sisteminde elektrodun cinsi en önemli etkidir. Bu sistemde çoğunlukla Al^{3+} , Fe^{3+} veya Fe^{2+} elektrotları kullanılır. Bu arıtım işleminde elektrotlar reaksiyona girerek $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ veya $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitleri meydana gelir. Bu metal hidroksitler atık sudaki farklı kirlilikleri adsorbe ederek çökelmesini sağlar. Böylelikle kirleticiler ortamdan uzaklaştırılmış olur [18].

Elektrokoagülasyon işlemi ağır metallerin uzaklaştırılmasında, yağ emülsiyonlarının gideriminde, süspanse ve koloidal katıların gideriminde, mikroorganizmaların uzaklaştırılmasında, yağ-gres gideriminde ve kompleks organiklerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir [19].

1.2.2.8. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, biyolojik materyaller kullanılarak sulu çözeltilerdeki atık maddelerinin hücre içinde veya yüzeyinde tutunması işlemidir [20]. Yapılarında genellikle karboksil, amino, sülfat, fosfat, fenol ve hidroksil gibi gruplar bulunduran biyolojik materyaller adsorban olarak kullanılmaktadır. Ortamda bulunan pozitif yüklü metal iyonları, biyolojik materyallerin yüzeyinde bulunan aktif gruplar sayesinde tutulabilmektedir [21]. Biyosorpsiyon işlemlerinde adsorban (biyosorbent) olarak mantarlar, algler, bakteriler, yengeç kabukları, bitki ve meyve kabukları gibi biyolojik materyallerden oluşan biyokütleler kullanılmaktadır [22].

Biyosorpsiyon yönteminin, ölü biyokütlenin doğal bir kaynak veya atıktan kolay ve ucuza elde edilebilmesi, metal gideriminin çok hızlı ve verimli olması, metal toksisitesinden etkilenmemesi, metalin desorbe edilebilmesi veya geri kazanılabilmesi gibi birçok avantajı vardır [23].

1.3. İnorganik Kirleticiler

1.3.1. Ağır Metaller

Dünyadaki içilebilir su kaynaklarının sınırlı olması nedeniyle son zamanlarda artan kirlilik kullanılabilir su kaynaklarının önemini arttırmıştır. Ağır metal kirliliğinin, bazı ağır metallerin çok düşük derişimlerde bile toksik olması nedeniyle su kaynaklarında var olması insan ve çevre sağlığı üzerinde ciddi etkilere neden olur. Bu açıdan su kaynaklarında var olan bu kirlilik, kontrol altına alınmayı ve etkili giderim yöntemlerinin geliştirilmesini gerektirmektedir.

Ağır metaller doğada kendiliğinden var olan bileşiklerdir. Herhangi bir bozulmaya uğramazlar ve yok edilemezler. Yoğunlukları genel olarak 5 g/cm^3 'ün üzerindedir. Ağır metaller toksik, değerli ve radyonüklit metaller olmak üzere üç grupta incelenirler. Çeşitli sanayilerin ve belediyelerin atık sularında var olan bu metaller su ve toprak kirliliğine neden olmaktadır. Toksik özelliği olmasına rağmen ağır metallerin taşıdıkları teknolojik önem sanayideki kullanımını geniş tutmaktadır. Maden sanayi, metal sanayi ve diğer sanayi kuruluşları ağır metal içeren atık suların oluşumuna neden olmaktadır [24]. Bu tür aktiviteler sonucu oluşan uçucu gazlar ve endüstriyel atık sularla ekosisteme karışan kirletici etki yapan ağır metal kaynakları arasında metal kaplamacılığı, petrol rafinasyonu, madencilik, boya, plastik ve gübre üretimleri gösterilebilir [25].

Ağır metallerin neden olduğu sağlık problemlerinin bazıları şunlardır: Akut zehirlenmeler ile nörolojik bozukluklar, psikolojik değişiklikler ile gebelerde düşük ya da bebekte doğumsal anormallikler, beyin hasarı ve ölüm, kronik anemi, böbrek ve karaciğerde rahatsızlıklar ve alerjik rahatsızlıklardır. Bu zararlı etkileri göz önüne alındığında ağır metallerin bulunduğu ortamlardan uzaklaştırılmaları önem kazanmaktadır.

Son yıllarda çevrenin canlılar için, özellikle insan hayatı açısından çok önemli olduğunu fark eden araştırmacılar ve çıkarılan yönetmeliklerle zorunlu olarak sorumlu tutulan işletme sahipleri atık sulardan ağır metallerin giderimi için birçok yöntem geliştirmişlerdir. Bunlar; kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, ters osmoz, elektrodiyaliz, ultrafiltrasyon, adsorpsiyon, biyosorpsiyon gibi yöntemlerdir [26].

Bu yöntemler arasında adsorpsiyon işlemi, birçok organik kirliliklerin arıtımında kullanıldığı gibi ağır metal gideriminde de sıkça kullanılan etkili bir yöntemdir [27].

1.4. Organik Kirleticiler

1.4.1. Fenol ve Fenolik Bileşikler

Fenoller hidroksil içeren aromatik bileşikler olup hidroksil grubu direkt benzen halkasına bağlıdır. Fenol, benzen halkasına bağlı olan tek bir hidroksil grubu bulunan en basit bileşiktir [28].

Sanayi atık sularında yaygın bir kirletici olan fenol, petrokimyasal ürünlerde, benzin ve endüstriyel çözücülerde ve aromatik hidrokarbonlarda (klorofenol, benzen, toluen vb.) bulunmaktadır [29]. Ayrıca pestisit üretimi ve tekstil sanayi, ilaç sanayi ve kağıt sanayi atık sularında yoğun bir şekilde bulunmaktadır [30,31].

Fenoller özellikle klorofenoller, sanayi atık sularının herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmaksızın ortama bırakılmasından dolayı çevrede serbest bir şekilde bulunabilmektedir. Fenol suda çözünebildiği için, genellikle akarsu, nehir ve gölleri kirletir. Araştırmalarda 1 g fenolün ölümcül bir etkiye sahip olduğu, yüksek derişimlerde fenolik maddeler içeren suların kullanımının kanseri tetiklediği belirtilmiştir. Ayrıca fenol içeren suların içilmesi, böbrek hastalıklarına ve ağır sarsıntılara neden olup deride ve gözde oldukça yıpratıcı etkileri vardır. Ciddi olumsuz etkileri nedeniyle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularındaki fenol derişimini 1 mg L⁻¹ olarak sınırlandırmıştır [32,33].

Fenollü atık suları arıtmada çeşitli yöntemler kullanılmaktadır ve bu yöntemler genellikle birlikte uygulanır [34]. Adsorpsiyon ve membran prosesler fiziksel ve kimyasal arıtmada, mikroorganizmalar ise biyolojik arıtmada kullanılmaktadır [35].

1.4.2. Boya ve Boyarmaddeler

Boya, cisimlerin yüzeylerinin dış etkenlerden korunması veya estetik açıdan güzel görünmesi için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelerdir [36]. Boyarmaddeler, birlikte işlem gördükleri cisme renklilik kazandıran kimyasal maddelerdir [37]. Ancak her renkli madde ve renk veren madde boyarmadde olarak adlandırılmaz. Boyarmadde ve boya ile yapılan renklendirme işlemleri tamamen birbirinden farklıdır. Boyarmadde ile renklendirilen cisimlerde, cismin yüzeyi ile boyarmadde arasında devamlı ve dayanıklı bir etkileşim olup yüzey yapı bakımından değişir [38].

Benzen halkasına kromofor ve oksokrom grupların bağlanması maddenin boya özelliği göstermesini sağlar. Kromofor gruplar boya maddesi özelliği taşımamakla birlikte renk özelliği verebilmektedir. Oksokrom gruplar ise buldukları bileşiklerin renk şiddetini artırmaktadır. Kullanılan boyaların çoğu tuz halindedir. Anyonik boyarmaddeler, suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-SO_3^-$), kısmen de karboksilik ($-COO^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerir. Katyonik boyarmaddelerde moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-NH_2$), asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunur [39].

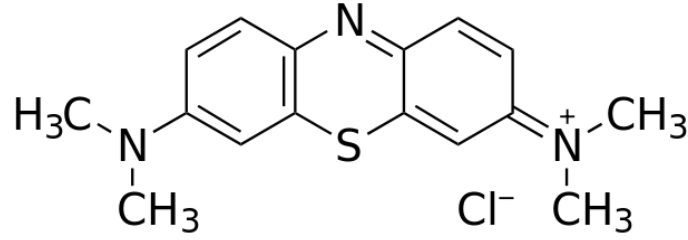
Boyarmaddelerin kullanım alanları arasında tekstil, deri, kâğıt, kozmetik, ilaç ve gıda gibi sanayiler sıralanabilir. Günümüzde sentetik boyarmaddeler doğal boyalara göre daha fazla tercih edilmektedir. Buna sebep olarak, ucuz ve kolay kullanımı ve renklerde çeşitlilik ve dayanıklılık olması gösterilebilir [40]. Boyarmaddelerin tekstil endüstrisinde kullanılması sanayi atık sularında bolca bulunmalarına neden olmaktadır. Bunların canlılar ve doğal çevre üzerinde son derece zararlı etkileri vardır. Bu tür maddelerin göl, deniz ve nehir sularına bulaşması başta suda yaşayan canlılara zarar verir. Bu zararlar, boyarmaddelerin sudaki oksijen miktarını azaltması suretiyle gerçekleşmekte ve oksijen azlığına bağlı olarak toplu balık ölümleri gibi olaylar gerçekleşmektedir. Bu tip kimyasalların hücrelerde işlev bozukluklarına neden oldukları da düşünüldüğünde insanlar üzerinde zehirleyici etkiler oluşturacağı da söylenebilir. Boyarmadde içeren suları kullanan ya da maruz kalan insanlarda üst solunum yollarında, gözlerde ve ciltte tahriş, bronşit, nefes darlığı ve akciğer ödemi gibi rahatsızlıklar görülebilmektedir [41].

Parçalanması biyolojik olarak zor ve toksik bileşik içermesi olasılığı yüksek olan boyarmaddeler alıcı ortam için tehdit oluşturmaktadır. Çok küçük derişimlerde bile boyarmaddenin alıcı ortamlarda bulunması görsel açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle atık sularda bulunan boyarmaddelerin giderimi için kullanılan yöntemler çevre açısından önem kazanmaktadır [42].

Atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değiştirme, birlikte çöktürme ve adsorpsiyon gibi çok değişik teknikler kullanılmaktadır. Ayrıca günümüzde kimyasal ve fotooksidasyon gibi ileri arıtma teknikleri de kullanılmaktadır [43].

1.4.2.1. Metilen Mavisini

Bazik ve katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisinin (MM) kimyasal adı “3,9-bis dimetilamino fenazotonyum klorür” olup molekül formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$, molekül ağırlığı 355,89 g/mol’dür (Şekil 1) [44].



Şekil 1. Metilen mavisinin molekül yapısı

MM parlak yeşilimsi mavi renkte bir boyarmaddedir ve dimetilanilin bileşiğinden elde edilir. Özellikle keten, kenevir ve jüt gibi yumuşak nebati lifleri boyamakta ve az da olsa kâğıt, deri ve mordanlanmış pamuğu boyamada kullanılmaktadır. İndikatör olarak yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında da kullanılmaktadır [45].

MM, büyük miktarlarda medikal alanda, aynı zamanda yün, ahşap, kâğıt, ipek ve deri boyamada, resim ve mürekkep boyalarında en yaygın kullanılan maddelerden birisidir. Ancak MM insan sağlığına bazı zararlı etkiler oluşturabilir. MM’ye maruz kalan bir kişide kalp çarpıntısı, kusma, şok geçirme, mavi hastalığı olarak bilinen siyanoz hali, sarılık, kol ve bacak felci ve doku kangreni gibi hastalıklar görülebilir [46].

1.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir katı yüzeyde atom, iyon ya da moleküllerin tutunma olayıdır, desorpsiyon ise tutunan bu taneciklerin yüzeyden ayrılma olayıdır. Gaz ya da çözünen maddeyi adsorplayan katıya adsorban (adsorplayıcı, adsorbent), katı yüzeyinde tutulan maddeye ise adsorbat (adsorplanan) adı verilir [47]. Adsorpsiyon için itici kuvvet, adsorbatla bağ oluşturabilen katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerdir. Bu kuvvetler elektrostatik veya Van der Waals etkileşimleridir (geri dönüşümlü). Daha güçlü etkileşimler ise adsorbat ve adsorban arasındaki doğrudan elektron transferini içerir (geri

dönüşümsüz). Bu etkileşimlerin gücü, adsorbanın rejenerasyonunda ve adsorbatın geri kazanımında zorluğu veya kolaylığı belirler [48].

Adsorpsiyon olayında öncelikle adsorplanacak tanecikler katı parçacıkların içerisine girerek bir yüzey filmi oluştururlar. Daha sonra çözünen bu iyon ya da moleküller katı gözeneklerinden adsorpsiyon merkezine göç eder ve gözenek yüzeyine bağlanarak tutunurlar [49,50].

Adsorpsiyon işlemi, organik ve inorganik kirleticilerin atık sulardan uygun bir katı yüzeyine tutularak giderilmesi işleminde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir [51,52].

Adsorpsiyon su ve atık su arıtımında önemli derecede rol oynar. Adsorpsiyon işlemi;

- İstenmeyen koku ve tatların giderilmesinde,
- Biyolojik arıtmayla giderilemeyen pestisitlerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Küçük derişimlerde bulunan toksik bileşiklerin uzaklaştırılmasında,
- Sudaki deterjan kalıntılarının uzaklaştırılmasında,
- Sanayi atık sulardan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- Kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) azaltılmasında,
- Bazı ağır metallerin giderilmesinde ve
- Deklorizasyon amacıyla kullanılmaktadır [53].

1.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

1.5.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon; atom, iyon ya da molekül olabilen adsorbat tanecikleri ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Bu adsorpsiyonda baskın olarak zayıf Van der Waals kuvvetleri rol oynar ve işlem bir denge olayı olup tersinirdir. Adsorbat molekülü, katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmayıp yüzeyde hareketli haldedir. Bununla birlikte adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur [54]. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır ve 20 kJ/mol'den daha düşük değere sahiptir. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını ve benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür [55].

Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı yani monomoleküler ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Bütün fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermiktir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon düşer. Adsorpsiyon işlemi hızlı bir şekilde gerçekleşir [56].

1.5.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, yüzey ile adsorbat arasında kimyasal bağların, özellikle de kovalent bağın olduğu bir adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyonda oluşan ve kırılan kimyasal bağlar nedeniyle adsorpsiyon ısısı kimyasal reaksiyon ısısı kadardır. 200 kJ/mol'den daha büyük bir değere sahiptir [56].

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı yani monomoleküler olarak gerçekleşir [57]. Adsorban-adsorbat ikilisinin türüne bağlı olarak kimyasal adsorpsiyon tersinmez bir olaydır. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Sıcaklık artmasıyla adsorpsiyon artar [38].

1.5.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

1.5.2.1. pH

Çözelti pH'sı adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Çünkü hidronyum iyonları oldukça kuvvetli adsorplanır. Ayrıca adsorpsiyon asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesine de bağlıdır [51]. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin, hidronyum iyonları nedeniyle pozitif yüklü olma ihtimali arttığından adsorban yüzeyine negatif yüklü iyonların tutunması daha kolay olmaktadır. Yüksek pH'larda ise adsorban yüzeyi hidroksit iyonları nedeniyle negatif yüklü hale gelir. Bu nedenle pH arttıkça pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonu artış göstermektedir [11].

1.5.2.2. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyona etki eden en önemli parametrelerden biridir. Sıcaklık çözelti fazındaki iyonların veya moleküllerin iyonlaşması ve çözünmesi üzerine etki etmektedir [58]. Çoğu adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik tepkimelerdir, yani tepkime sırasında ısı

ortaya çıkar. Buna bağlı olarak sıcaklık azaldığında adsorpsiyonda artma gözlenir. Eğer adsorpsiyon reaksiyonları ısı alarak, yani endotermik olarak gerçekleşiyorsa artan sıcaklık ile adsorpsiyonda artma gözlenir [51].

1.5.2.3. Adsorbanın Yapısı, Yüzey Alanı ve Miktarı

Adsorpsiyon ara yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Adsorbanın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyonun hızı ve verimi üzerinde etkilidir. Ayrıca adsorpsiyon prosesi üzerinde; özel yüzey alanı, gözenek hacmi dağılımı, inorganik içerik ve aktif yüzey yerleri önemli etkiye sahiptir. Genel olarak partikül çapı küçüldükçe yüzey alanı büyüdüğü için adsorpsiyon verimi de artmaktadır [59].

1.5.2.4. Adsorbat Yapısı

Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdendir. Maddenin çözünürlüğü azaldıkça adsorpsiyon verimi artar. Adsorplanacak maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyon hızını etkiler. Molekül büyüklüğü adsorbatın molekül ağırlığıyla ilişkilidir. Molekül ağırlığı ise molekülün hareket edebilme özelliğini etkilemektedir. Bunun gözenek difüzyonu üzerine etkisi önemlidir. Bir maddenin adsorplanma verimi molekülün kimyasal yapısına da bağlıdır [60].

1.5.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbat miktarı ile denge derişimi ya da denge basıncı arasındaki bağıntıyı açıklar [61].

Adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ile çözültide kalan madde derişimi arasında bir dengeye ulaşmasıyla adsorpsiyon sona erer. Tutulan madde miktarı ile çözültideki kalan madde derişimi arasında bu ilişkiyi açıklamada adsorpsiyon izotermi kullanılır. Geliştirilen adsorpsiyon izoterm modelleri deneysel verilerin açıklanmasında kullanılmaktadır. Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri en yaygın kullanılan adsorpsiyon izotermidir. Freundlich izotermi heterojen yüzeyler için, Langmuir izotermi ise homojen yüzeyler için geçerlidir [62].

1.5.3.1. Langmuir İzoterm Modeli

1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyonda basit bir izoterm denklemi geliştirilmiştir. Bu denklem, tek tabakalı gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon için de kullanılmaktadır [63]. Ayrıca, Langmuir adsorpsiyon izotermi, adsorplayıcı üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği bütün bölgelerin eşdeğer ve enerjik olarak birbirine eşit olduğu ve adsorplayıcının adsorplanana karşı belirli bir adsorpsiyon kapasitesi olduğu temellerine dayanır [64].

Langmuir izoterminin türetilmesinde çeşitli varsayımlar yapılmıştır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir [65]:

- Katalizörlerin bütün yüzeyi adsorpsiyona eşit oranda etki eder.
- Adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur.
- Adsorpsiyon tamamen aynı mekanizma ile gerçekleşmektedir.
- Adsorban yüzeyi homojendir.
- Adsorplanan maddelerin adsorban yüzeyinde oluşturduğu kalınlık monomolekülerdir. Yani adsorpsiyon tek tabakalıdır.
- Adsorpsiyonun başlangıcında yüzeye gelen bütün maddeler adsorplanır. Fakat daha sonra gelen maddeler sadece boş olan yüzeylere tutunabilir.
- Adsorbat miktarı adsorban yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir.

Langmuir izoterminde başlangıç adsorbat derişiminin artması ile adsorpsiyon doğrusal bir şekilde artar. Adsorpsiyon maksimum doyum noktasına ulaştığında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeyde tutunan madde miktarı sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon hızının tutunan madde derişimi ve yüzeydeki aktif yerler ile, desorpsiyon hızının ise yüzeyde tutunan adsorbat miktarı ile arasında doğru orantı vardır [66].

Eğrisel Langmuir izotermi için eşitlik aşağıdaki verilmiştir:

$$q_e = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (1.1)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıda verilmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{bq_{maks}} \quad (1.2)$$

- q_e : 1 g adsorban tarafından tutulan madde miktarı (mg g^{-1})
 q_{maks} : Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
 C_e : Dengede çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L^{-1})
 b : Adsorpsiyon entalpisi ya da serbest enerji ile ilgili sabit (L mg^{-1})

Burada, C_e/q_e ile C_e arasında çizilecek bir grafik doğru teşkil eder ve bu doğrunun eğiminin tersi maksimum adsorpsiyon kapasitesi olan q_{maks} değeri ve doğrunun kesim noktasından da b sabiti bulunabilir.

Langmuir izoterm modelinin önemli bir parametresi de boyutsuz bir sabit olan ve ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak adlandırılan ' R_L ' terimidir. R_L aşağıdaki eşitlikle ifade edilir [67]:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.3)$$

Buradaki C_0 (mg L^{-1}) sulu çözültideki başlangıç adsorbat derişimini temsil eder. b (L mg^{-1}) ise Langmuir sabitidir. R_L parametresi seçilen adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygunluğu hakkında önemli işaretler verir. R_L değeri için muhtemel dört olasılık söz konusudur [67]:

$0 < R_L < 1$ durumunda adsorpsiyon uygundur.

$R_L > 1$ durumunda adsorpsiyon uygun değildir.

$R_L = 1$ durumu adsorpsiyonun doğrusallığına işaret eder.

$R_L = 0$ durumunda ise adsorpsiyon tersinmezdir.

1.5.3.2. Freundlich İzoterm Modeli

Heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu açıklamada Freundlich izotermi kullanılır. Tutunan madde miktarı çözültideki derişim ile arttığından tek tabaka kapasitesini varsaymaz. Freundlich, adsorpsiyonun farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip ve farklı karakterlerdeki yüzeylerde cereyan ettiğini öne sürmüştür. Adsorbat miktarı (q_e), derişim ve basınç ile hızla artar ve daha sonra adsorban yüzeyinin adsorplanan moleküllerle dolmasıyla yavaş bir artış gösterir. q_e 'nin basınçla veya derişimle değişimi Freundlich modeline göre aşağıdaki gibi verilir [66]:

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

- C_e : Adsorpsiyon çözültide kalan adsorbat derişimi (mg L^{-1}),
 q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),
 K_f : Adsorpsiyon kapasitesi büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti
 n : Adsorpsiyon yoğunluğu

Heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Freundlich izoterminin doğruluğu Langmiur izotermine göre daha iyidir. Freundlich izoterm denkleminin doğrusal eşitliği aşağıda verilmiştir:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.5)$$

$\ln C_e - \ln q_e$ grafiği bir doğru teşkil eder. K_f ve $1/n$ doğrunun kesim noktasından ve eğiminden bulunabilir.

1.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin açıklanmasında etkin adsorban-adsorbat temas süresinden (alikonma süresi) yararlanır. Alikonma süresi adsorpsiyon hız basamaklarının anlaşılmasında önemli rol oynar [68]. Adsorpsiyon kinetik modellerini açıklamada birçok denklem kullanılmaktadır. Yalancı birinci mertebe kinetik model, yalancı ikinci mertebe kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli en yaygın kullanılan modellerdir.

Adsorpsiyon işleminde zamana bağlı olarak gelişen kinetik olaylar şu şekilde oluşur [69]: Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde adsorban yüzeyinde bir film tabakası oluşturur. Film tabakasına gelen adsorbat tanecikleri durgun kısımdan geçerek gözeneklere doğru ilerler ve adsorpsiyonun merkezine hareket ederler. Son olarak adsorbat taneciklerinin bu merkezde tutunmaları gerçekleşir.

1.5.4.1. Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model

Bu model, birçok durumda adsorpsiyon süresinin tamamı için geçerli değildir. Genellikle adsorpsiyon işleminin ilk dakikaları için, yani henüz dengeye ulaşılmayan zamanlar için uygulanabilir [70]. Bu modelde kullanılan hız eşitliği;

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1.6)$$

denklemini ile ifade edilir. Eşitlik $t=0$, $q=0$ ve $t=t$ ve $q=q_t$ sınır şartlarına göre tekrar düzenlenirse;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.7)$$

şeklini alır. Eşitlikteki değişkenler aşağıda gösterilmiştir. Buna göre;

q_e : Dengedeki adsorbat miktarı (mg g^{-1})

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorbat miktarı (mg g^{-1})

k_1 : Birinci mertebeden hız sabiti (s^{-1}) değerlerini göstermektedir.

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği Eşitlik 1.7 deki $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşılık t grafiği çizildiğinde, eğimi k_1 ve ordinatı kesim noktası q_e olan bir doğru elde edilir. Birinci dereceden kinetik model adsorpsiyonun tamamı için değil ilk anları içindir.

1.5.4.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

Yalancı ikinci mertebeden kinetik model, adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir modeldir. Yalancı birinci mertebeden kinetik modelin aksine bu model tüm adsorpsiyon süresince hız kontrol basamağı mekanizmasıyla uyum halindedir. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model aşağıdaki eşitlikle verilir [71,72].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.8)$$

Eşitlik tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.9)$$

şeklini alır. k_2 ikinci mertebeden hız sabitidir ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). t/q_t 'ye karşı t grafiği çizildiğinde, elde edilen grafikte bir doğru gözlenirse bu, kinetik verilerin ikinci mertebe kinetik modelle uyumluluğunu gösterir. Doğrunun eğiminden ve kesim noktasından q_e ve k_2 belirlenebilir.

1.5.4.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Difüzyon mekanizması yalancı birinci ve ikinci mertebe denklemler tarafından tam açıklanamadığında kinetik verileri açıklamada tanecik içi difüzyon modeli kullanılabilir. Tanecik içi difüzyon modeli açıklamada kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir[72,73]:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (1.10)$$

k_{id} ($mg \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) tanecik içi difüzyon hız sabitini, C ($mg \text{ g}^{-1}$) ise sınır tabaka kalınlığını karakterize eden. q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen doğrusal grafiğin eğimi ve kesim noktasından k_{id} ve C tayin edilebilir.

1.5.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğinin anlaşılması için termodinamik çalışmalardan yararlanır. Bunun için kullanılan termodinamik parametreler Gibbs serbest enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS)'dir. Bu parametreler arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.11)$$

Bu eşitlikte ;

ΔG : Gibbs serbes enerji değışimi (kJ mol^{-1})

ΔH : Entalpi değışimi (kJ mol^{-1})

ΔS : Entropi değışimi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}$)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Adsorpsiyon olayının istemli olarak gerçekteği durumlarda Gibbs serbest enerjisi negatif değerler alır. Belli bir sıcaklıkta gerçekteşen adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için eşitlik 1.12 kullanılmaktadır.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (1.12)$$

Bu eşitlikte K_d denge sabitini ve R gaz sabitini ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}$) göstermektedir. Denge sabitini bulmak için de aşağıdaki Eşitlik 1.13 kullanılır.

$$K_d = q_e / C_e \quad (1.13)$$

Bu eşitlikte;

q_e : Adsorbanın birim hacmindeki adsorbat derişimi (mg L^{-1})

C_e : Çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg L^{-1}) olarak gösterilir.

$\ln K_d$ değerin 1/T değerine karşı çizilen doğrusal grafiğinin eğimi ΔH değerini ve ordinatı kesim noktası da ΔS değerini verir. ΔH 'nin pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik (ısı alan), negatif değerleri ise adsorpsiyonun ekzotermik (ısı veren) bir olay olduğunu gösterir [74].

1.5.6. Adsorban Maddeler

Adsorpsiyon olayında toz haline getirilmiş katılar enerjilerini azaltmak için başka maddeleri çekerler. Bu katılara adsorban adı verilir. Adsorbanlar, havanın nemini kolayca çekerek inaktif hale geçerler [43]. Kristal yapıda olup olmamasına bağlı olmaksızın tüm katılarda az ya da çok adsorplama gücünden söz edilebilir.

Bir maddenin adsorban özelliği taşıyabilmesi için şu özelliklere sahip olması gerekir [75]:

- Zehirsiz olmalı,
- Ucuz ve kolay bulunabilir olmalı,
- Adsorbe olan maddelerle etkileşebilecek gruplar bulundurmalı,
- Birim kütle başına geniş bir yüzey alanı olmalı,
- Suda çözünmemeli,
- Çevre için zararsız olmalıdır.

Doğal adsorbanlara kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay adsorbanlara ise aktif karbon, karbon nanotüpler, moleküler elekler (yapay zeolitler), metal oksitleri, aktif alümina, silikajeller, polimerik reçineler gibi adsorplama gücü yüksek olan bazı katılar örnek verilebilir [76,77].

Zeolitler sodyum, potasyum, kalsiyum gibi alkali veya toprak alkali elementlerin alüminasilikat kristalleridir [78]. Yapıca bal peteği ya da kafese benzerler ve suya ilaveten değişebilir katyonlar içerirler. Bazı radyoaktif maddeleri adsorplayabildiklerinden, radyoaktif yalıtım veya diğer çevresel radyoaktif arıtım uygulamalarında kullanılabilirler. Yüzey alanları oldukça geniştir. Böylece atık arıtımında başarılı bir şekilde kullanılırlar [78].

Silikajel, birbirine bağlı mikrogözenekli kılcal bir ağ sisteminden oluşmaktadır. Bu yapı, silikajelin yüksek kapasiteli bir kurutucu olmasını sağlar. Bu madde ilaçların yanına konularak nemi çeker ve böylece onların bozulmasını önler. Ayrıca bitkisel kökenli sanayi ürünü, gıda maddeleri, deri ve canlı kökenli eşyalar da bu şekilde çürümeye karşı korunur. Silikajelin adsorpsiyon kapasitesi de oldukça yüksektir [79].

Sentetik reçineler iyon değiştirici olarak bilinirler. Çözünmeyen ve değişebilir iyonları taşıyan katı maddelerdir. İyon değiştirici maddelerin yapısı, makromoleküler hidrokarbon zincirinin ağı ve hidrokarbon zincirine kimyasal bağlarla bağlanmış yüklü fonksiyonel gruplar olmak üzere iki kısımdan oluşur. Sanayi kökenli sulardaki sertliğe neden olan iyonların uzaklaştırılması, şeker sanayinde şekerin üretiminde, minerallerden Au, Ag ve U gibi değerli elementlerin ayrılması, kimyasal analizlerde katalizör ve iyon değiştirici olarak kullanılması reçinelerin başlıca kullanım alanlarıdır [80,81].

Bir diğer adsorban madde de Aktif Karbon'dur. Aktif karbonların yapısal formülleri yoktur ve çok gözenekli karbonlu amorf bir yapıya sahiplerdir [82]. Aktif karbonlar, geniş yüzey alanları, mikrogözenek yapıları, geniş adsorpsiyon etkileri ve kapasiteleri ile yüksek

dereceli yüzey reaktiviteleri gibi özelliklerinden dolayı seçkin ve değerli adsorbanlardır [83]. Aktif karbonlarda, genellikle, makro, mezo ve mikro olmak üzere üç çeşit gözenek yapısı vardır. Makro gözenekler taneciklerin aktif karbonun içerisine girmesini, mezo gözenekler ise daha iç bölgelere taşınmasını sağlar. Adsorpsiyon genellikle mikro gözeneklerde gerçekleşir [84]. Aktif karbon, çözeltilerden zararlı bileşenleri saflaştırmada, koku ve renk gidermede ve aşırı klordan arındırmada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sonuç olarak aktif karbon adsorpsiyonu, içme suyu, kentsel ve sanayi atık suların işlenmesini sağlamakta ve gıda, ilaç, petrol, otomobil, nükleer ve vakum sanayi gibi birçok alanda ekonomik olması açısından tercih edilerek kullanılmaktadır [82].

1.5.6.1 Kil ve Kil Mineralleri

Günümüzde önemli endüstriyel hammaddeler arasındaki yerini koruyan killer, uygarlığın başlangıcından bu yana kullanılmaktadır.

Killer güçlü hava akımı etkisiyle kayaların aşınması ile yataklar halinde depolanırlar [85]. Killer tane boyu 2 µm'den küçük malzemeler, kil mineralleri ise tane boyu 2 µm'nin altında olan tabakalı silikatlardır. Kil minerallerinin sanayide önemli hammaddeden biri olmasının nedenleri arasında; iyon değiştirme, adsorplama, su ile karıştırıldığında plastik özellik gösterme ve katalitik özelliklere sahip olması gösterilebilir [86]. Killerin fiziksel yapısı kimyasal bileşimine bağlı olduğundan renkleri beyaz, gri, yeşil, pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında değişmektedir.

Saf kil minerallerine doğada çok az rastlanır. Saf olarak bulunan kil minerallerinin başında beyaz renkteki sepiolit (Lüle taşı, Eskişehir taşı) gelmektedir. Diğer kil mineralleri az ya da çok miktarda safsızlık içermektedir. Bu safsızlıklar diğer kil mineralleri yanında magnezit, dolomit, kuvars ve korendum gibi kil dışı mineraller ve organik maddelerden oluşmaktadır.

Kil mineralleri ve killer çok farklı ve oldukça karmaşık şekillerde sınıflandırılmaktadır. Kil mineralleri genel silikat bileşiklerine, mineral gruplarına, katmanlarındaki tabaka oranlarına ve kristal şekillerine göre farklı şekillerde sınıflandırılırken killer ise jeolojik oluşumlarına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve kullanım alanlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır [87].

Tabaklı yapıdaki hidratlaşmış alüminyum silikatlar; kaolinit, montmorillonit, illit ve klorit, lifli yapıdaki hidratlaşmış magnezyum silikatlar; attapulgit ve sepiolit gibi kil

mineralleridir. Ana minerali kaolinit olan killere kaolin, ana minerali montmorillonit ya da smektit grubunun bir başka elemanı olan killere bentonit adı verilir. Tonsil, HCl ile aktifleştirilmiş bentonittir [26].

Kil minerallerinin yapısı ve bileşimi sanayideki kullanımını etkilemektedir. Tane boyu ve şekli, yüzey alanı ve kimyası, renk, aşındırma, viskozite, plastiklik, absorpsiyon, adsorpsiyon v.b özellikler kil minerallerinin kullanımını önemli ölçüde etkiler. Killer, absorpsiyon ve adsorpsiyon özellikleri, sıvı karışımlarından ve iyonik çözeltilerden seçimli adsorpsiyon yapabilmeleri nedeniyle büyük yüzey alana sahip doğal malzemelerdir [88-92].

Killer, inorganik ve organik molekül ve iyonların tümünü az ya da çok adsorplama özelliğine sahiptir. Kil partiküllerinin gözenekli yapısı adsorplama kapasitesini etkilemektedir. Killer içinde her tür gözenek bulunmaktadır. Makro gözeneklerin genişliği 50 nm'den büyük, mezogözeneklerinki 2 nm ile 50 nm arasında, mikrogözeneklerinki ise 2 nm'den küçüktür [92]. Katılardaki taşınım ve difüzyon olayları gözenek yapısından etkilenmektedir. Katıların karışık gözenek yapısı, yani büyük gözeneklerin (makro ve mezo gözenekler) bulunuşu içerisinde adsorpsiyonun ve/veya reaksiyonların gerçekleştiği küçük gözeneklere (mikro gözenek) kütle transferini gerçekleştirebilmesi açısından önemlidir. Diğer taraftan düzgün gözenek dağılımı katının moleküler elek özelliğine sahip olmasını sağlar [93,94].

Killerin ya da kil minerallerinin mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek boyut dağılımı, mezo gözenek hacmi ve mezo gözenek boyut dağılımı ile makro gözenek hacmi ve makro gözenek boyut dağılımı adsorplama özelliklerini karakterize eder. Adsorplama özellikleri, azotun 77 K'daki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin ölçümü yanında civa porozimetrisi ve helyum-civa porozimetrisi sonuçlarının değerlendirilmesi ile belirlenir [95].

1.5.6.1.1. Bentonit

Bentonit, bir çeşit kil mineralidir. Formülü $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$ şeklindedir [96,97]. Bentonitler, ana bileşeni montmorillonit tipli kil minerali olan hidroalümina silikatlarıdır. Bentonit kilinin sudaki şişme kabiliyeti, asit ile aktive edilmesi, geniş yüzey alanına sahip olması, onun ticari açıdan kullanımını sağlamaktadır [98]. Ham bentonit yumuşaktır ve parçaları kırılmaya müsaittir. Ele sürüldüğü zaman yağ görünümlü bir tabaka oluşturur ve

yüzeye yapışır. Bentonitler; beyaz, açık sarı, yeşilimsi sarı ve açık pembe renkli olabilirler [96]. Bentonitin kil yapısı Şekil 2’de gösterilmektedir.



Şekil 2. Bentonitin kil yapısı

Bentonitin kolaylıkla temin edilebilmesi ve ucuz olması nedeniyle sanayideki kullanım alanı geniştir. Bentonit kilinin fiziksel yapısı ve kimyasal bileşimindeki farklılıklar sanayideki kullanımını da farklı kılmaktadır. Kullanımında farklılığa sebep olan özellikler adsorpsiyon, renk, iyon değiştirme kapasitesi, tane boyutu ve şekli, yüzey alanı ve yükü, plastiklik ve suya direnç şeklinde sıralanabilir [99].

Bentonitlerin yağları emme özelliğinden dolayı temizleme maddelerinin yapımında, ağır petrol fraksiyonlarının katalitik olarak parçalanıp ince petrol ürünlerinin elde edilmesinde [100], dolgu maddesi olarak ilaç sanayinde, şarap ve meyve suyu berraklaştırılması için gıda sanayinde, kalıp malzemesi olarak döküm sanayinde, polar ve apolar moleküllerin adsorpsiyonunda moleküler elek olarak ve atıksu arıtımında oldukça yaygın kullanılmaktadır [101-105].

1.6. Metilen Mavisinin Adsorpsiyonla Giderimine ve Bentonitin Kullanımına İlişkin Yapılmış Çalışmalar

Bu tez kapsamında kullanılan MM ve bentonit ile ilgili literatürde pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

Özdeş ve ark.(2014) tarafından yapılan çalışmada; sulu çözeltilerden MM'ni doğal illitik kil üzerine adsorpsiyonla sulu çözeltilerden uzaklaştırma çalışması yapılmış, Langmuir izoterm modeli ile kapasite 28,87 mgg-1 bulunmuştur [106].

Şentürk ve ark. (2009) Tirebolu bentonitini katyonik bir sürfaktant olan setil trietilamonyum bromür (CTAP) ile modifiye ederek sulardan fenol uzaklaştırmışlar, denge süresini 1 saat ve kapasiteyi 333 mgg-1 olarak bulmuşlardır [107]

Kırağ (2005), tekstil boyası olan MM'in, poli(2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran) (pDMHF) ve modifiye pDMHF'ler kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması araştırılmış ve adsorpsiyon işlemlerinin kinetik parametreleri ile adsorpsiyon izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir. pDMHF ve modifiye pDMHF'ler üzerine metilen mavisi adsorpsiyonuna pH, MM derişimi, adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın etkilerini belirlemek üzere kesikli (Batch) yöntem ile adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon davranışlarının 2. dereceden tepkime kinetiğine ve Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermine uyduklarını göstermiştir [108].

Spiradella ve ark. (2015), polyrrhiza biyokütlesi üzerinde metilen mavisinin biyosorpsiyonunu kinetik olarak incelemiştir. pH, denge temas süresi ve biyosorplayıcı miktarının biyosorpsiyon üzerine etkisini araştırmışlar ve ayrıca sıcaklığa bağlı olarak, biyosorpsiyon hız sabitlerini ve gözenek difüzyon hız sabitlerini belirlemiştir [109].

Bilgiç (2015), sulu çözeltilerden atık boyar maddelerin giderimi için doğal bir mineral olan Talk (T)'in inert bir polimer olan poliakrilamid ile kompoziti oluşturularak, bu yeni yapının MM için adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, farklı başlangıç MM derişimlerinde, farklı pH'larda (2-12) ve farklı sıcaklıklarda (5-40 °C) incelenmiştir. Çalışmalar neticesinde oluşturulan izotermilerin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumu gösterilmiş, bu modelden de maksimum adsorpsiyon kapasiteleri bulunmuştur [110].

Çalışkan (2013) tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltide bulunan MM gibi boyarmaddeleri uzaklaştırabilmek için boraks konsantratör atığının adsorplayıcı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çözeltiden adsorpsiyon deneyleri 25 °C'de kesikli yöntemle yürütülmüştür. Adsorpsiyon sonrası dengedeki boyarmadde derişimleri, UV-görünür bölgede spektrofotometrik olarak absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiklerinden hesaplanmıştır. Ayrıca, boraks konsantratör atığı yüzeyine MM'nin adsorpsiyonunu incelemek üzere; pH, sıcaklık, karıştırma hızı, boya derişimi, adsorban

miktarı ve temas süresi parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Bu deneysel çalışma, MM ve benzer özelliklere sahip boyarmaddeleri çözeltilerden uzaklaştırmak için boraks konsantratör atığının adsorplayıcı olarak kullanılabilceğini göstermiştir [111].

Şimşek (2015), fındık çotanağından sülfürik asit aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbon üzerinde MM adsorpsiyonu; pH, temas süresi, başlangıç MM derişimi, doz miktarı ve sıcaklık dahil olmak üzere birçok faktörü içeren kesikli adsorpsiyon sistemi ile çalışmıştır. Termodinamik incelemeler, fındık çotanağından sülfürik asitle hazırlanan aktif karbon üzerindeki MM adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu kanıtlanmıştır. Sonuç olarak, fındık çotanağından sülfürik asit ile hazırlanan aktif karbonun sulu çözeltilerden metilen mavisinin giderilmesinde kullanışlı ve etkili bir adsoban olarak faydalanılabileceği belirtilmiştir [112].

Yılmaz (2007), sulu çözeltilerden bazik özellikteki Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7GLL boyar maddelerinin düşük maliyetli toz bentonit kili kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle giderimi amaçlamıştır. Çalışma sürecinde bentonit kili üzerine bazik boyaların adsorpsiyonunda pH'nın etkisi, başlangıç boyar madde derişimi ve adsorban dozunun etkisini incelemek için kesikli adsorpsiyon sisteminde çalışılmıştır [113].

Çavuşoğlu (2010) tarafından çeşitli aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltilerden MM'nin uzaklaştırılması için adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. Sulu çözeltilerden organik kirleticilerin adsorpsiyonu için metilen mavisini model bileşik olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada atık biyokütleden elde edilmiş aktif karbonlar yardımıyla metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesi tayin edilmiştir. Aktif karbonlar üzerine metilen mavisini adsorpsiyonu için birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modeller araştırılmış, adsorpsiyon hızının yalancı ikinci derece hız modeli ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır [114].

Kul (1984) yaptığı çalışmada, sepiloid, bentonit ve kaolin olmak üzere üç farklı kilin 0,500 g, 0,750 g, 1,000 g, 1,250g ve 1,500 g kullanılması neticesinde her bir adsorbanın adsorplama miktarlarının birbirinden farklı olduğunu tespit etmiştir [115].

Eraslan (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, Elbistan bölgesinden temin edilen leonardit maddesinin sulardan boyarmadde giderimine etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın birinci aşamasında leonardit maddesinin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise bazik boyarmaddelerden MM ve

Rhodamine B'nin leonardit kullanılarak sudan giderimi için çeşitli deneysel koşullarda incelenmiştir. Boyarmadde adsorpsiyonunun ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlenmiş, adsorpsiyon hızının boyarmadde derişimi ve pH arttıkça genel olarak azaldığı, sıcaklık artışıyla MM adsorpsiyon hızında azalma, Rhodamine B hızında ise artış olduğu belirlenmiştir [116].

Altıntığ ve ark. (2017) tarafından, palamut kabuğundan $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş aktif karbona manyetik özellikleri de eklenerek yapılan bir çalışmada, manyetik AK'nın (Fe-AK), MM'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda etkili bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Adsorban miktarı ($0,05-0,2 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$), başlangıç pH'ı (3-9), sıcaklık ($298-318 \text{ K}$), başlangıç boya derişimi ($50-250 \text{ mg L}^{-1}$) ve denge süresi (5-60 dak) parametrelerinin adsorpsiyon işlemine etkileri incelenmiştir [117].

Khanday ve ark. (2017), mezogözenekli geniş yüzey alanlı zeolit-aktif karbon (Z-AK) bileşimi, kimyasal olarak kolaylaştırılmış NaOH aktivasyonu ile hazırlandı. Hazırlanan Z-AK bileşimi, X-ray difraksiyonu, FT-IR, BET yüzey alanı ve yapısal gözenek analizi ve Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile karakterize edildi [118].

Angela ve ark. (2017) tarafından yapılan başka bir çalışmada, baladur ağacı cevizi kabuğundan $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonla yeni aktif karbonlar elde edilmiş ve karbonların yapısal özellikleri ve azot adsorpsiyonu ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. FT-IR ve potansiyometrik titreşim ile yüzey kimyası ayrıca çalışılmış olup bütün aktif karbonların denge adsorpsiyon verilerinin en iyi Langmiur izoterm modeliyle uyum sağladığı belirlenmiştir [119].

Literatürde bildirilen başka bir çalışmada, metilen mavisi adsorpsiyonu için başlangıç materyali olarak Kitosan'dan sodyum hidroksit aktivasyonu ile tek kademede mezogözenekli bir aktif karbon hazırlanmıştır. MM için aktif karbonun adsorpsiyon performansı; MM başlangıç derişimi ($25-400 \text{ mg L}^{-1}$), çözelti pH'sı (3-11) ve sıcaklık ($30-50 \text{ }^\circ\text{C}$) gibi farklı adsorpsiyon değişkenleri ile incelenmiştir [120].

Qiana ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, başlangıç materyali olarak dört hidrokömür (HC, AHC, MHC, and MAHC), bambunun hidrotermal karbonizasyonu ile yeni bir adsorban hazırlandı. Hidrokömürlerin fizikokimyasal özelliklerini karakterize etmek için değişik teknikler kullanıldı ve bu hidrokömürlerle sulu çözeltilerden MM adsorpsiyonu araştırıldı. MAHC ve MHC üzerinde MM adsorpsiyon izotermi ve kinetiği, Langmiur izotermi ve ikinci mertebe kinetik modeli ile yorumlandı. Termodinamik

parametreler adsorbsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve ekzotermik olduğunu gösterdi. Denge izoterm ve kinetikleri veri analizleri için kullanıldı [121].

Orozco ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışma da, *Typha latifolia* L. sapı ve yaprak tozunun (T-SLP) sulu çözeltiden katyonik boyarmadde olan MM'nin adsorpsiyonunda kullanılma potansiyeli araştırıldı. T-SLP herhangi bir modifikasyon işlemi yapılmaksızın kullanıldı. 25 °C'de çalkalma modunda uygulanan adsorpsiyon deneylerinde başlangıç pH'sı, başlangıç MM derişimi, denge süresi ve asorban miktarı gibi değişken parametreler incelendi. Adsorbanın yüzey morfolojisi ve MM ile adsorban arasındaki muhtemel etkileşimler, SEM ve FT-IR ile karakterize edildi [122].

Mouni ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltilerden MM adsorpsiyonu için, düşük maliyetli adsorban olarak ham Cezayir kaolinini kullanmışlar ve adsorpsiyona pH, boya derişimi, denge süresi ve sıcaklığın etkilerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon kinetik sonuçlarının en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik model ile uyum sağladığı ve deneysel verilerin Langmiur izoterm modeliyle daha iyi analiz edildi [123].

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, organik kirleticilerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında Giresun ili Tirebolu ilçesinden temin edilen bentonit kilinin adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Organik kirleticileri temsilen seçilen MM'nin sulu çözeltiden giderimi için incelenen çeşitli denge, kinetik ve termodinamik parametreler sonucunda literatürde bildirilen birçok yöntem nazaran daha ucuz ve etkili bir yöntemin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Metot

2.1.1. Tirebolu Bentoniti (TB)

Çalışmada adsorban olarak kullanılan kil, Giresun ili Tirebolu ilçesinden temin edildi. TB öğütücüde öğütüldükten sonra farklı tane boyutlarına ayrıldı. Elde edilen örnekler herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın deneylerde kullanıldı [107].

2.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck (Darmstadt, Germany) veya Fluka (Buch, Switzerland) firmalarından temin edildi. Ayrıca tüm çalışmalar boyunca destile/deiyonize su kullanıldı.

2.1.3. Kullanılan Cihazlar

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbat olarak kullanılan MM'nin derişiminin ölçülmesi için Unicam UV-2 marka UV/GB spektrofotometresi kullanıldı ve 668 nm dalga boyunda ölçümler gerçekleştirildi. Adsorpsiyon testleri için Edmund Bühler GmbH model mekanik çalkalayıcı ve pH optimizasyon çalışmalarında çözeltilerin uygun pH değerlerine ayarlanması için Hanna pH-211 model cam elektrotlu masaüstü pH metre kullanıldı. Adsorban ve adsorbat karışımını birbirinden ayırmak için Sigma 3-16P santrifüj cihazı ve numune tartımları için Sartorius BP1106 analitik terazi kullanıldı.

2.1.4. Tirebolu Bentonitinin Karakterizasyonu

Tirebolu bentonitinin mineralojik özellikleri Polarize Işık Mikroskopisi, X-Işını Kırınımı ve SEM gibi yöntemlerle karakterize edildi [124].

2.1.5. Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Çalışmaları

Temin edilen TB ile sulu çözeltiden kirletici tür olan MM'nin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılma potansiyeli çeşitli şartlar incelenerek test edildi. Bu amaçla denge, kinetik ve termodinamik açıdan çeşitli analiz parametreleri uygulandı. Adsorpsiyon denge şartlarının incelenmesi için elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak yorumlandı. Ayrıca kinetik şartların incelenmesinde yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebeden hız ifadeleri uygulandı.

Adsorpsiyon deneylerinde çalkalama (batch) yöntemi uygulandı. Bunun için, 15 mL hacimli kapaklı polipropilen (PP) santrifüj tüplerine TB'den belli miktarlarda tartıldı. Üzerlerine pH'ları 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ veya 0,1 mol L⁻¹ NaOH ile ayarlanmış değişik derişimlerde ayrı ayrı 10'ar mL adsorbat (MM) çözeltileri ilave edildi ve adsorbat/adsorban karışımları 400 rpm hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde değişik zaman aralıklarında çalkalandı. Daha sonra adsorbat çözeltileri adsorbandan 3000 rpm hızda santrifüj edilerek ayrıldı. Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat derişimleri UV-GB spektrofotometrik yöntemle tayin edildi. Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat derişimi yardımı ile 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mg g⁻¹ cinsinden Eşitlik 2.13 ile hesaplandı:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2.13)$$

Yüzde adsorpsiyon da Eşitlik 2.14'de verilen eşitlikle hesaplandı:

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2.14)$$

q_e : 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg L⁻¹)

C_0 : Başlangıç adsorbat derişimi (mg L⁻¹)

C_e : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L⁻¹)

V : Adsorbat hacmi (mL)

m : Adsorban miktarı (g)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

TB üzerine yapılan karakterizasyonlara ait sonuçlar aşağıdaki Tablo 1, Tablo ve Tablo 3'de gösterilmiştir [124].

Tablo 1. Tirebolu (Giresun) Bentonitin Mineralojik Bileşimi

Örnek	Smektit	Kaolinit	Mordenit	İllit	Feldispat	Kuvars	Opal-CT	Amfibol	Kalsit
TB	++		+		+	+	+		dm

+: Mineralin göreceli bolluğu, dm: düşük miktarda

Tablo 2. Tirebolu bentonitinin ana oksit derişimleri (wt.%)

	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	KK	TK	TS	GT
TB	67,25	13,09	0,95	2,41	2,34	1,09	1,86	0,06	<0,01	0,07	<0,001	10,6	0,01	0,01	99,86

KK: Kızdırma kaybı. TK: Toplam karbon. TS: Toplam sülfür. GT: Genel toplam

Tablo 3. Tirebolu bentonitin eser element derişimleri (mg g⁻¹)

Element	Ba	Sc	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y	Cu	Sn	Pb	Zn	Ni
Derişim	1250	4	0,5	4,5	12,8	2,9	6,7	66,8	239,6	0,7	9	1,6	<5	0,6	50,1	29,1	4,2	3	31,5	12	0,7

Tablo 4. Tirebolu Bentonitin Nadir Toprak Element Derişimleri (mg g⁻¹)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	N
TB	12,70	31,70	3,61	13,10	3,80	0,47	3,82	0,72	4,23	0,90	2,61	0,37	2,49	0,39	0,37

Eu*=(SmN+GdN)/2 N: Negatif Eu

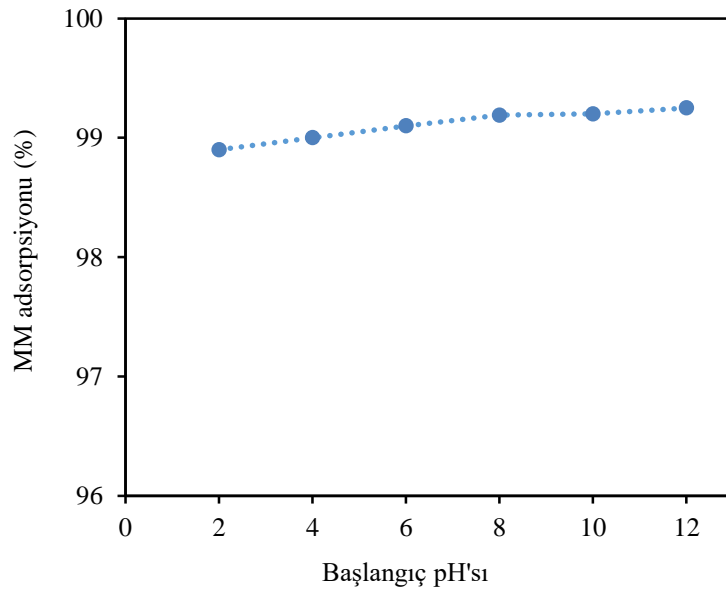
3.2. Sulu Çözeltiden TB Üzerinde MM Adsorpsiyonu

3.2.1. TB Üzerinde MM Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi

Sulu çözeltiden MM'nin TB üzerinde adsorpsiyonuna ilk olarak başlangıç pH'sının etkisi incelendi. Bu amaçla, başlangıç derişimleri 500 mg L^{-1} ve pH'ları 2–12 arasına ayarlanan bir seri MM çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerden 10'ar mL alınarak içerisinde 50 mg ($5,0 \text{ g L}^{-1}$) adsorban bulunan 15 mL hacimli PP tüplere ilave edildi. Tüp içerikleri 400 rpm hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde 12 saat süre ile çalkalandı. Dengeye ulaşıldıktan sonra tüp içerikleri 3000 rpm 'de 10 dakika santrifüj edildi ve çözeltide adsorplanmadan kalan MM konsantrasyonları 668 nm 'de UV-GB spektrofotometrede ölçülerek tayin edildi.

Elde edilen sonuçlardan başlangıç pH'sına karşı MM adsorpsiyonu (%) grafiği çizildi. Şekil 3'de görüldüğü gibi adsorban üzerinde MM adsorpsiyonu pH'dan bağımsızdır.

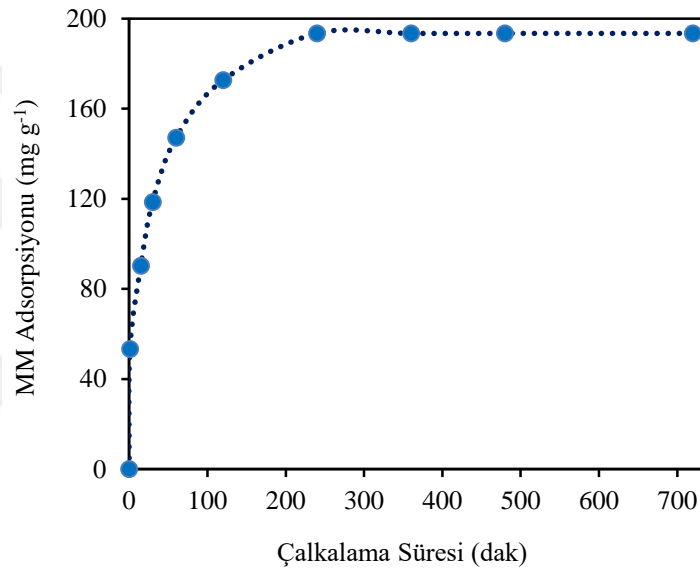
MM'nin adsorban üzerinde adsorpsiyonu incelenen tüm pH değerlerinde hemen hemen aynı görünmektedir. Herhangi bir pH optimizasyonu gerekmemesine rağmen bundan sonraki çalışmalar pH 7.0'de gerçekleştirildi.



Şekil 3. MM adsorpsiyonu üzerine başlangıç pH'sının etkisi (TB miktarı: $5,0 \text{ g L}^{-1}$, çalkalama süresi: 12 saat, Başlangıç MM der.: 500 mg L^{-1})

3.2.2. MM'nin TB Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği

TB üzerinde MM adsorpsiyonu için denge süresinin tayini 0–12 saat aralığında çalışıldı. Bunun için 500 mg L^{-1} derişimlerindeki bir seri MM çözeltisi, $5,0 \text{ g L}^{-1}$ miktarındaki TB ile değişik zaman aralıklarında muamele edildi. Farklı zaman dilimlerinde alınan karışımlar santrifüj edildikten sonra süzüntüde kalan MM derişimleri 668 nm 'de UV-GB ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlardan çalkalama süresine karşı MM adsorpsiyonu grafiği çizildi (Şekil 4).



Şekil 4. Sulu çözeltiden MM'nin TB üzerinde adsorpsiyon kinetiği: Adsorpsiyona çalkalama süresinin etkisi, (Başlangıç pH'ı: 7.0; Başlangıç MM der.: 500 mg L^{-1} ; TB Derişimi: $5,0 \text{ g L}^{-1}$)

Şekil 4'e bakıldığında, adsorplanan boyarmadde miktarı artan temas süresi ile birlikte artmakta ve 240. dakikadan itibaren denge değerine ulaşılmaktadır. 240 dakikalık süre boyunca yapılan çalışma sonucunda, metilen mavisi boyarmaddesi için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 500 mg L^{-1} başlangıç MM derişimine karşın $193,5 \text{ mg g}^{-1}$ olduğu tespit edildi.

MM'nin TB üzerinde adsorpsiyonu başlıca onun katyonik karakteri ile ilişkilidir. Boya moleküllerinin çözelti içerisinde sınır tabakaya transferi, birbirini takip eden birkaç basamakta gerçekleşir:

- Boya moleküllerinin çözelti içerisinde sınır tabakaya transferi,

- Sınır tabakadan adsorban yüzeyine difüzyon,
- Adsorbanın gözenekleri içerisine difüzyon işlemi ile gerçekleşmesi [125].

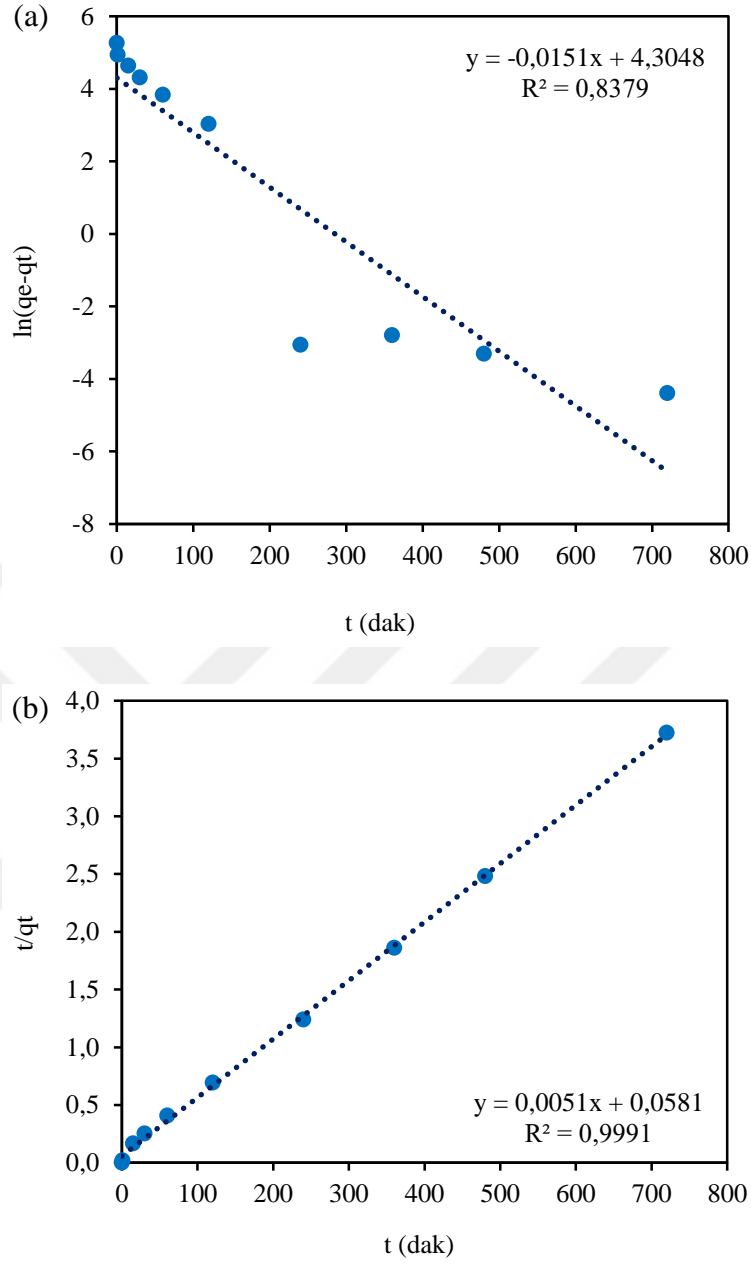
Dolayısıyla işlemin tamamlanması belirli bir süreyi bulmaktadır. Dengeye erişme süresinin nispeten uzun olması kullanılan adsorbanın yüzey alanının küçük olduğuna işaret etmektedir.

Elde edilen sonuçlar, temas süresinin başlangıcında adsorpsiyon işleminin nispeten daha hızlı gerçekleştiğini, denge durumuna yakın sürelerde ise daha yavaş şekilde işlemin ilerlediğini göstermektedir. Bu durum işlemin başlangıcında adsorban yüzeyinde yer alan oldukça fazla sayıdaki boş aktif merkezlerin hızlı bir şekilde dolduğunu göstermektedir. Yüzey doygunluğa ulaştıkça adsorbanın gözeneklerinden iç kısımlara doğru gerçekleşen düşük hızdaki difüzyonun dengeye erişim süresini uzattığı görülmektedir [126].

Adsorpsiyon hızı reaksiyon kinetiği açısından iki farklı mekanizmayla incelendi: yalancı birinci mertebeden kinetik model (YBMK) ve yalancı ikinci mertebeden kinetik model (YİMK). Deneysel ve teorik q_e değerleri, hesaplanan hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 6'da listelenmiştir. Adsorpsiyon sistemi için hangi modelin daha uygun olduğuna karar verilmesinde kinetik modelin doğrusallığı, deneysel ve teorik q_e değerlerinin birbirine yakınlığı önemlidir.

Sonuçlar, adsorpsiyon hızının YBMK modeliyle uyum içerisinde olmadığını, YİMK modeliyle oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. Deneysel q_e (den.) değerleriyle teorik q_e (hes.) değerleri birbirleriyle karşılaştırıldığında, deneysel verilerin YİMK modelle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca R^2 değerlerinin yüksekliği de bunu desteklemektedir.

YBMK grafiğine bakıldığında (Şekil 5.(a)) korelasyonu düşük ($R^2=0,8379$) bir grafik görülmektedir. Buradan YBMK modelin adsorpsiyonun denge durumunu açıklamada yetersiz kaldığı sonucu çıkartılabilir.



Şekil 5. Sulu çözülden MM'nin TB üzerinde adsorpsiyon kinetiği: (a) YBMK, (b) YİMK (Başlangıç pH'ı: 7.0; Başlangıç MM der.: 500 mg L⁻¹; TB Derişimi: 5,0 g L⁻¹)

Tablo 5. TB üzerinde MM adsorpsiyonu için kinetik parametreler

Adsorban (g L ⁻¹)	Birinci mertebeden kinetik				İkinci mertebeden kinetik		
	q _e (den.) (mg g ⁻¹)	q _e (hes.) (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (hes.) (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
5,0	192,86	12,23	1,5 x 10 ⁻²	0,8379	193,46	5.1 x 10 ⁻³	0,9991

3.5. TB üzerinde MM Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

MM adsorpsiyonuna TB miktarının etkisini incelemek amacıyla, optimum şartlarda 500 mg L^{-1} MM çözeltisinin 10'ar mL'lik kısımları 10–200 mg arasında 6 farklı miktardaki adsorban ile ayrı ayrı muamele edildi. Elde edilen sonuçlardan adsorban miktarına karşı MM adsorpsiyonu grafiği çizildi (Şekil 6.). Şekil 6'dan görüldüğü gibi artan TB miktarıyla % MM adsorpsiyonu artış gösterirken, gram TB başına adsorplanan MM miktarında düşme gözlenmiştir. Adsorban üzerinde gerçekleşen bu durum iki sebebe bağlanabilir: (i) Sabit MM derişiminde artan adsorban miktarı, adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış bölgelerin oluşumuna yol açar. (ii) Yüksek miktardaki adsorban taneciklerinin topaklanması toplam yüzey alanında azalmaya yol açacağından adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi küçülür. Bu durumu aynı zamanda matematiksel olarak da açıklamak mümkündür. Eşitlik 2.13 ve 2.14 yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki Eşitlik 2.15 türetilmiş olur.

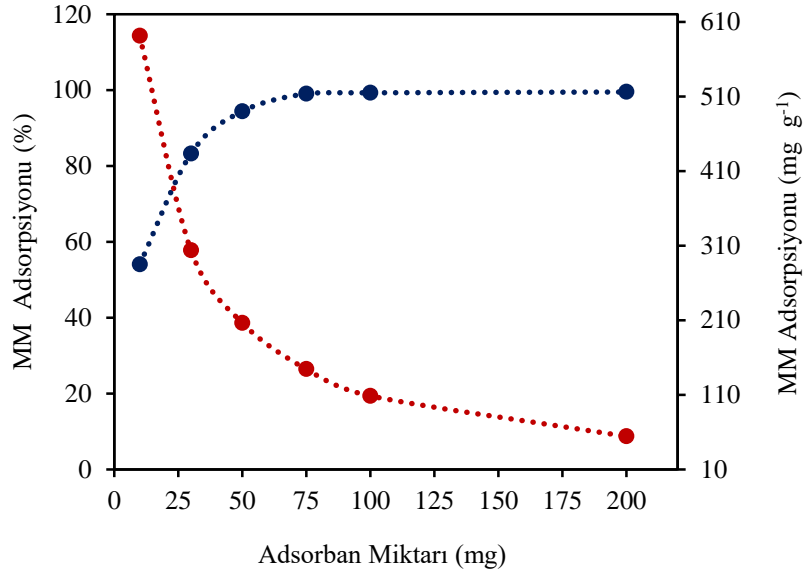
$$q_e = \frac{\% \text{ Ads.} \times C_o \times V}{100m} \quad (2.15)$$

Eşitlikten, C_o ve V değerleri sabit kalmak şartıyla, q_e ile m arasında ters bir ilişkinin olduğu açıkça görülmektedir. Dolayısıyla, adsorban miktarının artışıyla birlikte g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarında matematiksel olarak da bir azalma olmaktadır [72] .

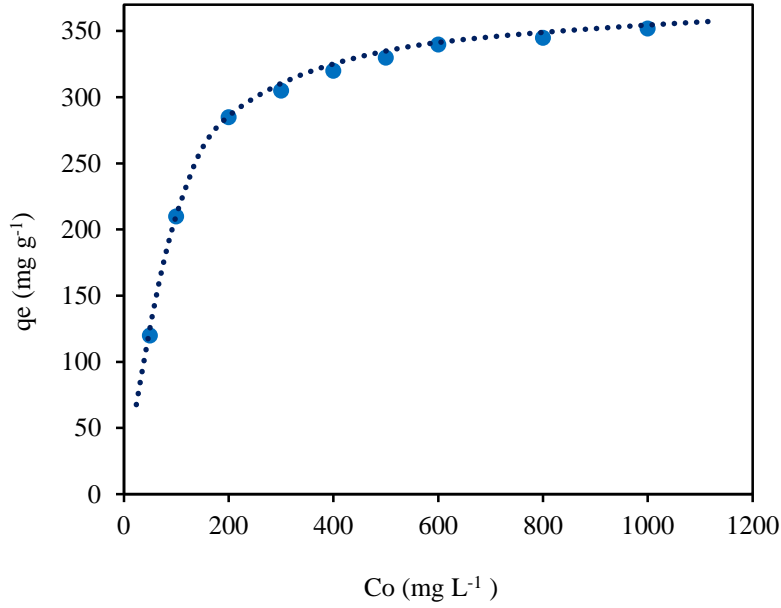
Sonuçlara bakıldığında 50 mg adsorban 10 mL 500 mg L^{-1} MM'nin tamamını adsorplamaktadır.

3.6. Adsorpsiyona Başlangıç MM Derişiminin Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

Sulu çözeltiden MM'nin TB üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç MM derişiminin etkisini araştırmak üzere, sabit miktarda adsorban ($5,0 \text{ g L}^{-1}$) ile 50–1000 mg L^{-1} aralığında bir seri MM çözeltileri optimum şartlarda muamele edildi. Veriler ışığında çizilen $C_o - q_e$ grafiği, başlangıçta adsorpsiyonda hızlı bir artışın olduğunu, daha sonra artışın yavaşlayıp bir platonun oluştuğunu göstermektedir (Şekil 7).



Şekil 6. Sulu çözeltiden MM'nin TB üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç MM der.: 500 mg L⁻¹; başlangıç pH'sı: 7.0; TB miktarları: 10, 30, 50, 75, 100, 200 mg ; Çalkalama süresi: 4.0 saat)



Şekil 7. Dengedeki MM molekülleri ile TB üzerinde adsorplanan molekülleri arasındaki ilişki: C_e'ye karşı q_e grafiği

Adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması için adsorpsiyon izotermlerinden yararlanılabilir. Adsorpsiyon izotermi, farklı yapıdaki adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin gerçekçi biçimde tahmin edilmesinde önemli rol oynamakta olup, adsorpsiyon işleminin dengeye eriştiği durumda, sıvı ve katı fazlar arasında adsorban moleküllerinin nasıl bir davranış gösterdiğini açıklamakta kullanılmaktadır [127].

Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait elde edilen denge değerleri Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak incelenmiştir. İzoterm denklemlerinden izoterm sabitleri ve izoterm doğrularına ait R^2 değerleri hesaplanmıştır.

Langmuir izotermi;

- Yüzey üzerinde belirli sayıda eş özelliklere sahip aktif merkezlerin bulunduğunu,
- Aktif merkezlerin yüzey üzerinde homojen biçimde dağıldığını,
- Adsorpsiyon işleminin tek tabakalı gerçekleştiğini,
- Adsorbat moleküllerinin yüzey üzerinde yer değiştirme hareketi yapmadıklarını kabul etmektedir [128].

Dengeye erişildiği durumdaki adsorplanan madde miktarları Eşitlik 1.1'de yerine yazılarak çizilen doğrusal Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 8(a)'da verilmiştir. Kullanılan adsorbanın tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi $q_{max}=354,5 \text{ mg g}^{-1}$ ve $R^2=0,9472$ olarak hesaplandı (Tablo 6).

Langmuir adsorpsiyon izotermi'nin temel karakteristiği olan ayırma faktörü (R_L) Eşitlik 1.3 kullanılarak hesaplandı ve $C_0 - R_L$ grafiği çizildi (Şekil 8(b)). R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması kullanılan adsorbanın adsorpsiyon işlemi için uygun olduğunu göstermektedir [129].

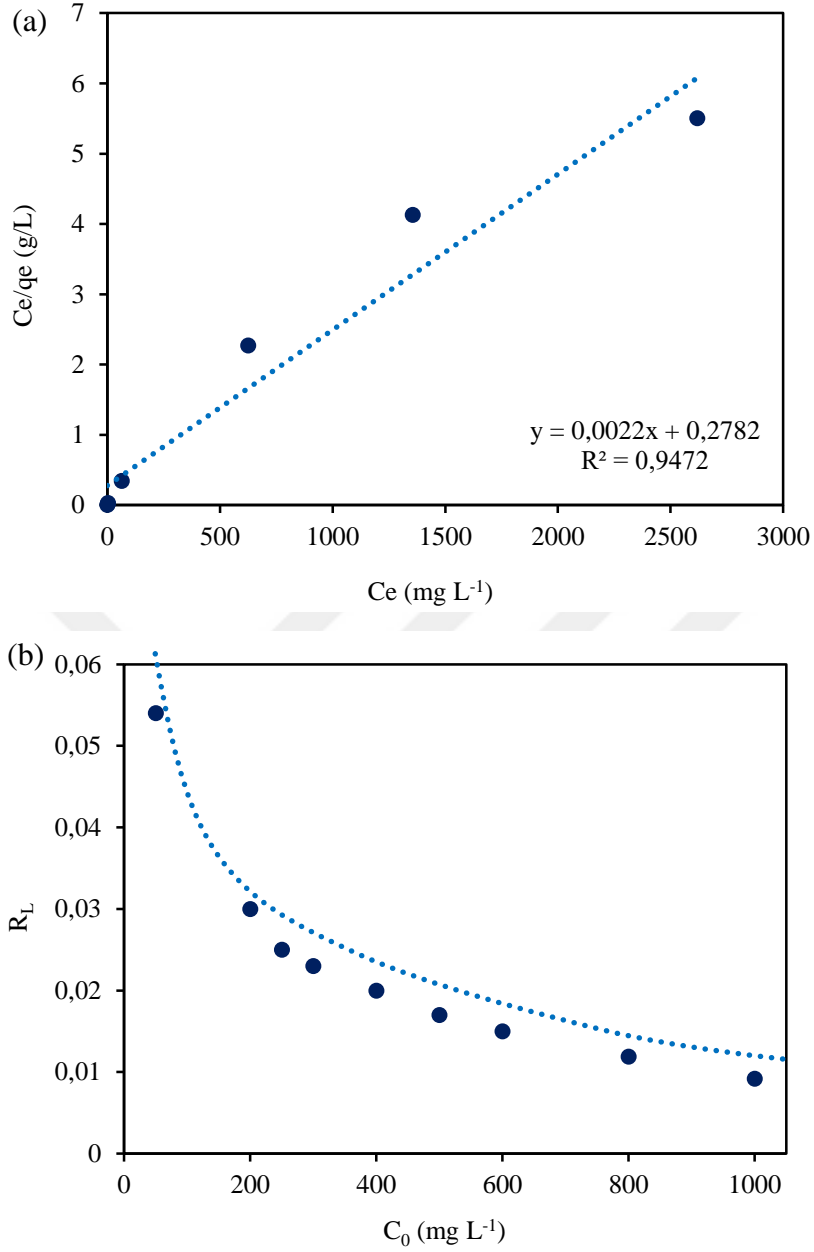
Adsorpsiyon verilerine uygulanabilecek bir diğer izoterm de Freundlich izotermidir ve bu izoterm aşağıdaki kabuller üzerine kurulmuştur:

- Yüzey üzerinde farklı enerji seviyelerinin varlığını kabul eder.
- Adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimi de dikkate alan heterojen sistemler için uygundur.

- Tek tabakalı adsorpsiyon yerine çok tabakalı adsorpsiyon olabileceğini ileri sürmektedir.

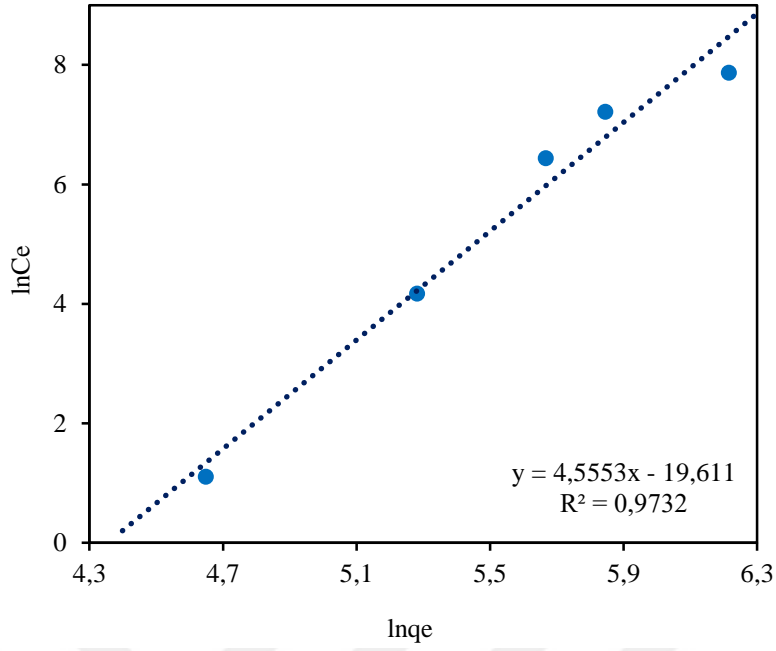
Denge durumunda adsorplanan madde miktarları Eşitlik 1.4'de yerine yazılarak doğrusal Freundlich izotermi çizilmiş (Şekil 9) ve adsorpsiyon kapasitesi $K_f=324,5 \text{ mg g}^{-1}$, adsorpsiyon yoğunluğu $n=5,214$ olarak hesaplanmıştır (Tablo 6).

Adsorpsiyon kapasitesi K_f değerinin yüksek olması kullanılan kilin kapasitesinin yüksek olduğunu ve adsorpsiyon yoğunluğu n değerinin yüksek olması da çalışılan derişim aralığının tamamında adsorpsiyon işleminin iyi biçimde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 8. (a) Doğrusal Langmuir izoterm grafiği; C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği, (b) R_L 'ye karşı C_0 grafiği, (Başlangıç MM der.: 50–1000 mg L⁻¹; başlangıç pH'sı: 7.0; çalkalama süresi: 4.0 saat)

Ayrıca hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerinin R^2 değerlerine bakıldığında, R^2 değerinin Freundlich izoterm modelinde daha yüksek olduğu ve dolayısıyla adsorpsiyonun homojen yüzeylerden ziyade biraz daha heterojen yüzeylerde gerçekleştiği söylenebilir. Yani TB yüzeyinde farklı karakterde ve yapıda yüzey yapılarının ve adsorpsiyon merkezlerinin olduğu söylenebilir.



Şekil 9. Doğrusal Freundlich izoterm grafiği; $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ grafiği (Başlangıç MM der.: 50–1000 mgL^{-1} ; başlangıç pH'ı: 7.0; çalkalama süresi: 4.0 saat)

Tablo 6. TB üzerinde MM adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Adsorban der. (g L^{-1})	Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
	q_{maks} (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R^2	K_f (mg g^{-1})	n	R^2
5,0	345,5	0,0079	0,9472	324,5	5,214	0,9732

Tablo 7'de literatürdeki sulu çözeltilerden MM adsorpsiyonunda kullanılan farklı adsorbanların Langmuir maksimum kapasite (q_{maks}) değerleri verilmiştir. Bu çalışma diğerleri ile kıyaslandığında kullanılan adsorbanın yüksek bir kapasiteye sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 7. MM adsorpsiyonu için çeşitli adsorbanların q_{maks} değerlerinin karşılaştırılması

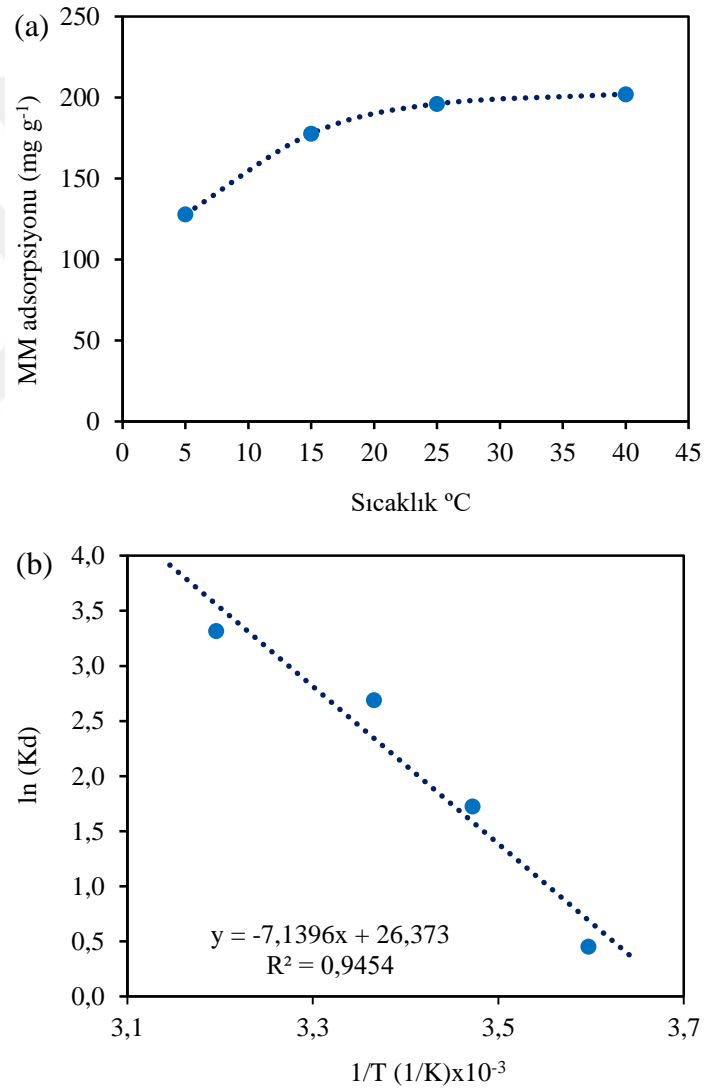
Adsorban	Adsorban miktarı ($g L^{-1}$)	q_{maks} ($mg g^{-1}$)	Referans
Doğal Kızılağaç	1,0	68,03	[10]
Kaolin	1,0	5,64	[87]
Mezogözenekli zeolit- aktif karbon bileşimi	0,2	143,7	[118]
Aktif karbon	0,25	270,27	[127]
Grafen oksit	0,25	243,90	[127]
Karbon nanotüp	0,25	188,68	[127]
Elma kabuğu	0,1	224	[130]
Ostreatus	0,1	64	[130]
Liç atığı	0,75	250	[131]
Çay atığı	0,5	147	[132]
TB	5,0	354,5	Bu çalışma

3.7. MM Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorbanın denge adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi mevsimsel değişimler nedeniyle önemli hale gelmektedir. Bu amaçla bir kriyostatla sıcaklığı 5–40 °C arasına ayarlanmış 500 $mg L^{-1}$ derişimindeki bir seri MM çözeltileriyle 5,0 $g L^{-1}$ miktarındaki adsorban optimum şartlarda muamele edildi. Çözeltide kalan MM derişimleri UV-GB spektrofotometrik olarak belirlendikten sonra her sıcaklık için TB üzerinde adsorplanmış MM miktarları hesaplandı. Şekil 10(a)'ya bakıldığında, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Artan sıcaklık ile birlikte MM giderimindeki artışın muhtemel sebebinin;

- Artan sıcaklık ile birlikte çözelti viskozitesinin azalması ve adsorbat moleküllerinin dış difüzyon hızlarının artması [132-134],
- Adsorbat moleküllerinin, adsorbanın gözeneklerinin iç kısımlarına difüzyon hızının artması [132-134],
- TB'nin, artan sıcaklık ile birlikte adsorban ile adsorbat moleküllerinin etkileşiminin bir sonucu olarak, aktif merkezlerinin sayısının artması [134-136],
- Aktif merkezlerdeki artışın adsorbanın denge kapasitesinin değiştirilmesi olduğu düşünülmektedir [134-136].

Sıcaklık değişimi ile belirlenebilen termodinamik parametreler; ΔG , ΔS ve ΔH 'nin tayini için Eşitlik 1.13 yardımıyla $\ln K_d - 1/T$ grafiği çizildi (Şekil 10(b)). Grafikten hesaplanan değerler Tablo 8'de verilmiştir. Tablo 8'deki ΔG değerlerine bakıldığında, artan sıcaklıkla değerler negatif olmaktadır. Dolayısıyla bu durum adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔH değerinin pozitif olması adsorpsiyon işleminin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. ΔS ise sistemdeki düzensizliğin ölçüsü olup ΔS değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyon esnasında katı-sıvı ara yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon dengesinde düzensizliğin arttığına işaret eder.



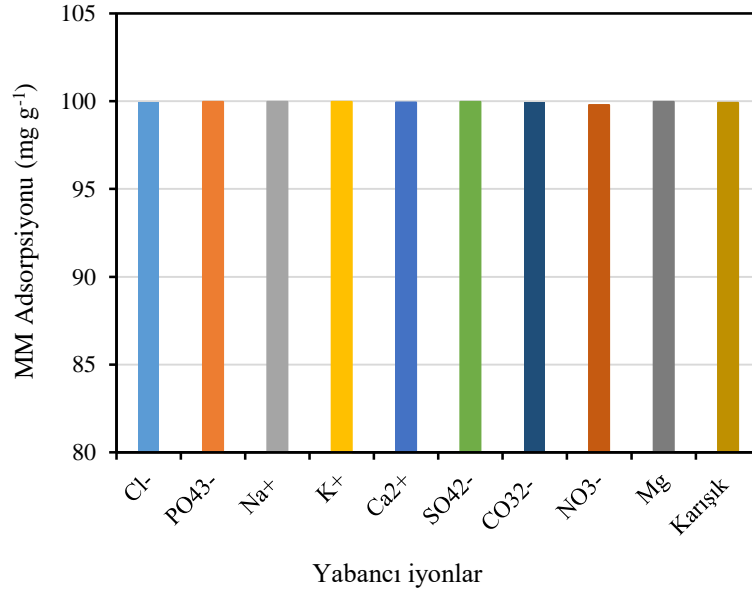
Şekil 10. (a) Sulu çözeltilerden MM'nin TB üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, (b) Termodinamik parametreler için ln(Kd)'ye karşı 1/T grafiği (Başlangıç MM der.: 500 mg L⁻¹; başlangıç pH'ı: 7.0; seçilen sıcaklık aralığı: 5–40 °C; TB miktarı: 5,0 g L⁻¹; çalkalama süresi: 4.0 saat)

Tablo 8. Farklı sıcaklıklarda TB üzerinde MM adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

T (°C)	K_d	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
5	1,57	-1,042		
15	5,60	-4,124	219,27	59,36
25	14,71	-6,661		
40	27,52	-8,626		

3.8. TB üzerinde MM Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi

TB üzerinde MM'nin adsorpsiyonunun etkili olabilmesi için matrikste bulunan yabancı iyonların adsorpsiyona etkisinin araştırılması gerekir. 5,0 g L⁻¹ miktarında TB içeren 10,0 mL 500 mg L⁻¹ MM çözeltileri ile 100 mg L⁻¹ derişiminde yabancı iyon içeren çözeltiler hem ayrı ayrı hem de karışık olarak muamele edildi. Optimum şartlarda yapılan adsorpsiyon işlemlerinden sonra MM için adsorpsiyon verimleri incelendi. Yabancı iyonlar hem tek tek hem de karışım halinde metal çözeltileriyle muamele edilerek her bir iyonun etkisi ayrıntılı incelenmiş oldu. Elde edilen sonuçlarla çizilen grafikten (Şekil 11) yabancı iyonların TB üzerinde MM adsorpsiyonuna herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 11. MM'nin TB üzerinde adsorpsiyonuna bazı yabancı iyonların etkisi (pH: 7.0; her bir iyon der.: 100 mg L⁻¹, MM der.: 500 mg L⁻¹; TB der.: 5.0 g L⁻¹; çalkalama süresi: 4.0 saat)

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bentonitlerin, inorganik ve organik moleküler ya da iyonları adsorplama özelliği aynı zamanda da katalitik özelliklerinin yüksek olması, çeşitli alanlarda kullanımını önemli kılmaktadır. Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan TB'nin sularda kirletici olarak bulunabilen -organik maddeleri temsilen- metilen mavisinin gideriminde çeşitli optimizasyonlar açısından adsorplama yeteneğini incelenmiştir. Yapılan adsorbsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar aşağıda sıranlanmıştır:

- Başlangıç pH'sının etkisine bakıldığında, TB üzerinde MM adsorbsiyonunun pH'dan bağımsız olduğu görüldü.
- Adsorpsiyon hızı, reaksiyon kinetiği açısından YBMK ve YİMK ile incelendiğinde, elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun YİKM ile oldukça uyumlu olduğunu gösterdi. q_e (den.) değerleriyle teorik q_e (hes.) değerlerinin birbirlerine yakınlığı ve R^2 değerleri YİKM ile uyumlu olduğunu desteklemektedir.
- MM adsorpsiyonuna TB miktarının etkisi incelendiğinde, artan TB miktarıyla %MM adsorpsiyonu artış gösterirken, gram TB başına adsorplanan MM miktarında düşme gözlemlendi.
- Başlangıç MM derişiminin etkisi araştırıldığında, MM adsorpsiyonuna ait elde edilen denge değerleri Langmiur ve Freundlich izotermi kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine göre biraz daha Freundlich izoterm modeliyle uyum içerisinde olduğu söylenebilir. Zira R^2 değerlerine bakıldığında, Freundlich izoterm modelinde doğrusal grafin R^2 değeri Langmuir izotermine göre daha büyüktür. Dolayısıyla, Tirebolu bentonitinin yüzeyinin daha ziyade heterojen yapıya sahip olduğu ve ayrıca yüzeydeki merkezlerde bulunan fonksiyonel grupların farklı karakterlere sahip olduğu sonucuna varılabilir.
- Langmuir izoterm modelinden TB'nin MM adsorpsiyon kapasitesinin $354,5 \text{ mg g}^{-1}$ olduğu ve bu değer de literatürdeki pek çok değerden çok yüksek olduğu görülmüştür. Bu yüksek değer, MM modeli üzerinden TB'nin organik molekülleri ve boyarmaddeleri sulu ortamdan yüksek kapasite ile uzaklaştırma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

- Langmuir adsorpsiyon izoterminin temel karakteristiği olan ayırma faktörü (R_L) değerinin 0 ile 1 arasında olması, kullanılan adsorbanın adsorpsiyon işlemi için uygun olduğunu gösterdi. Adsorpsiyon kapasitesi K_f ve adsorpsiyon yoğunluğu n değerlerinin yüksek olması, kilin kapasitesinin yüksek olduğunu ve çalışılan derişim aralığının tamamında adsorpsiyon işleminin iyi biçimde gerçekleştiğini göstermektedir. TB'nin denge adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisine bakıldığında sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminin arttığı gözlemlendi. Artan sıcaklıkla ΔG değerlerin negatif olması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterdi.
- Sulu çözeltilerde muhtemel olabilecek yabancı iyonlarının TB üzerinde MM adsorpsiyonuna herhangi bir etkisinin olmadığı görüldü.

Bütün sonuçlar değerlendirildiğinde, adsorban olarak kullanılan TB'nin sulardaki kirletici olarak bulunabilen MM'nin yüksek verimle gideriminde kullanılabileceği gösterilmiştir. MM'nin sulardan adsorpsiyon yöntemi ile adsorban olarak kullanılan TB düşük maliyete ve etkin adsorplama yeteneğine sahip ve kolay elde edilebilir olması yöntemi daha cazip hale getirmektedir.

5. KAYNAKLAR

1. Arami, M., Limaee, N.Y., Mahmoodi, N.M and Tabrizi, N.S., "Removal of Dyes from Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetic Studies", Journal Of Colloid And Interface Science, 288(2005)371-376
2. Uysal, M., Endüstriyel Atık Sulardan Cr(VI)'nın Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
3. Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., Su Kirliliği, T.C. Sağlık Bakanlığı Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:12, Ankara, 2001.
4. Clarke, E.A. and Anliker, R., Organic Dyes and Pigments, Handbook of Environmental Chemistry, Springer Verlag, 1980.
5. Doğan, M. ve Saylak, M., "Su Kimyası", Erciyes Üniversitesi Yayınları No:120, Kayseri,(2000)132-150.
6. Weber, J. R., Physicochemical Processes for Water Quality Control, Willey Interscience, USA, (1972) 45-56.
7. Serencam, H., Sulu Çözeltilerden Kadmiyumun Doğu Karadeniz Köknarı (*Abiesnordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *Nordmanniana*) Yapraklarıyla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2007.
8. Gül, S., Atık Suların Dezenfeksiyonu, Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adana.
9. Kabdaşlı, I., The Approaches and Applicational Bases for Sulphate Treatment by Chemical Precipitation, Phd Thesis, Institute of Science and Technology, İstanbul Technical University, 1995.
10. Bayraktar, A.K., Doğal ve Aktifleştirilmiş Kızılağaç Talaşı ile Sulardan Kurşun(II), Nikel(II), Metilen Mavisi ve Rodamin B'nin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
11. Stanley, E. M., Environmental Chemistry, Fifth Edition, Lewis Publishers, 1991.
12. Tünay, O., Tameroğlu, O., Baykal, N., Afs, Arunal, F. and Ödemis, E., Pretreatment of Textile Processing Wastewaters. *Wat. Sci. Tech.*, 1990.

13. Kocaer, F.O. ve Alkan, U., Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri , Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 2002.
14. Aslan, M., Membran Teknolojileri, 1.Baskı, Yayıncı Sertifika No:12342, Mart 2016.
15. Şeker, A.F., Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon ile Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, 2007.
16. <http://www.trakyacevre.com/aritma-dosyasi.pdf>. 22 Ekim 2017.
17. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, (1993)10-25.
18. Holt P.K., Barton, G.W., Wark, M. and Mitchell, C.A., A Quantitative Comparison Between Chemical Dosing and Electrocoagulation, *Colloids Surf*; (2002)211- 233.
19. Akarsu C./ Isites2014 Karabük – Türkiye
20. Uluözlü, OD., Sarı, A., Tuzen M ve Soylak, M., Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from Aqueous Solution by Lichen (Parmelina Tiliaceae) Biomass, Bioresource Technology, 99(2008)2972-80.
21. Bahadır, T., Endüstriyel Atık Sulardan Biyosorpsiyonla Kurşun Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2005.
22. Chubar, VD., Heavy Metals Biosorption on Cork Biomass, Effect of the Pretreatment, *Physicochem. Eng. Aspects* 238(2004)51-58.
23. Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S., Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(2012) 235–253.
24. Volesky, B., Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption. In, Volesky B, Editor, Biosorption of Heavy Metals, Boca.Ration, F, Crc Press.,(1990)7-43.
25. Tarley, C.R.T., and Arruda, M.A.Z., Biosorption of Heavy Metals Using Rice Milling by Products, Characterisation and Application for Removal of Metals from Aqueous Effluents, Chemosphere,(2004)54 ,987 -995.
26. İleri, R., Çevre Biyoteknolojisi, Sakarya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Adapazarı, 2000.
27. Balkaya, N. ve Cesur, H., Fosfojips Kullanılarak Kurşun Giderimi, *Çev-Kor*, 11(2002)27-29.

28. Göçmen, A., Haliç Sularında Fenoller, Eser Elementler, Sülfür Asidi ve Oksitlenebilirlik Değerlerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1983.
29. Yılmaz G., Zararlı Atık ve Endüstriyel Atık Su Arıtımında Kullanılan Bakteri Popülasyonlarının Yüzey Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2005.
30. Yener, J. and Aksu, Z., Atık Sulardaki Fenol ve Kloro Fenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu, Tr. J. of Engineering and Environmental Science, 23(1999)93-104.
31. Bülbül, G. and Aksu, Z., Atıksulardaki Fenol Kirliliğinin Serbest ve Ca-Aljinat'a Tutuklanmış P. Putida ile Giderilmesinin Kesikli Karıştırmalı Tepkime Kabında Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Turkish Journal of Engineering and Environmental Science, 21(1997)175-181.
32. Saha, N.C., Bhunia, F. and Kaviraj, A., Toxicity of Phenol to Fish and Aquatic Ecosystems, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 63(1999)195-202.
33. Uyar, T., Organik Kimya, Hacettepe Taş Kitapçılık, Ankara, 127-130, 1983.
34. Sokol, W., Oxidation of Phenol by P. Putida, Biotech. Bioeng., 32(1986)1065- 1075.
35. Roy-Arcand, L. and Archibald, F. S., Direct Dechlorination of Chlorophenolic Compounds by Laccases from Trametes (Coriolus) Versicolor, Enzyme Microb. Technol., 13(1991)194-202.
36. Başer, İ. ve İnanıcı, Y., Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul. 47,1990.
37. Akın, A. B., Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyarmaddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
38. Çelikpaça, S., “Tekstil Atıksularından Boyarmaddelerin Sepiyolit Kullanılarak Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2003.
39. Nalbant, İ., Çimento Fabrikası Elektrofiltre Geri Dönüş Tozu ile Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin, 2006.

40. Deniz, C., Ağır metal ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, ABD, Sivas, 2010.
41. Bhattacharyya, K.G. ve Sharma, A., Azadirachta Indica Leaf Powder as an Effective Biosorbent for Dyes, A Case Study with Aqueous Conco Red Solutions, Journal of Environmental Management, 71(2004) 217–229.
42. Günhan, G., Bazı Boyarmaddelerin Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İzmir, 2006.
43. Ferrero, F., Dye Removal by Lowcost Adsorbents, Hazelnut Shells in Comparison with Wood Sawdust, Journal of Colloid and Interface Science, 142(2007)144–152.
44. Aşkın A., Mezogözenekli Katılarda Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 1994.
45. https://www.turkcebilgi.com/metilen_mavisi. 27 Ekim 2017.
46. Vadivelan, V. ve Kumar, K.V., Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for the Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk, Journal of Colloid and Interface Science, 286(2005)90–100.
47. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 2008.
48. Mahmoud, M. S., (In Press). Decolorization of Certain Reactive Dye from Aqueous Solution Using Baker's Yeast (*Saccharomyces Cerevisiae*) Strain, Housing and Building National Research Center Journal, 1–11.
49. Yalçuk, A., Sürekli Karıştırmalı Reaktörlerde Rhizopus Arrhizus ile Çoklu Metal Karışımlarında Yarışmalı Biyosorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1999.
50. Büyükgüngör, H., Atık Su Arıtma Yöntemleri, Samsun, 2003.
51. Yörükoğulları, E., Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskisehir, 1997.
52. Doğan, M., Sulu Ortamda Perlitin Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2001.

53. Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Basım Ünitesi, İzmir, 1997.
54. Laidler, J. ve Meiser, J.H., Physical Chemistry, Houghton Mifflin Company, New York, USA, 1999.
55. Tatlı A.İ, Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi, Yüksek Lisans, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2003.
56. Barrow, G.N., Physical Chemistry, Third ed., MC. Grow Hill, 787p, 1987.
57. Yıldırım E., Tekstil Atık Sularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.
58. Nassef, R. and Tahir, S., "Removal Of Pb(II) From Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite As An Adsorbent", Water Research., 35(2001)3982.
59. Bektaş, N., Ağım, B.A. ve Kara, S., Kinetic and Equilibrium Studies in Removing Lead Ions from Aqueous Solutions by Natural Sepiolite, Journal of Hazardous Materials, 112(2004)115– 122.
60. Karadağ, D., Modeling the Mechanism, Equilibrium and Kinetics for the Adsorption of Acid Orange 8 Onto Surfactant-Modified Clinoptilolite, The Application of Nonlinear Regression Analysis, Dyes and Pigments, 74(2007)659-664.
61. Seader, J.D. and Herley, E.J., Separation Process Principles, John Wiley & Sons, New York, 1988.
62. Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Bilgili, M.S., Demir, A., Varank, G. ve Akkaya, E., Nikelin Bentonitle Adsorpsiyonunun İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Analizi, Üniversite Öğrencileri III. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul, Pp. 156-162, 2008.
63. Sarıkaya Y., Fizikokimya-Genişletilmiş 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 633-648 2004.
64. Crini G. and Badot P.-M., Application of Chitosan, A Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Batch Studies, A Review of Recent Literature, Progress in Polymer Science, 33(2008)399-447.
65. Akikol, İ., Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2005.

66. Freundlich, H.M.F., Over The Adsorption in Solution, Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 57a 385-470,1906 .
67. Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5 212–223, 1966.
68. Mathews, A.P. and Weber, W.J. ,Alche Symp. Ser., 73(1976)91-98.
69. Kayacan, S., Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
70. Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y. ve Güzel, F., Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese from Aqueous Solution by Kaolinite, Water Research, 37(2003)948–952.
71. Ho, Y.S. ve McKay, G., Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, Journal of Environmental Science and Health Part B: Process Safety and Environmental Protection, 76(1998)183–191.
72. Gündoğdu, A., Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2010.
73. Weber Jr., W.J. and Morris, J.C., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, Journal of Sanitary Engineering Division Asce, 89(1963) 31–59.
74. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. and Mer'eb, M., Selective Adsorption Ofchromium (VI) in Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents, Advances in Environ. Res., 6(2002)533-540.
75. Başar, H.M., Organik Kökenli Doğal Adsorbanlarla Kontrollü İlaç Salınımı, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Haziran, 2006.
76. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
77. Ralph, T. and Yang, Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Inc. Publication, United States Of America, 2003.
78. Miah, A.M. and M.D.,An Experimental Investigation on Heavy Metal Adsorption onto Dye-Loaded Zeolitey.
79. Akkurt F., Alıcılar A. ve Şendil O., Sularda Bulunan Nitratın Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması, Gazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 17(2002)83-91.

80. Bhatnagara, A. and Sillanpää, M., Utilization of Agro-Industrial and Municipal Waste Materials as Potential Adsorbents for Water Treatment: A Review, Chemical Engineering Journal, 157(2010) 277–296.
81. Nikoloski, A.N. and Ang, K.-L., Review of The Application of Ion Exchange Resins for The Recovery of Platinum-Group Metals from Hydrochloric Acid Solutions, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 35(2014)369–389.
82. Bansal, R.C. ve Goyal, M., Activated Carbon Adsorption, Crc Press, Taylor and Francis, London, 2005.
83. Jankowska H., Świątkowski A. and Choma J., Ellis Horwood Ltd,1991.
84. Cheremisinoff, P. N. and Ellerbusch, F., Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York, 41-42, 1978.
85. Sarıkaya, Y., Killerin Önemi ve Özellikleri, III.Ulusal Kil Sempozyumu, S:13-32, Ankara, 1987.
86. Hewitt, D.F., The Origin of Bentonite and The Geologic Range of Related Materials in Big Horn Basin, Wyoming. Washington Academy of Science Proceedings, 7(1917)196–198.
87. Aktaş İ., Sulu Çözüldürden Metilen Mavisi'nin Kaolinite ile Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Kimya Anabilimdalı, 2012.
88. Sankaya, Y., Ulusoy, H. ve Bozdoğan, İ., Magnezit ve Dolomitli Bir Kilin Adsorplama Özellikleri Üzerine Isıl Aktivasyonun Etkisi, III. Ulusal Kil Sempozyumu, Bildirileri Kitabı: 161-167. ODTÜ, Ankara, 1987.
89. Önal, M., Sarıkaya, Y. ve Bozdoğan, İ., Bentonitik Bir Kilin Adsorplama Özelliklerinin Değiştirilmesi, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, 491-499, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, 1993.
90. Gürgev, İ. ve Tanın, S., Killerin Etkinleştirilmesi, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, 515-524, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, 1993.
91. Peker, S., Beşün, N. ve Böke, N., Kilin Kuruması ve Aktifleştirilmesi Arasındaki Bağının İncelenmesi, III. Ulusal Kil Sempozyumu, Bildiriler Kitabı: 141-152, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 1987.
92. Gregg, J. and Sing, K.S.W., Adsorption Surface Area and Porosity , Academic Press, London, New York, 1982.

93. Bekkum, H., Van Flarigen, M. and Jansen, J.C., Introduction to Zeolite Science and Practice Studies in Surface Science and Catalysis, Elseveir, New York, 1991.
94. Demirel, H., Karapınar, N. ve Akça, K., Bentonit Ve Diğer Killerin Adsorbent Olarak Kullanımı, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, S:21-31, İzmir, 21-22, 1995.
95. Sarıkaya, Y., Ceylan, H. ve Bozdoğan, İ., Asit Aktivasyonunun Bir Bentonit Kilinin Adsorplama Özelliklerine Etkisi, Doğa Tu. Kim. 13(1989) 94-109.
96. Albayrak, F., Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonlarının İncelenmesi ve Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Yüzey Alanı Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1990.
97. Tetik, S., Killer Üzerine Asit Boyalarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2001.
98. Grim, Re., Clay Minerology, Mcgraw-Hill, New York, Haywood Gp, 1983, Ammonia Toxicity in Teleost Fishes, Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences 1177(1968)1-35.
99. Tabak, A., Çeşitli Organo ve Anorgano Killerin Ara Yüzey Özelliklerinin Fır, Xrd, Bet, Uv-Gör,Hplc ve Termik Analiz Teknikleriyle İncelenmesi. Doktora Tezi, Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2003.
100. Akbulut, A., Bentonit, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Yayınları, Eğitim Serisi No.32, Ankara, 1996.
101. Clark, A.M., Hey's Mineral Index, Hard Cover, Chapman and Hall, London, 1993.
102. Bates, R.L. Industrial Minerals: How they are found and used, Enslow Publishers, USA, 15-53, 1988.
103. Çakı, M., Seramik Bünye Özelliklerinin Geliştirilmesinde Ünye Karahamza Bentonitlerinin Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1995.
104. Jensen, L. M., and Bateman A. M. Economic Mineral Deposits, 3rd Edition, John Wiley and Sons, New York, 546-550 1981.
105. Kırıkoğlu, S. Endüstriyel Hammaddeler, İTÜ Yayını, Gümüşsuyu, İstanbul, 546-550, 1990.

106. Özdeş, D., Duran, C., Şentürk, HB., Avan, H. ve Biçer, B., Kinetics, Thermodynamics and Equilibrium Evaluation of Adsorptive Removal of Methylene Blue Onto Naturel İllitic Clay Mineral, Desalination and Water Treatment, 52(2014) 208-218.
107. Şenturk, H.B., Özdeş, D., Gündoğdu, A., Duran, C. ve Soylak, M., Removal of Phenol From Aqueous Solutions By Adsorption Onto Organomodified Tirebolu Bentonite: Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Study, Journal of Hazardous Materials, 172(2009) 353–362.
108. Kırağ, Y., Poli(2,5-Dimetoksi-2,5-Dihidrofuran)'In Modifikasyonu ve Metilen Mavisini Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2015.
109. Waranusantigula P., Pokethitiyooka P., Kruatrachueab M. and Upathamac E.S., Kinetics of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption by Giant Duckweed (Spirodela polyrrhiza), 2015.
110. Bilgiç, M., Poliakrilamit-Talk Kompozitin Hazırlanması ve Metilen Mavisini Adsorpsiyonunun Araştırılması, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2015.
111. Çalışkan, Y., Bor Atıkları Üzerine Boyarmadde Adsorpsiyonunun İncelenmesi , The Investigation of Adsorption of the Colouring Agents on the Boron, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2013.
112. Şimşek, G., Fındık Çotanağından Sülfürik Asitle Hazırlanan Aktif Karbon Üzerinde Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2015.
113. Yılmaz, N., Doğal Kil Minareli Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Adsorption of Dyestuff with Natural Clay Mineral, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2007.
114. Çavuşoğlu, H., Aktif Karbon Yardımıyla Atık Sulardan Metilen Mavisinin Biyosorpsiyon ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2010.
115. Kul, A.İ., Sulara Kirlilik Veren Pestisitlerin Farklı Üç Kil Tarafından Adsorplanması, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1994.
116. Eraslan, E., Sulu Çözeltilerde Metilen Mavi ve Rhodamine-B'nin Leonardit Adsorbenti Kullanılarak Giderilmesi , Removal of Methylene Blue and Rhodamine-B by Using Leonardite As An Adsorbent from Aqueous Phase, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2007.

117. Altıntığ, E., Altundağ, H., Tuzen, M. ve Sarı, A., Effective Removal of Methylene Blue From Aqueous Solutions Using Magnetic Loaded Activated Carbon As Novel Adsorbent, Chemical Engineering Research and Design, 122(2017)151–163.
118. Khanday, W.A., Marrakchi F., Asif, M. ve Hameed, B. H., Mesoporous Zeolite–Activated Carbon Composite From Oil Palm Ash As An Effective Adsorbent for Methylene Blue, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 70(2017)32-41.
119. Spagnoli, A.A., Giannakoudakis, D.A. ve Bashkova, S., Adsorption of Methylene Blue On Cashew Nut Shell Based Carbons Activated With Zinc Chloride: The Role of Surface and Structural Parameters, Journal of Molecular Liquids, 229(2017) 465-471.
120. Marrakchi, F., Ahmed, M.J., Khanday, W.A., Asif, M. ve Hameed, B.H., Mesoporous-Activated Carbon Prepared From Chitosan Flakes Via Single-Step Sodium Hydroxide Activation For The Adsorption of Methylene Blue, International Journal of Biological Macromolecules, Volume 98(2017)233-239
121. Qiana, W., Luo, X.P., Wang, X., Guo, M. ve Bing, Removal of Methylene Blue From Aqueous Solution By Modified Bamboo Hydrochar, Ecotoxicology and Environmental Safety 157 (2018) 300–306
122. Sánchez Orozco, R., Martínez-Juan, M., García-Sánchez, J., and Ureña-Núñez, F. "Removal of Methylene Blue From Aqueous Solution Using Typha Stems and Leaves," BioRes. 13(2018)1696-1710
123. Mouni, L., Belkhir, L. ve Bollinger, J.C., Removal of Methylene Blue From Aqueous Solutions By Adsorption On Kaolin: Kinetic And Equilibrium Studies, Applied Clay Science, 153(2018)38–45.
124. Arslan M., Abdioğlu E. ve Kadir S., Clays and Clay Minerals, Mineralogy, Geochemistry, and Origin of Bentonite In Upper Cretaceous Pyroclastic Units of the Tirebolu Area Giresun, Northeast Turkey, 2010.
125. Senthilkumar, S., Varadarajan, P.R., Porkodi, K. and Subbhuraam, C.V., Adsorption of Methylene Blue Onto Jute Fiber Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies, Journal of Colloid and Interface Science, 284(2005)78–82.
126. Auta, M., and Hameed, B.H., Modified Mesoporous Clay Adsorbent for Adsorption Isotherm and Kinetics of Methylene Blue, Chemical Engineering Journal, (2002)198–199.

127. Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y. and Xia, L. , Comparative Study of Methylene Blue Dye Adsorption Onto Activated Carbon, Graphene Oxide, and Carbon Nanotubes, Chemical Engineering Research and Design, 91(2013) 361–368.
128. Adamson, A.W., Physical Chemistry of Surface, Interscience Publication, New York, 1960.
129. Kannan, N., Sundaram, M.M., Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons-A Comparative Study, Dyes Pigments 51(2001)25–40.
130. Seyitoğlu, M.S., Sulu çözeltilerden Metilen Mavisinin Bazı Biyosorbentler ile Uzaklaştırılması Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı , 2011.
131. Öden, M.K., Renkli Atıksulardan Endüstriyel Atık Malzeme (Liç Atığı) Kullanılarak Adsorpsiyon Sisteminde Boya Giderimi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2015.
132. Nasuha, N., Hameed, B.H. and Din, A.T.M., Rejected Tea As A Potential Low-Cost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue, Journal of Hazardous Materials, 175(2010)126–132.
133. El-Halwany, M.M, Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models for Methylene Blue Adsorption on Activated Carbon Developed from Egyptian Rice Hull (Part II), Desalination, 250(2010)208–213.
134. Bao, Y., and Zhang, G., Study of Adsorption Characteristics of Methylene Blue Onto Activated Carbon Made by Salix Psammophila, Energy Procedia, 16(2012)1141–1146.
135. Gao, Y., Yue Q., Gao, B., Sun, Y., Wang, W., Li, Q., Wang, Y., Preparation of High Surface Area-Activated Carbon from Lignin of Papermaking Black Liquor By Koh Activation for Ni(II) Adsorption, Chemical Engineering Journal, 217(2013)345–353.
136. Cazetta, A.L., Vargas, M.A.M., Nogami, E.M., Kunita, M.H., Guilherme, M.R., Martinsa, A.C., Silva, T.L., Moraes, J.C.G. and Almeida, V.C., Naohactivated Carbon of High Surface Area Produced from Coconut Shell: Kinetics and Equilibrium Studies From The Methylene Blue Adsorption, Chemical Engineering Journal, 174(2011)117-125.

ÖZGEÇMİŞ

1992 de Yalova' da doğdu. Lise öğrenimini 2010'da Yalova Koleji Fen Bilimleri alanında tamamladı. 2015 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Lisans Programı'ndan mezun olup, aynı yılda aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Programı'na başladı. Yabancı dili İngilizcedir.

