

**KİLLER ÜZERİNE ASİT BOYALARIN
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**Şerife TETİK
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Şubat-2001**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Şerife TETİK'in "Killer Üzerine Asit Boyaların Adsorpsiyonunun İncelenmesi" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 16/02/2001 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN	
Üye	: Prof. Dr. Lale ZOR	
Üye	: Doç. Dr. Hayrettin TÜRK	
Üye	: Yard. Doç. Dr. Necmettin CANER	
Üye	: Yard. Doç. Dr. Hüseyin BERBER	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
21.../02.../2001... tarih ve 7/3... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****KİLLER ÜZERİNE ASİT BOYALARIN ADSORPSİYONUNUN
İNCELENMESİ****Şerife TETİK**

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

Danışman: Yard. Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN**2001**

Tekstil atıklarındaki boyaların sebep olduğu çevre kirliliği sorununu çözmek için çok büyük çaba sarf edilmektedir. Killer oldukça ucuz, doğada bol miktarlarda bulunabildiklerinden bu amaçla kullanılabilirler. Yöntemin ucuzluğu alternatif pahalı yöntemlere göre onu cezbedici kılmaktadır. Bu çalışmada, Asit Kırmızısı 57 (AK 57) ve Asit Mavisi 294 (AM 294) adlı asit boyalarının farklı killer (bentonit, asit ile aktifleştirilmiş bentonit ve sepiyolit) üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Deneylerde, batch kinetiği ve izoterm çalışmaları yapılarak, verilerin Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu incelenmiştir. Elde edilen sonuçların birinci derece kinetik modele uygunluğu tartışılmıştır. Bunlara ek olarak, adsorpsiyona sıcaklık etkisi de araştırılmıştır. Boya adsorpsiyonu için termodinamik parametreler de hesaplanarak tartışılmıştır. Adsorpsiyon sonuçlarına göre asit boyaları için adsorpsiyonun, sepiyolit, asit ile aktifleştirilmiş bentonit ve bentonit sırasında artış gösterdiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Asit Boyaları, Killer, İzoterm

ABSTRACT**Master of Science Thesis****INVESTIGATION OF ADSORPTION OF ACID DYES
ONTO CLAY MINERALS****Şerife TETİK****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Chemistry Program****Supervisor: Assist. Prof. A. Safa ÖZCAN****2001**

An attempt to help solving the pollution problem caused by the presence of dyes in textile effluents, was undertaken. Owing to the fact that clays are a very abundant, and inexpensive materials, the effectiveness of adsorption technique for dye removal from wastewaters has made. This technique is an ideal alternative to other expensive treatment options. This research deals with an investigation in the adsorption technique of two acid dyes, namely Acid Red 57 (AK 57) and Acid Blue 294 (AM 294) onto different kind of clays, namely bentonite, acid activated bentonite and sepiolite was studied. The batch kinetics and isotherm studies were carried out and the data were evaluated for Langmuir and Freundlich isotherm models. The first order kinetics model was also applied to these results. In addition, the effect of temperature on the adsorption was examined and thermodynamics parameters for the adsorption of dyes have also been calculated and discussed. The adsorption results indicated that the high removals of acid dyes were obtained by sepiolite, acid activated bentonite and bentonite, respectively.

Keywords: Adsorption, Acid Dyes, Clays, Isotherms

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve yüksek lisans çalışmalarım sırasında, değerli zamanlarını benim için ayıran, sürekli anlayış ve yardımını gördüğüm değerli Hocam Yard. Doç. Dr. Asiye Safa ÖZCAN'a, deneysel çalışmalarım sırasında Kimya Bölümü laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanımız ve Saygıdeğer hocam Prof. Dr. Lale ZOR'a teşekkürü ve minneti bir borç bilirim.

Maddi ve manevi desteğini, ilgisini, sevgisini ve sabrını eksik etmeyen aileme çok teşekkür ederim. Hakkınızı ödeyemem, sizleri çok seviyorum. Sizlere sahip olduğum için çok şanslıyım.

Şerife TETİK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Killer	2
1.1.1. Montmorillonit ve bentonit	2
1.1.1.1. Bentonitin kullanım alanları	5
1.1.2. Sepiyolit	5
1.1.2.1. Sepiyolit kullanım alanları	9
1.1.3. Killerin aktifleştirilmesi	10
1.2. Boya ve Boyarmadde	12
1.2.1. Asit boyarmaddeleri	13
1.2.2. Asit boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırması	14
1.2.2.1. Trifenilmetan boyarmaddeleri	14
1.2.2.2. Ksanten boyarmaddeleri	15
1.2.2.3. Nitro boyarmaddeleri	15
1.2.2.4. Azo boyarmaddeleri	15
1.2.2.5. Pirazolon-azo boyarmaddeleri	16
1.2.2.6. Antrakinin boyarmaddeleri	17
1.3. Adsorpsiyon Kavramı	17

1.3.1. Adsorpsiyon kuvvetleri	19
1.3.2. Adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması	21
1.3.2.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi	21
1.3.2.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi	22
1.3.2.3. B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) adsorpsiyon izotermi	25
1.3.3. Çözültiden adsorpsiyon	28
1.3.4. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi	29
1.3.5. Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği	29
1.3.5.1. Adsorpsiyon kinetiği	29
1.3.5.2. Adsorpsiyon termodinamiği	31
2. DENEYSEL BÖLÜM.....	33
2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler	33
2.2. Kullanılan Aletler	33
2.3. Deneysel Çalışmalar	33
2.3.1. Adsorbanın hazırlanması	33
2.3.2. Bentonitin aktifleştirilmesi	34
2.3.3. Adsorpsiyon deneyleri	34
3. DENEY SONUÇLARI	35
3.1. Kullanılan Adsorbanların Kimyasal Analizleri	35
3.2. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi	35
3.3. Bentonit ve Aktif Bentonitin Adsorpsiyon Sonuçları	40
3.4. Bentonit ve Aktif Bentonit için İzoterm Çalışması	42
3.5. Sepiyolit için Adsorpsiyon Sonuçları	44
3.6. Sepiyolit için İzoterm Çalışması	45
3.7. Sepiyolit için Kinetik ve Termodinamik Sonuçlar	49

4. TARTIŞMA VE SONUÇ	55
4.1. Adsorpsiyona pH Etkisi.....	55
4.2. Kullanılan Killer için Adsorpsiyon Sonuçlarının Yorumlanması.....	55
4.3. Kullanılan Killer için Kinetik ve Termodinamik Verilerin Yorumlanması.....	56
KAYNAKLAR.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. a) Montmorillonitin birim hücre yapısı, b) Montmorillonitin katmanları...	2
1.2. Sepiyolit birim hücre yapısı (Brauner ve Preisinger)	7
1.3. Asit Meganta	13
1.4. Turuncu II	14
1.5. Ksilen Mavisi VS.	14
1.6. Lissamine Phodamine B	15
1.7. Naftalin Sarısı	15
1.8. Azogeranine 2G	16
1.9. Cloth Kırmızısı 2B	16
1.10. Tartrazin	17
1.11. Solway Mavisi B	17
1.12. Freundlich adsorpsiyon izotermi	22
1.13. Farklı p ve Q değerlerinde Langmuir izotermi	24
1.14. Langmuir adsorpsiyon izotermi	25
1.15. Brunauer izotermi	26
1.16. BET adsorpsiyon izotermi	27
1.17. Adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi	29
3.1. Bentonit üzerine 20°C sabit sıcaklıktaki 1000 mg.dm ⁻³ derişimindeki AK 57'nin, adsorpsiyonunun pH ile değişimi	37
3.2. Aktif bentonit üzerine 20°C sabit sıcaklıktaki 1000 mg.dm ⁻³ derişimindeki AK 57'nin, adsorpsiyonunun pH ile değişimi	37
3.3. Sepiyolit üzerine 20°C sabit sıcaklıktaki 1000 mg.dm ⁻³ derişimindeki AK 57'nin, adsorpsiyonunun pH ile değişimi	38
3.4. Bentonit üzerine 20°C sabit sıcaklıktaki 1000 mg.dm ⁻³ derişimindeki AM 294'ün, adsorpsiyonunun pH ile değişimi	38
3.5. Aktif bentonit üzerine 20°C sabit sıcaklıktaki 1000 mg.dm ⁻³ derişimindeki AM 294'ün, adsorpsiyonunun pH ile değişimi	39

3.6. Sepiyolit üzerine 20°C sabit sıcaklıktaki 1000 mg.dm ⁻³ derişimindeki AM 294'ün, adsorpsiyonunun pH ile değişimi	39
3.7. Bentonit üzerine 20°C'de AK 57'nin Freundlich adsorpsiyon izotermini.....	43
3.8. Aktif bentonit üzerine 20°C'de AK 57'nin Freundlich adsorpsiyon izotermini	43
3.9. Sepiyolit üzerine 20°C'de AK 57'nin Freundlich adsorpsiyon izotermini.....	46
3.10. Sepiyolit üzerine 40°C'de AK 57'nin Freundlich adsorpsiyon izotermini.....	46
3.11. Sepiyolit üzerine 60°C'de AK 57'nin Freundlich adsorpsiyon izotermini.....	47
3.12. Sepiyolit üzerine 20°C'de AM 294'ün Freundlich adsorpsiyon izotermini.....	47
3.13. Sepiyolit üzerine 40°C'de AM 294'ün Freundlich adsorpsiyon izotermini.....	48
3.14. Sepiyolit üzerine 60°C'de AM 294'ün Freundlich adsorpsiyon izotermini.....	48
3.15. Sepiyolit üzerine 20°C'de, 1500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabiti grafiği.....	50
3.16. Sepiyolit üzerine 40°C'de, 1500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabiti grafiği.....	50
3.17. Sepiyolit üzerine 60°C'de, 1500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabiti grafiği.....	51
3.18. Sepiyolit üzerine 20°C'de, 1500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabiti grafiği.....	51
3.19. Sepiyolit üzerine 40°C'de, 1500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabiti grafiği.....	52
3.20. Sepiyolit üzerine 60°C'de, 1500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabiti grafiği.....	52
3.21. Sepiyolit üzerine üç farklı sıcaklıkta, 1500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonu için hesaplanan denge sabitlerine karşı 1/T grafiği.....	53
3.21. Sepiyolit üzerine üç farklı sıcaklıkta, 1500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonu için hesaplanan denge sabitlerine karşı 1/T grafiği.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Çeşitli kil minerallerinin pH=7’de belirlenmiş KDK değerleri	8
1.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar	19
3.1. Kullanılan adsorbanların kimyasal bileşimleri	35
3.2. Bentonit, aktif bentonit ve sepiyolit üzerine 1000 mg.dm ⁻³ derişimindeki AK 57’nin adsorpsiyonunun 20°C’de pH ile değişim değerleri	36
3.3. Bentonit, aktif bentonit ve sepiyolit üzerine 1000 mg.dm ⁻³ derişimindeki AM 294’ün adsorpsiyonunun 20°C’de pH ile değişim değerleri	36
3.4. Bentonit ve aktif bentonit üzerine 1500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AK 57’nin adsorpsiyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişim değerleri	40
3.5. Bentonit ve aktif bentonit üzerine 2500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AK 57’nin adsorpsiyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişim değerleri	40
3.6. Bentonit ve aktif bentonit üzerine 1500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AM 294’ün adsorpsiyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişim değerleri	41
3.7. Bentonit ve aktif bentonit üzerine 2500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AM 294’ün adsorpsiyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişim değerleri	41
3.8. Bentonit ve aktif bentonit üzerine 20°C’de, farklı derişimlerdeki AK 57’nin adsorpsiyonunun sonuçları	42
3.9. Bentonit ve aktif bentonit üzerine AK 57’nin 20°C sabit sıcaklıktaki Freundlich sabitleri, standart serbest enerjileri.....	42
3.10. Sepiyolit üzerine 1500 mg.dm ⁻³ ve 2500 mg.dm ⁻³ derişimlerdeki AK 57’nin adsorpsiyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişim değerleri	44
3.11. Sepiyolit üzerine 1500 mg.dm ⁻³ ve 2500 mg.dm ⁻³ derişimlerdeki AM 294’ün adsorpsiyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişim değerleri	44
3.12. Sepiyolit üzerine farklı sıcaklık ve derişimlerdeki AK 57’nin 480 dk’lık sabit bekleme süresindeki Freundlich adsorpsiyon izoterm sonuçları	45
3.13. Sepiyolit üzerine farklı sıcaklık ve derişimlerdeki AM 294’ün 480 dk’lık sabit bekleme süresindeki Freundlich adsorpsiyon izoterm sonuçları	45

3.14. Sepiyolit üzerine farklı sıcaklık ve derişimlerdeki AK 57 ve AM 294'ün adsorpsiyonundan bulunan Freundlich sabitleri.....	49
3.15. Sepiyolit üzerine 1500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AK 57 ve AM 294'ün adsorpsiyonundan bulunan kinetik sonuçlar	53
3.15. Sepiyolit üzerine 1500 mg.dm ⁻³ derişimindeki AK 57 ve AM 294'ün farklı sıcaklıktaki adsorpsiyonundan hesaplanan ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- [A] : Herhangi bir t anındaki çözelti derişimi ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- [A_o] : Çözeltinin başlangıç derişimi ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- [A_d] : Çözeltinin dengedeki derişimi ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- AK 57 : Asit Kırmızısı 57
- AM 294 : Asit Mavisi 294
- a : Langmuir sabiti ($\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
- B : Yüzeydeki moleküller arası etkileşim enerjisine bağlı her bir birim adsorbanın adsorpladığı miktar
- BET : Brunauer-Emmett-Teller adsorpsiyon izotermi
- [B] : Herhangi bir t anında adsorban üzerindeki derişimi ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- [B_o] : Adsorban üzerindeki başlangıç derişimi ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- [B_d] : Adsorban üzerindeki denge derişimi ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- b : Langmuir sabiti ($\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$)
- C : Adsorbanın adsorpladığı sıvı derişimi ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- C_s : Katının adsorpladığı derişim ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- ΔG° : Standart serbest enerji değişimi ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- ΔH° : Standart entalpi değişimi ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- J : Joule
- K : Denge sabiti
- k_a : Adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
- k_{ad} : Adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
- k₁- k₂ : Birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})
- k_d : Desorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
- KDK : Katyon değişim kapasitesi ($\text{meq} / 100 \text{ g}$)
- k : Freundlich sabiti ($\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
- m : Adsorban kütlesi (g)
- n : Freundlich sabiti

- p : Gaz basıncı (atm)
- P_0 : Adsorbanın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı (atm)
- pI : İzoelektrik nokta
- ppm : Milyonda bir ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- Q : Adsorban yüzeyinin kaplanan kesri
- Q' : Yüzeyde oluşan tek tabakaya bağlı olarak herbir birim adsorbanın adsorpladığı miktar ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- q : t anındaki 1 g adsorbanın adsorpladığı madde miktarı ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
- q_d : Denge de 1 g adsorbanın adsorpladığı madde miktarı ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
- R : Gaz sabiti ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- S : Adsorbanın toplam yüzeyi
- ΔS° : Standart entropi değişimi ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- T : Sıcaklık (K)
- x : m kütesinin adsorpladığı miktar ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- $[X_{ad}]$: Denge anında dönuşen iyon kesri

1. GİRİŞ

Tekstil, deri, kağıt, plastik gibi bir çok endüstri dalının renkli organik maddelerden kaynaklanan oldukça renkli atıkları, içme sularına karışarak suya renk vermekte ve suyun tadını bozmakta, dolayısıyla su içinde bir çok mikroorganizmanın üremesine yol açmaktadır. Ayrıca bu tür atıklar insan ve hayvan sağlığını etkileyen toksik maddeleri de yapılarında bulundururlar [1,2]. Özellikle tekstil endüstrisi atıkları, yapıları kompleks, oksitlenemeyen bir çok metal kompleks boyalarını içerirler [1,3].

Günümüzde denizlerin ve akarsuların ve bunun gibi bir çok endüstriyel atıklardan kaynaklanan kirliliklerinin artırılması, son derece önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Atık giderimi için bilinen geleneksel yöntemler; çöktürme, sedimentasyon, yüzdürme, pıhtılaştırma, iyon değişimi, adsorpsiyon v.b.'dir [2, 4, 5]. Bunların içinde adsorpsiyon işlemi; kolaylığı, atıksız ve temiz bir işlem olmasından dolayı diğerlerine üstünlük sağlar.

Endüstriyel kirliliklerin gideriminde, adsorban olarak adsorpsiyon kapasitesi yüksek aktif karbon kullanımı, yüksek maliyetine ve yeniden aktif hale getirilmesinin zorluğuna karşın yaygın olarak kullanılmaktadır [6]. Kullanılacak adsorbanlar seçilirken kolay, bol bulunabilen ve ekonomik yönden kuruluşa ağır maliyetler getirmeyen adsorbanlar tercih edilmelidir. Bu yönüyle doğal adsorbanlar ilgi odağıdır. Bilindiği gibi ülkemizdeki kil yatakları çok geniş bir alana yayılmıştır. Örneğin; ülkemizde bentonit aranmasına uygun alanlar yaklaşık 25.000-30.000 km²'dir [7]. Turba, odun, talaş, kil ve diğer bazı ucuz doğal adsorbanlar, son yıllarda endüstriyel amaçlı kullanım için araştırılmaktadır [8-10]. Bu adsorbanlar ekonomik olarak avantajlıdır ama adsorplama yetenekleri bazı dezavantajları da olan aktif karbondan daha azdır. Bunlara ek olarak, montmorillonit ve tabakalı silikatlar gibi bazı adsorbanların aktifleştirilmesiyle adsorplama kapasiteleri artırılabilir. Örneğin; aktifleştirilmiş montmorillonit ile sıvı ve katı yağların arıtımı gerçekleştirilebilmektedir. Bunlara diğer bir örnek ise, asit ile aktifleştirilmiş killerin çoğunlukla renk ayırma ajanı olarak kullanılabilmesidir [3, 11-13].

Killer üzerine boya adsorpsiyonunda, boya-adsorpsiyon dengesi ve adsorpsiyon kinetiği gibi fizikokimyasal çalışmaların son yıllarda yoğunlaştığı görülmektedir [1-3, 6, 8, 14-17]. Tekstil atıklarından adsorpsiyon yöntemi ile boyanın uzaklaştırılma mekanizması dört basamakta gerçekleşmektedir [18].

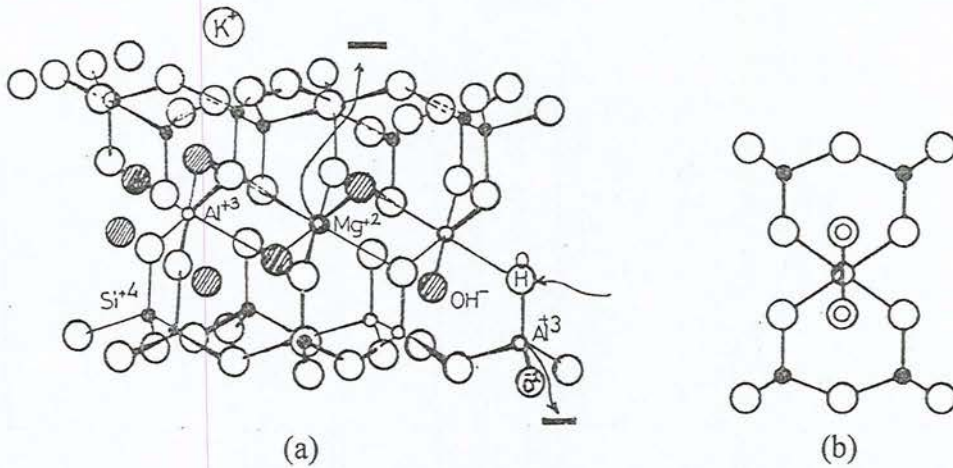
- 1- Çözeltiden adsorban yüzeyine boya moleküllerinin göçü,
- 2- Adsorban yüzeyine boya moleküllerinin difüzyonu,
- 3- Difüze olan moleküllerin orada adsorplanması,
- 4- Boya moleküllerinin adsorbanın iç kısımlarına difüzyonu.

Bu çalışmada, farklı yapıdaki killer (bentonit, sepiyolit ve aktif bentonit) kullanılarak asit boyaalarının (AK 57 ve AM 294'ün) adsorpsiyonu, adsorpsiyonun çözelti pH'sı ve sıcaklıkla değişimi incelenmiş, adsorpsiyon izotermeleri ve termodinamik verileri çıkartılmıştır.

1.1. Killer

1.1.1. Montmorillonit ve bentonit

Montmorillonit, bir oktahedral tabaka iki tetrahedral tabaka arasında yer alır. Şekil 1.1'de montmorillonitin katmanları ve yapısı görülmektedir.



Şekil 1.1. a) Montmorillonitin birim hücresinin yapısı, b) Montmorillonitin katmanları

Montmorillonitin genel formülü $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ olup, plastisitesi nedeni ile yapısında adsorplanmış su bulunur. Bundan dolayı daha doğru bir formül $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4.nH_2O$ şeklinde yazılabilir. Bu tip kil mineralleri, daha çok alkali ve toprak alkali tuzlardan oluşur. Montmorillonit; beyaz, sarı, açık yeşil, mavimsi ve siyah renklerde olabilir. Su emme özelliğinden dolayı montmorillonitin hacmi bazen 10-15 kata kadar artabilir. Montmorillonitin plastisitesi ve adsorpsiyon kapasitesi yüksektir [13, 19].

Montmorillonit, yer değiştirme kapasitesinin yüksek olması nedeniyle hiçbir zaman ideal formülünde bulunmaz. Genel olarak yer değiştirme, montmorillonitin tetrahedral tabakalarındaki Si^{+4} yerine Al^{+3} geçmesiyle gerçekleşir. Yer değiştirme miktarı yüksek olup bazen %100'e kadar da olabilmektedir. En genel yer değiştirmeler Mg^{+2} ve Fe^{+3} katyonları ile olup, Zn^{+2} , Ni^{+2} , Li^+ ve Cr^{+3} v.b. katyonlar ise daha az yer değiştirirler. Yer değiştirmeleri sonucu, Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Al^{+3} yerine de Mg^{+2} 'nin geçmesi, montmorillonit yapısında pozitif yük eksikliğine neden olur. Bu eksiklik, OH yerine O^{-2} geçmesi veya oktahedral katmanlar içine fazla sayıda katyon girmesiyle dengelenebilir. Bu iyonlar kil yapısına zayıf olarak tutulmuşlardır ve iyonlarla hemen yer değiştirebilirler. Bu yüzden montmorillonit kilinin, iyon değişim kapasitesi oldukça yüksektir [13, 19].

Bentonitler, büyük ölçüde montmorillonit (~ % 75) ve montmorillonitten izomorfik iyon değişimleri ile türetilmiş olan beidebid, saponit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içerirler. Bentonitler, içerdikleri montmorillonit minerallerinin özelliğine göre su ile az veya çok şişerler. Örneğin; sodyum bentonitleri, kalsiyum bentonitlerine oranla daha fazla şişme özelliği gösterirler. Şişen bentonitlerin sulu süspansiyonlarının pH değeri 8,5-9,5 arasında olup, şişmeyen bentonitlerin pH değeri ise 4-7 arasında değişir.

Montmorillonit grubu minerallerinin diğer minerallerle karışımına ve bunların özelliklerini bozmadan yer değiştirmiş olanlarına "bentonit"; zamanla yatak değiştirerek başka yabancı maddelerle bir havzada tabakalar halinde çökelmiş olanlarına ise "bentonitik kil" denir. Ayrıca feldspatların asit çözeltileriyle kaolinleşmesi sırasında devamlı olarak bazik iyonların açığa çıkması, sonuçta kaolinitin yanında montmorillonitlerin de oluşmasına yol açmaktadır.

Bentonitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden çok farklıdır ve değişik türleri bulunmaktadır. Bunlar; beyaz, gri, yeşil, kahverengi veya pembe renkte olabilirler. Partikülleri tamamen veya kısmen koloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun süre süspansiyon halinde kalabilirler. Çözeltiden iyonları adsorplayabilirler ve adsorplanan iyonlar çözelti derişiminde değişikliğe neden olurlar. Aynı zamanda küçük boyutların etkisi ile su ve organik maddeleri adsorplama yetenekleri sebebiyle plastisite özelliği gösterirler. Diğer bir deyişle ıslanđında biçimlendirilebilirler.

Bentonitlerin suya karşı duyarlı olmaları, kolay çözünüp dağılmaları ve hacimce genleşmeleri, sürekli bazik süspansiyon oluşturmaları, süspansiyonların genellikle bazik reaksiyon (pH=9-10) göstermesi, benzidin ile reaksiyon sonucu lacivert renk vermeleri gibi özellikleri, ayırt edici özellikleridir.

Bentonitler ve bentonitik killer montmorillonit mineralinden gelen değişken plastisite (thixotropie) özelliğine sahiptirler. Bu özelliği gösteren killer su içeriği sabit kaldığı halde, basınç ve sarsıntı gibi etkenlerle plastisitelerini değiştirirler ve hatta fazla basınç altında akıcı hale de gelebilirler.

Bentonitlerin alkali veya toprak alkali bentonit olup olmadıkları sülfürik asit ile verdikleri reaksiyonlardan anlaşılabilir. Bu reaksiyonlara göre bentonitler dört gruba ayrılırlar;

a- Alkali bentonitler: Asit ile reaksiyona girdiklerinde özelliklerini koruyan ve kolayca yer değiştiren alkali gruplar içeren bentonitlerdir.

b- Alkali yarı bentonitler: Yer değiştiren alkali gruplar içerirler, asitle reaksiyona girdiklerinde başlangıç özelliklerini kaybederler.

c- Toprak alkali bentonitler: Yer değiştirebilen toprak alkali gruplar içerirler, alkali tuz reaksiyonu ile alkali bentonit özelliği kazanabilirler.

d- Toprak alkali yarı bentonit: Asitle işleme sokulduktan sonra alkali bentonit özelliği kazanamazlar.

Ayrıca bentonitler suda hacimce büyüyen Na-bentonit ve bu özelliği daha az olan Ca-bentonit olmak üzere iki gruba da ayrılabilirler. Bentonitlerde aranan koşullar onların kullanım alanlarına göre değişir [13, 20].

1.1.1.1. Bentonitin kullanım alanları

Bentonitler, çeşitli endüstri alanlarında kullanılan birçok ticari ürünün bileşiminde bulunurlar. Kil ve topraklarda, bentonit varlığı malzemenin özelliklerini önemli ölçüde etkilediğinden gıda, tarım, yapı mühendisliği, seramik, arıtma ve daha birçok alanda bentonit yaygın olarak kullanılmaktadır.

Suyun sertliğinin giderilmesinde, su geçirmez malzeme üretiminde, boya, emaye, ilaç ve kimya endüstrisinin çeşitli kollarında, çimento ve sıvalarda, yol, kanal ve baraj yapımında çeşitli tür ve kalitelere bentonitler kullanılır.

Bentonitlerin eğer plastisiteleri az ise sondaj çamurlarında, dökümcülükte ve seramikte kullanılamazlar. Fakat bunlar aktif hale getirildiklerinde, madeni, sıvı ve katı yağların arıtılmasında kullanılabilir. Ayrıca bentonitlerin petrol sondaj borularında kullanılıp kullanılmayacağı belirli yöntemlerle belirlenen viskozite ve çamur verimi ile anlaşılabilir.

Şarap, likör, meyva suları ve sirke gibi içecek maddelerinde bulanıklığa neden olan yabancı maddeler, negatif yüklü bentonit partikülleriyle birleşerek çöker ve çözelti berraklaşır. İlaç endüstrisinde de vitaminlerin hazırlanması ve saflaştırılmasında, bazı antibiyotiklerin kararlılığının sağlanmasında bentonitler kullanılmaktadırlar.

Bentonitlerin su tutma özelliklerinin yüksek olmasından dolayı söndürücü etkileri oldukça fazladır ve bu nedenle de yangın söndürücülerde kullanılırlar. Dağılım ve süspansiyon özellikleri nedeniyle su arıtımında kullanılırlar. Atık sularda bulunan yüksek biyolojik kirliliği olan radyoaktif maddeler, kil mineralleri ile adsorplanarak giderilebilir.

Bentonitler, yüksek kation değişim kapasitesine sahiptir. Bitki gelişimini engelleyen ve geciktiren sodyum elementi, kalsiyum bentonitlerindeki kalsiyumlar ile yer değiştirerek bitki gelişimi için gerekli kalsiyumu sağlar [13, 20, 21].

1.1.2. Sepiyolit

Sepiyolit, magnezyum hidrosilikat $[\text{Si}_{12}\text{Mg}_3\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 'dan oluşan doğal bir kil mineralidir. Sepiyolit, tetrahedral ve oktahedral oksit

tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapıya sahip olup, ayrıca lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir.

Sepiyolit doğada iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, karmaşık, yoğun yumrular şeklinde, dış görünüşü deniz köpüğünü andıran ve günümüzde lületaşı adı ile bilinen α -sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf yığınlar halinde oluşan β -sepiyolittir.

Günümüzde endüstri sepiyoliti olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olup, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları yönüyle α -sepiyolitten ayrılır.

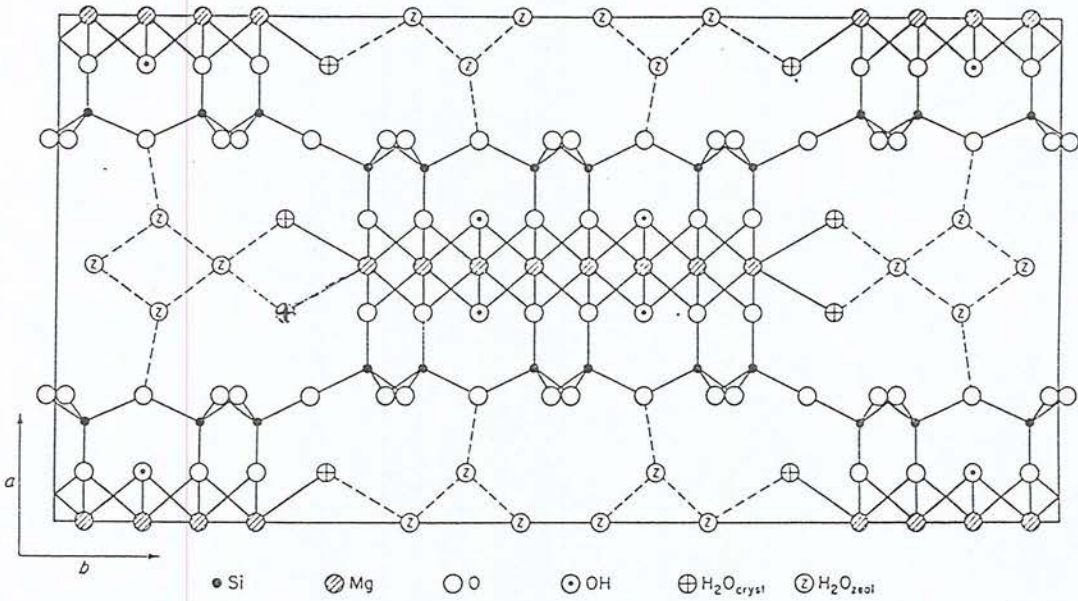
Pratik ve ticari anlamda işlenmeye uygun, yumru biçimli α -sepiyolit türü olarak bilinen "lületaşı", ülkemizde özellikle Eskişehir yöresinde büyük bir rezerve sahiptir [22].

Lületaşı ile endüstri sepiyoliti arasında bazı önemli farklılıklar vardır. Örneğin; lületaşı suda yüzdüğü halde, endüstri sepiyoliti kolayca dağılır. Buna ek olarak, endüstri sepiyoliti, lületaşı ile, esas element ve fiziksel özellikleri bakımından da farklılıklar gösterir.

Yüksek yüzey alanı ve iç yapıyı oluşturan mikro gözenek ve zeolitik kanallar, sepiyoliti adsorpsiyon veya absorpsiyona dayalı uygulamalarda son derece önemli hale getirir. Sepiyolit partikülleri anizometrik ve iğne şekilli olup, lif kümeleri halinde bulunurlar. Bu kümeler, suda veya diğer polar çözücülerde dağıldığı zaman iğne şeklindeki lifler açılarak çözücüyü hapseden dağınık ağ şeklinde bir yapı oluştururlar. Bu durumda, düşük derişimlerde yüksek vizkoziteli süspansiyonlar elde edilir.

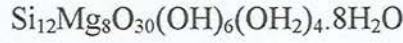
Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahiptir. Çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsi yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan diğer minerallerden ayrılır. Sepiyolit yapısındaki Si-O tetrahedralleri yardımıyla hem oktahedral hem de tetrahedral tabakaları birbirine bağlar. Doğada ortorombik yapıda kristallenen sepiyolit kil olarak ilk defa Fersman (1913) tarafından adlandırılmıştır. Sepiyolitin yapısını tanımlamak amacıyla yapılan ilk çalışmalar, Migeon (1936), Longchambon (1937), Caillere (1951) ve Nagy ve Bradley (1955) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan Nagy ve Bradley,

iki zincirle bağlanan ekstra tetrahedral silisin her yüzeye düzenli aralıklarla eklenmesiyle oluşan ilk yapısal modeli öne sürmüşlerdir. Bu çalışmalardan yaklaşık bir yıl sonra Brauner ve Preisinger (1956), üç zincirle birleşerek iki amfibol zincirini oluşturduğu modeli geliştirmişlerdir. Bu iki model, kristal suyu açısından aynı olmasına karşın, oktahedral kation sayısı yönüyle farklılık gösterir. Buna göre kation sayısı Brauner ve Preisinger modelinde sekiz, Nagy ve Bradley modelinde ise dokuzdur. Bunun yanında, Brauner ve Preisinger modelinde OH^- altıya karşılık dört, zeolitik su molekülü sayısı da sekize karşılık altıdır. Buna göre sepiyolitın lifli yapısı talk ve benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup, iki tabaka silika tetrahedral birimi, oksijen atomları aracılığıyla merkezi olarak bulunan bir magnezyumla oktahedral tabakaya bağlanmaktadır. Sepiyolitın birim hücre yüzeyinin paralel görünümü Brauner ve Preisinger modeline uygun olarak Şekil 1.2’de gösterilmiştir [13].



Şekil 1.2. Sepiyolitın birim hücre yapısı (Brauner ve Preisinger)

Brauner ve Preisinger modeline göre (1956) sepiyolitın yarım hücre formülü:



Her ne kadar Mg sepiyoliti en yaygın tür olsa da diğer sepiyolit türleri de vardır. Çeşitli sepiyolitler için hesaplanmış kimyasal formüllerin birçoğu, tetrahedral tabakadaki Si^{+4} 'ün, Al^{+3} veya Fe^{+3} ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Bu durumda Si^{+4} 'ün bir kısmı Fe^{+3} ile yer değiştirdiğinde oluşan elektriksel yük kaybı Mg^{+2} 'nin bir kısmının tetrahedral tabakadaki Fe^{+3} ile yer değiştirmesiyle dengelenmekte ve diğer sepiyolit türleri oluşmaktadır.

Sepiyolitın kristal bileşimindeki değişiklikler ile sepiyolitın katyon değiştirme kapasitesi (KDK) de değişir. Katyon değişim kapasitesi, Si^{+4} 'ün üç değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmelerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yüke ve lif kenarlarındaki kırılmış kimyasal bağların varlığına bağlıdır. Özellikle iyi kristalin form gösteren sepiyolitler, çok iyi KDK gösterirler. Sepiyolitın ve diğer kil minerallerinin nötr ortamda belirlenen KDK değerleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Çeşitli kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri

Kil mineralleri	KDK sınırları, (meq /100 g)
Montmorillonit	80-150
Vermikülit	100-150
Zeolit	170-260
Sepiyolit	20-30
Haloyisit.2H ₂ O	5-10
Haloyisit.4H ₂ O	10-40
İllit	10-40
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

Katyon değişiminin nedenleri şöyle özetlenebilir:

a- Silika-alümina birimleri kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doymamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak da KDK artar. Örneğin; kaolinitte

kırık bağlar katyon değişiminin en önemli nedeni olmasına karşın montmorillonitte katyon değişiminin % 20'si kırık bağlardan, % 80'i ise örgü içi yer değiştirmelerden kaynaklanır.

b- Örgü içi yer değiştirmeler ile örgü içindeki dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenir.

c- Uç grup hidroksitlerin hidrojeni, değiştirilebilir katyonlarla yer değiştirir.

Katyon değişim hızı; kil minerallerine, katyon-anyonların doğasına ve derişimine bağlıdır. KDK kırık bağlardan kaynaklandığında tanecik boyutu ile ters orantılı olarak değişir [22].

1.1.2.1. Sepiyolitın kullanım alanları

Sepiyolit sorpsiyon kapasitesinin diğer killerden daha yüksek olmasından ve mekanik direncinden dolayı, su ve yağ absorbanı olarak kullanılır. İstenmeyen kokuları absorbe etme konusunda büyük bir kapasiteye sahip olan sepiyolitın en büyük tüketim alanı hayvan atıklarının emilmesinde kullanılmasıdır. Bu amaçla yapılan araştırmalarda, NH_3 gazının bulunduğu 1 m^3 hacimli bir ortamda 40 gram sepiyolit kullanılarak, NH_3 gazı derişimi 100 ppm'den 18 ppm'e kadar düştüğü belirlenmiştir.

Yüksek renk giderme kapasitesine sahip olan bir kil, doğal olarak uygulama açısından düşük yağ tutma ve çok yüksek süzebilme özelliklerine sahiptir. Sepiyolitın, mineral yağların renginin giderilmesinde bitkisel yağlara göre daha etkin olması, renk işleminde gözeneklerin önemli rol oynadığını göstermektedir. Bitkisel yağlardaki molekül çapı büyük olan renkli bileşiklerin, sepiyolitın yapısındaki kanallara ve gözeneklere girmesi zordur. Diğer yandan, mineral yağlardaki renk verici bileşikler, genellikle naftalin türevleri gibi moleküller olup, sepiyolitın gözeneklerine rahatlıkla girebilmektedirler.

Geniş aktif yüzey alanından dolayı sepiyolit, ilaç endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Sepiyolitın buradaki fonksiyonu ilaç aktif maddeyi tutma yönündedir. Değişik killerdeki aktif maddelerin ayrışması ya kil yüzeyinde adsorbe edilen ya da kil yüzeyindeki yükseltgenme reaksiyonları sonucu ve katyon

değişimi yoluyla aktif maddenin derişik olduğu bir ortam hazırlanması şeklinde gerçekleşmektedir.

Sepiyolitın jel yapıcı özelliği, mide ve bağırsak duvarlarındaki mukoz zarının korunmasını sağlar. Sepiyolitın MgO, Al(OH)₃ ve magnezyum tri-silikatlar ile karışımları, midenin pH'sının denetlenmesinde kullanılır.

Yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olan sepiyolit, son yıllarda deterjan ve temizlik ürünlerinde, sert suların yumuşatılması işlemlerinde kullanılmaktadır. Bu tür işlemlerde, sudaki sertliği oluşturan Ca⁺² ve Mg⁺² iyonları kilin kendi değişebilir katyonları ile yer değiştirir. Düşük iyon değiştirme kapasitesine sahip olan killerden ise, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerle yüzey özellikleri değiştirilerek doku yumuşatıcı olarak yararlanılmaktadır.

Endüstride kullanılan katalizörlerin büyük bir kısmı, uygun mekanik, ısıl duyarlılığa ve yüzey alanına sahip taşıyıcılara emdirilerek kullanılır. Taşıyıcıların sahip olduğu bu özellikler, ısıl ve kimyasal işlemlerle değiştirilebilir. Sepiyolit de doğal haliyle bu tanımlamaya uymaktadır.

Son yıllarda yapılan araştırmalar; sepiyolitın süspansiyon gücü ve duyarlı süspansiyonlar oluşturabilme yeteneğinden dolayı, tarım alanlarında da kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Sepiyolit, özellikle tarım sektöründe; toprak düzenleyici, ekimden önce çimlendirilen tohumların taşınmasında akışkan taşıyıcı, tohum kaplama malzemesi ve gübre süspansiyonları olarak kullanılır. Sepiyolitın diğer kullanım alanları ise seramik, asbetsiz fren balatası, lif katkılı çimento, kaplanmış ark-kaynak elektrotları ve biyoreaktör üretimleri olarak sıralanabilir [22].

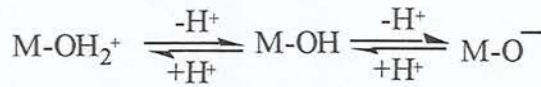
1.1.3. Killerin aktifleştirilmesi

Asit ile killerin aktifleştirilmesi, kilin tabakalı kristal yapısını bozmadan, mineralin doğal özelliklerinin arttırılması işlemidir. Buna en iyi örnek, montmorillonitlerin inorganik asitlerle aktifleştirilmesi işlemi verilebilir. Burada montmorillonitlerin asitlerle reaksiyonu sonucu kalsit gibi safsızlıklar çözünür, değişebilir katyonlar hidrojen iyonu ile yer değiştirir ve tetrahedral tabakadaki bazı Fe⁺³, Al⁺³ ve Mg⁺² v.b. gibi iyonlar çözünür. Ayrıca aktifleştirme sonucunda

mineralde önemli fiziksel değişiklikler gerçekleşir. Yüzeydeki gözenek çapları ve belirli bir asit derişimine kadar yüzey alanı artar. Kilin fiziksel yapısı, kimyasal bileşimine bağlı olduğundan, endüstride değişik bentonit örnekleri ve asit ile aktifleştirme işlemindeki farklılıklar (asit türü, sıcaklık, aktifleştirme süresi, kil/asit oranı v.b.) değişik ağartma kapasitelerine sahip farklı ürünler verirler [12, 14].

Bilindiği gibi montmorillonitin örgü yapısı, tetrahedral yapıdaki iki silika tabakası arasında yer alan oktahedral yapıda bir alümina tabakasından oluşur. Oktahedral yapıdaki Al^{+3} iyonları yerine Fe^{+3} ya da Mg^{+2} iyonlarının veya tetrahedral yapıdaki Si^{+4} iyonlarının yerine Al^{+3} iyonlarının geçmesiyle montmorillonitin kristal örgüsünde değişiklik olabilir. Bu sırada bozulan iyonik yük dengesinin yeniden kurulabilmesi için mineral Na^{+} ve K^{+} gibi iyonları adsorplar. Bu iyonlar “yer değiştirebilir katyonlar” adını alır. Kil minerallerinin bu yapısal özelliği nedeniyle asit ile reaksiyona girdiklerinde yapılarındaki alkali ve toprak alkali iyonları ile Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonlarının bir kısmı giderilerek, kilin gözeneklilik oranı artırılır. Gözenekliliğin artması yağa renk veren organik maddelerin difüzyonunu kolaylaştırdığından, aktifleştirilmiş killer, bitkisel yağ fabrikalarında, ham yağların ağartılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [3, 12-14].

Killerdeki Al silikatın yüzey yükü çözeltilerin pH'sı ile değiştirilebilir, böylece farklı derecelerdeki adsorplama kapasitesine sahip yapılar elde edilir. Kil yüzeyindeki fonksiyonel grupların farklı yüklü türlerine göre protonlanma ve proton ayrılması aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşebilir [14].



Burada, M aktifleştirilmiş killerdeki Al veya Si atomlarını temsil eder. Aktifleştirilmiş kil yüzeyindeki pozitif ve negatif yükler birbirine eşitlendiğinde izoelektrik (pI) noktaya ulaşılır. Eğer; $pI < pH$ ise, yüzeyde net negatif yük oluşur ve pozitif yüklü partiküllerle (bazik boyalar); $pI > pH$ olduğunda ise, bunun tersine negatif yüklü partiküllerle (asidik boyalar) etkileşirler [23].

İzoelektrik değerleri; silisyum için iki ve alüminyum için dokuzdur. Genel olarak adsorplanma, killerde Si/Al oranına bağlıdır. Bu oran 1-5 arasında olduğunda hem katyonlar hem de anyonlar, oran 5-6 arasında olduğunda ise katyonik türler adsorplanır [23].

1.2. Boya ve Boyarmadde

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak olarak ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilerden korunmak ya da güzel bir görünüm sağlamak için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere “boya” denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde sözcüklerini birbiri yerine kullanırız. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar, genellikle inorganik yapıda, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Bunlar, uygulandıklarında yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Kumaş, elyaf gibi materyallerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise “boyarmadde” denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Renklendirme, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanmak istenen materyal, boyarmadde ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek materyal yüzeyinin yapısını değiştirirler. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz. Bu amaçla ilk kullanılan boyalar metal-oksit karışımı, kil ve bazı bitki özularıdır.

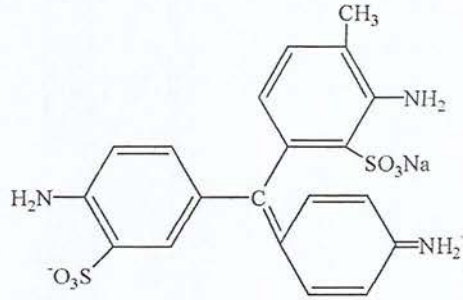
Inorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit vb. verilebilir. Boyarmaddelerin bazıları doğal kökenli olmakla birlikte, bunların büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyva gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler [24, 25].

1.2.1. Asit boyarmaddeleri

Asit boyarmaddeleri, protein elyafa karşı çok duyarlı olan önemli bir boyarmadde sınıfıdır. Poliamid elyaf da kimyasal yapı bakımından proteinlere benzediğinden asit boyarmaddelere karşı ilgi gösterir. Boyama işlemlerinin organik ve inorganik asitli banyolarda yapılması ve boyarmaddenin renkli bileşeninin anyon ve organik asitlerin sodyum tuzları şeklinde olması, bu tip boyarmaddelere asidik boyarmaddeler adı verilmesine neden olmuştur.

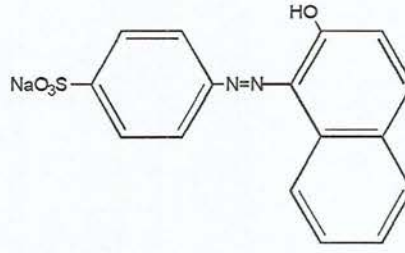
Asit boyarmaddelerin pek çoğu sülfonik asit tuzları olmasına karşın, karboksil grubu içeren birkaç boyarmadde de vardır. Serbest asitlerin saflaştırılma zorluğundan ve çok fazla su çekici olmalarından dolayı bunlar piyasada sodyum tuzları halinde satılırlar.

Bazik bir boyarmadde olarak bilinen anilin mavisi 1862 yılında, Nicholson tarafından sülfolanılarak ilk asit boyarmaddesi elde edilmiştir. Daha sonraları diğer bazik boyarmaddeler de bu yolla daha kolay uygulanabilen asit boyarmaddelere dönüştürülmüştür. Örneğin; bir trifenil metan türevi olan Magenta'nın sülfolanmasıyla Asit Meganta elde edilmiştir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Asit Meganta

Azo grubu içeren ilk asit boyarmadde, 1876'da sentezlenen Turuncu II'dir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Turuncu II

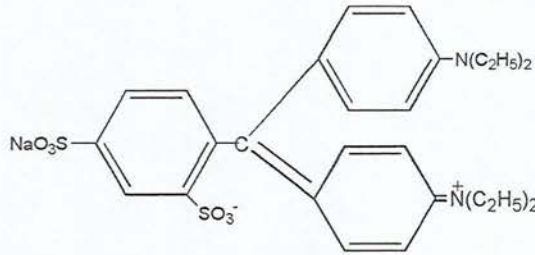
Diazolandırılmış sülfonik asidin Na tuzunun β -naftol ile birleşmesiyle elde edilen bu madde azo asit boyarmaddelerinin öncüsü olmuştur [24-26].

1.2.2. Asit boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırması

Asit boyarmaddeler, kimyasal yapılarına göre başlıca trifenilmetan, ksanten, nitro, azo, pirazolon-azo ve antrakınon boyarmaddeleri olmak üzere altı grupta incelenebilirler.

1.2.2.1. Trifenilmetan boyarmaddeleri

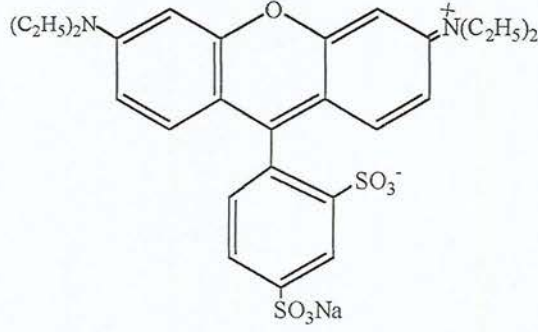
Bu grup, ilk üyesi Nicholson mavisi olan en eski sınıfı oluşturur. Diğer bir üye, Şekil 1.5'de de görülen oldukça basit yapılı Ksilen Mavisi VS'dir [24-26].



Şekil 1.5. Ksilen Mavisi VS

1.2.2.2. Ksanten boyarmaddeleri

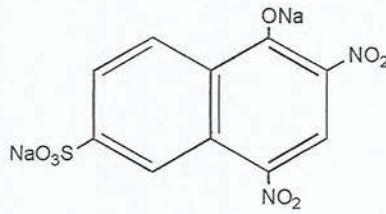
Bu grup, yapı bakımından trifenil metan boyarmaddeleriyle yakından ilgili olup ksantenden türer. En tanınmış üyesi, Şekil 1.6'da verilen Lissamine Phodamine B'dir [24-26].



Şekil 1.6. Lissamine Phodamine B

1.2.2.3 Nitro boyarmaddeleri

Bunlar Naftalin Sarısı gibi nitrolandırılmış aromatik bileşiklerdir (Şekil 1.7) [24-26].

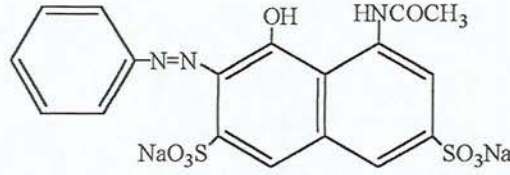


Şekil 1.7. Naftalin Sarısı

1.2.2.4. Azo boyarmaddeleri

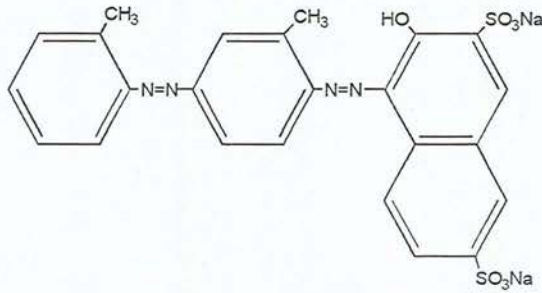
Diazolandırma reaksiyonunun bulunmasından sonra 1858 yılında Griess tarafından, bir veya daha fazla azo grubu içeren çok sayıda asit boyarmaddesi

sentezlenmiştir. Şekil 1.8’de görülen Azogeranine 2G çok basit bir mono azo boyarmaddesidir.



Şekil 1.8. Azogeranine 2G

Bisazo boyarmaddelerine Şekil 1.9’de gösterilen Cloth Kırmızısı 2B örnek olarak verilebilir.

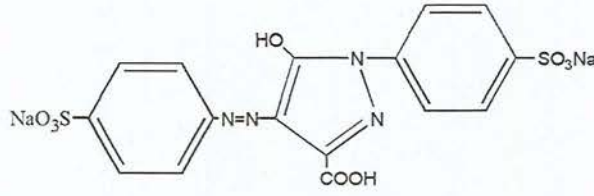


Şekil 1.9. Cloth Kırmızısı 2B

Molekülde azo grubu sayısının artması, rengin daha koyu ve daha mat olmasına neden olacağından bu gruba ait trisazo boyarmaddesi çok azdır [24-26].

1.2.2.5. Pirazolon-azo boyarmaddeleri

Bunlar 1884 yılında Ziegler tarafından sarı renkli bir boyarmadde olan Tartrazin’in bulunmasından sonra ortaya çıkan önemli bir grubu oluştururlar (Şekil 1.10).

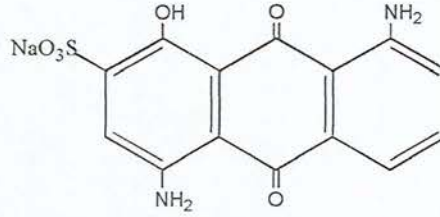


Şekil 1.10. Tartrazin

Bu grup boyarmaddelerin karakteristik özelliği, uygulanmalarının kolay ve ışık haslıklarının oldukça iyi oluşudur [24-26].

1.2.2.6 Antrakinon boyarmaddeleri

1890'dan sonra piyasaya sürülen yüksek haslıktaki boyarmaddelerdir. Örnek olarak Solway Mavisi B (Şekil 1.11) verilebilir.



Şekil 1.11. Solway Mavisi B

Azo ve sülfon grubu içeren boyarmaddelerin birçoğu yapı bakımından, pamuğu iyi boyayabilen doğrudan boyarmaddelere benzer. Yün boyamaya uygun olanlar ile pamuk boyamaya uygun olanlar arasında kesin bir sınır çizmek olası değildir [24-26].

1.3. Adsorpsiyon Kavramı

Sabit basınçta bir gaz veya buhar, aktiflenmiş katı ile etkileştiğinde gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacim altında gerçekleştiğinde ise bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bunun bir sonucu olarak, gazın veya buharın bir

kısmı katı tarafından tutulmaktadır, yargısına varılabilir. Bu olayda ya gaz veya buhar molekülleri katının iç tarafına girebilirler (absorpsiyon) ya da katının yüzeyinde tutunurlar (adsorpsiyon). Absorpsiyon ve adsorpsiyon birlikte oluşuyorsa bu kez sorpsiyon olayından söz edilir. Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından bulunmuştur. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırma ise 1881 yılında Kayser tarafından gerçekleştirilmiştir.

Gaz veya buharın tutulduğu katıya adsorplayıcı (veya adsorban), katının yüzeyine tutulan gaz veya buhar da adsorplanan olarak adlandırılır. Bazı katılar gözenekli yapıya sahip olduklarından iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeylerinde adsorpsiyon, dış yüzeylerindeki kadar kolay gerçekleşmez. Çünkü gaz molekülleri içeri girerken, katının atom, molekül veya iyonlarıyla etkileşir. Bu durumda kapiler kondenzasyon adı verilen iç boşluklarda yoğunlaşma olayı gerçekleşir.

Gaz veya buhar, katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman adsorplayıcı ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşim olan fiziksel adsorpsiyon (Van der Waals) veya kimyasal reaksiyona benzer kuvvetli bir etkileşim oluşturan kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon, bir aktifleşme enerjisi eşliğinde oluştuğundan aktiflenmiş adsorpsiyon olarak da bilinir. Fiziksel adsorpsiyon genel olarak düşük sıcaklıklarda, kimyasal adsorpsiyon ise yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyonun azalması nedeniyle adsorpsiyon önce azalır ve daha sonra kimyasal adsorpsiyonun oluşmasından dolayı sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon artar. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bazı önemli farklılıklar Çizelge 1.2'de özetlenmiştir [27-28].

Çizelge 1.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, yoğunlaşma olayındaki kuvvetlere benzer. Bu nedenle, fiziksel adsorpsiyon, yüzey yoğunlaşması olarak da adlandırılır.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle, kimyasal adsorpsiyon, yüzey tepkimeleri olarak da adlandırılır.
Adsorpsiyon ısısı, gazların yoğunlaşma ısıları ile aynı büyüklüktedir.	Adsorpsiyon ısısı, tepkime ısıları ile aynı büyüklüktedir.
Yeteri kadar düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında oluşabilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
Oldukça hızlıdır, sıcaklık arttıkça azalır.	Hızını aktifleşme enerjisi belirler, Sıcaklık arttıkça artar.
Tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilir.	En fazla tek moleküllü biçimde olabilir.
Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz, sıcaklığın yükseltilip, basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir.	Kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok daha zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir.

1.3.1. Adsorpsiyon kuvvetleri

Apolar katılar üzerinde bir gazın adsorplanması, gaz molekülleri arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkan Van der Waals (dispersiyon, dağılma, London) kuvvetleriyle açıklanır. Bu tür etkileşimler, maddenin her fazında görülmekte olup, atom veya moleküller arasında sürekli çekici bir karakterdedir. Adsorplanan-adsorplayıcı potansiyelinin önemli bir kısmını bu kuvvetler oluşturmaktadır. Dispersiyon kuvvetlerinin doğası, ilk kez 1930 yılında London tarafından belirtilmiştir. London, kuantum mekaniğini kullanarak atomda veya molekülde elektronun salınım hareketi yapan bir geçici dipol momente sahip olduğunu varsaymıştır. Bu geçici dipol moment, herhangi bir anda çekirdek etrafında bulunan elektronların dağılımındaki simetrisinin bozulması sonucu oluşmaktadır. Geçici dipol momentin geniş bir zaman aralığında ortalama değeri ise sıfır olmaktadır. Katının yüzeyine yaklaşan bir molekülün geçici dipolü, katı yüzeyindeki bir atomu uyarır ve geçici dipoller oluşur. Bunlar birbirlerini çekecek şekilde etkileşirler.

Bir gazın bir katı üzerine adsorpsiyonu kendiliğinden, sistemin serbest enerjisindeki azalma eşliğinde gerçekleşir. Bu durumda adsorplanan atom veya moleküller ya yüzeye sıkıca tutunurlar ya da yüzey üzerinde serbestçe iki boyutlu hareket ederler. Adsorpsiyondan önce gaz molekülleri üç boyutlu hareket ettiklerinden, adsorpsiyon sonucu gazın serbestlik derecesi azalır. Adsorplanmış gaz daha düzenli hale geçtiği için sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olan entropide bir azalma olur ve bu durum

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (1-1)$$

veya

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ} \quad (1-2)$$

eşitlikleriyle açıklanabilir. Eşitlik 1-1 ve Eşitlik 1-2'e göre adsorpsiyon, her zaman ısı salan (ekzotermik) bir olaydır.

Bir gazın adsorplanmasında olduğu gibi adsorplanan maddenin molekülleri birbirlerini zayıf bir kuvvetle çekerlerse, yüzey bir molekül kalınlığında bir tabaka ile kaplanınca adsorpsiyon duracaktır. Moleküller arası kuvvetler, moleküller arası uzaklıkla ters orantılıdır. Bu nedenle ilk adsorplanan tek moleküllü tabaka, altındaki katı yüzeyin, diğer gaz molekülleri üzerindeki çekme kuvvetlerinin etkisini azaltır.

Kaynama sıcaklığı yüksek olan moleküller, kaynama sıcaklığı düşük olan moleküllerden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetine sahiptir. O halde adsorplanan maddenin kaynama sıcaklığı yükseldikçe adsorpsiyonu da artar.

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik adsorpsiyonun derecesini etkiler. Örneğin; silikajel suyu, aktif kömür ise benzeni daha çok adsorplar.

Adsorplanan maddenin adsorplanmış hali ile başlangıç halinin yoğunluklarının karşılaştırılması sonucu, adsorplanmış halin daha çok, yüksek basınca kadar sıkıştırılmış sıvıya benzediği görülmüştür. Aynı sonuca, benzer iki halin ısınma ısılarının karşılaştırılmasıyla da varılmıştır. Adsorplanmış halin yoğunluğu ve ısınma ısı başlangıç halinden daha büyük bulunmuştur [27, 28, 30].

1.3.2. Adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması

Sabit sıcaklıkta, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge derişimi arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” denir.

Genellikle adsorplanan miktar, 1 g adsorbanla adsorplanan gazın kütlesi, mol sayısı veya normal şartlardaki hacmi cinsinden verilebilir. Adsorpsiyon dengesi verileri izotermeler, izobarlar ve izosterler cinsinden çizilebilir. Bir adsorpsiyon süreci, en iyi şekilde sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafiğı olan izotermelerden anlaşılabilir. Adsorplanan bir maddenin izotermi genel olarak bir eğridir. Yaygın olarak bilinenleri; Freundlich, Langmuir, B.E.T. (Brauner-Emmett-Teller) adsorpsiyon izotermeleridir [27-30].

1.3.2.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gazın miktarı basınç arttıkça hızla artar ve bu artış katı yüzeyin gaz molekülleri ile doymasıyla yavaşlar. Bu değışimi göstermek için, Freundlich’in 1907 yılında önermiş olduğı bağıntı aşağıda verilmiştir. Freundlich eşitliğine göre, düşük basınçlarda adsorplanmış hacim, basıncın birinci kuvvetiyle orantılı olup Henry yasası ile özdeşleşir.

$$x/m = k.p^{1/n} \quad (1-3)$$

veya

$$x/m = k.C^{1/n} \quad (1-4)$$

Burada; x, m kütlesinin adsorpladığı gaz miktarını

C, Adsorplanan sıvının derişimini

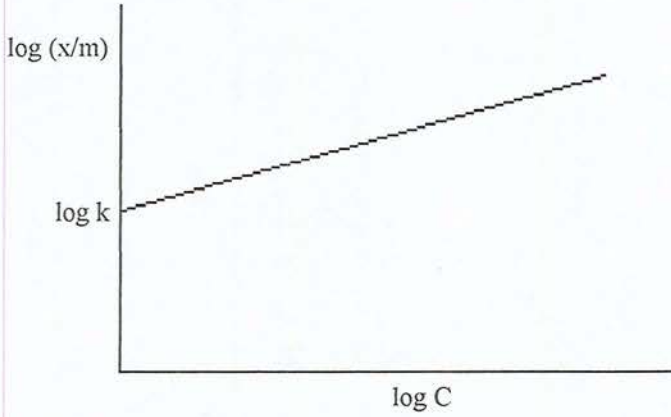
p, Gaz basıncını

k ve n, Freundlich sabitlerini göstermektedir.

Eşitlik 1-4’ün logaritması alınırsa;

$$\log (x/m) = \log k + (1/n).\log C \quad (1-5)$$

Eşitlik 1-5 elde edilir. Bu eşitlikteki $\log C$, $\log (x/m)$ 'e karşı grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden $1/n$ 'i, y eksenini kestiği noktadan da $\log k$ 'yı bulabiliriz. Elde edilen Freundlich adsorpsiyon izotermini Şekil 1.12'de gösterilmiştir [27-30].

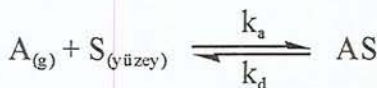


Şekil 1.12. Freundlich adsorpsiyon izotermini

1.3.2.2. Langmuir adsorpsiyon izotermini

Langmuir tarafından 1915 yılında verilen kuramsal bağıntı her basınç aralığında kullanılabilir. Bu izoterm denklemini, Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından ise istatistiksel olarak türetilmiştir.

Gaz adsorpsiyonunun en başarılı kuramsal yorumunu yapan Langmuir, adsorpsiyonda moleküllerin adsorplayıcı yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyon yaptığını ve adsorplanan moleküller ile serbest kalan moleküller arasında bir dinamik dengenin kurulduğunu kabul etmiştir. Buradaki adsorpsiyon hızı gazın basıncına ve adsorbanın örtünmemiş yüzeyine bağlıdır. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzeyle orantılı olarak değişir.



Burada; k_a , adsorpsiyon hız sabitini
 k_d , desorpsiyon hız sabitini göstermektedir.

Adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğundan,

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_a \cdot p \cdot S \cdot (1-Q) \quad (1-6)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_d \cdot S \cdot Q \quad (1-7)$$

$$k_a \cdot p \cdot S \cdot (1-Q) = k_d \cdot S \cdot Q \quad (1-8)$$

Burada; S , adsorbanın toplam yüzeyini
 Q , yüzeyin kaplanan kesrini
 $S \cdot Q$, kaplanan yüzeyi
 $S - S \cdot Q$, serbest yüzeyi göstermektedir.

Eşitlik 1-8'in düzenlenmesiyle;

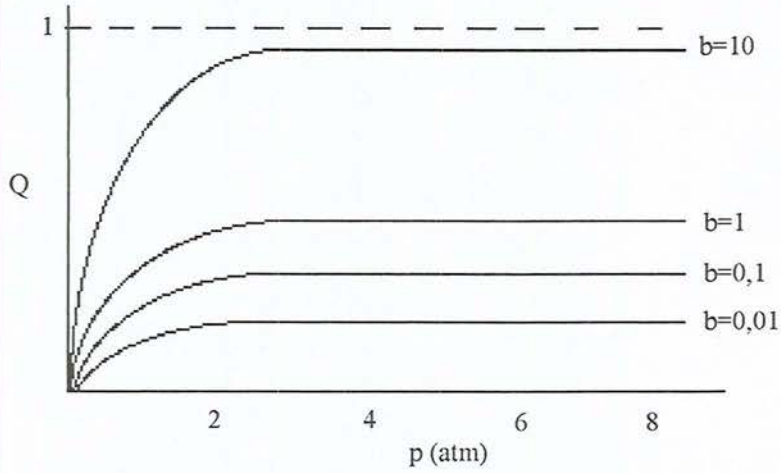
$$Q = \frac{k_a \cdot p}{k_d + k_a \cdot p} \quad (1-9)$$

elde edilir. Her iki taraf da k_d 'ye bölünüp, k_a/k_d 'ye b denildiğinde,

$$Q = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (1-10)$$

elde edilir.

Çeşitli p değerlerine karşı Q değerleri grafiğe geçirilirse, Şekil 1.13'de görülen aşağıdaki eğriler elde edilir. Elde edilen bu eğrilere Langmuir adsorpsiyon izotermi denir ve izleyen eşitliklerle verilirler.



Şekil 1.13. Farklı p ve Q değerlerinde Langmuir izotermi

$$y = x/m = k \cdot Q = \frac{k \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (1-11)$$

Burada; $k \cdot b = a$ denilmesiyle, Eşitlik 1-12 elde edilir.

$$y = x/m = \frac{a \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (1-12)$$

Eşitlik 1-12'nin tersi alınıp, yeniden düzenlendiğinde;

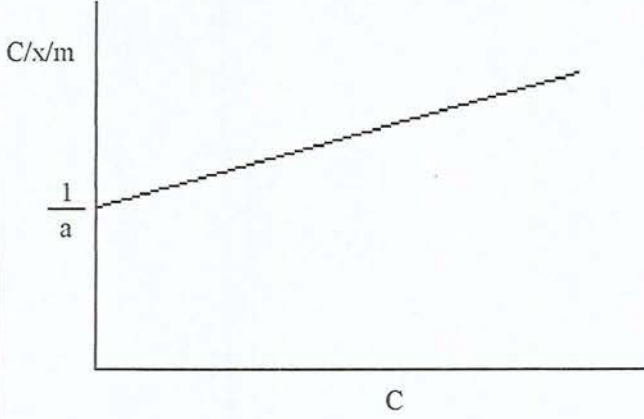
$$\left(\frac{1}{y} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{b}{a} \right) \cdot p \quad (1-13)$$

$$\frac{p}{x/m} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} \cdot p \quad (1-14)$$

veya

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} \cdot C \quad (1-15)$$

eşitlikleri elde edilir. Eşitlik 1-14 ve Eşitlik 1-15, Langmuir adsorpsiyon izotermi ifade eder. Buradan, $(C/x/m)$ 'e karşı C grafiğe geçirilirse (Şekil 1.14) Langmuir sabitleri (a ve b) bulunabilir.



Şekil 1.14. Langmuir adsorpsiyon izotermi

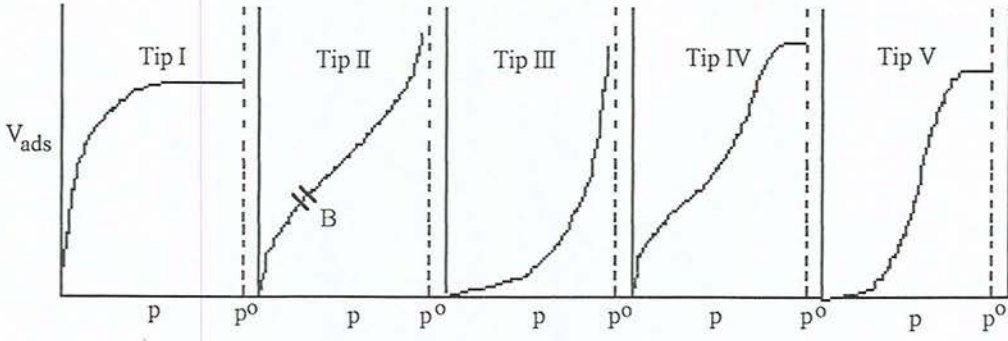
Langmuir izotermi, adsorpsiyonun kesin olarak tek tabaka olduğu haller için geçerlidir. Yüksek basınç ve derişimlerde adsorpsiyon bir maksimuma ulaşmalıdır. Halbuki Freundlich izoterm denklemleri, adsorpsiyonun basınç ve derişim ile sürekli olarak artması gerektiğini belirtir.

Langmuir eşitliği, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı olarak verilirse doğru sonuçlar verir. Langmuir eşitliği çözeltiden adsorpsiyon olayında çok kullanılır. Çok tabakalı adsorpsiyon için ise en başarılı model, BET denklemdir [27-30].

1.3.2.3. B.E.T.(Brunauer-Emmett-Teller) adsorpsiyon izotermi

Brunauer, beş çeşit adsorpsiyon izotermi ileri sürmüştür (Şekil 1.15). Brunauer izotermelerinde; p_0 , adsorplanan maddenin doymuş buhar basıncını; E_1 , ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısını ve E_L , adsorplananın yoğunlaşmasını göstermektedir. Şekil 1.15'de gösterilen bu izotermi sırasıyla inceleyelim:

Tip-I, Langmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Diğerleri çok tabaka izotermileridir.



Şekil 1.15. Brunauer izotermi

Tip-II, S-biçiminde izotermdir ve çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu gösterir. İlk tabakanın adsorpsiyon ısı E_1 olsun. Diğer tabakalardaki adsorpsiyon ısıları iyi bir yaklaşımla E_L yoğunlaşma ısısına eşittirler. Brunauer, Emmett ve Teller, tek tabaka için verilen Langmuir denklemini çok tabaka adsorpsiyonu için genişletmişlerdir. BET izotermi, Tip-II biçimindedir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka, biraz dolmaktadır. Fakat tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir. Böyle katılarda B noktası, tek tabaka kapasitesine eşit olur.

Tip-III, adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir izoterm türüdür. Çok tabakalı adsorpsiyon, diferansiyel adsorpsiyon ısısının pozitif veya negatif oluşuna bağlı olarak sırasıyla Tip-II ve Tip-III izoterm türlerini verir.

Tip-IV-V ise gözenekli katılara karşılık gelen izoterm türleridir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon, yalnızca adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda oluşur. B.E.T kuramı düşük bağıl basınçlarda ($p/p_0 = 0.05-0.03$ aralığında) güvenilirdir.

BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla, daha sonraları Hill tarafından düzenlenmiş ve aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

a- Katı adsorplayıcının yüzeyi uniform (tekdüze) olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbiriyle eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.

b- İlk tabakaya adsorplanmış moleküller yerleşmiş olup, yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.

c- Her bir tabakada adsorplanmış olan moleküller, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlarlar.

d- Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.

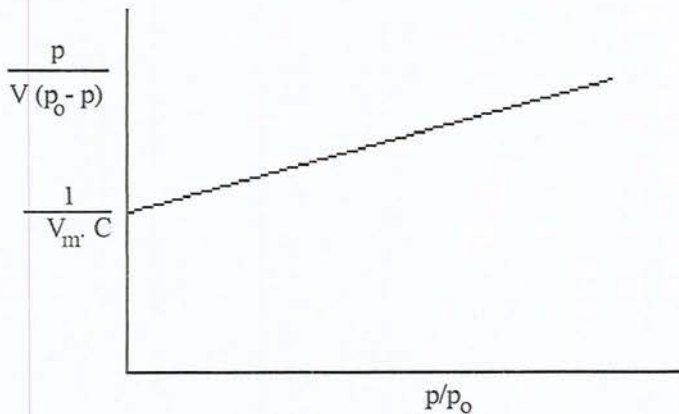
e- İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyde doğrudan etkileşimde bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjiye sahiptir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET izoterm denklemleri genellikle, çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon olup, yalnızca gazın yoğunlaşma sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. Örneğin; N_2 gazı ile çalışılırken sıvı azotun kaynama sıcaklığı olan $-196^\circ C$ sıcaklık gerekir. Çok tabakalı adsorpsiyon için Eşitlik 1-16 sıklıkla kullanılmaktadır [28, 29].

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c-1) \cdot p}{V_m \cdot c \cdot p_0} \quad (1-16)$$

Burada; p_0 , adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncını, c , $E_1 - E_L = R \cdot T \cdot \ln c$ bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan sabiti

V_m , yüzeyin tek tabaka ile kaplandığı hacmi göstermektedir.

p/p_0 'a karşı $p/V(p_0 - p)$ grafiğe geçirilirse Şekil 1.16'daki gibi bir doğru elde edilir. Doğrunun y eksenini kestiği nokta $1/V_m \cdot c$ 'i verir [11].



Şekil 1.16. BET adsorpsiyon izotermi

1.3.3. Çözeltiden adsorpsiyon

Çözeltilerin katı yüzeyine tutulması işlemi olan adsorpsiyonda, adsorplayıcı ile etkileşen tanecikler öncelikle katının en aktif merkezine tutunurlar. Bu aktif merkezler doyurulduktan sonra katı yüzeyi önce adsorplanan tanecikleri ile bir tabaka halinde kaplanır. Eğer adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon ise bu tabaka tamamlandığında adsorpsiyon da sonlanır. Eğer adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon ise ve birinci tabakanın üzerine yeni tabakalar oluşturacak kadar adsorplayıcı-adsorplanan etkileşmesi varsa çok tabakalı adsorpsiyon oluşur. Çoğu kez yarıçapı 1,5 nm'den küçük olan mikro gözeneklerle, yarıçapı 50 nm'den büyük olan makro gözeneklerdeki adsorpsiyon tek tabakalıdır. Yarıçapı 1,5 nm ile 50 nm arasında olan mezo gözeneklerde ise çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir.

Çözeltiden adsorpsiyona genellikle Langmuir ve Freundlich eşitlikleri uygulanır. Çalışma yöntemi gaz adsorpsiyonuna göre daha kolay, fakat sonuçlar daha az duyarlıdır. Bunun başlıca sebepleri;

a- Çözücünün de çözünen yanında adsorbe olması,

b- Çözünen moleküllerin büyük ve karmaşık şekilli olmaları yüzünden yüzey alan değerlerinin belirsiz olmasıdır.

Çözeltiden adsorpsiyon için BET izotermi, Eşitlik 1-17'deki gibi verilebilir.

$$\frac{C}{(C_s - C)(x/m)} = \frac{1}{B \cdot Q} + \frac{B-1}{B \cdot Q} \cdot \frac{C}{C_s} \quad (1-17)$$

Burada; C, dengedeki çözelti derişimini

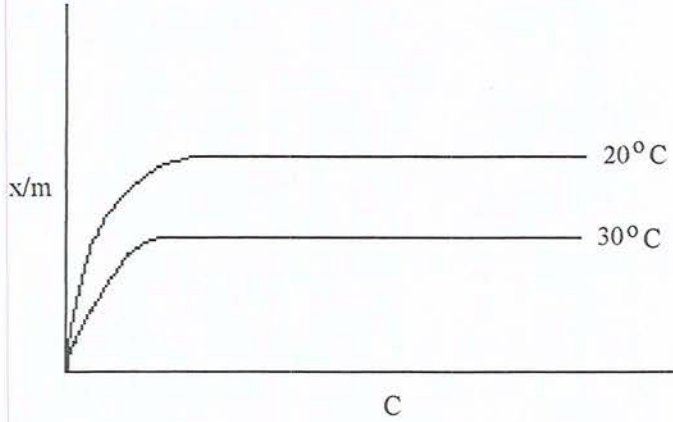
C_s, katının adsorpladığı derişimi

Q, yüzeyde oluşan tek tabakaya bağlı olarak adsorbanın adsorpladığı miktarı

B, yüzeydeki moleküller arası etkileşim enerjisine bağlı sabiti göstermektedir [11, 28, 29].

1.3.4. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi

Özellikle düşük derişimlerde, izotermin sıcaklığın artması ile azalması, Şekil 1.17'de gösterildiği gibidir. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça çözünme ile yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin zayıflamasıdır. Ayrıca sıcaklık arttıkça çözünen maddenin çözücüdeki çözünürlüğü de artar [29].

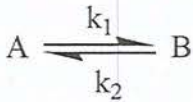


Şekil 1.17. Adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi

1.3.5. Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği

1.3.5.1. Adsorpsiyon kinetiği

İyonların, sıvı fazdan katı faza adsorpsiyonu, tersinir bir reaksiyon olarak düşünülebilir. Bu nedenle reaksiyon hız ifadesi için, basit birinci dereceden kinetik model uygulanabilir. Bu ise aşağıdaki tepkimede gösterildiği gibidir [31].



Birinci dereceden tersinir reaksiyonlar için hız ifadesi aşağıdaki gibi çıkartılabilir.

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = [A_o] \cdot \frac{dX_A}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (1-18)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 ([A_o] - [A_o] \cdot [X_A]) - k_2 ([B_o] + [A_o] \cdot [X_A]) \quad (1-19)$$

Burada; [B], herhangi bir t anında, iyonun adsorban üzerindeki derişimi

[A], herhangi bir t anında, çözeltideki derişimi

[B_o] ve [A_o], sırasıyla adsorban ve çözeltideki başlangıç derişimlerini

[X_A], iyonun adsorbana tutulan kesrini

k₁ ve k₂, birinci dereceden hız sabitlerini göstermektedir.

Denge halinde,

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = 0 \quad (1-20)$$

ve

$$[X_{Ad}] = \frac{K \cdot \frac{[B_d]}{[A_o]}}{K + 1} \quad (1-21)$$

Burada; [X_{Ad}], denge halinde dönüşen iyonun kesrini

K, denge sabitini göstermekte olup Eşitlik 1-22'deki gibi ifade edilmektedir.

$$K = \frac{[B_d]}{[A_d]} = \frac{[B_o] + [A_o] \cdot [X_{Ac}]}{[A_o] - [A_o] \cdot [X_{Ad}]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (1-22)$$

Burada; [B_d] ve [A_d] sırasıyla iyonun adsorban ve çözeltideki denge derişimlerini göstermektedir. Eşitlik 1-19, Eşitlik 1-21 ve Eşitlik 1-22'den hız ifadesi, aşağıdaki gibi düzenlenebilir.

$$\frac{d[X_A]}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot ([X_{Ad}] - [X_A]) \quad (1-23)$$

İfadenin integralinin alınması ve k₂ yerine Eşitlik 1-22'deki eşdeğerinin konulmasıyla aşağıdaki ifade elde edilir.

$$-\ln \left(1 - \frac{[X_A]}{[X_{Ad}]} \right) = k_1 \left(1 + \frac{1}{K} \right) \cdot t \quad (1-24)$$

Ayrıca, Eşitlik 1-24'ün yeniden düzenlenmesiyle, Trivedi ve arkadaşları tarafından geliştirilen, Lagergren hız eşitliği (Eşitlik 1-25) elde edilebilir [2].

$$\ln (q_d - q) = \ln q_d - k_{ad} \cdot t \quad (1-25)$$

Burada; k_{ad} , adsorpsiyon hız sabitini

q_d , dengedeki 1 g adsorbanın adsorpladığı madde miktarını

q , t anında 1 g adsorbanın adsorpladığı madde miktarını göstermektedir.

Eşitlik 1-26 ise toplam hız sabiti olarak ifade edilmektedir.

$$k_{ad} = k_1 (1 + K^{-1}) = k_1 + k_2 \quad (1-26)$$

1.3.5.2. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi, entropi ve serbest enerji değişimlerinden denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak irdelenebilir. Bu parametreler aşağıda verilen eşitliklerden hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K \quad (1-27)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad (1-28)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (1-29)$$

Burada; R, gaz sabitini

ΔG° , standart serbest enerjiyi

ΔH° , standart entalpiyi

ΔS° , standart entropiyi

K, denge sabitini göstermektedir.

Adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır. Olay kendiliğinden oluştuğundan $\Delta G^{\circ} < 0$ olur. Örneğin, bir katı yüzeyinde gaz adsorpsiyonunu düşünelim. Yüzeyde bulunan moleküller dengesiz kuvvete sahip olup, dışarıdan kuvvet geldiğinde dengesiz kuvvetler doyurulur ve yüzeydeki yüzey gerilimi düşer. Yüzey gerilimi, yüzey serbest enerjisine eşit olur. Dolayısıyla, serbest enerji de düşer ve adsorpsiyon olayında $\Delta H^{\circ} < 0$ olmalıdır ve bu durumda $\Delta G^{\circ} < 0$ olur. Adsorpsiyon olayı gerçekten kuramsal olarak da ekzotermik bir olaydır. Bazı kimyasal adsorpsiyon olaylarında $\Delta H^{\circ} > 0$ bulunması ise istisnadır. Bunun nedeni, yüzeyde ayrışma olmasıdır [28-29].

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Sepiyolit (Sivrihisar/Mayaş Madencilik)
Bentonit (Kale Madencilik, Çan/Çanakkale)
% 36,5'luk HCl, (Merck)
% 98'lik H₂SO₄, (Merck)
Asit Kırmızısı 57 (Sandoz, patentli)
Asit Mavisi 294 (Sandoz, patentli)
Deiyonize su

2.2. Kullanılan Aletler

Spektrofotometre (Shimadzu UV-210 PC-UV-VIS)
pH metre (Corning pH/ion analyzer 350)
Terazi (Ohaus-Analytical plus)
Etüv (Memmert)
Manyetik karıştırıcı (Ikamag RCT)
Taramalı elektron mikroskopu
Elek seti (Retsh-Vibra)

2.3. Deneysel Çalışmalar

2.3.1. Adsorbanın hazırlanması

Değirmende öğütülmüş olan killer (bentonit ve sepiyolit), 120°C'de etüvde kurutulduktan sonra, Retsh-Vibra elek setinde 230 mesh parçacık boyutuna elenmiştir.

2.3.2. Bentonitin aktifleştirilmesi

% 50 (v/v) oranında 200 ml % 98'lik H_2SO_4 ve deiyonize su çözeltilisine 15 g bentonit eklenerek bir saat mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım, süzöldükten sonra deiyonize su ile üç kez yıkanmıştır. $120^{\circ}C$ 'de etövide kurutulan kil, havanda eski boyutuna getirildikten sonra aynı sıcaklıkta etövide tekrar iki saat kurutulmuştur.

2.3.3. Adsorpsiyon deneyleri

İlk olarak, belirli derişimlerdeki 50 ml'lik AK 57 ve AM 294 boya çözeltilerinin istenen pH'a ayarlanması HCl ve NaOH eklenmesiyle gerçekleştirilmıştir. Daha sonra 0,5 g adsorban; (sepiyolit, bentonit veya aktif bentonit) bu çözeltilerin üzerine eklenerek karıştırılmıştır. Bu deneylerde sabit sıcaklıktaki su banyosu kullanılarak farklı sıcaklıklarda ve zaman aralıklarında çalışılmıştır. Çözelti, bekleme süresi sonunda süzölerek; uygun seyreltme yapılmış ve spektrofotometre aracılığı ile absorbansı ölcölmüştür. AK 57 için 512,40 nm'deki, AM 294 için 605,50 nm'deki absorpsiyon değerlerinden çözelti derişimleri hesaplanmıştır.

3. DENEY SONUÇLARI

3.1. Kullanılan Adsorbanların Kimyasal Analizleri

Kullanılan adsorbanların (sepiyolit, bentonit) kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan adsorbanların kimyasal bileşimleri

Bileşen	% Bileşim	
	Sepiyolit	Bentonit
CaO	7,52	1,53
MgO	25,5	2,13
K ₂ O	0,80	1,42
Na ₂ O	0,54	0,50
SiO ₂	51,2	78,5
TiO ₂	0,05	----
Fe ₂ O ₃	0,40	0,76
Al ₂ O ₃	1,04	15,4

3.2. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

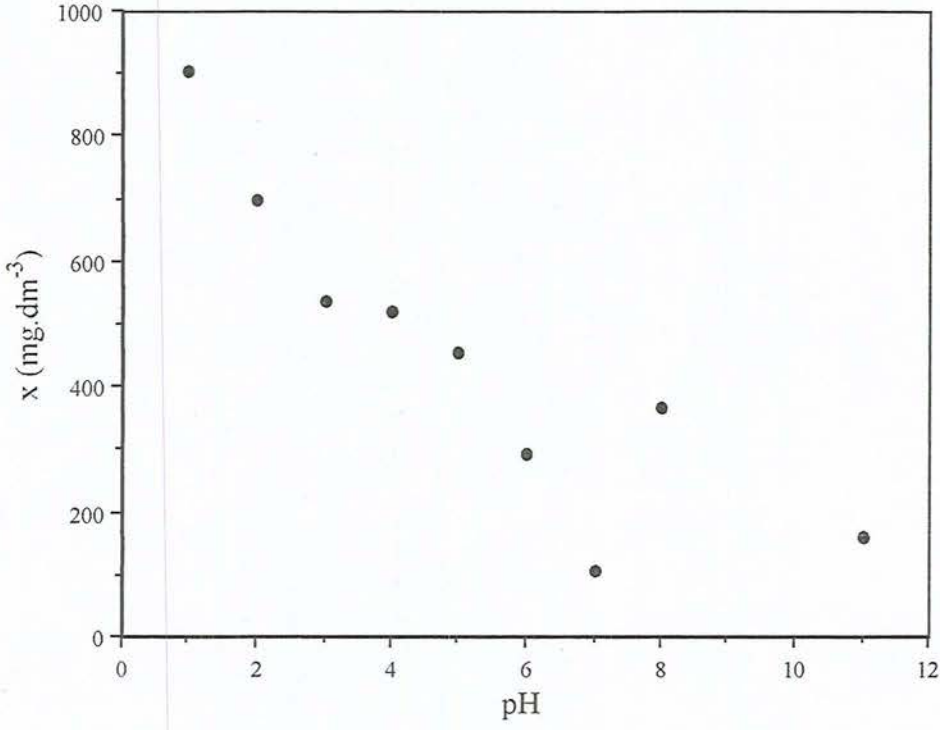
AK 57 ve AM 294 boyalarının, 1000 mg.dm⁻³ sabit derişimindeki çözeltilerinin, 20°C sabit sıcaklıkta, 1-11 pH aralığında, 60 dk bekleme süreleri sonundaki bentonit, aktif bentonit ve sepiyolit üzerine adsorpsiyon değerleri Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3’de verilmiştir. Bu verilerden elde edilen Şekil 3.1 bentonit üzerine AK 57’nin (1000 mg.dm⁻³) adsorpsiyonunun pH ile değişimini; Şekil 3.2 aktif bentonit üzerine AK 57’nin (1000 mg.dm⁻³) adsorpsiyonunun pH ile değişimini; Şekil 3.3 sepiyolit üzerine AK 57’nin (1000 mg.dm⁻³) adsorpsiyonunun pH ile değişimini; Şekil 3.4 bentonit üzerine AM 294’ün (1000 mg.dm⁻³) adsorpsiyonunun pH ile değişimini; Şekil 3.5 aktif bentonit üzerine AM 294’ün (1000 mg.dm⁻³) adsorpsiyonunun pH ile değişimini; Şekil 3.6 sepiyolit üzerine AM 294’ün (1000 mg.dm⁻³) adsorpsiyonunun pH ile değişimini göstermektedir.

Çizelge 3.2. Bentonit, aktif bentonit ve sepiyolit üzerine 1000 mg.dm^{-3} derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun 20°C 'de pH ile değişim değerleri

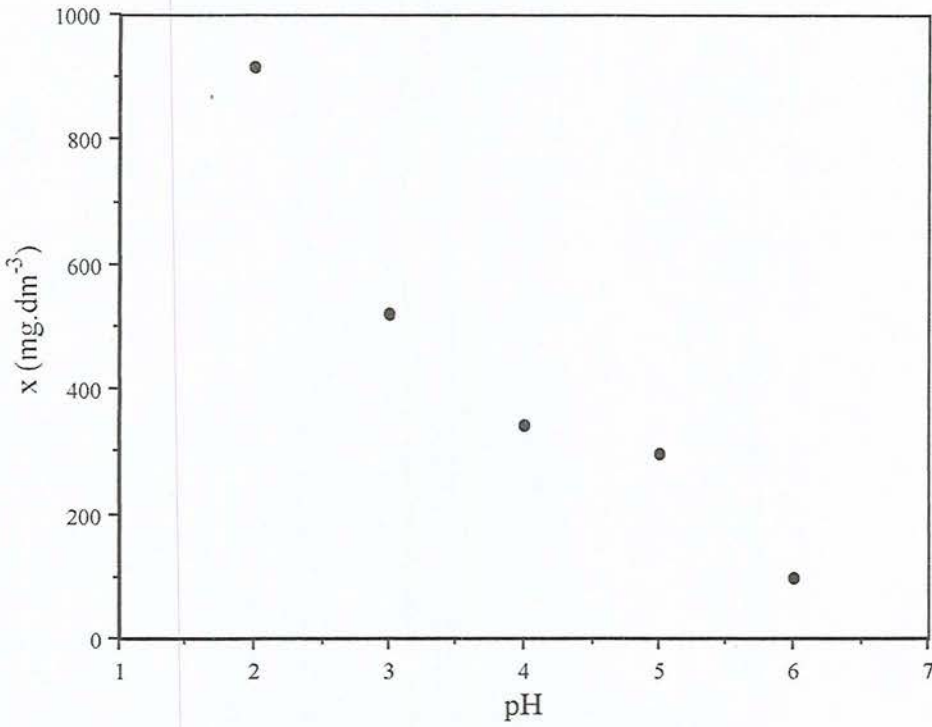
pH	Bentonit		Aktif Bentonit		Sepiyolit	
	C (mg.dm^{-3})	x (mg.dm^{-3})	C (mg.dm^{-3})	x (mg.dm^{-3})	C (mg.dm^{-3})	x (mg.dm^{-3})
1	94,0	906,0	--	--	57,1	942,9
2	300,6	699,4	83,2	916,8	192,1	807,8
3	464,5	535,5	478,1	521,8	190,9	809,2
4	478,2	521,8	657,3	342,7	201,5	798,5
5	546,6	453,3	701,9	298,2	263,5	736,5
6	705,7	294,3	901,5	98,5	561,9	438,1
7	891,8	108,2	1086,4	--	901,1	98,9
8	630,3	369,7	1198,5	--	691,6	308,4
9	1035,6	--	1204,0	--	698,8	301,2
10	1025,2	--	1360,6	--	1038,3	--
11	840,4	159,6	1335,1	--	1131,0	--

Çizelge 3.3. Bentonit, aktif bentonit ve sepiyolit üzerine 1000 mg.dm^{-3} derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun 20°C 'de pH ile değişim değerleri

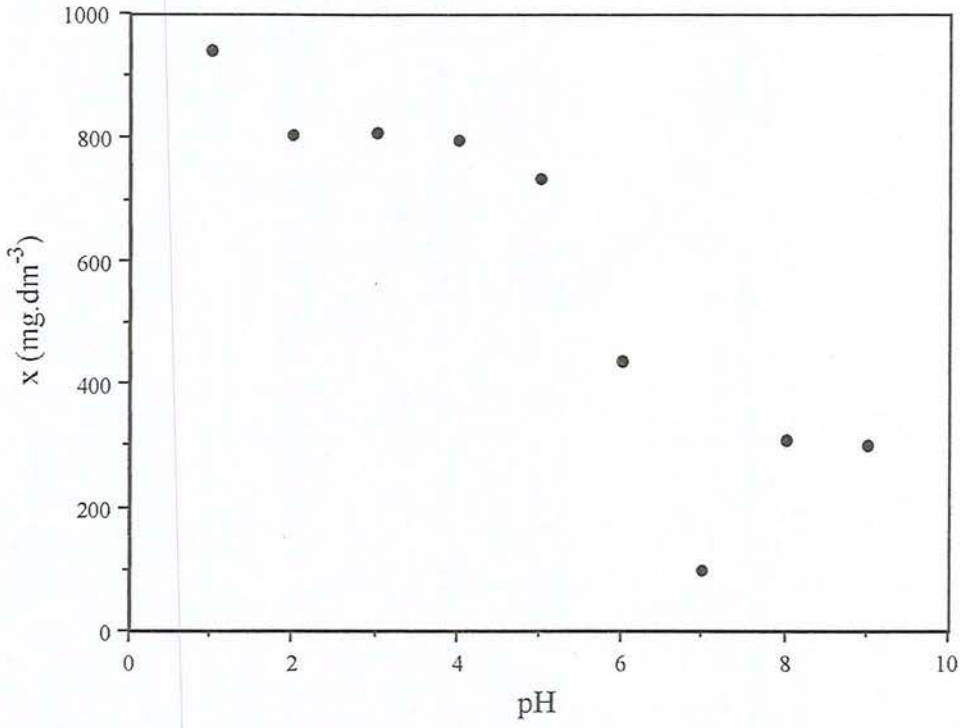
pH	Bentonit		Aktif Bentonit		Sepiyolit	
	C (mg.dm^{-3})	x (mg.dm^{-3})	C (mg.dm^{-3})	x (mg.dm^{-3})	C (mg.dm^{-3})	x (mg.dm^{-3})
1	85,0	915,0	448,7	551,2	75,9	924,1
2	320,0	680,1	530,9	469,1	394,4	605,6
3	407,0	593,1	754,1	245,9	470,4	529,6
4	443,5	556,5	780,1	219,9	440,8	559,2
5	487,8	512,2	888,2	111,8	439,1	560,9
6	517,7	482,3	918,4	81,6	429,8	570,9
7	607,1	392,9	867,3	132,7	975,7	24,3
8	526,1	473,9	866,9	133,1	1376,0	--
9	614,3	385,7	1142,8	--	701,0	299,3
10	602,4	397,6	1210,6	--	910,7	89,3
11	487,6	512,5	1178,1	--	679,8	320,2



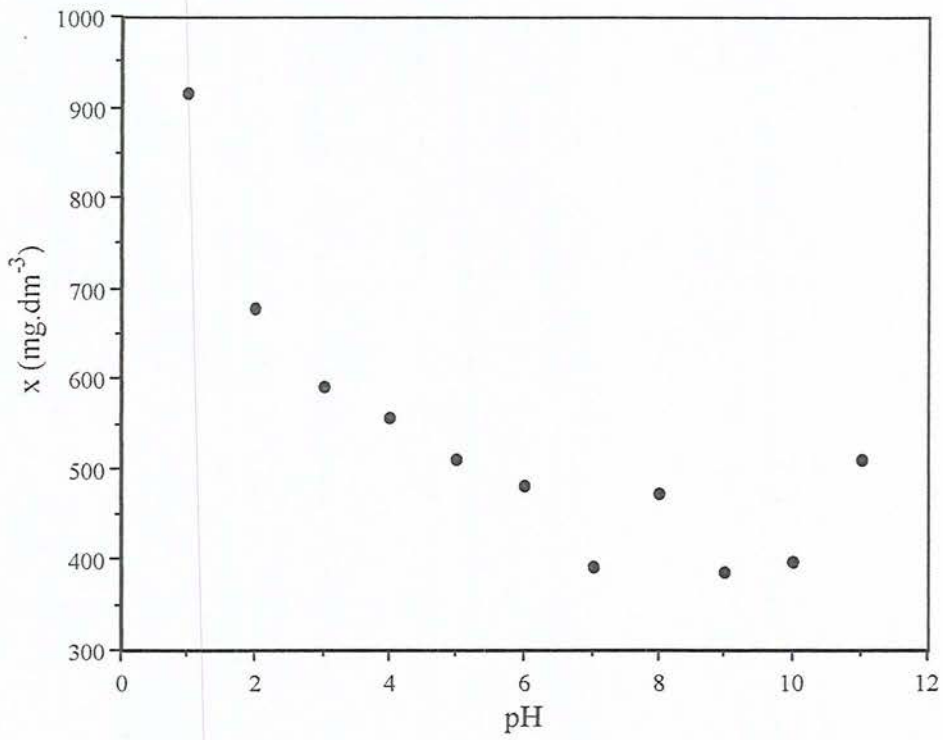
Şekil 3.1. Bentonit üzerine 20°C sabit sıcaklıktaki 1000 mg.dm⁻³ derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun pH ile değişimi



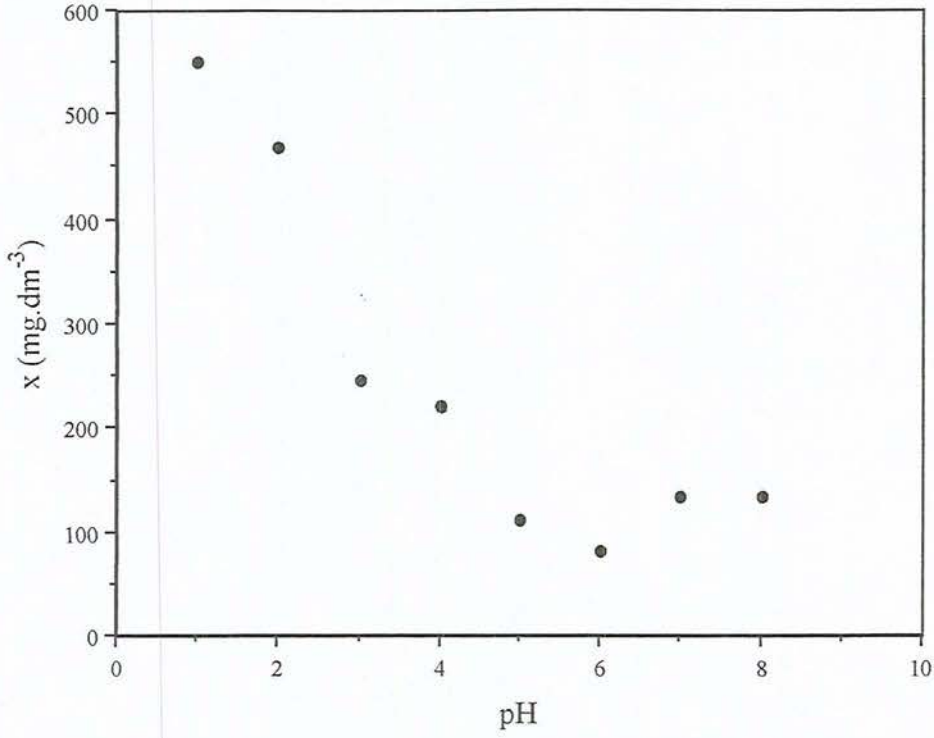
Şekil 3.2. Aktif bentonit üzerine 20°C sabit sıcaklıktaki 1000 mg.dm⁻³ derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun pH ile değişimi



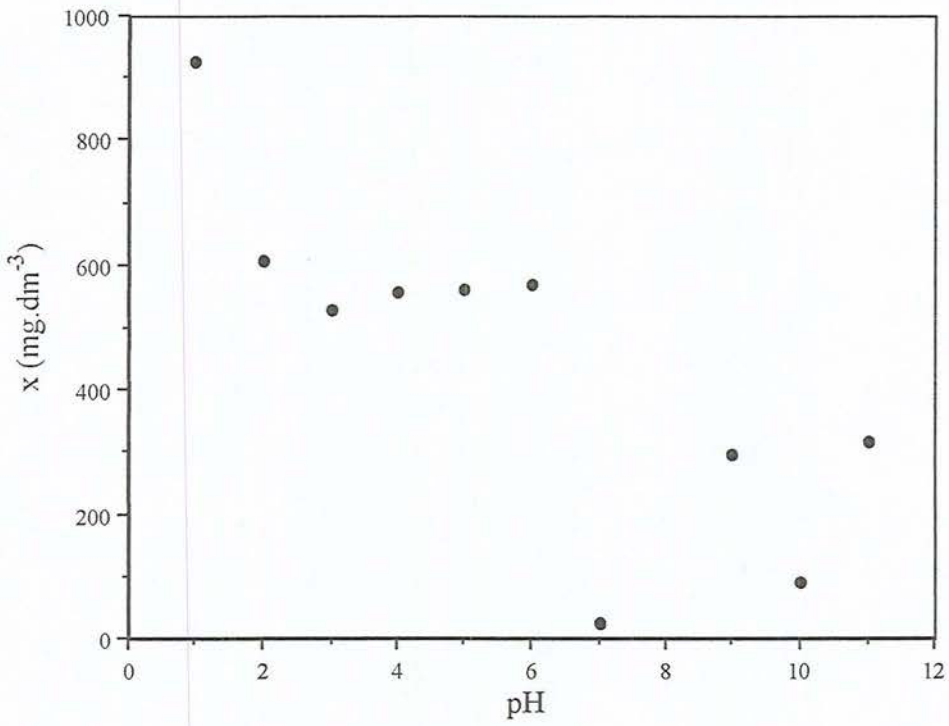
Şekil 3.3. Sepiyolit üzerine 20°C sabit sıcaklıktaki 1000 mg.dm⁻³ derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun pH ile değişimi



Şekil 3.4. Bentonit üzerine 20°C sabit sıcaklıktaki 1000 mg.dm⁻³ derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun pH ile değişimi



Şekil 3.5. Aktif bentonit üzerine 20°C sabit sıcaklıktaki 1000 mg.dm⁻³ derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun pH ile değişimi



Şekil 3.6. Sepiyolit üzerine 20°C sabit sıcaklıktaki 1000 mg.dm⁻³ derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun pH ile değişimi

3.3. Bentonit ve Aktif Bentonitin Adsorpsiyon Sonuçları

Bentonit ve aktif bentonit üzerine 1500 mg.dm^{-3} derişimindeki AK 57'nin farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları Çizelge 3.4'de; 2500 mg.dm^{-3} derişimindeki AK 57'nin yine farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları ise Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Bentonit ve aktif bentonit üzerine 1500 mg.dm^{-3} derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişim değerleri

t (dk)	Bentonit, x (mg.dm^{-3})			Aktif bentonit, x (mg.dm^{-3})		
	20 °C	40 °C	60 °C	20 °C	40 °C	60 °C
15	219,4	546,5	469,6	815,2	911,6	1048,8
30	308,4	362,2	378,3	617,1	846,1	947,8
45	286,4	422,9	344,2	962,0	915,3	1008,0
60	400,2	801,5	377,4	1044,5	1007,0	1029,5
75	243,4	685,5	430,0	1200,7	1068,5	1054,9
90	719,0	466,8	466,8	1076,3	1130,5	1013,0
120	764,9	568,4	502,6	1065,9	1094,8	1123,5
150	583,5	545,0	447,3	1071,9	1105,5	1049,9
180	473,3	458,4	462,5	1135,7	1048,4	1091,2
210	543,2	539,7	443,7	1212,9	956,1	1065,1
240	508,3	408,7	447,0	1179,9	1159,5	1046,0
270	487,6	542,2	421,9	1191,6	1095,3	1101,9
300	493,9	575,4	473,4	1175,9	1102,2	1112,1

Çizelge 3.5. Bentonit ve aktif bentonit üzerine 2500 mg.dm^{-3} derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişim değerleri

t (dk)	Bentonit, x (mg.dm^{-3})			Aktif bentonit, x (mg.dm^{-3})		
	20 °C	40 °C	60 °C	20 °C	40 °C	60 °C
15	994,3	607,0	683,4	1145,1	1808,6	2132,9
30	838,7	869,3	725,0	1209,8	1738,0	2070,4
45	821,8	789,3	751,7	1026,2	1803,8	2053,7
60	520,6	491,4	775,6	981,3	1785,5	2033,6
75	1135,3	737,7	538,7	941,9	1891,4	2010,2
90	1257,4	637,4	692,5	1003,0	1876,2	1995,5
120	947,2	520,4	736,0	1672,0	1899,5	2071,4
150	1160,3	678,3	872,8	1429,0	1972,4	2129,6
180	1302,5	574,2	772,3	1638,0	1933,8	2023,2
210	1376,0	901,3	818,5	1280,2	2133,9	1994,2
240	1081,1	714,9	953,6	1552,3	2091,0	2124,8
270	1281,7	859,4	820,8	1509,7	2052,4	2078,8
300	1284,9	899,9	762,1	1395,7	2134,4	2150,2

Bentonit ve aktif bentonit üzerine 1500 mg.dm^{-3} derişimindeki AM 294'ün farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları Çizelge 3.6'da; 2500 mg.dm^{-3} derişimindeki AM 294'ün yine farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları ise Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.6. Bentonit ve aktif bentonit üzerine 1500 mg.dm^{-3} derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişim değerleri

t (dk)	Bentonit, x (mg.dm^{-3})			Aktif bentonit, x (mg.dm^{-3})		
	20 °C	40 °C	60 °C	20 °C	40 °C	60 °C
15	399,7	410,6	700,2	933,6	549,4	710,2
30	348,8	416,3	617,7	915,7	418,4	918,3
45	494,6	426,7	694,3	773,9	555,0	645,3
60	414,1	446,3	745,6	756,9	551,1	680,1
75	468,5	417,1	737,3	747,4	429,7	756,2
90	448,0	518,9	688,6	705,2	546,3	609,6
120	421,0	549,4	764,3	772,6	532,0	756,2
150	602,9	431,9	732,6	775,6	629,9	801,3
180	425,4	431,5	862,2	852,6	875,1	822,6
210	419,4	455,0	823,5	806,5	635,4	831,4
240	318,8	468,0	791,7	875,7	663,8	856,7
270	421,5	507,6	818,3	918,3	643,8	900,6
300	451,9	544,2	810,9	910,9	715,2	905,9

Çizelge 3.7. Bentonit ve aktif bentonit üzerine 2500 mg.dm^{-3} derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişim değerleridir

t (dk)	Bentonit, x (mg.dm^{-3})			Aktif bentonit, x (mg.dm^{-3})		
	20 °C	40 °C	60 °C	20 °C	40 °C	60 °C
15	673,1	1278,4	1043,0	1397,9	810,2	1000,8
30	598,7	1279,5	819,8	1456,4	931,1	1113,0
45	684,9	1153,6	738,8	1451,8	798,9	990,3
60	681,8	1168,7	700,1	1570,7	766,7	986,4
75	755,4	1335,8	854,6	1495,3	824,5	1016,4
90	634,0	1264,4	771,9	1327,0	749,3	1045,1
120	672,3	1354,3	825,4	1505,8	838,9	1040,3
150	728,4	1243,0	680,1	1537,1	824,5	1000,3
180	797,6	1147,7	701,9	1488,9	900,7	1091,7
210	837,6	1220,9	784,5	1595,7	1023,2	1059,5
240	734,9	1104,9	853,7	1606,9	1049,1	1129,5
270	832,8	1303,3	898,1	1602,6	1040,8	1096,0
300	965,1	1308,5	912,0	1643,0	1106,0	1119,1

3.4. Bentonit ve Aktif Bentonit için İzoterm Çalışması

Çizelge 3.8'de bentonit ve aktif bentonit üzerine 20°C sabit sıcaklıkta, farklı derişimlerdeki (1000 mg.dm⁻³, 1500 mg.dm⁻³, 2000 mg.dm⁻³ ve 2500 mg.dm⁻³) AK 57'nin, adsorpsiyon sonuçları verilmektedir. Bentonit üzerine 20°C sabit sıcaklıkta, AK 57'nin, 300 dk bekleme süresi sonundaki verilerinden yararlanılarak çizilen Freundlich izotermi Şekil 3.7'de; aktif bentonit üzerine 20°C sabit sıcaklıkta, AK 57'nin, 300 dk bekleme süresi sonundaki verilerinden yararlanılarak çizilen Freundlich izotermi ise Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

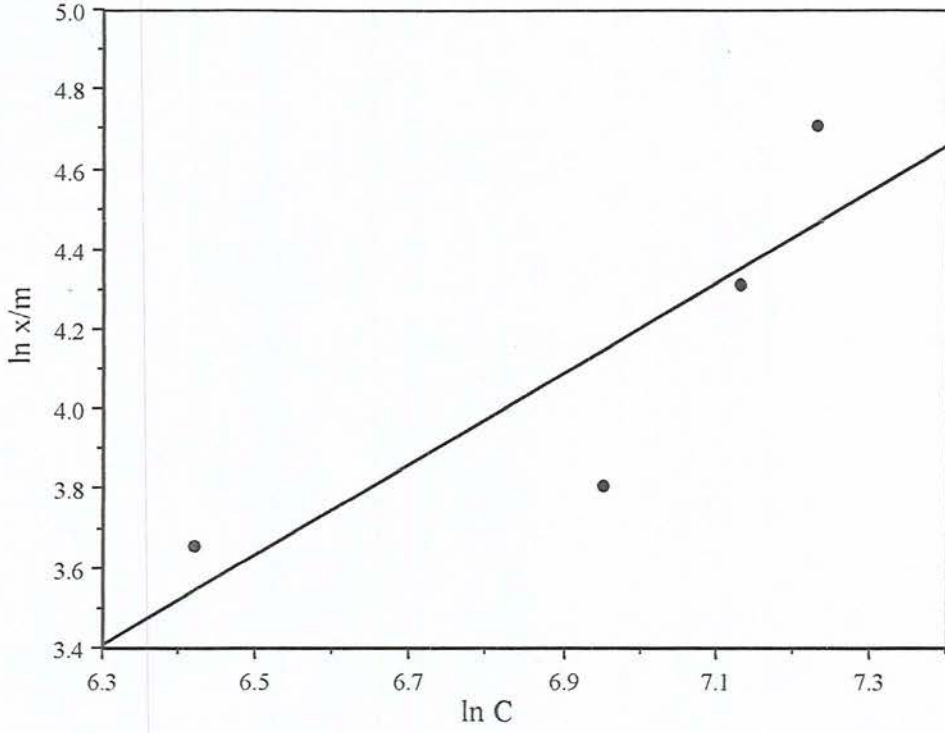
Çizelge 3.8. Bentonit ve aktif bentonit üzerine 20°C'de, farklı derişimlerdeki AK 57'nin adsorpsiyonunun sonuçları

Adsorban	Derişim (mg.dm ⁻³)	C (mg.dm ⁻³)	x (mg.dm ⁻³)	x/m (mg.g ⁻¹)	ln C	ln x/m
Bentonit	1000	612,6	387,4	38,7	6,42	3,66
	1500	1048,1	451,9	45,2	6,95	3,81
	2000	1253,2	746,8	74,7	7,13	4,31
	2500	1384,6	1115,4	111,5	7,23	4,71
Aktif Bentonit	1000	208,9	791,1	79,1	5,34	4,37
	1500	589,1	910,9	91,1	6,38	4,51
	2000	873,2	1126,8	112,6	6,77	4,72
	2500	1104,3	1395,7	139,6	7,01	4,94

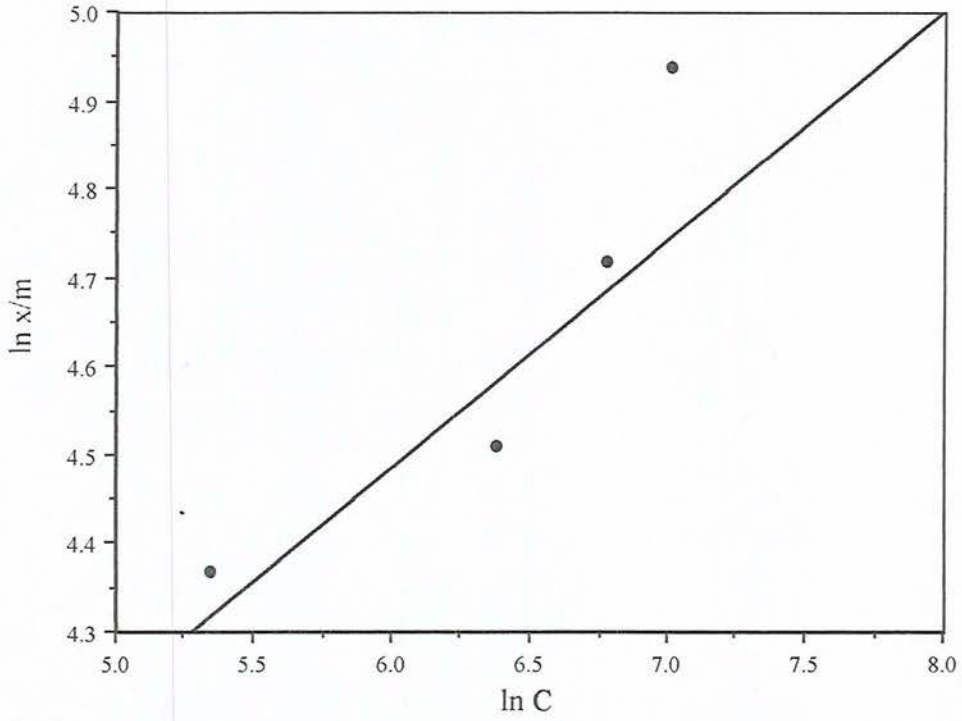
Çizelge 3.9'de bentonit ve aktif bentonit üzerine AK 57'nin 20°C sabit sıcaklıktaki adsorpsiyonunun Freundlich sabitleri, Standart serbest enerjisi verilmiştir.

Çizelge 3.9. Bentonit ve aktif bentonit üzerine AK 57'nin 20°C sabit sıcaklıktaki Freundlich sabitleri, standart serbest enerjileri

Adsorban	C _B (mg.dm ⁻³)	C _A (mg.dm ⁻³)	K	k (dm ³ .g ⁻¹)	n	ΔG° (J.mol ⁻¹)
Bentonit	451,9	1048,1	0,43	0,02	0,88	+2057,0
Aktif Bentonit	910,9	589,1	1,55	14,5	3,25	-1068,1



Şekil 3.7. Bentonit üzerine 20°C'de AK 57'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.8. Aktif bentonit üzerine 20°C'de AK 57'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi

3.5. Sepiyolit için Adsorpsiyon Sonuçları

Sepiyolit üzerine 1500 mg.dm^{-3} ve 2500 mg.dm^{-3} derişimlerindeki AK 57'nin farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları Çizelge 3.10'da; aynı derişimlerdeki AM 294'ün yine farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları ise Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.10. Sepiyolit üzerine 1500 mg.dm^{-3} ve 2500 mg.dm^{-3} derişimlerindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişim değerleri

t (dk)	C, 1500 mg.dm^{-3}			C, 2500 mg.dm^{-3}		
	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C
15	486,2	643,7	722,6	861,8	763,0	1372,5
30	486,7	583,5	681,2	717,8	572,6	1201,2
45	511,6	516,2	704,3	837,2	804,7	1060,6
60	276,7	494,3	696,7	657,1	600,7	1156,6
75	538,5	914,1	632,2	627,7	715,5	1387,4
90	500,2	657,9	683,5	724,2	718,6	1195,2
120	400,6	751,6	643,2	440,3	675,9	1141,4
150	315,6	581,4	754,6	335,6	506,5	1184,0
180	229,5	567,7	816,6	237,1	413,3	1248,5
210	239,6	518,2	756,2	211,2	543,6	1010,6
240	214,0	472,0	736,9	307,2	488,8	1226,9
270	194,4	489,5	669,0	308,8	484,2	881,9
300	187,6	440,3	678,4	227,2	479,1	863,1
480	153,7	469,8	650,9	171,7	378,7	870,7

Çizelge 3.11. Sepiyolit üzerine 1500 mg.dm^{-3} ve 2500 mg.dm^{-3} derişimlerindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun sıcaklık ve zamana bağlı değişim değerleri

t (dk)	C, 1500 mg.dm^{-3}			C, 2500 mg.dm^{-3}		
	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C
15	574,8	1067,2	1017,6	1484,5	1478,8	1688,9
30	608,4	1084,2	1026,8	1142,1	1942,6	1682,4
45	671,9	1123,8	931,9	1262,1	1896,4	1828,2
60	877,0	1004,6	780,9	1236,5	1714,6	1596,3
75	746,8	1017,6	841,8	1762,5	1838,6	1739,8
90	528,6	1021,5	740,5	1765,5	1721,6	1672,9
120	548,4	1039,8	954,1	1702,9	1829,9	1659,8
150	446,2	1025,5	768,8	1363,1	1752,0	1791,2
180	635,7	855,8	918,0	1179,5	1725,9	1821,2
210	519,7	1056,3	962,4	1281,7	1614,1	1561,5
240	550,1	968,0	955,8	1145,5	1762,5	1616,7
270	368,8	1062,9	872,7	1328,3	1876,9	1576,3
300	401,8	914,5	904,5	1310,0	1789,9	1603,2
480	376,9	903,6	735,5	1079,0	1676,8	1500,7

3.6. Sepiyolit için İzoterm Çalışması

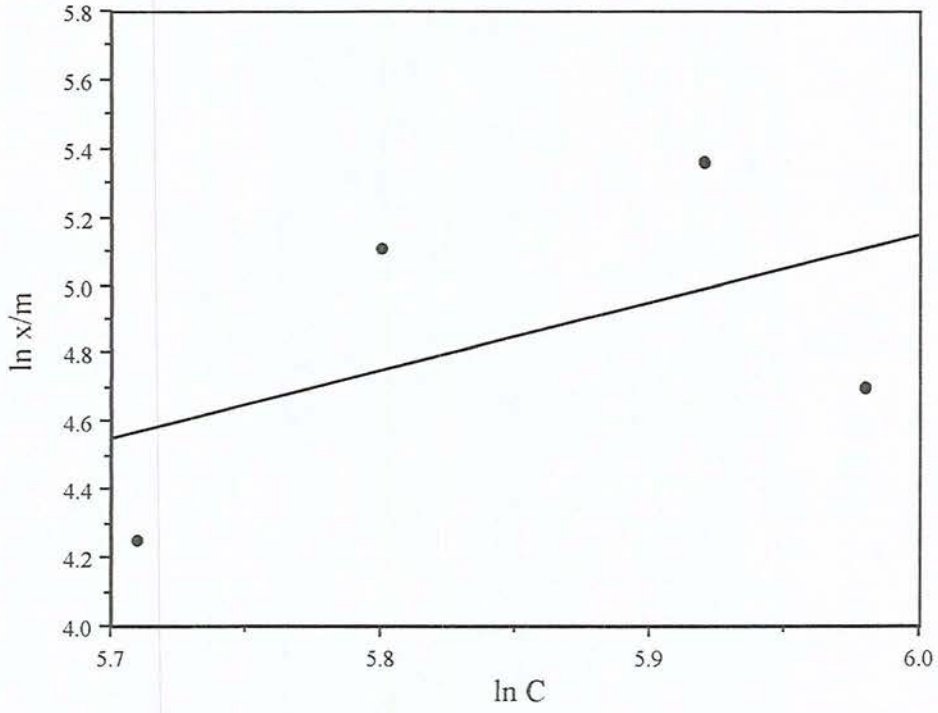
Sepiyolit üzerine farklı sıcaklık ve derişimlerdeki AK 57 ve AM 294'ün 480 dk'lık sabit bekleme süresindeki adsorpsiyon sonuçları, Çizelge 3.12 ve 3.13'de verilmiştir. Sepiyolit üzerine 20°C (Şekil 3.9), 40°C (Şekil 3.10) ve 60°C (Şekil 3.11) sıcaklıklardaki AK 57'nin; sepiyolit üzerine 20°C (Şekil 3.12), 40°C (Şekil 3.13) ve 60°C (Şekil 3.14) sıcaklıklardaki AM 294'ün 480 dk bekleme süresi sonundaki adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak Freundlich izotermi çıkarılmıştır. Çizelge 3.14'de, sepiyolit üzerine AK 57 ve AM 294 adsorpsiyonları için farklı sıcaklıklardaki Freundlich sabitleri verilmiştir.

Çizelge 3.12. Sepiyolit üzerine farklı sıcaklık ve derişimlerdeki AK 57'nin 480 dk'lık sabit bekleme süresindeki Freundlich adsorpsiyon izoterm sonuçları

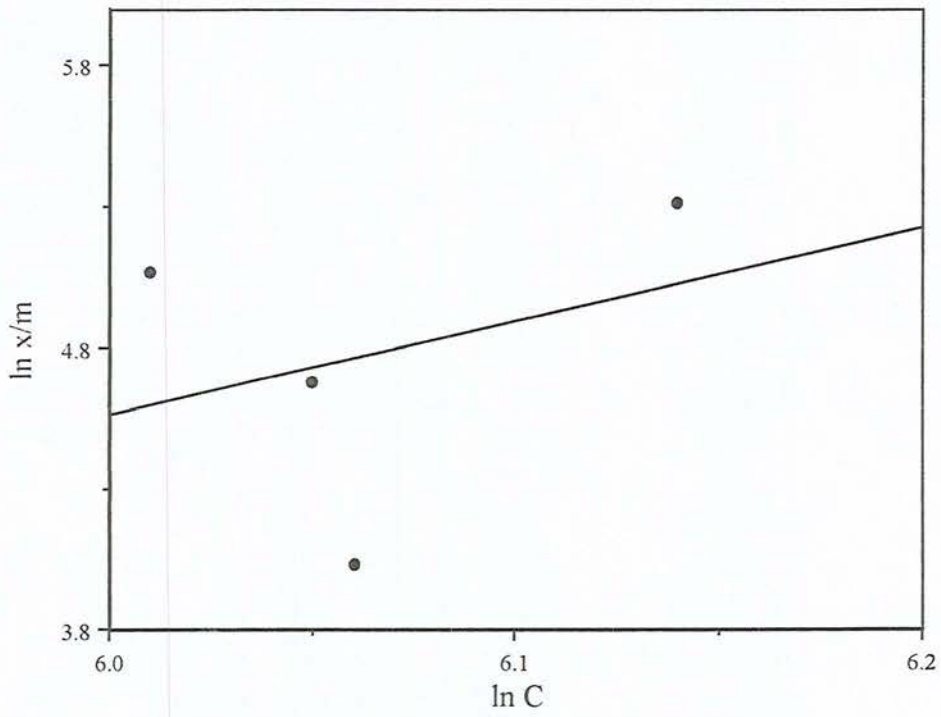
t (°C)	Derişim (mg.dm ⁻³)	C (mg.dm ⁻³)	x (mg.dm ⁻³)	x/m (mg.g ⁻¹)	ln C	ln x/m
20	1000	301,6	698,4	69,8	5,71	4,25
	1500	396,1	1103,9	110,4	5,98	4,70
	2000	331,1	1669,0	166,9	5,80	5,11
	2500	371,7	2128,3	212,8	5,92	5,36
40	1000	429,1	570,9	57,1	6,06	4,04
	1500	423,7	1076,3	107,6	6,05	4,68
	2000	408,3	1591,7	159,2	6,01	5,07
	2500	466,2	2033,8	203,4	6,14	5,32
60	1000	467,0	533,0	53,3	6,15	3,98
	1500	691,0	809,0	80,9	6,54	4,39
	2000	641,3	1358,7	135,9	6,46	4,91
	2500	840,6	1659,4	165,9	6,73	5,11

Çizelge 3.13. Sepiyolit üzerine farklı sıcaklık ve derişimlerdeki AM 294'ün 480 dk'lık sabit bekleme süresindeki Freundlich adsorpsiyon izoterm sonuçları

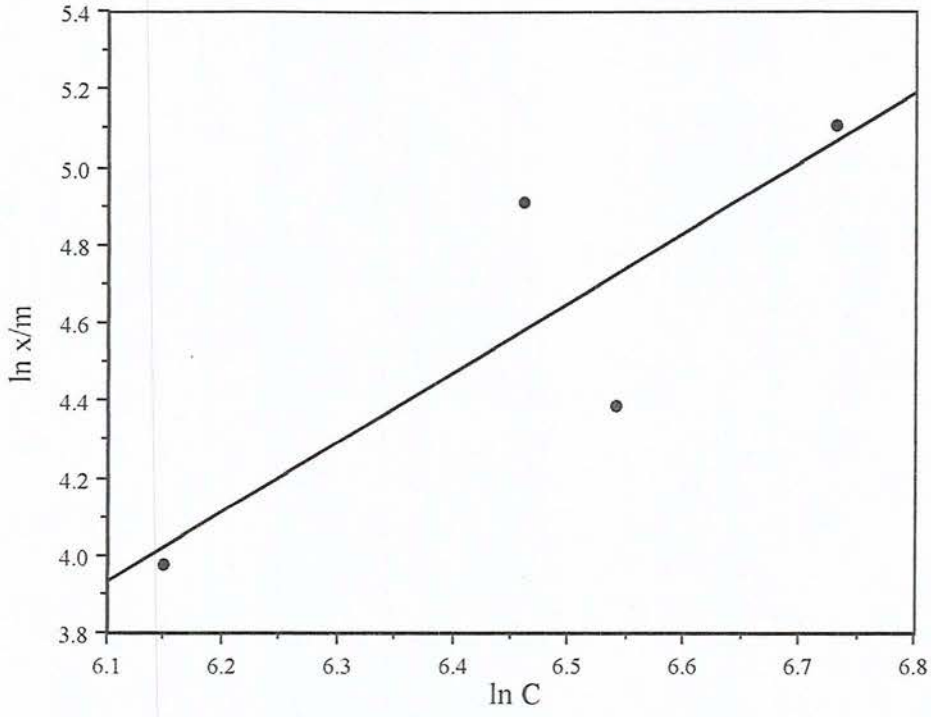
t (°C)	Derişim (mg.dm ⁻³)	C (mg.dm ⁻³)	x (mg.dm ⁻³)	x/m (mg.g ⁻¹)	ln C	ln x/m
20	1000	569,9	430,1	43,0	6,34	3,76
	1500	763,1	736,9	73,7	6,64	4,30
	2000	1224,7	775,3	77,5	7,11	4,35
	2500	1353,1	1146,9	114,7	7,21	4,74
40	1000	658,7	341,3	34,1	6,49	3,53
	1500	1012,0	488,0	48,8	6,92	3,89
	2000	1414,8	585,2	58,5	7,25	4,07
	2500	1850,7	649,3	64,9	7,52	4,17
60	1000	685,0	315,0	31,5	6,53	3,45
	1500	1102,9	397,0	39,7	7,01	3,68
	2000	1345,2	654,8	65,5	7,20	4,18
	2500	1864,6	635,4	63,5	7,53	4,15



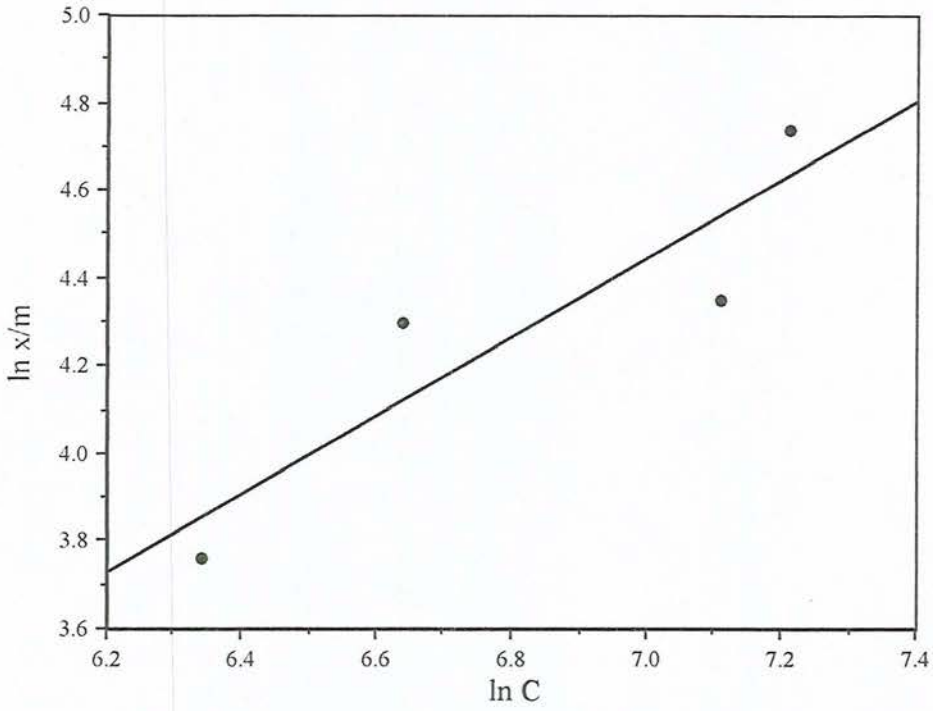
Şekil 3.9. Sepiyolit üzerine 20°C'de AK 57'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi



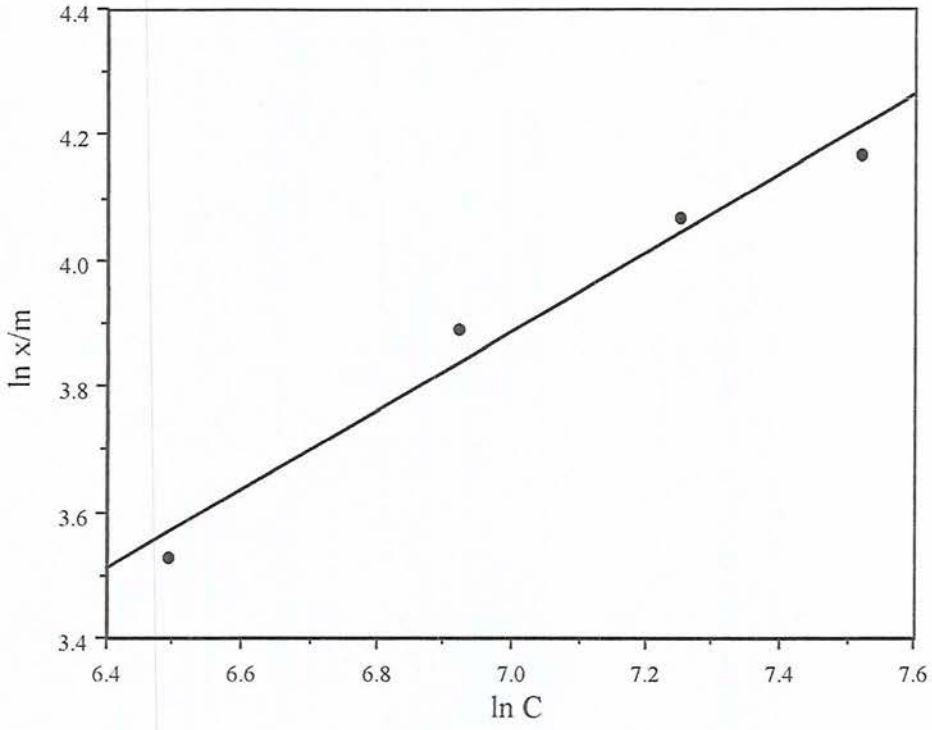
Şekil 3.10. Sepiyolit üzerine 40°C'de AK 57'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi



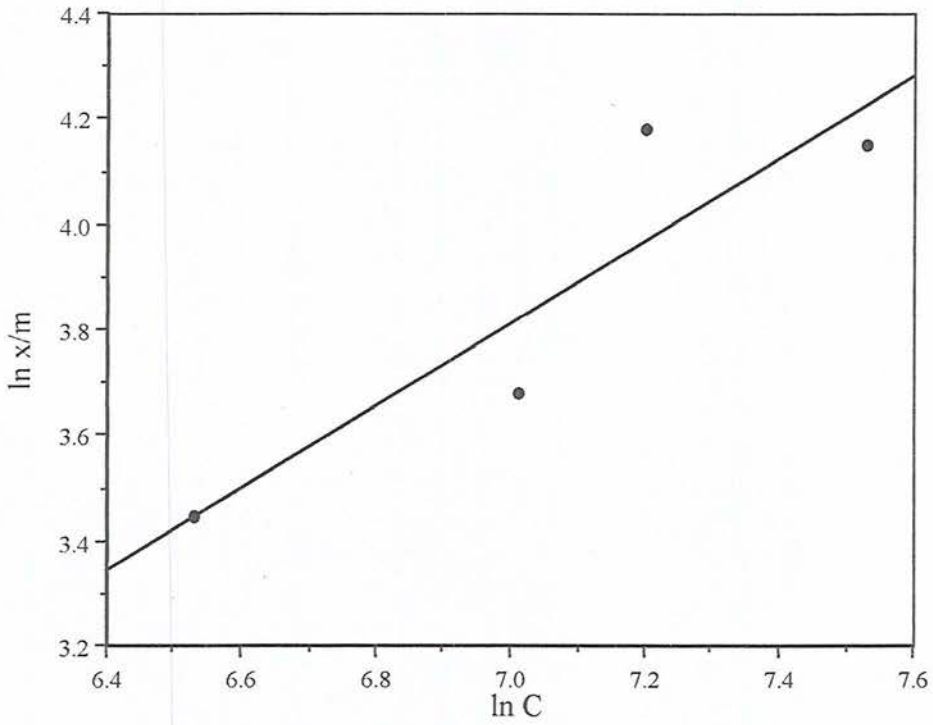
Şekil 3.11. Sepiyolit üzerine 60°C'de AK 57'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.12. Sepiyolit üzerine 20°C'de AM 294'ün Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.13. Sepiyolit üzerine 40°C'de AM 294'ün Freundlich adsorpsiyon izotermi



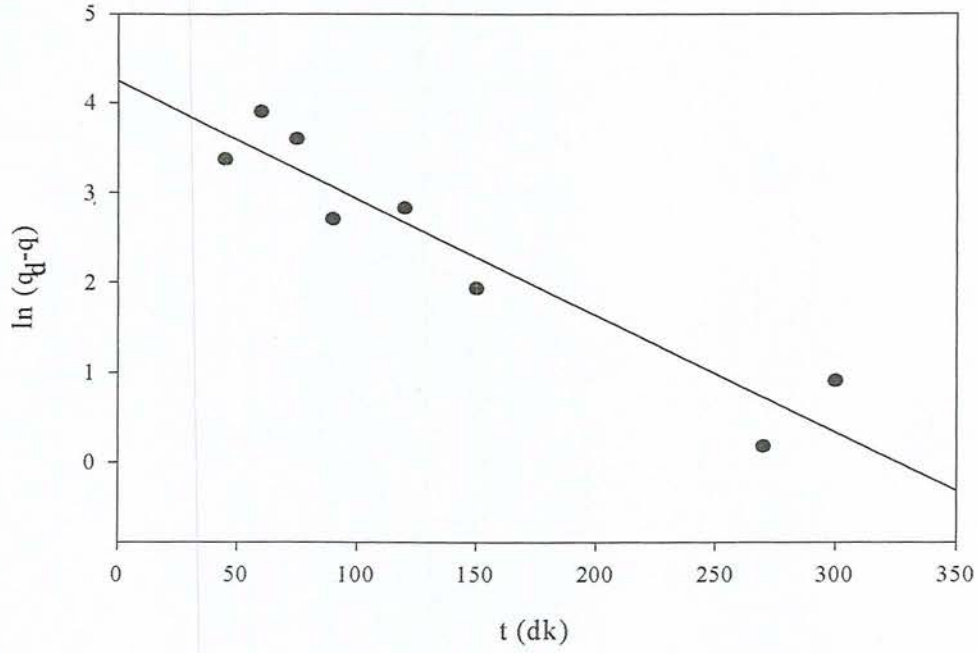
Şekil 3.14. Sepiyolit üzerine 60°C'de AM 294'ün Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 3.14. Sepiyolit üzerine farklı sıcaklık ve derişimlerdeki AK 57 ve AM 294'ün adsorpsiyonundan bulunan Freundlich sabitleri

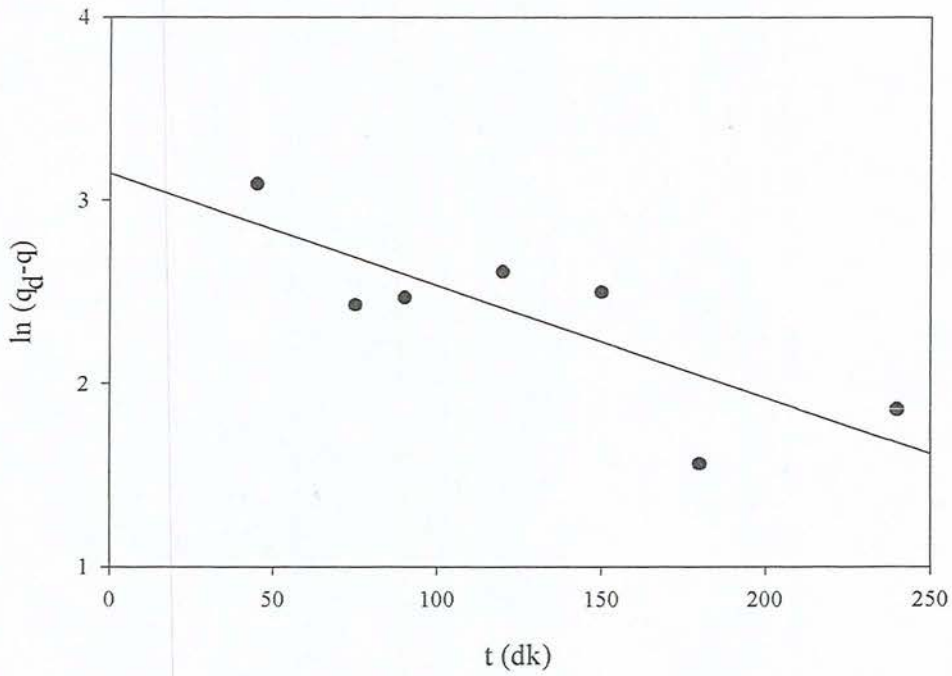
Freundlich sabitleri	AK 57			AM 294		
	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C
k (dm ³ .g ⁻¹)	1,2x10 ⁻³	1,9x10 ⁻⁷	9,3x10 ⁻⁴	0,16	0,61	0,20
n	0,51	0,30	0,56	1,12	1,60	1,29

3.7. Sepiyolit için Kinetik ve Termodinamik Sonuçlar

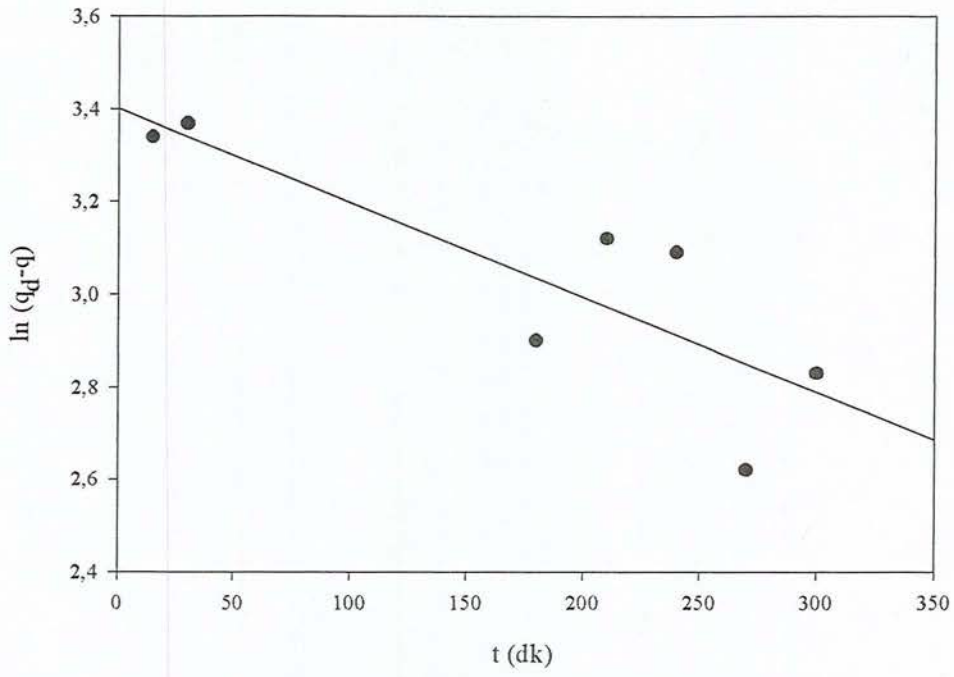
Birinci bölümde değinildiği gibi, sepiyolit üzerine asit boyaların adsorpsiyon kinetiğinin birinci dereceden hız bağıntısına uyduğunu düşünerek, Langergren eşitliği uyarınca $\ln (q_d - q)$ 'e karşı t grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti (k_{ad}) hesaplanır. Sepiyolit üzerine 1500 mg.dm⁻³ derişimindeki AK 57 adsorpsiyonu için hız sabiti grafikleri (Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11'den yararlanarak), 20°C için Şekil 13.15, 40°C için Şekil 3.16 ve 60°C için Şekil 3.17'de ve AM 294'ün adsorpsiyonu için hız sabitleri grafikleri ise 20°C için Şekil 3.18, 40°C için Şekil 3.19 ve 60°C için Şekil 3.20'de gösterilmiştir. Sepiyolit üzerine 1500 mg.dm⁻³ derişimindeki AK 57 ve AM 294'ün adsorpsiyon sonuçlarından hesaplanan kinetik değerler ise Çizelge 3.15'de verilmiştir.



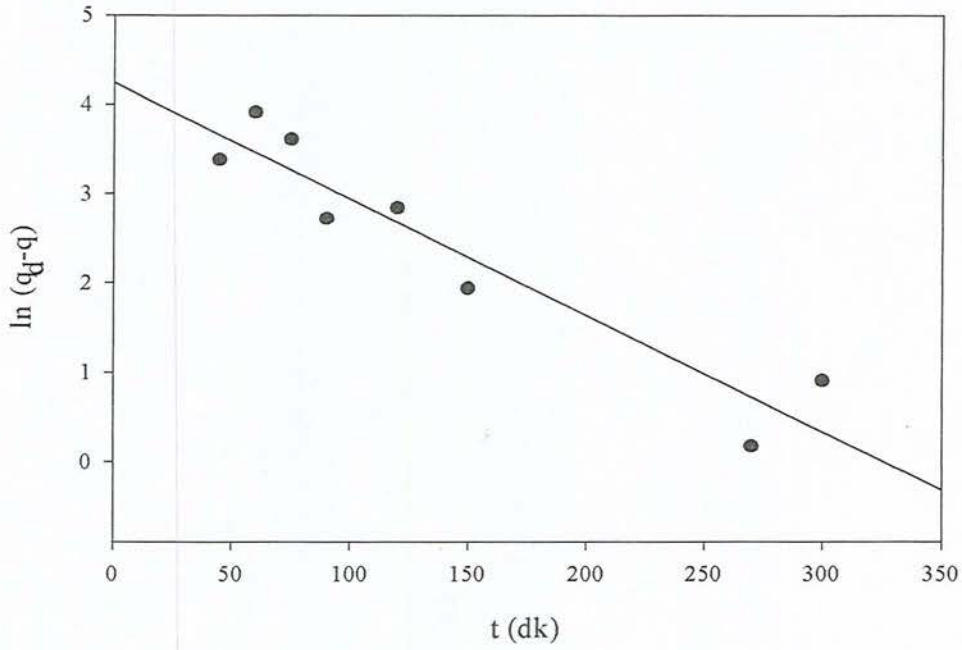
Şekil 3.15. Sepiyolit üzerine 20°C 'de, 1500 mg.dm^{-3} derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabiti grafiği



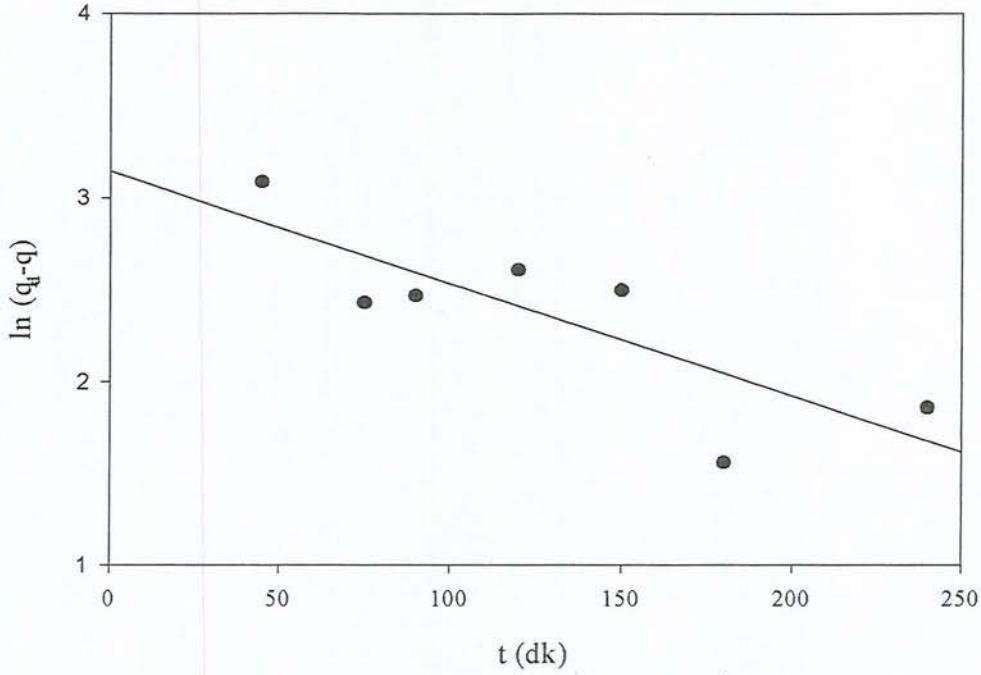
Şekil 3.16. Sepiyolit üzerine 40°C 'de, 1500 mg.dm^{-3} derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabiti grafiği



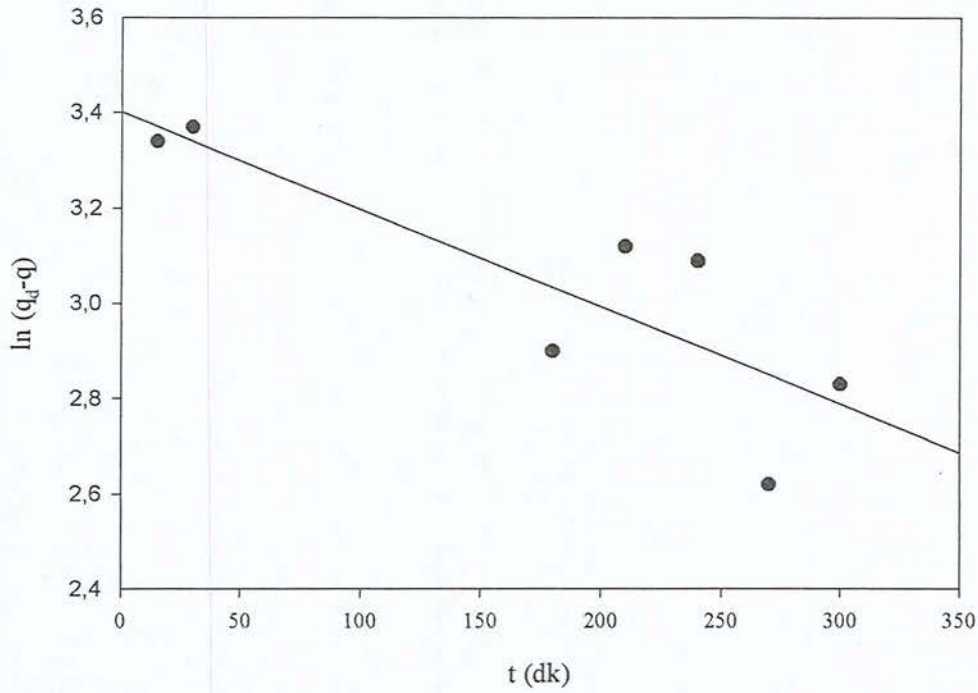
Şekil 3.17. Sepiyolit üzerine 60°C'de, 1500 mg.dm⁻³ derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabiti grafiği



Şekil 3.18. Sepiyolit üzerine 20°C'de, 1500 mg.dm⁻³ derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabiti grafiği



Şekil 3.19. Sepiyolit üzerine 40°C'de, 1500 mg.dm⁻³ derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabiti grafiği

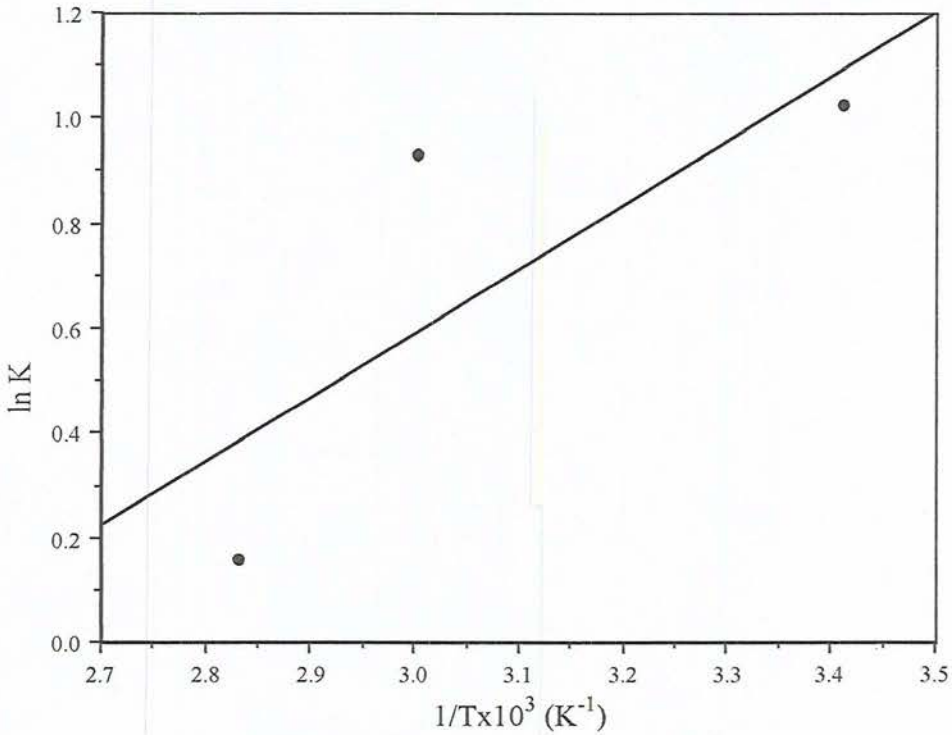


Şekil 3.20. Sepiyolit üzerine 60°C'de, 1500 mg.dm⁻³ derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonunun birinci dereceden hız sabiti grafiği

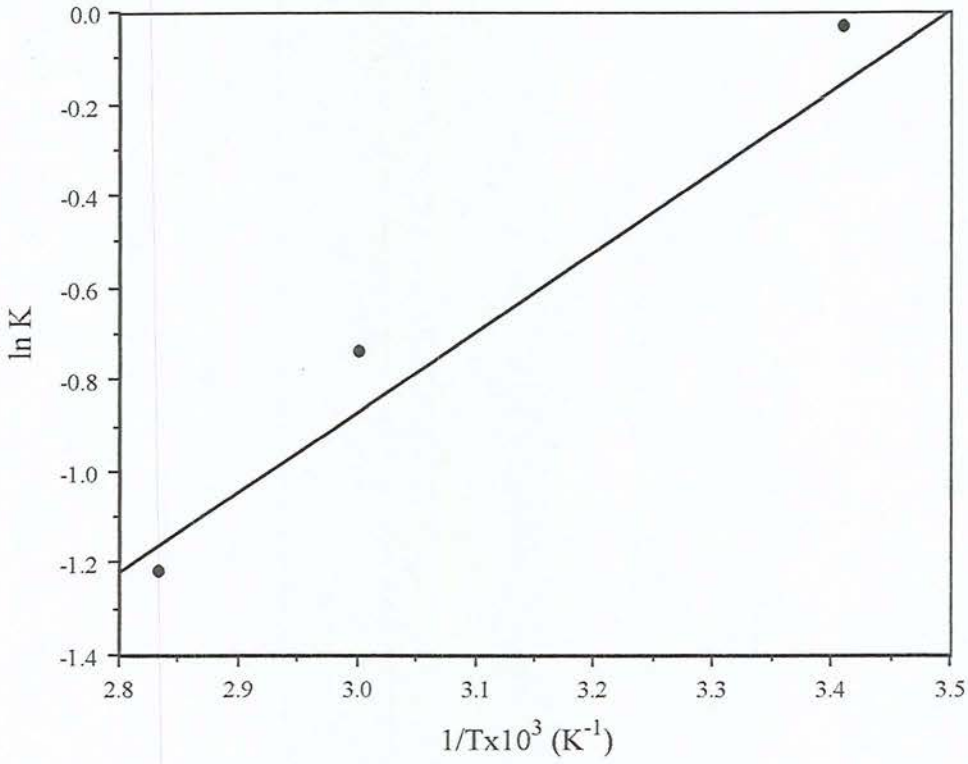
Çizelge 3.15. Sepiyolit üzerine 1500 mg.dm^{-3} derişimlerdeki AK 57 ve AM 294'ün adsorpsiyonundan bulunan kinetik sonuçlar

Boya	t (°C)	$C_B \text{ (mg dm}^{-3}\text{)}$	$C_A \text{ (mg dm}^{-3}\text{)}$	K	$k_{ad} \times 10^3 \text{ (dk}^{-1}\text{)}$	$k_1 \times 10^3 \text{ (dk}^{-1}\text{)}$	$k_2 \times 10^3 \text{ (dk}^{-1}\text{)}$
AK 57	20	1103,9	396,1	2,79	11,3	8,3	3,0
	40	1076,3	423,1	2,54	12,7	9,1	3,6
	60	809,0	691,0	1,17	12,9	7,0	5,9
AM 294	20	736,9	763,1	0,97	13,0	6,4	6,6
	40	488,0	1012,0	0,48	6,13	2,0	4,1
	60	397,2	1102,9	0,36	2,04	0,5	1,5

AK 57 ve AM 294'ün üç farklı sıcaklıklardaki sepiyolit üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan denge sabiti değerlerinin \ln 'i alınıp, $1/T$ 'ye karşı grafiğinin çizilmesinden (Şekil 3.21 ve Şekil 3.22) ΔH° değerleri hesaplanmış, termodinamik verileri ise Çizelge 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.21. Sepiyolit üzerine üç farklı sıcaklıkta, 1500 mg.dm^{-3} derişimindeki AK 57'nin adsorpsiyonu için hesaplanan denge sabitlerine karşı $1/T$ grafiği



Şekil 3.22. Sepiyolit üzerine üç farklı sıcaklıkta, 1500 mg.dm^{-3} derişimindeki AM 294'ün adsorpsiyonu için hesaplanan denge sabitlerine karşı $1/T$ grafiği

Çizelge 3.16. Sepiyolit üzerine 1500 mg.dm^{-3} derişimindeki AK 57 ve AM 294'ün farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonundan hesaplanan ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri

Boya	t (°C)	K	$\Delta G^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
AK 57	20	2,79	-2500,7	-3580,2	-10550,5	-3,68
	40	2,54	-2426,9	-33619,0		-99,61
	60	1,17	-434,87	-		-
AM 294	20	0,97	74,24	-26846,9	-16550,7	-91,83
	40	0,48	1898,9	-12477,4		-45,91
	60	0,36	2829,78	-		-

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1. Adsorpsiyona pH Etkisi

AK 57 ve AM 294 boyaalarının bentonit, aktif bentonit ve sepiyolit üzerine adsorpsiyonlarının pH ile değişim grafikleri Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4 Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, iki boyanın da killer üzerine adsorpsiyonunun pH arttıkça azalmakta olduğu açıkça görülmektedir. Düşük pH'larda killerin yüzeyinde var olan OH^- iyonları, çözültideki H^+ iyonları ile nötrale olarak, kilin yüzeyindeki negatif yük etkinliğinin azalmasına yol açmaktadır. Kil yüzeyinde negatif yük etkinliğinin azalması, kili anyonik boyalar (asidik boyalar) için son derece cazip hale getirmektedir. Bu durum kilin anyonik boyaalarla kuvvetli etkileşim göstermesine neden olur [33]. Diğer yandan, yüksek pH'larda ise OH^- iyonları derişimi arttığından kilin yüzeyindeki negatif yük yoğunluğu artar, dolayısıyla anyonik boyaaların bu iyonlar arası itme kuvvetleri artar ve bunun sonucunda da düşük adsorpsiyon gözlenir.

Bununla birlikte, killerin düzensiz doğası nedeniyle bentonit ve aktif bentonit için bazı pH'larda negatif adsorpsiyon değerleri elde edilmiştir ve (Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3) bunlar çizelgelerde verilmemiştir. Yine aynı çizelgeler dikkatle incelendiğinde, killer üzerine AK 57 ve AM 294 asit boyaaların adsorpsiyonu için en uygun pH aralığının 1-2 arasında olduğu bulunmuş ve deneylerde bu pH aralığında çalışılmıştır.

4.2. Kullanılan Killer için Adsorpsiyon Sonuçlarının Yorumlanması

Çizelge 3.4 incelendiğinde bentonitin adsorpsiyon değerlerinin aktif bentonite göre daha düşük olduğu kolayca görülebilir. Bu değerlerin belirli bir düzen içinde olmadığı ancak bentonitin, asit ile aktifleştirilmesiyle adsorpsiyon kapasitesinde çok büyük bir artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca aktif bentonitin adsorpsiyon değerlerinin sıcaklıkla çok fazla değişmemesi, kimyasal bir bağlanmanın olabileceğini düşündürmektedir. Aktif merkezinin negatif yük yoğunluğunun fazla olması ve adsorplayan-adsorplanan arasındaki itme kuvvetinin adsorpsiyon kapasitesini düşürmesi, adsorplanan derişimlerdeki düzensizlikler gibi nedenlerle

bentonitin anyonik boyalar için uygun adsorban olmadığı düşünülebilir. Aktif bentonit aktif merkezinde pozitif yük yoğunluğunun artırılmasıyla adsorplayan-adsorplanan arasında çekim kuvvetleri ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinin artmasına yol açar. Bentonitin asit boyaların adsorpsiyonu için iyi bir adsorban olmayışının diğer bir nedeni de; bentonitin KDK değerlerinin diğer kil türlerine göre oldukça yüksek olmasıdır [22].

Çizelge 3.4, Çizelge 3.5, Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7 incelendiğinde, asit ile aktifleştirilmiş bentonit üzerine asit boyalarının adsorpsiyonunun zamana bağlı olarak düzenli bir şekilde artmadığı görülmektedir. Bu da aktifleştirilmiş bentonitteki OH^- iyonlarının nötralizasyonunun belirli bir değere kadar gerçekleşeceğini ve oluşan aktif merkezlerin de asit boylarla karşılıklı karşılaşmaz aralarında büyük bir çekimin oluşacağını söyleyebiliriz. Yine bu çizelgelerden bentonit üzerine AK 57 ve AM 294'ün zamana bağlı olarak ve farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon değerleri arasında iyi bir korelasyon kurmanın zor olduğu görülmektedir. Özet olarak, bentonitin asit boyaların adsorpsiyonu için uygun bir adsorban olmadığını söyleyebiliriz.

Aktif bentonit üzerine asit boyaların adsorpsiyonunu incelediğimizde ise zamana ve sıcaklığa bağlı olarak belirgin bir ilişki kurmak zordur. AK 57'nin aktif bentonit üzerine, AM 294'e göre daha iyi adsorplandığını söyleyebiliriz. Bu da boyanın kimyasal yapısına bağlı olarak değişebilir.

Asit boyaların bentonit ve aktif bentonit üzerine adsorpsiyonunun derişimle değişimi incelendiğinde (Çizelge 3.4, Çizelge 3.5, Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7), derişimdeki artışla hem AK 57 hem de AM 294'ün bentonit ve aktif bentonit üzerine adsorpsiyon değerleri düzenli olmamakla birlikte yine de artmaktadır.

Sepiyolit üzerine AK 57 ve AM 294'ün adsorpsiyon sonuçlarından (Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11) görüldüğü gibi, zamanla ve derişimle genel olarak adsorpsiyon artmaktadır. Sıcaklıkla ise adsorpsiyonun azaldığı söylenebilir.

4.3. Kullanılan Killer için Kinetik ve Termodinamik Verilerin Yorumlanması

Bentonit ve aktif bentonit üzerine farklı derişimlerdeki AK 57'nin 20°C 'deki adsorpsiyonunun, $\ln(x/m)$ 'e karşı $\ln C$ grafiklerinden (Şekil 3.7 ve Şekil 3.8) bir

doğru elde edilmesi boyanın adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uygunluğunu gösterir.

Sepiyolit zerine farklı derişimlerdeki AK 57 ve AM 294'n değişik sıcaklıklardaki (20°C, 40°C ve 60°C) adsorpsiyonunun, $\ln(x/m)$ 'e karşı $\ln C$ grafiklerinden sırasıyla Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'den doğru elde edilmesiyle adsorpsiyon izotermine Freundlich izotermine uyduğunu, adsorbanın dış yüzeyinde adsorplanan maddenin tek tabakalı adsorpsiyon sistemi oluşturduğunu gösterir. Ayrıca k değerleri AK 57 ve AM 294 için 40°C'de bir sapma göstermektedir.

AK 57 ve AM 294'n kullanılan killer üzerine adsorpsiyonunun kinetik verilerinden elde edilen standart serbest enerji değişim (ΔG°) değerlerinin negatif olması, boyanın adsorpsiyonunun kendiliğinden ve istemli olarak gerçekleştiğini, buna karşılık AM 294'n pozitif değerleri ise olayın istemsiz olduğunu gösterir. Adsorpsiyon yüzdesi, % 50'nin altında olduğu durumlarda ΔG° 'nin pozitif olması, reaksiyonun ters yönde (desorpsiyon) istemli olduğunu ifade eder. Desorpsiyon hız sabitinin (k_2) değerleri bu durumu destekler. Sıcaklığın artmasıyla ΔG° değerlerinin artması, sıcaklık artıka adsorpsiyonun azaldığını gösterir.

Standart entalpi değişiminin (ΔH°) tüm zeltelerde negatif işaretili olması adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ifade eder.

Standart entropi değişim (ΔS°) değerleri ise sıcaklıkla azalmaktadır. Dolayısıyla sistemin düzensizliğinin bir ls olan entropinin sıcaklıkla azalması, iyonların yzeeye tutunmasının kararlı olduğunu göstermektedir. Sıcaklıkla adsorpsiyon yüzdesinin azalması, termodinamik parametrelerle de uyum halindedir.

Killerin adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması, ucuz, kolay ve bol bulunabilir olmaları v.b. gibi sebeplerden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu alışma, gelecekte killerin rejenere edilerek tekrar kullanılabilir hale getirilmesi amacıyla genişletilebilir.

KAYNAKLAR

1. DESAI, M., DOGRA, A., VORA, S. and BAHADUR P., *Adsorption of Some Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Natural Alumina*, Indian J. Chem., **36**, 938-944, (1997).
2. GUPTA, G.S., SINGH, A.K., TYAGI, B.S., PRASAD, G. and SINGH, V.N., *Treatment of Carpet and Metallic Effluents by China Clay*, J. Chem. Tech. Biotechnol., **55**, 277-283, (1992).
3. JUANG, R.S., WU, F.C. and TSENG, R.L., *The Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions*, Environmental Technol., **18**, 525-531, (1997).
4. EL-GEUNDI, M. S., *Colour Removal from Textile Effluents by Adsorption Techniques*, Water Research, **25** (3), 271-273, (1991).
5. BAE, J.H., SONG, D.K. and JEAN, Y.W., *Adsorption of anionic dye and surfactant from water onto organomontmorillonite*, Separation Sci. Technol., **35** (3), 353-365, (2000).
6. JUANG, R.S., TSENG, R.L., WU, F.C. and LEE, S.H., *Adsorption Behavior of reactive Dye from Aqueous Solutions on Chitosan*, J. Chem. Tech. Biotechnol., **70**, 391-399, (1997).
7. NASSAR, M.M. and EL-GEUNDI, M.S., *Comparative Cost of Color Removal from Textile Effluents Using Natural Adsorbents*, J. Chem. Tech. Biotechnol., **50**, 257-264, (1991).
8. YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üni. Yayınları, No.988, 1-7, (1997).

9. POOTS, V.J.P., McKAY, G. and HEALY, J.J., *The Removal of Acid Dye from Effluent Using Natural Adsorbents-II*, Water Research, **10**, 1067-1070, (1976).
10. BAILEY, S.F, OLIN, T.J., BRICKA, R.M. and ADRIAN, D.D., *A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals*, Water Research, **33**, 2469-2479, (1999).
11. RAMAKRISHNA, K.R. and VIRARAGHAVAN, T., *Dye Removal Using Low Cost Adsorbents*, Water Sci. Technol., **36** (2-3), 189-196, (1997).
12. BREEN, C., *Thermogravimetric Study of the Desorption of Cyclohexylamine and Pyridine from an Acid-treated Wyowing Bentonite*, Clay Minerals, **26**, 473-486, (1991).
13. GRIM, R.E., *Clay Mineralogy*, Mc Graw Hill Company, New York, (1968).
14. HSU, Y.C., CHIANG, C.C. and YU, M.F., *Adsorption Behavior of Basic Dyes on Activated Clay*, Separation Sci. Technol., **32**, 2513-2534, (1997).
15. McKAY, G., EL-GEUNDI, M. and NASSAR, M.M., *Equilibrium Studies During the Removal of Dyestuffs from Aqueous Solutions Using Bagasse Pith*, Water Research, **21** (12), 1513-1520, (1987).
16. LIN, S. H., *Adsorption of Disperse Dyes Various Adsorbents*, J. Chem. Tech. Biotechnol, **58**, 159-163, (1993).
17. İNEL, O., *Katalizör Yatağı Olarak Kullanılan Bazı Gözenekli Maddelerin Çözelti Adsorpsiyonu Yöntemi ile Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi*, Anadolu Üni. Müh. Fak. Dergisi, **2** (2), 125-135, (1985).

18. BUJDAK, J. and KOMADEL, P., *Interaction of Methylene Blue with Reduced Charge Montmorillonite*, J. Physical Chem. B, **101**, 9065-9068, (1997).
19. RADO, P., *An Introduction to the Technology of Pottery*, The Institute of Ceramics, Pergamon Press, Oxford, (1988).
20. SEYHAN, İ., *Kaolin, Bentonit, Kil ve Tuğla-Kiremit Toprakları Jeolojisi*, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları, **13**, 14-17, Ankara, (1972).
21. WEBB, M. in *Ion Exchange Developments and Applications*, J.A. Greig (Ed.), pp. 135-142. The Royal Society of Chemistry Publication, London, (1996).
22. SABAH, E. ve ÇELİK, S., *Sepiyolit, Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları*, Afyon, (1998).
23. ANDERSON, M.A. and RUBIN, A.J., *Adsorption Inorganics at Solid-liquid Interface*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, (1986).
24. ÖZCAN, Y. ve ULUSOY, E., *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üni. Yayınları, Sayı:2557., No.39, 371-376, (1978).
25. BAŞER, İ.ve İNANICI, Y., *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üni. Yayınları, No.482, (1990).
26. GOHL, E.P.G. and VILENSKY, L.D., *Textile Science An Explanation of Fibre Properties*, 2nd Edition, Longman, Cheshire, (1983).
27. DEAN, R. B., *Modern Kolloidler, Büyük Moleküllerin ve Küçük Partiküllerin Fizikokimyasına Giriş*, Çeviren: BAYSAL, B., Ankara Üni. Fen Fak. Yayınları, No.76, (1956).

28. ADAMSON, A.K. and GAST, A.P., *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th Wiley-Interscience Publication, (1997).
29. SHAW, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth&Co (Publishers) Ltd., 108-116, (1980).
30. GREEG, S.J. and SING, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press Inc. Ltd., London, 128-132, (1982).
31. ATKINS P.W., *Physical Chemistry*, 4th Edition, Oxford University Press, Oxford, (1990).
32. TIEN, C., *Adsorption Calculations and Modelling*, Butterworth-Heinemann Press, USA, 24-29, (1994).
33. GILES, C.H. in *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*, G.D. Parfitt and C.D. Rochester (Eds.), p. 356. Academic Press, London, (1985).