

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BİTLİS/MUTKİ KİLİNİN ÜZERİNE BOYAR MADDE ADSORPSİYONUNUN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurullah BAŞAK
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

VAN – 2025

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BİTLİS/MUTKİ KİLİNİN ÜZERİNE BOYAR MADDE ADSORPSİYONUNUN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurullah BAŞAK

Tez Savunma Sınavı Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK (Başkan)

Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL (Danışman)

Dr. Öğr. Üyesi Nilgün ONURSAL (Üye)

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL danışmanlığında, Nurullah BAŞAK tarafından sunulan “Bitlis/Mutki Kilinin Üzerine Boyar Madde Adsorpsiyonunun Araştırılması” başlıklı bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 20/08/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Nilgün ONURSAL

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun /.... /..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İmza

Nurullah BAŞAK



ÖZET

BİTLİS/MUTKİ KİLİNİN ÜZERİNE BOYAR MADDE ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

BAŞAK, Nurullah

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

Eylül 2025, 109 sayfa

Günümüzde boyar maddelerle kirlenmiş atık sular, özellikle tekstil, kağıt, boya, gıda ve ilaç sanayilerinden kaynaklanan endüstriyel faaliyetlerin bir sonucu olarak çevresel açıdan önemli bir kirlilik problemi oluşturmaktadır. Bu çalışmada, Bitlis ili Mutki ilçesine ait doğal kil kullanılarak, sulu ortamdan Metilen Mavisi (MM) ve Malahit Yeşili (MY) adlı iki katyonik boyar maddenin adsorpsiyon yoluyla giderimi araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan kil örneği sahadan temin edildikten sonra fiziksel ön işlemlerden geçirilmiş; saf su ile yıkanarak kurutulmuş ve homojen hale getirilmiştir. Hazırlanan doğal kil örneği adsorban olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında adsorpsiyon sürecine etki eden çeşitli parametreler incelenmiştir. Bu parametreler arasında çözeltinin pH değeri, sıcaklık, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorban miktarı ve temas süresi yer almaktadır. Adsorpsiyon verimliliğini belirlemek amacıyla, farklı konsantrasyonlardaki MM ve MY çözeltileri kullanılarak izoterm ve kinetik çalışmaları yürütülmüştür. Elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uygulanmış; her iki boyar madde için de en uygun modelin Freundlich izotermi olduğu belirlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde çok katmanlı olarak gerçekleştiğini ve yüzeyin farklı enerji bölgeleri içerdiğini göstermektedir. Kinetik analizler sonucunda, adsorpsiyon sürecinin pseudo-second-order (PSO) kinetik modeline yüksek uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Bu bulgu, adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal etkileşimlerden ziyade yüzeydeki aktif bölgelerle fiziksel etkileşimlere dayandığını ortaya koymaktadır. Termodinamik incelemeler sonucunda, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) tüm sıcaklıklarda negatif olarak hesaplanmış; bu da adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Pozitif entalpi (ΔH°) değerleri sürecin endotermik karakter taşıdığını, pozitif entropi (ΔS°) değerleri ise sistemde düzensizliğin arttığını ve adsorban ile adsorplanan türler arasında uygunluk olduğunu ifade etmektedir. Sonuçlar, Bitlis/Mutki yöresinden temin edilen doğal kilin, doğal haliyle katyonik karakterdeki boyar maddelerin gideriminde yüksek verimlilikle kullanılabileceğini göstermektedir. Bu bağlamda, söz konusu kil mineralinin, endüstriyel atıksuların arıtımında düşük maliyetli, çevre dostu ve sürdürülebilir bir adsorban alternatifi olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon kinetiği, Adsorpsiyon mekanizması, Adsorpsiyon termodinamiği, Boyar madde, Kil minerali



ABSTRACT

INVESTIGATION OF DYESTUFF ADSORPTION ON BİTLİS/MUTKİ CLAY

BAŞAK, Nurullah

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ali Rıza KUL

September 2025, 109 pages

Today, wastewater contaminated with dyes, particularly as a result of industrial activities in the textile, paper, paint, food, and pharmaceutical industries, poses a significant environmental pollution problem. In this study, the removal of two cationic dyes, Methylene Blue (MB) and Malachite Green (MG), from aqueous media by adsorption was investigated using natural clay from the Mutki district of Bitlis province. After the clay sample used in the study was obtained from the field, it underwent physical pretreatment; it was washed with pure water, dried, and homogenized. The prepared natural clay sample was used as an adsorbent. Within the scope of the experimental studies, various parameters affecting the adsorption process were examined. These parameters included the pH value of the solution, temperature, initial dye concentration, adsorbent amount, and contact time. To determine the adsorption efficiency, isotherm and kinetic studies were conducted using MM and MY solutions at different concentrations. The obtained data were applied to Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevich (D-R) isotherm models; the Freundlich isotherm was determined to be the most suitable model for both dyes. This indicates that adsorption occurs in multiple layers on heterogeneous surfaces and that the surface contains different energy regions. Kinetic analyses revealed that the adsorption process showed high compliance with the pseudo-second-order (PSO) kinetic model. This finding indicates that the adsorption mechanism is based on physical interactions with active regions on the surface rather than chemical interactions. Thermodynamic investigations revealed that the Gibbs free energy change (ΔG°) was calculated as negative at all temperatures, indicating that adsorption occurs spontaneously. Positive enthalpy (ΔH°) values indicate that the process is endothermic, while positive entropy (ΔS°) values indicate an increase in disorder in the system and compatibility between the adsorbent and the adsorbed species. The results show that natural clay obtained from the Bitlis/Mutki region can be used with high efficiency in the removal of cationic dyes in their natural state. In this context, it has been concluded that the clay mineral in question can be considered a low-cost, environmentally friendly, and sustainable adsorbent alternative for the treatment of industrial wastewater.

Keywords: Adsorption kinetics, Adsorption mechanism, Adsorption thermodynamics, Clay mineral, Dyestuff



TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sürecinde bilgi, birikim ve rehberliğiyle her zaman yanımda olan, tezimin tüm aşamalarında sabır ve özveriyle desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmamın şekillenmesinde katkı sağlayan ve desteğini her zaman hissettiren Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK ve Dr. Öğr. Üyesi Hasan ERGE'ye teşekkür ederim. Laboratuvar ve uygulama sürecinde yardımlarını esirgemeyen Dr. Veysel BENEK hocama da minnettarım. Eğitim hayatım boyunca bana inanan, her zaman yanımda olan ve destekleriyle güç veren sevgili anneme, babama ve tüm aileme sonsuz teşekkür ederim. Bu süreçte yanımda olan, sabrıyla, anlayışıyla ve sevgisiyle bana güç veren sevgili eşim Aycan BAŞAK'a, her şey için içtenlikle teşekkür ederim. Tez yazım sürecinde katkı sunan, fikirleriyle ve moral destekleriyle yanımda olan tüm arkadaşlarıma, özellikle de Tarık KAYA'ya ayrı ayrı teşekkür ederim.

2025

Nurullah BAŞAK



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	3
2.1 Killer	3
2.1.1 Kilin Tanımı ve Temel Özellikleri.....	3
2.1.2 Kili Oluşturan Yapısal Bileşenler	4
2.1.3 Yaygın Kil Mineralleri ve Türleri.....	6
2.1.3.1 Kaolin grubu killeri.....	6
2.1.3.2 İllit grubu killeri.....	7
2.1.3.3 Montmorillonit grubu killeri	9
2.1.3.4 Klorit grubu killeri	10
2.1.3.5 Sepiyolit grubu killeri	11
2.1.4 Kilin Kullanım Alanları	11
2.1.4.1 Seramik Endüstrisinde Kil Kullanımı	12
2.1.4.2 Kâğıt Sanayiinde Kilin Rolü.....	14
2.1.4.3 İnşaat Sektöründe Kil Uygulamaları.....	14
2.1.4.4 Tıbbi ve Sağlık Amaçlı Kullanımlar.....	15
2.1.4.5 Adsorpsiyon Süreçlerinde Kil Kullanımı.....	16
2.1.5 Kilin Aktifleştirme İşlemleri.....	17
2.1.5.1 Asit ile aktivasyon yöntemi	17
2.1.5.2 İyon yükleme yöntemi	19
2.1.5.3 Sütunlama yöntemi	19
2.2 Adsorpsiyon.....	21
2.2.1 Adsorpsiyon nedir ?.....	21
2.2.2 Adsorpsiyonun kullanım alanları	22
2.2.3 Adsorpsiyon türleri	23
2.2.3.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	24
2.2.3.2 Kimyasal adsorpsiyon.....	24
2.2.3.3 Yer değiştirme adsorpsiyonu	25

2.2.4	Adsorpsiyon Üzerinde Etkili Olan Faktörler	25
2.2.4.1	Başlangıç pH Değerlerinin Adsorpsiyon Verimine Etkisi	25
2.2.4.2	Adsorban Türünün Adsorpsiyon Süreci Üzerindeki Rolü	26
2.2.4.3	Yüzey Morfolojisi ve Yüzey Alanının Adsorpsiyona Etkisi	27
2.2.4.4	Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyon Davranışı Üzerindeki Etkisi..	28
2.2.4.5	Çözelti Derişiminin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi.....	30
2.2.4.6	Kullanılan Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Katkısı	31
2.2.4.7	Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Performansına Etkisi	32
2.2.4.8	Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerindeki Belirleyici Rolü.....	34
2.2.4.9	Ortamda Bulunan Yabancı Maddelerin Adsorpsiyon Verimini Etkilemesi	35
2.2.5	Uzaklaştırılmak İstenen Maddenin Türünün Adsorpsiyona Etkisi	36
2.2.6	Adsorpsiyon Kinetiği ve Kinetik Yaklaşımlar.....	37
2.2.6.1	Kesirli Güç (Fractional Power) Modeli	38
2.2.6.2	Birinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik.....	39
2.2.6.3	İkinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik.....	40
2.2.6.4	Elovich	41
2.2.6.5	Partikül içi difüzyon.....	42
2.2.7	Adsorpsiyon izotermi.....	43
2.2.7.1	Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Modeli	44
2.2.7.2	Freundlich Adsorpsiyon izoterm modeli.....	45
2.2.7.3	Temkin Adsorpsiyon izoterm modeli	46
2.2.7.4	Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon izoterm modeli	48
2.2.8	Adsorpsiyon termodinamiği.....	49
2.3	Killerin Karakterizasyonunda ve Adsorpsiyon Uygulamalarında Kullanılan Aletsel Analiz Yöntemleri.....	51
2.3.1	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi	51
2.3.2	Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımı Ölçümleri.....	52
2.3.3	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile Fonksiyonel Grup Analizi.....	54
2.3.4	Termal Özelliklerin Belirlenmesinde Kullanılan Isıl Analiz Teknikleri.....	56
2.3.4.1	Termogravimetrik Analiz (TGA) Yöntemi.....	56
2.3.4.2	Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Yöntemi.....	56
2.3.5	X-Işınları Tabanlı Kimyasal ve Kristalografik Analiz Yöntemleri	57
2.3.5.1	X-Işını Floresans (XRF) Analizi ile Elementel Yapının Belirlenmesi	57
2.3.5.2	X-Işını Difraksiyonu (XRD) ile Kristal Yapı Analizi.....	58
2.4	Boyar maddeler	59
2.4.1	Malahit Yeşili.....	59
2.4.2	Metilen Mavisi	60

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	63
3.1 Kullanılan Kimyasallar.....	63
3.2 Mutki/Bitlis Kilinin Tedarik Edilmesi	63
3.3 Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Araç Gereçler.....	66
3.4 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	67
3.5 Yöntem	67
4. BULGULAR.....	69
4.1 Özgül Yüzey Alanı ve Gözenek Yapısının Belirlenmesi.....	69
4.2 Yüzey Morfolojisinin SEM ile İncelenmesi.....	71
4.3 XRF ile Elementel Kompozisyonun Analizi.....	72
4.4 TGA – DTA Yöntemleriyle Termal Karakterizasyon.....	74
4.5 FTIR Spektroskopisi ile Fonksiyonel Grup Tespiti	81
4.5.1 FTIR Spektrumu: Mutki Killi	81
4.5.2 FTIR Spektrumu: Malahit Yeşili (MY) ile Etkileşmiş Kil	82
4.5.3 FTIR Spektrumu: Metilen Mavisi (MM) ile Etkileşmiş Kil.....	83
4.6 Adsorpsiyon Denge Noktası Çalışması	85
4.6.1 MU kili üzerine MM adsorpsiyon denge çalışması	85
4.6.2 MU kili üzerine MY adsorpsiyon denge çalışması.....	85
4.7 Adsorpsiyon İzotermi.....	86
4.8 Adsorpsiyon Kinetiği	97
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	103
KAYNAKLAR.....	105
ÖZ GEÇMİŞ.....	109

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Dünya genelinde kaolin rezervlerinin dağılımı (İpekoğlu vd., 1997)	7
Çizelge 2.2 İllit tipi kil minerallerinin tahmini kimyasal bileşenleri (Özmetin ve Aydın, 2007)	8
Çizelge 2.3 Farklı kil türlerinin mineral içeriği ve spesifik yüzey alanı değerleri (Çankaya, 2017)	10
Çizelge 2.4 Seramik kaplama tesislerin bulunduğu bölgelerin dağılımı (Şahin, 2017) .	13
Çizelge 2.5 2011–2013 Yılları arasında seçili ülkelerde seramik kaplama malzemesi üretim miktarları (Şahin, 2017)	13
Çizelge 2.6 Sütunlama uygulaması sonrasında kilin fiziksel özelliklerinde gözlenen değişimler (Uraz, 2015)	21
Çizelge 2.7 Çeşitli kil türlerinin gözenek boyutları	22
Çizelge 2.8 Farklı ortamlardan giderilebilen kirletici türleri	23
Çizelge 2.9 pH değerindeki değişimlerin farklı boyar madde giderimi üzerindeki etkisi (Salleh vd., 2011)	26
Çizelge 2.10 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi .	31
Çizelge 2.11 PFO lineer denklemleri	39
Çizelge 2.12 RL değeri ile izoterm tipi arasındaki bağlantının sınıflandırılması (Alacabey, 2014)	45
Çizelge 2.13 Gibbs serbest enerji değerleri	50
Çizelge 2.14 Fonksiyonel gruplara ait parmak izi bölgesinde gözlenen karakteristik titreşimler (Cihat İçyer vd., 2020)	55
Çizelge 4.1 Bitlis/Mutki kilinin XRF tablosu (Bileşenlerin % değerleri)	73
Çizelge 4.2 Bitlis/Mutki kilinin XRF tablosu (Bileşen değerleri)	73
Çizelge 4.3 Bitlis/Mutki kil örneğine ait Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yorumları	77
Çizelge 4.4 Bitlis/Mutki kil örneğine ait Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yorumları	79
Çizelge 4.5 MU kilinde MY boyar maddesi adsorpsiyonuna ait izoterm verileri (pH: 5, V: 0.1 L, m: 1 g)	88

Çizelge 4.6 MU kili ile MY boyasının etkileşiminden elde edilen termodinamik parametreler	89
Çizelge 4.7 MU kili üzerine MM boyar maddesi adsorpsiyonuna ait izoterm değerleri (pH: 3, V: 0.1 L, m: 1 g)	91
Çizelge 4.8 MU kili üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	92
Çizelge 4.9 MU kili üzerine MM boyar maddesinin kinetik verileri	98
Çizelge 4.10 MU kili ile MY boyar maddesi arasındaki adsorpsiyon sürecine ait kinetik veriler (C_0 : 100 ppm, m: 1 g, V: 1 L)	100



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Tetrahedrik birimlerin birleşerek oluşturduğu parçacık yapıları (Şengöz, 2019).....	4
Şekil 2.2 Alüminyum veya magnezyum temelli oktahedrik kristal yapılar (Şengöz, 2019).....	5
Şekil 2.3 Tetrahedrik katman içeriğine göre sınıflandırılmış kil tipleri (Şengöz, 2019)	6
Şekil 2.4 Kil minerallerinin asitle aktivasyon sürecinin şematik gösterimi (Kolancılar, 2016).....	18
Şekil 2.5 Sütunlama yönteminin temel uygulama prensibini gösteren diyagram (Kolancılar, 2016; Uraz, 2015).....	20
Şekil 2.6 Adsorpsiyon mekanizmaları: a) Fiziksel adsorpsiyon, b) Kimyasal adsorpsiyon.....	24
Şekil 2.7 Entropi, maddenin katı halinden gaz haline doğru artmaktadır	49
Şekil 3.1 Bitlis/Mutki işlem görmemiş kilin ilk hali	63
Şekil 3.2 Bitlis/Mutki kilinin saf su ile yıkanması işlemi	64
Şekil 3.3 Bitlis/Mutki kilinin süzülme işlemi.....	64
Şekil 3.4 Kurutularak nemi uzaklaştırılmış MU kili	65
Şekil 3.5 MU kilinin muhafaza edilme süreci	66
Şekil 4.1 MU kili için BET-izoterm lineer grafik	69
Şekil 4.2 MU kili için BET-izoterm logaritmik grafik.....	70
Şekil 4.3 MU kiline ait SEM görüntüleri: (a) Orijinal MU kili, (b) Malahit Yeşili adsorpsiyonu sonrası MU kili, (c) Metilen Mavisi adsorpsiyonu sonrası MU kili.....	71
Şekil 4.4 MU kili için TGA grafiği	77
Şekil 4.5 MU kili için DTA grafiği	79
Şekil 4.6 MU kili FTIR grafiği.....	81
Şekil 4.7 Bu grafik, kilin Malahit Yeşili (MY) ile etkileşimi sonrası spektrumudur	82
Şekil 4.8 Bu grafik, kilin Metilen Mavisi (MM) ile etkileşimi sonrası spektrumudur...	83
Şekil 4.9 MU kili üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik grafiği	90

Şekil 4.10 MU kili üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik grafiği	90
Şekil 4.11 MU kili üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik grafiği	93
Şekil 4.12 MU kili ile MM boyasının etkileşiminde elde edilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 3, m: 1 g, V: 0.1 L)	93
Şekil 4.13 MU kili üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm eğrileri (pH: 3, m: 1 g, V: 0.1 L)	94
Şekil 4.14 MU kili ile MM boyar maddesi arasındaki adsorpsiyonda temkin izoterm modeli grafikleri (pH: 3, m: 1 g, V: 0.1 L)	94
Şekil 4.15 MU kili ile MM boyasının adsorpsiyonuna ait Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm grafikleri (pH: 3, m: 1 g, V: 0.1 L)	95
Şekil 4.16 MU kili ile MM boyasının etkileşiminden hesaplanan termodinamik parametre grafiği (pH: 5, m: 1 g, V: 1 L)	95
Şekil 4.17 MU kili üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyonunda elde edilen temkin izoterm grafikleri (pH: 5, m: 1 g, V: 1 L)	96
Şekil 4.18 MU kili üzerine MY boyasının adsorpsiyonuna ait D–R izoterm modeli grafikleri (pH: 5, m: 1 g, V: 1 L)	96
Şekil 4.19 MU kili ile MM boyasının adsorpsiyonunda hesaplanan Langmuir izoterm grafikleri (pH: 3, m: 1 g, V: 0.1 L)	97
Şekil 4.20 MU kili üzerine MM boyasının adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafikleri (pH: 3, m: 1 g, V: 0.1 L)	99
Şekil 4.21 MU kili üzerine MM boyar maddesi adsorpsiyonuna ait kinetik modellerin grafikleri (C_0 : 100 ppm, m: 1 g, V: 0.5 L)	99
Şekil 4.22 MU kili üzerine MM boyasının kinetik davranışına ait model grafikleri (C_0 : 100 ppm, m: 0.1 g, V: 0.1 L)	100
Şekil 4.23 MU kili ile MY boyasının etkileşiminde adsorpsiyon kinetiğine ait grafikler (C_0 : 100 ppm, m: 1 g, V: 1 L)	101

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimini ifade eder (kJ/mol)
ΔH°	Standart entalpi değişimini belirtir (kJ/mol)
ΔS°	Standart entropi değişimini tanımlar (kJ/mol·K)
$\text{\AA}^\circ$	Atomik düzeyde uzunluk ölçüm birimi olup, $1 \text{\AA} = 10^{-10}$ metre olarak tanımlanır
b	Temkin izoterm modelinde adsorpsiyon ısıyla ilişkili sabittir (kJ/mol)
C_a	Adsorbanın birim kütlesi başına tutulan madde miktarını belirtir (mg/g)
C_e	Denge anında çözeltide kalan maddenin derişimini ifade eder (ppm)
C_o	Çözeltide başlangıçta bulunan maddenin derişimini gösterir (ppm)
C_t	Belirli bir zaman noktasındaki çözeltideki madde derişimidir (ppm)
dk	Zamanın dakika cinsinden ölçüldüğü birimi ifade eder
dt	Zamana bağlı değişim ya da zaman aralığını gösterir
E	Adsorpsiyon sürecinde yüzeye bağlanan moleküllerin enerji düzeyini ifade eder (kJ/mol)
g	Kütle ölçümünde kullanılan temel birimdir
k	Kesirli güç kinetik modelinde kullanılan hız sabitini ifade eder (Fractional Power sabiti)

K	Kelvin (sıcaklık)
k D-R	Dubinin–Radushkevich izoterm modelinde kullanılan sabit parametreyi tanımlar
k_{1p}	Birinci dereceden sahte kinetik modelde reaksiyon hız sabitini ifade eder (1/dk)
k_{2p}	İkinci dereceden sahte kinetik modelde kullanılan hız sabitini belirtir ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
k_a	Adsorpsiyon sabitleri
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
k_d	Desorpsiyon sabitleri
K_f	Freundlich denklem sabiti
K_L	Langmuir sabitini (L/mg)
k_p	Eğim grafiğinden elde edilen ve adsorpsiyon hızını temsil eden sabittir (Fractional Power modeli için)
k_p	Partikül içi difüzyon mekanizmasını tanımlayan kinetik hız sabitidir
K_t	Temkin izoterm modelinde adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimi belirleyen sabittir (L/mg)
m²	Yüzey alanı ölçümünde kullanılan birim olup, bir metrenin karesidir
mg	Kütlenin bin’de biri olan ölçüm birimidir (Miligram)
n	Birim adsorban yüzeyine tutunan madde miktarını ifade eden sabittir
nm	Bir metrenin milyarda biri olan uzunluk ölçü birimidir
°C	Suyun donma noktasına göre tanımlanan sıcaklık birimidir (°C) Sıcaklık (Celcius)
pH	Bir çözeltideki hidrojen iyonu derişiminin negatif logaritmasıdır
ppm	Bir litrelik çözeltide çözünen maddenin kütlesini miligram cinsinden ifade eder (mg/L)
q_e	Adsorbanın bir gramına tutunan adsorbat miktarını belirtir (mg/
q_{e, calc}	Kinetik modellere göre hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesini ifade eder (mg/g)
q_{e, exp}	Deneyel olarak elde edilen denge adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g)
q_m	Adsorbanın ulaşabileceği maksimum adsorpsiyon kapasitesini gösterir
R	Gazların davranışlarını açıklamak için kullanılan evrensel fiziksel sabittir
RL	Langmuir izoterminde sistemin adsorpsiyona uygunluğunu belirleyen boyutsuz ayırma katsayısıdır

t	Zamanın dakikayla ifade edilen ölçümüdür
T	Mutlak sıcaklık birimidir ve Kelvin (K) cinsinden ifade edilir
v	Fractional Power kinetik modeline ait sabit parametredir
α	Başlangıç anındaki adsorpsiyon hızını temsil eder ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$)
β	Desorpsiyon (ters adsorpsiyon) sürecine ait kinetik sabittir (g/mg)
ε	Adsorpsiyon süreçlerinde potansiyel enerji bariyerini tanımlayan Polanyi teorisine ait parametredir

Kısaltmalar

Açıklama

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
BET	Yüzey alanı ölçümü
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EL	Kimyasal yüzey adsorpsiyonunu tanımlayan kinetik model
FP	Fiziksel adsorpsiyon süreçleri için kullanılan hız modeli
FT-IR	Fonksiyonel grupları belirlemeye yarayan IR analiz yöntemi
ID	Partikül içi difüzyon modeli
MU	Doğal Bitlis Mutki kili
MM	Metilen Mavisi
MY	Malahit yeşili
PFO	Adsorpsiyon hızını tanımlayan birinci dereceden kinetik model
PSO	Adsorpsiyon sürecini açıklayan ikinci dereceden kinetik model
SEM	Yüzey morfolojisini incelemeye yarayan görüntüleme cihazı Taramalı Elektron Mikroskobu

TGA	Isıl kararlılığı belirleyen tartı temelli analiz yöntemi
TÜDAV	Türk Deniz Araştırmaları Vakfı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-ışını Difraksiyon Analizi Katıların kristal yapısını incelemeye yarayan analiz yöntemi
XRF	X-ışınları Floresans Analizi Numunedeki elementleri belirleyen ışın tabanlı analiz sistemi



1. GİRİŞ

Endüstriyel faaliyetlerin artmasıyla birlikte, su kaynaklarına karışan boyar madde içeriği yüksek atık sular, günümüzde hem çevre sağlığı hem de ekosistem sürdürülebilirliği açısından ciddi tehditler oluşturmaktadır. Özellikle tekstil, kağıt, gıda ve boya sanayilerine ait atıksular, yüksek oranda çözünmüş organik bileşikler içermekte ve bu bileşenler, biyolojik olarak zor parçalanmaları nedeniyle doğada uzun süre kalabilmektedir. Renkli atıkların su ortamında bulunması, sadece estetik bir sorun teşkil etmekle kalmayıp aynı zamanda suyun ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemekte ve sucul canlılar üzerinde toksik etkiler oluşturarak ekolojik dengeyi bozmaktadır (Taner, 2019; Şengöz, 2019).

Bu bağlamda düşük maliyetli, çevre dostu ve kolay uygulanabilirliği ile öne çıkan adsorpsiyon yöntemi, son yıllarda hem bilimsel literatürde hem de pratik uygulamalarda dikkat çeken bir alternatif haline gelmiştir (Ural, 2019).

Çeşitli araştırmalarda, özellikle doğal killer gibi yaygın bulunabilirliği olan adsorbanların, katyonik karakterli boyar maddelerin (örneğin metilen mavisi ve malahit yeşili) gideriminde etkili sonuçlar verdiği ortaya konulmuştur. Alacabey (2014), doğal killerin ağır metaller ve organik kirleticiler üzerindeki adsorptif etkinliğini vurgularken, asit aktivasyonu gibi yüzey modifikasyonlarının bu verimliliği önemli ölçüde artırdığını bildirmiştir. Uraz (2015) tarafından yapılan çalışmada ise, asitle işlenmiş kil örneklerinin, malahit yeşili gibi toksik boyar maddeleri yüksek oranda adsorbe edebildiği; Langmuir, Freundlich ve Temkin gibi izoterm modellerinin bu süreci anlamlandırmada başarılı olduğu ifade edilmiştir.

Benzer şekilde, Şengöz (2019), doğal sepiolit esaslı killerin hem modifiye edilmeden hem de asitle işlenmiş formda boyar madde gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmiştir. Yüzey alanı genişlemesi, gözenek yapısındaki iyileşmeler ve fonksiyonel grupların oluşumu gibi yapısal değişimler, bu tür adsorbanların etkinliğini artıran temel faktörler arasında yer almaktadır. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda, SEM, FT-IR, BET ve XRD gibi karakterizasyon teknikleri kullanılarak, yüzeydeki morfolojik ve fonksiyonel değişimler detaylı olarak ortaya konmuştur.

Ural (2019) ise Türkiye'nin farklı bölgelerinden elde edilen kil örneklerini karşılaştırırmalı olarak analiz etmiş; özellikle SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve MgO gibi metal oksitlerin varlığı ile bu minerallerin yüzey reaktivitesi ve adsorpsiyon mekanizmasına katkısını açıklamıştır. Bu veriler, yerel hammaddelerin çevresel kirliliklerin gideriminde işlevsel adsorbanlar olarak değerlendirilebileceğini göstermesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Tüm bu bilgiler ışığında, bu çalışmada Bitlis ili Mutki ilçesinden temin edilen doğal kilin, Metilen Mavisi (MM) ve Malahit Yeşili (MY) gibi yaygın kullanılan ve çevresel açıdan risk taşıyan katyonik boyar maddelerin gideriminde kullanılabilirliği araştırılacaktır. Böylece, yerel bir doğal kaynağın çevresel kirleticilerin artırımında etkinliği değerlendirilecek ve bilimsel literatüre katkı sağlayacak uygulamalı bir model nerisi sunulmuş olacaktır.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1 Killer

2.1.1 Kilin Tanımı ve Temel Özellikleri

Kil, tanecik boyutu 2 mikrometreden küçük olan ve çoğunlukla hidrate alüminosilikatlardan oluşan ince taneli doğal minerallerdir. Ancak killer sadece tanecik boyutlarıyla değil; plastik davranışları, iyon değişim kapasiteleri, adsorpsiyon yetenekleri ve şişme eğilimleri ile de tanımlanırlar (Alacabey, 2014; Ural, 2019). Su ile temas ettiğinde plastik kıvam alan killer, kuruduklarında sertleşerek yapısal form kazanırlar. Bu nedenle seramikten kozmetiğe, çevre mühendisliğinden inşaata kadar birçok sektörde yaygın şekilde kullanılmaktadır (Greenwood ve Earnshaw, 1997).

Kil mineralleri, küçük tanecikli yapıları, tabakalı kristal sistemleri ve yüksek yüzey alanları ile bilinen doğal silikat bileşikleridir. Bu mineraller, çevresel mühendislikten tıba, seramikten tarıma kadar pek çok alanda yaygın biçimde kullanılmaktadır (Grim, 1939; Carretero, 2002). Killer, jeolojik olarak genellikle alüminyum silikatların ayrışmasıyla oluşurlar. Tabakalı yapıları sayesinde, su moleküllerini veya iyonları yüzeylerinde veya katmanlar arasında tutabilirler. Bu özellikleri sayesinde adsorpsiyon ve iyon değişimi gibi çevresel uygulamalarda etkili olmaktadır (Hashemifard vd., 2011; Çankaya, 2017).

Killer; kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit gibi gruplar altında sınıflandırılır ve bu sınıflar kristal yapıları, yüzey yükleri, şişme özellikleri ve iyon değişim kapasiteleri açısından farklılıklar gösterir (Kolancılar, 2016; Ersoy vd., 2014).

Plastisite, kilin suyla birleşerek şekillendirilebilir bir hâl alması durumudur. Bu özellik sayesinde killer kolay şekil alabilir ve biçimlerini uzun süre koruyabilirler.

Plastisite özelliği, kildeki suyun buharlaşmasıyla birlikte azalsa da, kohezyon etkisiyle yapı bozulmadan korunur (Uraz, 2015). Kohezyon, tanecikler arası bağın güçlü olmasıyla ilgili bir özelliktir ve bu da kilin şeklinin sabit kalmasını sağlar.

Killer genellikle doğada saf halde bulunmazlar; kuvars, feldspat, demir oksitler gibi başka minerallerle birlikte yer alırlar. Bu durum, kilin rengini ve fiziksel özelliklerini etkiler. Örneğin; Fe_2O_3 (demir oksit) içeriği yüksek olan killer kırmızıya yakın tonlarda

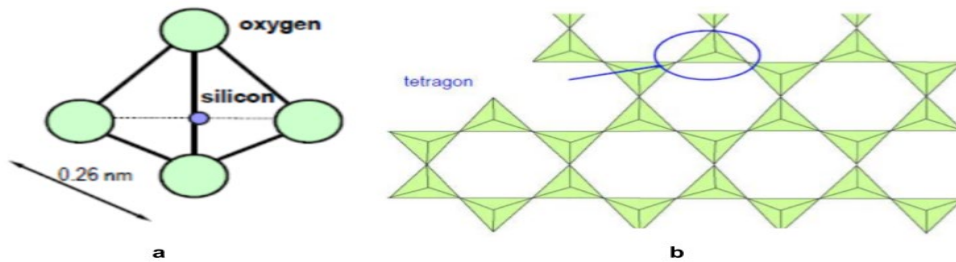
olabilirken, TiO_2 içeren killere daha açık renklidir (Yıldız ve Kuşcu, 2017). Killerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, endüstriyel uygulamalardaki performanslarını doğrudan etkilemektedir.

Ayrıca killerin içerdiği su oranı, ısıya maruz kaldıklarında sertleşme derecelerini etkiler. Örneğin 373 K (yaklaşık 100 °C) sıcaklığın üzerine çıktığında plastisite kaybolur ve kilin yapısı katılaşmaya başlar (Uraz, 2015). Bu da seramik ürünlerin fırınlanması sürecinde önemli bir parametre olarak karşımıza çıkar.

2.1.2 Kili Oluşturan Yapısal Bileşenler

Killer, yapı bakımından silisyum tetrahedrleri ile alüminyum ya da magnezyum temelli oktahedral tabakaların birleşiminden meydana gelen katmanlı silikat yapılarından oluşan tabakalı silikat mineralleridir. Bu iki temel yapı birimleri, killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen en önemli yapılardır (Şengöz, 2019). Tetrahedral yapı, ortasında silisyum (Si^{4+}) atomunun yer aldığı ve köşelerde oksijen veya hidroksil (OH^-) gruplarının bulunduğu dört yüzlü bir geometridir. Buna karşılık, oktahedral yapı, merkezinde alüminyum (Al^{3+}) ya da magnezyum (Mg^{2+}) atomunun bulunduğu ve altı köşeli hidroksil ya da oksijen iyonlarıyla çevrili yapılardır.

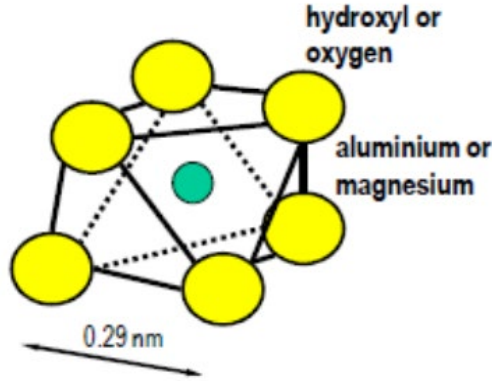
Bu iki yapı birimi tabakalar hâlinde üst üste gelerek kil minerallerinin karakteristik yapısını oluşturur. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasındaki dizilim, kilin mineral grubunu belirler. Örneğin, 1:1 yapıllı killerde bir tetrahedral ve bir oktahedral tabaka bulunurken, 2:1 yapıllı killerde iki tetrahedral tabaka arasında bir oktahedral tabaka yer alır (Taner, 2019). Bu yapı farkı, kilin su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve iyon değişim kapasitesi gibi davranışlarını etkiler.



Şekil 2.1 Tetrahedral birimlerin birleşerek oluşturduğu parçacık yapıları (Şengöz, 2019)

Alüminyum oktahedr yapılar, merkezinde alüminyum ya da magnezyum atomunun, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonlarının bulunduğu kristal yapılardır.

Bu tabakalar geometrik olarak altıgen simetriye sahip bir form sergiler.

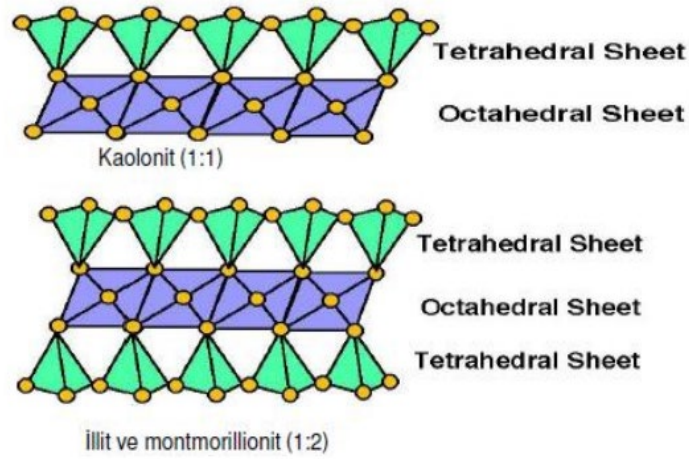


Şekil 2.2 Alüminyum veya magnezyum temelli oktahedrik kristal yapılar (Şengöz, 2019)

Killer, yapısal olarak silika tetrahedral ve alümina (ya da magnezyum) oktahedral tabakalardan oluşan tabakalı silikat mineralleridir. Bu iki temel yapı birimleri, killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen en önemli yapılardır (Şengöz, 2019).

Tetrahedral yapı, ortasında silisyum (Si^{4+}) atomunun yer aldığı ve köşelerde oksijen veya hidroksil (OH^-) gruplarının bulunduğu dört yüzlü bir geometridir. Buna karşılık, oktahedral yapı, merkezinde alüminyum (Al^{3+}) ya da magnezyum (Mg^{2+}) atomunun bulunduğu ve altı köşeli hidroksil ya da oksijen iyonlarıyla çevrili yapılardır.

Bu iki yapı birimi tabakalar hâlinde üst üste gelerek kil minerallerinin karakteristik yapısını oluşturur. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasındaki dizilim, kilin mineral grubunu belirler. Örneğin, 1:1 yapılı killerde bir tetrahedral ve bir oktahedral tabaka bulunurken, 2:1 yapılı killerde iki tetrahedral tabaka arasında bir oktahedral tabaka yer alır (Taner, 2019). Bu yapı farkı, kilin su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve iyon değişim kapasitesi gibi davranışlarını etkiler.



Şekil 2.3 Tetrahedrik katman içeriğine göre sınıflandırılmış kil tipleri (Şengöz, 2019)

2.1.3 Yaygın Kil Mineralleri ve Türleri

2.1.3.1 Kaolin grubu killeri

Kaolin grubu killeri, 1:1 tabakalı silikat yapısına sahip olan ve bir tetrahedral (SiO_4) tabaka ile bir oktahedral (AlO_6) tabakanın üst üste gelerek oluşturduğu yapıya sahip doğal minerallerdir. Bu grup killerin en bilinen üyesi kaolinit olup, kimyasal formülü genellikle $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ şeklinde ifade edilir (Taner, 2019).

Kaolin grubu killerin en ayırt edici özelliği, tabakalar arasındaki bağların güçlü olması nedeniyle şişme özelliğinin olmamasıdır. Bu nedenle su ile temasa geçtiğinde fiziksel formunu korur ve plastiklik özelliği sınırlıdır. Ayrıca iyon değişim kapasiteleri düşük olup, kimyasal olarak oldukça kararlıdır (Ural, 2019). Bu yapı, kaolin grubunu özellikle seramik sanayi, kâğıt üretimi, ilaç sanayi ve kozmetik ürünleri gibi alanlarda kullanıma uygun hâle getirir.

Kaolinit, doğada genellikle beyaz renkli olup, safsızlık durumuna göre renk tonları krem, sarımsı ya da griye doğru değişebilir. Saf kaolinit yüksek refrakter (ısıya dayanıklı) özelliği ile öne çıkar. Bu nedenle yüksek sıcaklıklara dayanıklılık gerektiren porselen üretimi ve ateşe dayanıklı malzeme üretimi gibi alanlarda sıkça kullanılmaktadır (Yıldız ve Kuşcu, 2017).

Kaolin mineralleri, genellikle granit ve feldspatlı kayaların kimyasal ayrışması sonucu oluşur. Bu süreçte feldispatların hidrotermal alterasyonu ile kaolinit meydana gelir. Oluşum süreci nedeniyle, kaolin yatakları çoğu zaman diğer minerallerle birlikte bulunur ve endüstriyel kullanım öncesi zenginleştirme işlemleri gerekebilir (Şengöz, 2019).

Çizelge 2.1 Dünya genelinde kaolin rezervlerinin dağılımı (İpekoğlu vd., 1997)

	Milyon ton
ABD	3900
Güney Amerika	500
Toplam Amerika	4000
İngiltere	2500
Rusya	2000
Avrupa Toplam	6000
Afrika	800
Asya	1500
Avusturya	500
Diğerleri	500
Dünya Toplamı	14000

Bununla birlikte, piyasa dinamikleri içinde arz ve talep dengesi de bu durumu etkileyen faktörlerden biri olarak değerlendirilmektedir (İpekoğlu vd., 1997).

2.1.3.2 İllit grubu killeri

İllit grubu killeri, 2:1 tabakalı yapıya sahip olan ve iki tetrahedral tabaka arasında bir oktahedral tabakanın yer aldığı, montmorillonit ile muskovit mika arasında geçiş özelliği gösteren bir kil mineralidir. Kimyasal formülleri yaklaşık olarak $K_{0.65}Al_2Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}$ şeklindedir ve yapılarında genellikle potasyum (K^+) iyonları bulunur (Taner, 2019).

İllit, montmorillonit gibi yüksek şişme kapasitesine sahip değildir. Bunun nedeni, tabakalar arasındaki boşlukların potasyum iyonlarıyla sıkıca bağlanmış olmasıdır. Bu durum, illit grubunun su tutma kapasitesini azaltır ve plastisite özelliğini sınırlar. Ancak buna rağmen iyon değişim kapasitesi orta düzeydedir ve bu özelliği sayesinde bazı çevresel uygulamalarda değerlendirilebilir (Ural, 2019).

Kristal yapısı bakımından düzenli ve kompakt olan illit mineralleri, özellikle kayaçların ayrışma süreçlerinde oluşurlar ve genellikle çamurtaşı, şeyl ve marn gibi tortul kayaçlarda bulunurlar. Türkiye’deki bazı illit yatakları, seramik ve inşaat sektöründe katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Yıldız ve Kuşcu, 2017).

İllit, diğer kil mineralleri kadar yaygın kullanılsa da, kararlılığı ve düşük şişme özelliği nedeniyle özellikle yapısal sabitlik gerektiren uygulamalarda tercih edilir. Ayrıca doğal jeolojik süreçlerde muskovitin alterasyonu ile oluşabildiği gibi, montmorillonit grubunun iyon değişimi yoluyla potasyum kazanmasıyla da ortaya çıkabilir (Şengöz, 2019).

Çizelge 2.2 İllit tipi kil minerallerinin tahmini kimyasal bileşenleri (Özmetin ve Aydın, 2007)

Bileşen	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	51.22	49.26	50.20	53.6	47.4	45.7	49.2
Al ₂ O ₃	25.91	28.97	7.80	27.0	35.6	35.1	25.7
Fe ₂ O ₃	4.59	2.27	17.90	0.96	1.50	1.14	2.49
FeO	1.70	0.57	1.80				
MgO	2.84	1.32	3.23	2.75	0.30	0.35	2.73
CaO	0.16	0.67	0.81	0.24	0.02	0.06	0.25
K ₂ O	6.09	7.47	6.42	8.47	9.12	7.95	8.73
Na ₂ O	0.17	0.13		0.05	0.53	0.24	0.29
TiO ₂	0.53	0.05		0.33	0.23	0.69	0.20
H ₂ O+	7.14	3.22	11.27				
H ₂ O-		6.03					

2.1.3.3 Montmorillonit grubu killeri

Montmorillonit grubu killeri, 2:1 tipindeki yapısal düzende, iki tetrahedrik katman arasında yer alan bir oktahedrik tabaka, bu kil grubunun karakteristik katmanlı yapısını oluşturur. Bir oktahedral tabakanın bulunduğu yapısal düzene sahiptir. Bu grubun en bilinen minerali olan montmorillonit, geniş yüzey alanı, yüksek katyon değişim kapasitesi (CEC) ve belirgin şişme özellikleri ile diğer kil minerallerinden ayrılır (Uraz, 2015; Taner, 2019).

Montmorillonit, tabakalar arasına kolaylıkla su ve iyon alabilen gevşek bağlanmış bir yapıya sahiptir. Bu özellik sayesinde su ile temas ettiğinde hacminin birkaç katı kadar şişebilir, bu da onu hem avantajlı hem de dikkatli kullanılmak zorunda olan bir malzeme hâline getirir. Özellikle adsorpsiyon uygulamalarında, çevresel kirleticilerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak tercih edilir (Yıldız ve Kuşcu, 2017). Şişme davranışı, montmorillonit minerallerinin su tutma kapasitesini ve iyon değişim etkinliğini doğrudan etkiler.

Montmorillonit genellikle volkanik tüflerin ayrışması sonucu oluşur. Doğal olarak bentonit formunda bulunur ve bentonit terimi, montmorillonit açısından zengin killeri ifade eder. Türkiye’de başta Çankırı, Kütahya ve Ordu illerinde önemli montmorillonit rezervleri bulunmaktadır (Şengöz, 2019). Montmorillonit esaslı killeri; kuyu sondajı, demir-çelik sanayi, çevre mühendisliği, gıda katkıları, ilaç taşıyıcı sistemleri gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Yapısındaki yüksek negatif yüzey yükü, montmorilloniti özellikle katyonik boyar maddelerin ve ağır metallerin gideriminde etkili kılar. Ayrıca düşük maliyetli, çevre dostu ve yeniden kullanılabilir bir adsorbent olarak da dikkat çeker (Alacabey, 2014).

Çizelge 2.3 Farklı kil türlerinin mineral içeriği ve spesifik yüzey alanı değerleri (Çankaya, 2017)

Mineral	Spesifik Yüzey Alanı (km ² /kg)
Montmorillonit	0.8
İllit	0.08
Klorit	0.08
Kaolinit	0.015

2.1.3.4 Klorit grubu killeri

Klorit grubu killeri, yapısal olarak 2:1:1 tabakalı silikat mineralleri sınıfına girer, bu yapı iki tetrahedral tabaka ile bir oktahedral tabaka arasına yerleşmiş ek bir oktahedral tabaka içermesiyle karakterizedir. Bu ek tabaka genellikle magnezyum veya demir içeren hidroksitlerden oluşur ve klorit mineraline özgü olan bu yapı, onu diğer kil minerallerinden ayırır (Taner, 2019; Şengöz, 2019). Klorit mineralleri, genellikle yeşilimsi veya gri renktedir ve camsı ya da mat bir parlaklığa sahiptir. Fiziksel olarak düşük plastisite, sınırlı şişme kapasitesi ve zayıf iyon değişim kapasitesi ile tanınırlar. Bu özellikleri nedeniyle, çevresel arıtım uygulamalarında montmorillonit ya da sepiolit kadar tercih edilmeseler de, özellikle kayaçların ayrışma süreçlerinde önemli yer tutarlar (Ural, 2019). Kloritler, düşük dereceli metamorfik süreçlerde veya hidrotermal alterasyon sonucu oluşabilir. Bu mineraller, serpantin ve muskovit gibi minerallerin alterasyonu ile ortaya çıkabilirler. Klorit grubu killeri, toprak oluşumu, sediman taşınımı, jeolojik analizler ve yer altı bariyer sistemlerinde kullanılabilir. Yapısal kararlılıkları yüksek olduğundan dolayı, klorit mineralleri yüksek sıcaklıklarda bozulmadan kalabilirler.

Ancak bu minerallerin çevresel adsorpsiyon süreçlerinde kullanımı, diğer gruplara kıyasla daha sınırlı kalmaktadır. Bunun nedeni, tabakalar arası boşlukların az olması ve iyon değişim kapasitesinin düşüklüğüdür (Yıldız ve Kuşcu, 2017).

2.1.3.5 Sepiyolit grubu killeri

Sepiyolit, tabakalı değil kanal yapılı (lifs) bir kil mineralidir ve bu özelliğiyle montmorillonit, illit ya da kaolinit gibi tabakalı kil minerallerinden ayrılır. Doğal olarak magnezyum silikat bileşimi gösteren sepiyolit kimyasal formülü genellikle $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ şeklinde ifade edilir. Lifs yapısı ve içyapısında bulunan uzun kanallar, sepiyolit yüksek gözeneklilik ve su tutma kapasitesi gibi çok önemli fiziksel özellikler kazanmasına neden olur (Uraz, 2015; Alacabey, 2014).

Sepiyolit en dikkat çeken özelliklerinden biri, yüksek yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıdır. Bu nedenle boyar maddeler, ağır metaller, yağlar, toksik gazlar ve organik kirleticilerin gideriminde etkin olarak kullanılmaktadır (Taner, 2019). Sepiyolit minerali, su ile temas ettiğinde bir miktar şişme gösterebilir ancak bu şişme montmorillonit gibi tabakalı killere kadar belirgin değildir. Türkiye, sepiyolit bakımından dünya rezervlerinin önemli bir kısmına sahiptir. Özellikle Eskişehir, Afyon, Kütahya ve Konya çevresinde yoğun sepiyolit yatakları bulunmaktadır. Bu mineraller, Türkiye'de ve dünyada kedi kumu, yağ emici ürünler, temizlik malzemeleri, ilaç taşıyıcı sistemler, boya ve plastik sanayi gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Yıldız ve Kuşcu, 2017).

Sepiyolit adsorpsiyon özelliği, yalnızca yüzey alanı ve gözenek yapısıyla değil, aynı zamanda içyapısında yer alan hidrofilik kanallar sayesinde de etkili hâle gelir. Bu sayede sepiyolit, hem katyonik hem de bazı anyonik maddeleri fiziksel ve kimyasal yollarla tutabilmektedir.

2.1.4 Kilin Kullanım Alanları

Killer, kendilerine özgü fiziksel, kimyasal ve mineralojik nitelikleri sayesinde hem sanayide hem de çevreye yönelik pek çok uygulamada fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri sayesinde pek çok sanayi dalında ve çevresel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. İnce taneli yapıları, yüksek yüzey alanları, iyon değişim kapasiteleri, plastik davranışları ve düşük geçirgenlikleri gibi özellikleri, onların çeşitli amaçlarla değerlendirilmesini mümkün kılar (Taner, 2019; Şengöz, 2019).

Endüstride kullanılan killerin uygulama alanları, genellikle içeriklerinde baskın olan mineral grubuna, saflık derecesine ve fiziksel özelliklerine göre değişiklik gösterir.

Örneğin montmorillonit esaslı killer yüksek şişme kapasitesi ile çevresel mühendislikte tercih edilirken, kaolinit esaslı killer seramik ve kâğıt sanayinde kullanılır.

Killerin genel kullanım alanları şunlardır:

Seramik ve cam üretimi

Kâğıt ve boya sanayi

İnşaat sektörü (tuğla, çimento katkısı)

Petrol ve sondaj sıvıları

İlaç, gıda ve kozmetik sanayi

Su ve atık su arıtma sistemleri (adsorpsiyon, filtrasyon)

Kedi kumu, yağ emici ürünler

Jeoteknik uygulamalar ve sızdırmazlık bariyerleri

Killer, ayrıca adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde çevre mühendisliğinde boyar madde giderimi, ağır metal adsorpsiyonu, organik kirletici tutulumu gibi çeşitli su arıtma uygulamalarında da etkin rol oynamaktadır (Alacabey, 2014; Uraz, 2015). Bu nedenle, doğal veya modifiye edilmiş killer, çevresel sorunlara düşük maliyetli ve sürdürülebilir çözümler sunmak açısından önemli potansiyel taşımaktadır.

2.1.4.1 Seramik Endüstrisinde Kil Kullanımı

Killerin en yaygın ve tarihsel olarak en eski kullanım alanlarından biri seramik sanayidir. Özellikle kaolinit, illit ve montmorillonit gibi mineraller içeren killer, şekillendirilebilirlikleri, kuruma sonrası dayanıklılıkları ve pişirildiğinde sert ve stabil hale gelmeleri nedeniyle seramik üretiminin temel hammaddelerindendir (Taner, 2019; Ural, 2019).

Seramik üretiminde kullanılan killer, plastik ve refrakter özellikleri sayesinde farklı fonksiyonlara sahiptir. Plastiklik, kilin su ile karıştırıldığında kolayca şekil almasını sağlar; refrakter özellik ise yüksek sıcaklıklarda deformasyona uğramadan sertleşmesini mümkün kılar. Bu iki özellik, seramik ürünlerin dayanıklılığını, form tutuculuğunu ve yüzey kalitesini doğrudan etkiler (Yıldız ve Kuşcu, 2017).

Kaolin grubu killeri, yüksek saflıkta beyazlık, düşük demir oksit içeriği ve yüksek refrakterlik nedeniyle özellikle porselen, vitrifiye ürünleri ve ince seramiklerin üretiminde tercih edilir. Diğer yandan, illit ve montmorillonit grubu killeri, yüksek plastisite ve şekil verme kolaylığı nedeniyle genellikle yapı seramiklerinde, tuğla ve karo üretiminde kullanılır (Şengöz, 2019).

Seramik sanayinde kullanılan killerin özellikleri; mineralojik bileşimi, tane boyutu dağılımı, organik madde içeriği, nem oranı ve renk gibi faktörlere bağlı olarak değerlendirilir. Bu nedenle killerin seramik amaçlı kullanılmadan önce fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmakta, gerekirse zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmaktadır.

Çizelge 2.4 Seramik kaplama tesislerin bulunduğu bölgelerin dağılımı (Şahin, 2017)

Bölge	Tesislerin bulunma oranı (%)
Çanakkale	14.61
Bilecik-Eskişehir-Kütahya	49.82
İzmir-Manisa-Uşak-Aydın	28.61
Çankırı-Yozgat	6.96

Çizelge 2.5 2011–2013 Yılları arasında seçili ülkelerde seramik kaplama malzemesi üretim miktarları (Şahin, 2017)

	2011		2012		2013	
Ülkeler	Milyon m ²	%	Milyon m ²	%	Milyon m ²	%
Çin	4800	45.28	5200	46.45	5700	47.84
Brezilya	844	7.96	866	7.73	871	7.71
Hindistan	617	5.82	691	6.17	750	6.29
İran	475	4.48	500	4.46	500	4.19
Türkiye	260	2.45	280	2.50	340	2.85

2.1.4.2 Kâğıt Sanayiinde Kilin Rolü

Kâğıt üretiminde kil kullanımı, özellikle kaolinit esaslı killerin sahip olduğu beyazlık, ince tanelilik ve iyi dağılma özellikleri sayesinde yaygınlaşmıştır. Kaolin, hem dolgu maddesi hem de kaplama malzemesi olarak kâğıt endüstrisinde önemli bir yer tutar.

Dolgu olarak kullanıldığında kâğıdın opasitesini (ışık geçirmezliğini) ve beyazlığını artırır; kaplama malzemesi olarak ise yüzey düzgünlüğünü ve baskı kalitesini iyileştirir (Taner, 2019; Şengöz, 2019).

Kaolin, selüloz lifleriyle kolayca karışabilen yapısı sayesinde, kâğıdın mekanik özelliklerine zarar vermeden üretim sürecine dâhil edilebilir. Ayrıca düşük aşındırıcı etkisi nedeniyle kâğıt üretiminde kullanılan makine ekipmanlarının ömrünü uzatır. Bu yönüyle kaolin, hem ekonomik hem de işlevsel bir katkı maddesi olarak tercih edilmektedir (Yıldız ve Kuşcu, 2017).

Türkiye’de kaolinit içerikli kil yataklarının varlığı, yerli üreticilerin bu hammaddeye kolay erişimini sağlar. Bu durum, kâğıt üretiminde ithalata olan bağımlılığı azaltmakta ve yerli kaynakların değerlendirilmesine olanak sunmaktadır.

Ayrıca kaolinin yüzey özelliği, baskı kalitesini artırdığı için özellikle kuşe kâğıt, karton ve dergi üretimi gibi alanlarda vazgeçilmez hâle gelmiştir. Kilin taneli yapısı, baskı sırasında mürekkebin yüzeye dengeli şekilde yayılmasını sağlar ve bu da net görüntü kalitesini yükseltir (Ural, 2019).

2.1.4.3 İnşaat Sektöründe Kil Uygulamaları

Killer, yüksek plastisite, düşük geçirgenlik ve yüksek sıkışabilirlik özellikleri sayesinde inşaat sektöründe çok çeşitli uygulamalarda değerlendirilmektedir. Özellikle yapı malzemesi üretimi, temel mühendisliği, zemin iyileştirme ve izolasyon uygulamaları gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Taner, 2019; Şengöz, 2019). Tuğla, kiremit ve çimento üretimi, killerin en çok kullanıldığı inşaat uygulamalarının başında gelir. Bu tür ürünlerin imalatında kullanılan killer, yüksek sıcaklıklarda pişirildiklerinde dayanıklı ve uzun ömürlü yapı elemanlarına dönüşürler. Kilin içeriğindeki demir oksit gibi safsızlıklar, ürünün rengini etkileyerek estetik çeşitlilik sağlar (Yıldız ve Kuşcu, 2017).

Zemin iyileştirme çalışmalarında ise killer, geçirimsizlik özelliklerinden ötürü tercih edilir. Özellikle bentonit içerikli killer, baraj ve gölet sızdırmazlık perdelerinde, atık depolama alanlarında jeosentetik kil örtüleri (GCL) ile birlikte kullanılarak, sızdırmazlık ve su yalıtımı sağlarlar (Alacabey, 2014).

Ayrıca, killerin su tutma kapasiteleri ve hacim değişimi özellikleri, zeminlerin mühendislik davranışlarını etkileyen önemli parametrelerdir. Bu nedenle kil içeren zeminlerde yapılacak yapı projelerinde, zemin etütlerinin dikkatli bir şekilde yapılması gerekir. Bazı killer, kuruma veya su alımı durumunda hacimsel değişim göstererek zemin stabilitesini etkileyebilir (Ural, 2019).

Kısacası killer, hem yapı malzemesi olarak hem de altyapı uygulamalarında fiziksel ve mühendislik özellikleri bakımından önemli bir yer tutmakta, inşaat sektörünün vazgeçilmez hammaddeleri arasında yer almaktadır.

2.1.4.4 Tıbbi ve Sağlık Amaçlı Kullanımlar

Killer, sahip oldukları iyon değişim kapasitesi, yüksek yüzey alanı, adsorpsiyon yeteneği ve biyouyumluluk gibi özellikleri sayesinde sağlık alanında da çeşitli şekillerde kullanılmaktadır. Özellikle kaolin, bentonit ve sepiolit gibi killer, hem geleneksel hem de modern tıpta çeşitli amaçlarla değerlendirilmektedir (Uraz, 2015; Taner, 2019). Kaolin, antienflamatuvar ve adsorban özellikleri nedeniyle ishal giderici ilaçlar, cilt bakım ürünleri ve kozmetik maskeler gibi uygulamalarda kullanılır. Cilt yüzeyine uygulandığında fazla yağı, toksinleri ve yabancı maddeleri emme özelliğine sahiptir.

Ayrıca tahriş olmuş ciltleri yatıştırıcı etkisi nedeniyle bebek pudralarında ve pişik kremlerinde de sıklıkla yer alır (Şengöz, 2019). Bentonit ise, mide ve bağırsak rahatsızlıklarında doğal detoksifikasyon ajanı olarak kullanılır. Vücuda alınan toksinleri ve ağır metalleri bağlayarak sindirim sisteminden atılmasını sağlayabilir. Ayrıca ilaç taşıyıcı sistemlerde mikrokapsül yapılar içinde etkin maddelerin kontrollü salımında da kullanılabilir (Alacabey, 2014). Sepiyolit grubu killer ise, antibakteriyel özelliklerinin yanı sıra ilaç salımı ve kemoterapötik ajanların taşınması gibi farmasötik uygulamalarda dikkat çeker. Lifsi ve gözenekli yapısı sayesinde ilaçların belirli bir süre zarfında vücutta salınımını sağlayarak hedefe yönelik tedaviye olanak tanır (Yıldız ve Kuşcu, 2017).

Son yıllarda yapılan araştırmalar, killerin özellikle nanoteknoloji destekli ilaç sistemlerinde kullanılabilirliğini de gündeme getirmiştir. Bu kapsamda, yüzey modifikasyonlarıyla geliştirilmiş killerin biyomedikal alanda daha da yaygınlaşacağı öngörülmektedir.

2.1.4.5 Adsorpsiyon Süreçlerinde Kil Kullanımı

Killer, sahip oldukları yüksek yüzey alanı, gelişmiş gözenek yapısı, yüzey yükü, ve iyon değişim kapasitesi gibi özellikleri sayesinde adsorpsiyon alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle çevre mühendisliği uygulamalarında, atık sulardan organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesinde etkili bir adsorbent olarak değerlendirilmektedirler (Alacabey, 2014; Uraz, 2015).

Killerin adsorpsiyon kabiliyeti, içerdiği mineral yapıya bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Örneğin, montmorillonit esaslı bentonit killer, tabakalar arası boşluklarının genişliği ve negatif yüzey yükü sayesinde özellikle katyonik boyar maddeler, ağır metaller ve organik bileşikler gibi birçok kirleticiyi adsorbe etmede oldukça etkilidir. Sepiyolit gibi lifsi yapıya sahip killer ise geniş iç yüzeyleri sayesinde hem katyonik hem de bazı anyonik maddeleri tutabilir (Yıldız ve Kuşcu, 2017).

Adsorpsiyon uygulamalarında killerin kullanımı şu alanlarda yaygındır:
Tekstil endüstrisi atık sularındaki boyar maddelerin giderimi,
Metal endüstrisi kaynaklı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması,
Gıda, ilaç ve kozmetik atıklarındaki organik kirleticilerin temizlenmesi,
Endüstriyel gaz emisyonlarından toksik gazların tutulması,
Evsel ve endüstriyel atık suların genel arıtımında kullanımı.

Killer, ayrıca ekonomik açıdan da avantajlıdır; kolay temin edilebilir olmaları, kimyasal dayanıklılıkları ve yeniden kullanılabilirlikleri sayesinde sürdürülebilir arıtım çözümleri sunarlar. Bununla birlikte, modifikasyon işlemleri (asit aktivasyonu, iyon yükleme, yüzey modifikasyonu vb.) ile adsorpsiyon kapasitesi artırılabilir ve hedef kirleticilere özgü hale getirilebilir (Taner, 2019; Şengöz, 2019).

2.1.5 Kilin Aktifleştirme İşlemleri

Doğal killeri, birçok alanda kullanılabilirlik potansiyeline sahip olmalarına rağmen, yüzey özellikleri, iyon değişim kapasitesi ve adsorpsiyon verimliliği bakımından her zaman yeterli performansı gösteremeyebilir. Bu nedenle, killerin fiziksel ve kimyasal yollarla yapısal olarak iyileştirilmesi, yani aktif hale getirilmesi gerekir. Bu işlem, kilin yüzey alanını artırmak, gözenek yapısını geliştirmek ve yüzey fonksiyonel gruplarını zenginleştirmek amacıyla uygulanır (Alacabey, 2014; Uraz, 2015).

Aktifleştirme işlemleri sayesinde kil minerallerinin:

Adsorpsiyon kapasiteleri artar.

Yüzey polaritesi değişebilir.

Seçici adsorpsiyon özellikleri geliştirilebilir.

Katyon değişim kapasiteleri (CEC) yükseltilebilir.

Bu işlemler hem çevresel arıtma süreçlerinde hem de endüstriyel uygulamalarda daha etkili ve verimli kullanımı mümkün kılar. Özellikle asit aktivasyonu, iyon yükleme ve organik modifikasyon gibi yöntemlerle kilin yapısal özellikleri optimize edilir.

Aktifleştirilen killeri, adsorpsiyon sürecinde yalnızca fiziksel tutunma ile değil, aynı zamanda kimyasal etkileşimlerle de daha güçlü bağlar kurabilirler. Bu da özellikle boyar madde, ağır metal ve toksik organik bileşiklerin giderimi gibi çevresel uygulamalarda yüksek verimlilik sağlar (Taner, 2019; Şengöz, 2019).

2.1.5.1 Asit ile aktivasyon yöntemi

Asit aktivasyonu, killeri yüzey özelliklerini ve adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla yaygın olarak uygulanan kimyasal bir modifikasyon yöntemidir. Bu işlem sırasında doğal kil, belirli konsantrasyonlardaki inorganik asit çözeltileri (genellikle HCl, H₂SO₄, HNO₃) ile muamele edilerek yüzeyindeki safsızlıklar giderilir, yapısal düzenleme sağlanır ve yüzey alanı ile katyon değişim kapasitesi artırılır (Alacabey, 2014; Uraz, 2015). Asit işlemi, özellikle montmorillonit ve sepiolit gibi killerde etkili sonuçlar verir.

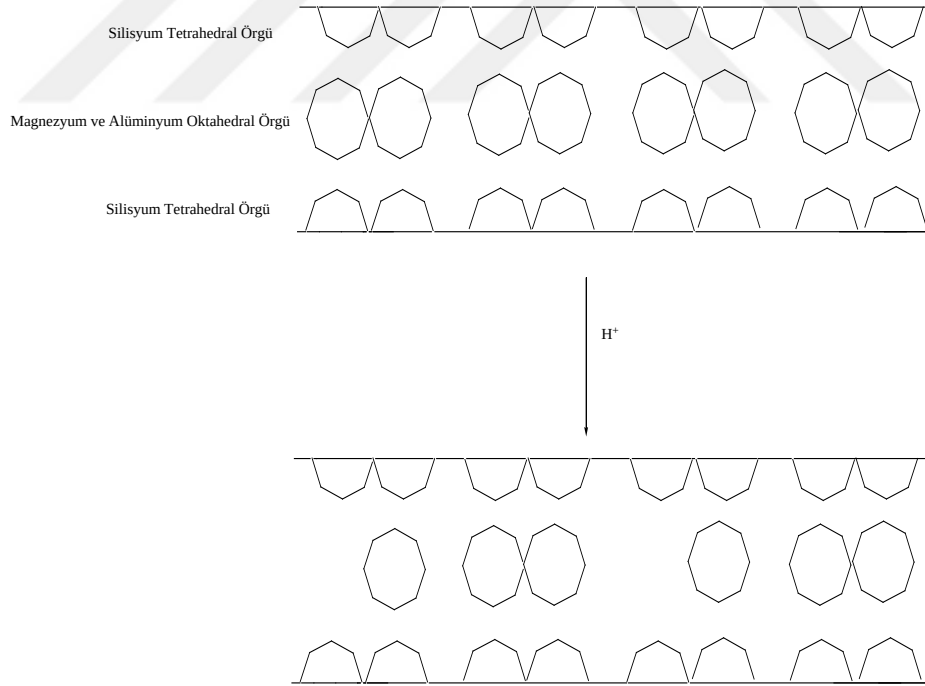
Bu yöntemle kilin bünyesindeki Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ gibi katyonlar kısmen çözündürülerek dış yüzeye taşınır ya da tamamen ortamdan uzaklaştırılır. Bu sayede

gözenek yapısı gelişir, aktif yüzey artar ve kilin özgül adsorpsiyon kapasitesi yükselir (Taner, 2019).

Asit aktivasyonunun etkileri şunlardır:

Yüzey alanı artar, daha fazla kirleticinin bağlanabileceği aktif bölge oluşur,
Asidik karakter kazandırılır, özellikle anyonik kirleticilerin tutulması kolaylaşır,
tabakalar arası boşluklar açılır: Moleküllerin difüzyonu kolaylaşır,
Termal ve kimyasal stabilite belirli ölçüde artabilir veya azalabilir (konsantrasyona bağlı olarak).

Ancak bu yöntemin aşırı uygulanması, kilin yapısını bozabilir, kristal düzeni tahrip edebilir ve istenmeyen özelliklerin ortaya çıkmasına yol açabilir. Bu nedenle aktivasyon süresinin, asit türü ve derişiminin kontrollü belirlenmesi oldukça önemlidir (Şengöz, 2019). Çevresel uygulamalarda asitle aktiflenmiş killer, özellikle boyar madde giderimi, ağır metal adsorpsiyonu ve endüstriyel atık su arıtımı gibi süreçlerde etkili şekilde kullanılmaktadır.



Şekil 2.4 Kil minerallerinin asitle aktivasyon sürecinin şematik gösterimi (Kolancılar, 2016)

2.1.5.2 İyon yükleme yöntemi

İyon yükleme yöntemi, killerin yüzeyinde bulunan aktif merkezlere belirli iyonların adsorbe edilmesiyle yapılan bir modifikasyon işlemidir. Bu yöntemde amaç, kilin yüzey özelliklerini değiştirerek kirleticilere karşı seçici adsorpsiyon yeteneği kazandırmak ve adsorpsiyon kapasitesini artırmaktır (Uraz, 2015; Alacabey, 2014).

Killerin doğal yapısında yer alan değişebilir katyonlar (örneğin Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ortam koşullarına bağlı olarak başka iyonlarla yer değiştirebilir. Bu özellik, killerin iyon değişim kapasitesinden (CEC) kaynaklanır ve iyon yükleme uygulamasının temeli oluşturur. Bu yöntemle, kil yüzeyi örneğin Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} gibi iyonlarla yüklenerek spesifik uygulamalara uygun hâle getirilebilir (Şengöz, 2019).

İyon yüklemesi sonucunda elde edilen başlıca avantajlar şunlardır: Yüzey kimyasının değiştirilmesiyle belirli kirleticilere karşı özgülük artırılır, Antibakteriyel özellikler kazandırılabilir (özellikle Ag^+ , Cu^{2+} gibi iyonlarla), Redoks özellikler yüklenerek ağır metal ve organik kirleticilere karşı etkili adsorban haline getirilebilir.

Bazı iyonlar sayesinde kilin asidik ya da bazik karakteri değiştirilebilir. İyon yükleme işlemleri genellikle çözelti içinde karıştırma, iyon değişim banyosu, ya da karıştırma ve filtrasyon gibi basit laboratuvar teknikleriyle gerçekleştirilir. Kullanılan iyon türüne göre kilin yapısal kararlılığı ve yüzey morfolojisi değişebilir. Bu nedenle işlem sonrası karakterizasyon çalışmaları (XRD, FTIR, SEM) önem arz eder (Taner, 2019).

İyon yüklenmiş killer, çevre mühendisliğinde boyar madde giderimi, fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu, ağır metal bağlanması gibi birçok uygulamada başarıyla kullanılmaktadır.

2.1.5.3 Sütunlama yöntemi

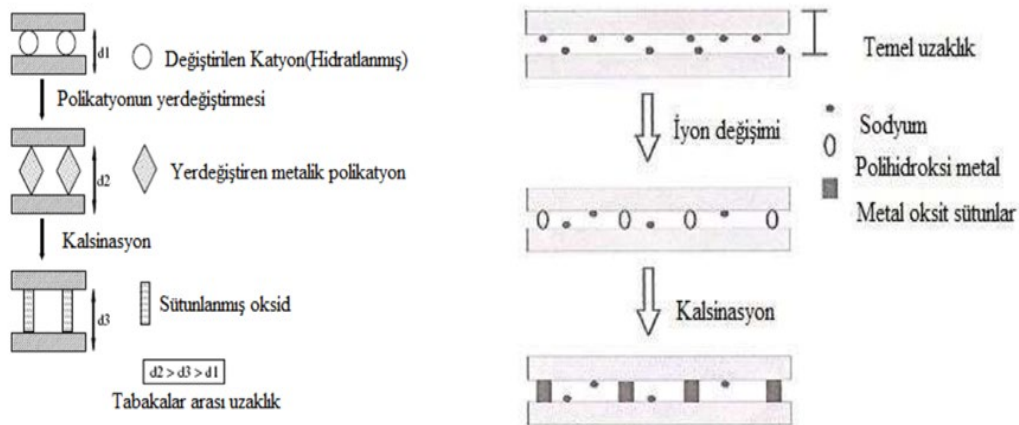
Sütunlama yöntemi, killerin belirli bir metal iyonu ile yüzey modifikasyonuna tabi tutulması amacıyla uygulanan bir diğer aktifleme tekniğidir. Bu yöntemde, doğal kil bir kolon sistemi içerisinde belirli konsantrasyondaki metal tuzu çözeltisi ile temas ettirilir.

Böylece kilin yüzeyi, hedef iyonlarla yüklenmiş hâle gelir ve adsorban olarak seçici özellikler kazanır (Uraz, 2015; Alacabey, 2014). Sütunlama yöntemi genellikle laboratuvar ortamında, düşey cam kolonda sabit yatak düzeninde gerçekleştirilir. Kil materyali sütuna yerleştirilir ve belirli bir süre boyunca, örneğin Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} içeren çözelti sabit hızda kolondan geçirilir. Bu işlem sırasında metal iyonları, kil yüzeyindeki değişebilir katyonlarla yer değiştirerek yüzeye bağlanır.

Bu yöntemin avantajları şunlardır:

Yüzey yükü ve karakteri kontrollü biçimde değiştirilebilir,
Adsorpsiyon kapasitesi hedef kirleticiye göre optimize edilir,
yeniden kullanılabilir adsorbentler elde edilebilir,
özellikle akış sistemleriyle uyumlu, endüstriyel uygulamalara geçiş için elverişlidir.

Sütunlama işleminden sonra, modifiye edilen killerin karakterizasyonu (örneğin FTIR, SEM, XRD analizleri ile) yapılmalı ve elde edilen materyalin yapısal bütünlüğü ile adsorpsiyon kapasitesi değerlendirilmelidir (Şengöz, 2019). Bu yöntem özellikle çevre mühendisliği uygulamalarında, ağır metal giderimi, boyar madde adsorpsiyonu ve organik kirletici tutumu gibi alanlarda tercih edilmektedir. Ayrıca, seçici iyon yüklemesiyle elde edilen sütunlanmış killer, katalizör taşıyıcı olarak da kullanılabilir.



Şekil 2.5 Sütunlama yönteminin temel uygulama prensibini gösteren diyagram (Kolancılar, 2016; Uraz, 2015)

Çizelge 2.6 Sütunlama uygulaması sonrasında kilin fiziksel özelliklerinde gözlenen değişimler (Uraz, 2015)

Özellik	Doğal Kil	Sütunlanmış Kil
Yüzey alanı	30-70 m ² /g	200-800 m ² /g
Tabakalar arası uzaklık	10-20 Å	60-90 Å
Mikro Gözeneklilik	0.020 cm ³ /g	0.150-0.300 cm ³ /g
Asitlik	30 mmol/100g	40-50 mmol/100g
Termal kararlılık	200 °C	600-700 °C

2.2 Adsorpsiyon

2.2.1 Adsorpsiyon nedir ?

Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz hâlindeki maddelerin, katı bir yüzey üzerinde birikmesiyle gerçekleşen yüzeysel bir olaydır. Son yıllarda özellikle boyar madde ve ağır metal giderimi için sıklıkla tercih edilen bir yöntem olmuştur (Mittal vd., 2010; Mahramanlıoğlu vd., 2002). Adsorpsiyonun etkinliği, adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine, işlem koşullarına (pH, sıcaklık, adsorban dozu, vb.) ve hedef kirleticinin yapısına bağlı olarak değişiklik gösterir (Chakraborty vd., 2011; Demir ve Kalpaklı, 2020).

Doğal killer gibi adsorbanlar, gözenekli yapıları, iyon değişim kapasiteleri ve yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar sayesinde özellikle katyonik boyar maddelerin gideriminde yüksek verim sunarlar. Montmorillonit, sepiolit ve bentonit gibi killerin adsorpsiyon kapasitesi, yüzey modifikasyonlarıyla (örneğin asit aktivasyonu) daha da artırılabilir (Alver vd., 2014; Bal, 2019).

Metilen mavisi ve malahit yeşili gibi boyar maddelerin adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda, bu maddelerin iyonik yapıları gereği negatif yüklü yüzeylerle güçlü

elektrostatik etkileşimlere girdikleri ve bu sayede adsorpsiyon süreçlerinde başarılı sonuçlar elde edildiği vurgulanmıştır (Saeed vd., 2010; Bucak, 2020).

Adsorpsiyon süreçlerinin anlaşılabilmesi için izoterm, kinetik ve termodinamik modellerle desteklenen deneysel çalışmalar yapılmakta; bu modeller adsorpsiyon mekanizmasının doğasını ve kapasitesini açıklamaya olanak tanımaktadır (Lin ve Wang, 2009; Uraz, 2015).

Çizelge 2.7 Çeşitli kil türlerinin gözenek boyutları

Gözenek boyutu	
Makro gözenekler	> 50 nm
Mezo gözenekler	2 nm ile 50 nm arasında
Mikro gözenekler	< 2 nm

Adsorpsiyon süreci genellikle kendiliğinden gerçekleştiği için, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) negatif değer alır (Atkins ve De Paula vd., 2006; Alacabey, 2014).

2.2.2 Adsorpsiyonun kullanım alanları

Adsorpsiyon, geniş bir uygulama yelpazesıyla hem çevresel hem de endüstriyel süreçlerde kritik öneme sahip bir ayırma ve arıtma yöntemidir. Özellikle kirleticilerin düşük konsantrasyonlarda bile giderilebilmesi, yüksek verim, düşük maliyet, yeniden kullanım imkânı gibi avantajları sayesinde birçok sektörde tercih edilmektedir (Şengöz, 2019; Taner, 2019).

Çizelge 2.8 Farklı ortamlardan giderilebilen kirlетici türleri

Uzaklaştırılan kirlетici	Kaynak
Tekstil boyaları	• (Çalışkan, 2018) - Basic blue ve Neutral red • (Ersoy vd., 2014) - Bazik mavi -16 • (Polat ve Orhan, 2019) - Metilen mavisi • (Datta vd., 2017) - Malahit yeşili ve Rhodamine B • (Acemioğlu vd., 2018) - Safranin-O
Ağır metaller	• (Mahramanlıoğlu vd., 2002) - Cr(III) • (Alacabey, 2014) - Cr, Co, Cd • (Çimen Mesutoğlu ve Gök, 2018) - Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II)
Gazlar	• (Yılmaz ve Selbaş, 2017) - CO₂ • (Alver vd., 2014) - SO₂ • (Gottfried vd., 2003) - CO
İyonlar	• (Erçetin ve Yalçın, 2002) - Fosfat • (Akosman ve Özdemir, 2010) - Nitrat

Adsorpsiyon yönteminin yaygın olarak tercih edilmesinin başlıca nedeni ekonomik oluşudur; ayrıca yüksek uzaklaştırma verimi de bu yöntemi cazip kılan önemli etkenlerden biridir.

2.2.3 Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon işlemi, adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasında oluşan etkileşimin doğasına göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırma, adsorpsiyonun mekanizmasını anlamak ve uygun adsorban–kirlетici eşleşmesini sağlamak açısından oldukça önemlidir. Temel olarak adsorpsiyon türleri üç ana grupta incelenir: fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon), kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) ve yer değiştirme (iyon değişimiyle) adsorpsiyonudur (Alacabey, 2014; Şengöz, 2019).

2.2.3.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri ya da hidrofobik bağlar gibi zayıf fiziksel kuvvetlerle tutunduğu adsorpsiyon türüdür.

Bu tür adsorpsiyon:

Genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleşir,

Geri dönüşümlüdür, yani ısıtma ile kolayca desorpsiyon sağlanabilir.

Çok katmanlı (multilayer) olabilir.

Enerji ihtiyacı düşük, yüzey etkisine dayalıdır.

Fiziksel adsorpsiyon, aktif karbon, bentonit, sepiolit gibi yüzey alanı yüksek doğal minerallerle sıkça gerçekleştirilir. (Atkins ve De Paula v.d., 2006; Alacabey, 2014; Uraz, 2015).

2.2.3.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine kimyasal bağlar (kovalent, iyonik vb.) yoluyla tutunmasıdır.

Bu etkileşim daha güçlüdür ve genellikle:

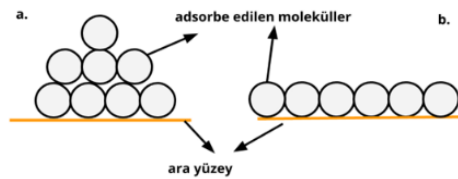
Tek katmanlı (monolayer) olur.

Belirli bir aktivasyon enerjisi gerektirir,

Yüksek sıcaklıklarda daha etkilidir.

Geri dönüşümsüzdür ya da daha zor desorbe edilir.

Kimyasal adsorpsiyon, özellikle seçici giderim işlemleri (örneğin ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması) için tercih edilir. Modifiye edilmiş killerde bu tür bağlar sıklıkla görülür (Uraz, 2015).



Şekil 2.6 Adsorpsiyon mekanizmaları: a) Fiziksel adsorpsiyon, b) Kimyasal adsorpsiyon

2.2.3.3 Yer değiştirme adsorpsiyonu

Bu tür adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki iyonların, çözeltideki hedef iyonlarla yer değiştirmesi esasına dayanır. Özellikle kil minerallerinde yaygın olan bu mekanizma, yüzeydeki Na^+ , K^+ , Ca^{2+} gibi değişebilir katyonların çözeltideki kirleticilerle yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Bu süreç, evre mühendisliği uygulamalarında özellikle ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında çok etkilidir. Montmorillonit, illit gibi yüksek katyon değişim kapasitesine sahip killeri bu yöntemde avantaj sağlar (Taner, 2019).

2.2.4 Adsorpsiyon Üzerinde Etkili Olan Faktörler

2.2.4.1 Başlangıç pH Değerlerinin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

pH, adsorpsiyon sürecinin en önemli kontrol parametrelerinden biridir. Çünkü hem adsorbanın yüzey yükünü, hem de adsorbatın iyonik formunu doğrudan etkileyerek, yüzey-etkileşim mekanizmasını belirler. Bu nedenle başlangıç çözeltisinin pH değeri, adsorpsiyon kapasitesinde belirgin değişimlere yol açabilir (Alacabey, 2014; şengöz, 2019).

pH değişimiyle birlikte, özellikle kil minerallerinde yüzeyde bulunan hidroksil grupları ($-\text{OH}$), proton alarak ya da kaybederek yüzeyin yük karakterini değiştirir.

Düşük pH (asidik ortam): Ortamdaki H^+ iyonları yüzeydeki negatif yükleri nötrale ederek kil yüzeyinin pozitif yük kazanmasına neden olur. Bu durumda, katyonik kirleticilerle elektrostatik itme oluşur ve adsorpsiyon verimi düşer. Ancak anyonik türler, pozitif yüklü yüzeye elektrostatik çekimle daha kolay tutunur.

Yüksek pH (bazik ortam): OH^- iyonlarının fazlalığı nedeniyle yüzeydeki hidroksil grupları deprotonlaşır ve yüzey negatif yük kazanır. Böylece katyonik kirleticiler (örneğin Pb^{2+} , Cu^{2+} , boyar maddeler) elektrostatik çekimle daha etkin adsorbe edilir.

pH'nın etkisi, yalnızca yüzey yükleriyle sınırlı değildir; aynı zamanda adsorbatın kimyasal türleşme dengesi de değişir. Örneğin bazı ağır metaller, düşük pH'da çözünmüş halde kalırken, yüksek pH'da hidroksit ökeltileleri oluşturarak sistemden farklı mekanizmalarla uzaklaşabilirler. Bu durum, gerçek adsorpsiyon miktarının

hesaplanmasını zorlaştırır ve deneysel sonuçların yorumlanmasında dikkatli olunmasını gerektirir (Ural, 2019).

Adsorpsiyon çalışmalarında, her sistem için optimum pH değeri deneysel olarak belirlenmelidir. Genellikle katyonik boyar maddeler için optimum pH 6–8 arasında değişirken, anyonik boyar maddeler için bu değer daha düşüktür (pH 3–5). Bu farklılık, adsorban ve adsorbatın yüzey ve yük karakteristiklerinden kaynaklanmaktadır (Taner, 2019).

Çizelge 2.9 pH değerindeki değişimlerin farklı boyar madde giderimi üzerindeki etkisi (Salleh vd., 2011)

Uzaklaştırılan Madde	Maddenin türü	Çalışılan pH aralığı	Uzaklaştırılma oranı
Gün Batımı Sarısı	Anyonik	2-11	90-10 (azalma)
Metilen Mavisi	Katyonik	2-11	20-99 (artma)
Asit Violet	Anyonik	2-11	65-55 (azalma)
Parlak Yeşil	Katyonik	2-11	45-100 (artma)
Asit violet 17	Anyonik	2-11	87-63 (azalma)
Rhodamine B	Katyonik	3-11	68-59 (azalma)

2.2.4.2 Adsorban Türünün Adsorpsiyon Süreci Üzerindeki Rolü

Adsorbanın kimyasal ve fiziksel özellikleri, adsorpsiyon sürecinin verimliliğini doğrudan etkileyen temel faktörlerden biridir. Her adsorbanın yapısı, gözenek dağılımı, yüzey alanı, yüzey yükü ve fonksiyonel grupları farklılık gösterdiğinden, adsorbanın cinsi hedeflenen kirleticinin gideriminde belirleyici rol oynar (Şengöz, 2019; Alacabey, 2014).

Özellikle kil mineralleri gibi tabakalı yapıya sahip doğal adsorbanlar, farklı mineral gruplarına ait olabilirler ve bu gruplar arasında adsorpsiyon kapasitesi açısından önemli farklar bulunmaktadır. Örneğin:

Montmorillonit (Smektit) Grubu: Yüksek yüzey alanı ($\sim 700\text{--}800\text{ m}^2/\text{g}$) ve yüksek katyon değişim kapasitesine (CEC) sahiptir. Şişme özelliği sayesinde adsorbatları tabakalar arası boşluklarda tutabilir. Özellikle katyonik kirleticiler için uygundur.

Kaolin Grubu: 1:1 yapıya sahip olup montmorillonit kadar geniş yüzey alanına sahip değildir. Adsorpsiyon kapasitesi görece düşüktür. Ancak kimyasal stabilitesi ve asidik/bazik ortama dayanıklılığı nedeniyle bazı uygulamalarda avantaj sağlar.

Sepiyolit ve Paligorskit: Lifsi ve kanal yapılı killerdir. Yüzey alanları ve gözenek sistemleri sayesinde hem katyonik hem anyonik kirleticileri tutabilirler. Sepiyolit, özellikle organik maddelerin adsorpsiyonunda başarılıdır (Taner, 2019).

Modifiye Edilmiş Killer: Asit aktivasyonu, iyon yükleme veya yüzey modifikasyonları ile geliştirilmiş killer, hedef kirleticiye karşı daha özgül bir yapı kazanır.

Örneğin, Fe^{3+} yüklü montmorillonit, arsenik gibi anyonik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Her adsorbanın kendine özgü bir adsorpsiyon profili vardır. Bu nedenle belirli bir kirleticinin gideriminde en uygun adsorbanın seçilmesi, sistemin verimi açısından kritik önem taşır. Örneğin, katyonik boyar maddeler için negatif yüklü yüzeylere sahip killer daha avantajlıyken, anyonik türler için yüzeyi pozitif yüklenmiş modifiye killer daha etkilidir (Uraz, 2015; Ural, 2019).

Ayrıca, adsorbanın tane boyutu küçüldükçe yüzey alanı artar ve bu da adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkiler. Ancak çok ince taneli sistemlerde flokülasyon veya çözeltide homojen dağılmama gibi problemler oluşabilir. Bu nedenle adsorban cinsi ile birlikte granül boyutu, dağılılabirlik, çökeltme eğilimi gibi parametreler de değerlendirilmelidir.

2.2.4.3 Yüzey Morfolojisi ve Yüzey Alanının Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon süreci, temel olarak adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler ile adsorbatın etkileşimiyle gerçekleştiği için, adsorbanın yüzey alanı ve yüzey morfolojisi, adsorpsiyon kapasitesinin en belirleyici unsurları arasında yer alır. Daha geniş yüzey alanı, daha fazla aktif bağlanma noktası anlamına gelir. Aynı zamanda yüzeyin pürüzlülüğü, gözenek yapısı ve yüzeydeki fonksiyonel grupların varlığı da adsorpsiyon mekanizmasına doğrudan etki eder (Taner, 2019; Ural, 2019).

Yüksek yüzey alanına sahip adsorbanlar, hem fiziksel hem kimyasal adsorpsiyon için daha fazla etkileşim bölgesi sunar.

Özellikle kil mineralleri gibi tabakalı yapıya sahip malzemelerde: İnterlameller (tabakalar arası) boşluklar.

Gözenek iç yüzeyleri.

Kristal kenarları ve kırık bölgeler.

Aktif bağlanma bölgeleri olarak işlev görür.

Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesi, yalnızca dış yüzeyle değil, aynı zamanda içyüzey alanı ile de ilgilidir. Örneğin montmorillonit tipi killeri, hem tabakalar arası boşluklara hem de gözenekli yapıya sahip oldukları için oldukça yüksek spesifik yüzey alanlarına ulaşabilirler ($\sim 700\text{--}800\text{ m}^2/\text{g}$). Buna karşılık kaolin tipi killerde bu değer oldukça düşüktür ($\sim 10\text{--}20\text{ m}^2/\text{g}$) (Şengöz, 2019).

Gözenek boyutu dağılımı da önemlidir.

Mikro ($<2\text{ nm}$), mezo ($2\text{--}50\text{ nm}$) ve makro ($>50\text{ nm}$) gözenekler, adsorpsiyon hızını ve tutulan madde tipini etkiler.

Özellikle:

Mikrogözenekli yüzeyler, küçük boyutlu gaz ve iyonların tutulmasında.

Mezogözenekli yapılar, organik moleküllerin adsorpsiyonunda.

Makrogözenekler, difüzyonun hızlandığı ve akışkanların geçişine olanak sağlayan alanlar olarak rol oynar.

Ayrıca, yüzeyin fonksiyonel gruplar içermesi (örneğin $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SiOH}$) kimyasal bağ oluşumu olasılığını artırarak, adsorpsiyonun seçiciliğini ve bağlanma gücünü etkiler. Bu gruplar yüzey modifikasyonlarıyla artırılabilir ve kirleticiye özgü hale getirilebilir (Alacabey, 2014).

Katı yüzeylerin spesifik alanı çoğunlukla BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizi kullanılarak hesaplanmaktadır. Adsorbanların karakterizasyonu sırasında bu değer, adsorpsiyon potansiyelini öngörmek açısından oldukça önemlidir. Yüzey alanı ile adsorpsiyon kapasitesi arasında genellikle doğru orantı bulunur; ancak bağlanma mekanizmasının kimyasal olup olmaması bu ilişkiyi değiştirebilir (Uraz, 2015).

2.2.4.4 Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyon Davranışı Üzerindeki Etkisi

Sıcaklık, adsorpsiyon süreçlerinde reaksiyonun termodinamiği ve kinetiği üzerinde belirleyici etkiye sahip önemli bir parametredir. Adsorpsiyonun gerçekleşme mekanizmasına göre (fiziksel ya da kimyasal), sıcaklık değişimi adsorpsiyon kapasitesini

ya artırabilir ya da azaltabilir. Bu nedenle sıcaklık, sistemin doğasına uygun şekilde değerlendirilmelidir (Alacabey, 2014; Uraz, 2015).

Fiziksel adsorpsiyonda sıcaklık etkisi:

Fiziksel adsorpsiyon, genellikle zayıf van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşir ve bu olay egzotermik karakterdedir. Yani bu tür adsorpsiyon gerçekleşirken sistem dışına ısı verilir. Dolayısıyla sıcaklığın artırılması moleküllerin kinetik enerjisini artırarak, yüzeye tutunan moleküllerin tekrar desorbe olmasına neden olur, yüzey ile adsorbat arasındaki etkileşimi zayıflatır, Adsorpsiyon kapasitesini düşürür. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon sistemlerinde optimum sıcaklık genellikle düşük sıcaklıklar (20–35 °C arası) olarak belirlenir (Taner, 2019).

Kimyasal Adsorpsiyonda Sıcaklık Etkisi:

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon), kovalent veya iyonik bağ oluşumu ile gerçekleşen ve genellikle endotermik özellik taşıyan bir süreçtir. Bu tür adsorpsiyonda:

Sıcaklık artışı, reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisini aşmayı kolaylaştırır, Adsorpsiyon hızını ve bağ oluşum oranını artırabilir, dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenebilir (Şengöz, 2019).

Ancak çok yüksek sıcaklıklar adsorbanın yapısal bütünlüğünü bozabilir. Özellikle doğal killer, yüksek sıcaklıklarda su kaybı, yüzey yapısında çökmeler, kristal bozulmaları gibi değişikliklere uğrayabilir. Bu nedenle sıcaklık optimizasyonu yapılırken, adsorbanın ısıl kararlılığı dikkate alınmalıdır.

Termodinamik Yaklaşım:

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi, aynı zamanda termodinamik parametrelerle (ΔH , ΔG , ΔS) de açıklanabilir:

$\Delta H > 0$: Endotermik (ısı alan) adsorpsiyon, sıcaklık arttıkça verim artar,

$\Delta H < 0$: Ekzotermik (ısı veren) adsorpsiyon, sıcaklık arttıkça verim azalır,

$\Delta G < 0$: Spontane (kendiliğinden) gerçekleşen bir adsorpsiyon süreci,

$\Delta S > 0$: Rastgeleliğin ve düzensizliğin artması, moleküler düzeyde bağ oluşumlarını destekler. Bu analizler, adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde ve sistemin optimize edilmesinde kritik rol oynar (Ural, 2019).

2.2.4.5 Çözelti Derişiminin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi

Çözeltideki kirleticinin başlangıç derişimi (konsantrasyonu), adsorpsiyon verimliliğini doğrudan etkileyen temel faktörlerden biridir. Adsorbat derişimi, sistemdeki kütle transferi, yüzey doygunluğu, denge süresi ve adsorpsiyon kinetiği gibi birçok mekanizmayı etkiler. Bu nedenle, adsorpsiyon sistemlerinde optimum derişim aralığının belirlenmesi hem ekonomik hem de çevresel etkinlik açısından oldukça önemlidir (Alacabey, 2014; Taner, 2019).

Düşük derişimde adsorpsiyon:

Başlangıç derişiminin düşük olduğu sistemlerde, adsorban yüzeyindeki aktif bağlanma bölgeleri, adsorbat moleküllerinin tamamını kolayca tutabilecek kapasitededir.

Bu nedenle: Yüzey alanı yeterli olduğu için adsorpsiyon verimi genellikle yüksek olur, ancak adsorpsiyon kapasitesi (q , mg/g) düşük değerlerde kalabilir, dengeye ulaşma süresi daha kısa olur. Bu koşullar, özellikle çok düşük konsantrasyondaki kirleticilerin giderimi hedeflendiğinde avantaj sağlar (Şengöz, 2019).

Adsorbat derişimi arttığında:

Moleküller arasında yüzey bağlanma bölgeleri için rekabet artar.

Adsorban yüzeyindeki aktif merkezler hızla doygunluğa ulaşır.

Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) artmasına rağmen, verim (%) genellikle azalır.

Yüzeyin doygunluğa ulaşması nedeniyle dengeye ulaşma süresi uzayabilir.

Bu durumda, adsorban miktarının artırılması, adsorpsiyon süresinin uzatılması veya yüzey modifikasyonları ile yüzey etkinliğinin artırılması gerekebilir (Ural, 2019).

Adsorpsiyon İzotermi Açısından Derişim:

Başlangıç derişimi ile adsorpsiyon arasındaki ilişki, genellikle adsorpsiyon izotermi (örneğin Langmuir, Freundlich) yardımıyla modellenir. Bu izotermi:

Kirleticinin yüzeye tek katmanlı (monolayer) ya da çok katmanlı (multilayer) bağlanma eğilimini, Adsorbanın yüzey özelliklerini (homojenlik/heterojenlik), doygunluk koşullarını belirlemek için kullanılır. Bu analizler sayesinde adsorpsiyon kapasitesi (q), bağlanma enerjileri ve yüzeyin doyma sınırları hesaplanabilir. Özellikle Langmuir izotermi, belirli bir yüzey doygunluğuna ulaşan sistemlerde derişim etkisini net şekilde ortaya koyar (Uraz, 2015).

Pratik Uygulamalardaki Önemi:

Gerçek endüstriyel atıksu arıtım sistemlerinde kirletici derişimleri oldukça değişken olabilmektedir. Bu nedenle laboratuvar ortamında farklı başlangıç derişimlerinde deneysel optimizasyon yapılması, sistem tasarımının güvenilirliği açısından kritik öneme sahiptir. Ayrıca, adsorbanın yeniden kullanım potansiyeli de yüksek derişim ortamlarında test edilmelidir.

Çizelge 2.10 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi

Uzaklaştırılan madde	Başlangıç derişimi (ppm)	Uzaklaştırılma oranı (%)
Pb ²⁺	25 - 800	99-89 (Şenol, 2020)
DR 80 boyası	50-150	94 - 83.9 (Doulati Ardejani vd., 2008, p. 80)
Nikel ağır metali	100-1000	65-19 (Yürekli, 2019)
Gümüş ağır metali	400-800	65-61 (Yürekli, 2019)
Metilen Mavisi	10-60	90-33 (Salisu vd., 2015)

2.2.4.6 Kullanılan Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Katkısı

Adsorpsiyon sistemlerinde kullanılan adsorban miktarı, çözeltideki kirleticinin bağlanabileceği toplam yüzey alanını ve aktif merkezlerin sayısını doğrudan etkiler. Bu nedenle adsorbanın kütlesi, adsorpsiyon verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi üzerinde belirleyici bir role sahiptir (Şengöz, 2019; Ural, 2019).

Genel olarak, adsorban miktarı artırıldığında:

Toplam yüzey alanı artar.

Daha fazla aktif bağlanma bölgesi sisteme kazandırılır.

Sonuç olarak adsorpsiyon verimi (%) yükselir.

Özellikle düşük başlangıç derişimlerinde hedef kirleticilerin neredeyse tamamı adsorbe edilebilir hâle gelir (Alacabey, 2014).

Adsorpsiyon Kapasitesi Açısından Etki:

Adsorban miktarı artırıldığında toplam adsorpsiyon miktarı (mg) artsa da, birim adsorpsiyon kapasitesi (q , mg/g) genellikle azalır.

Bunun temel nedenleri şunlardır:

Yüzeydeki bazı bağlanma bölgeleri kullanılmadan sistemden çıkabilir (sıvıyla temas etmeden).

Adsorban parçacıkları birbirine gölge yapabilir ve aktif yüzeyler bloke olabilir.

Aynı miktardaki adsorbat, daha fazla adsorban üzerine yayıldığından, birim başına düşen yük azalır.

Bu durum, özellikle ekonomik değerlendirmelerde dikkatle ele alınması gereken bir konudur. Çünkü fazla miktarda adsorban kullanımı, işletme maliyetlerini artırabilir ve adsorpsiyon kapasitesini düşürebilir (Taner, 2019).

Optimum Adsorban Miktarının Belirlenmesi:

Adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında, optimum adsorban miktarının belirlenmesi büyük önem taşır. Bu amaçla, farklı adsorban dozlarında yapılan deneysel çalışmalar sayesinde:

Maksimum verim elde edilen nokta belirlenebilir,

Hem ekonomik hem teknik açıdan en uygun dozaj bulunabilir,

İzoterm ve kinetik modellere uygunluk kontrol edilir.

Ayrıca adsorbanın yeniden kullanım potansiyeli varsa, düşük miktarlarda yüksek verim sağlayan sistemler çevresel sürdürülebilirlik açısından daha avantajlı olacaktır (Uraz, 2015).

Gerçek uygulamalarda adsorban dozunun etkili bir şekilde belirlenmesi, arıtma ünitesinin boyutlandırılması, atık miktarının azaltılması ve yeniden kullanım maliyetlerinin düşürülmesi gibi pratik faydalar sağlar. Özellikle killer gibi doğal adsorbanlar düşük maliyetli olsa da, etkin kullanım için dozaj optimizasyonu mutlaka yapılmalıdır.

2.2.4.7 Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Performansına Etkisi

Karıştırma hızı, sıvı fazdaki adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine ulaşmasını sağlayan kütle transferi üzerinde doğrudan etkili bir parametredir.

Adsorpsiyon sistemlerinde etkili bir karıştırma, çözeltideki moleküllerin homojen dağılımını sağlar ve sınır tabaka (boundary layer) olarak adlandırılan difüzyon bariyerinin incelmesine yardımcı olur (Alacabey, 2014; Uraz, 2015).

Difüzyon Direnci ve Kütle Transferi:

Statik veya düşük hızlı karıştırılan sistemlerde, adsorban taneciklerinin etrafında oluşan kalın sınır tabakası nedeniyle:

Adsorbat moleküllerinin yüzeye ulaşması yavaşlar, Adsorpsiyon hızı düşer, dengeye ulaşma süresi uzar.

Karıştırma hızı artırıldığında bu sınır tabaka inceler ve çözeltideki moleküllerin yüzeye erişimi kolaylaşır. Böylece kütle transfer direnci azalır ve adsorpsiyon hızı artar (Şengöz, 2019).

Yüzey Etkileşimleri Açısından Etki:

Orta düzeyde bir karıştırma, çözeltideki iyonların adsorban yüzeyine düzenli ulaşmasını sağlar ve adsorpsiyon verimini artırır. Ancak çok yüksek karıştırma hızlarında, özellikle fiziksel adsorpsiyonda, zayıf bağlarla tutunan moleküller yeniden desorbe olabilir.

Ayrıca hızlı karıştırma, adsorban partiküllerinin yüzeyinde erozyon, parçalanma veya çarpışarak aglomerasyon gibi yapısal değişimlere neden olabilir (Taner, 2019).

Bu nedenle, her adsorpsiyon sistemi için optimum karıştırma hızı deneysel olarak belirlenmelidir. Genellikle yapılan çalışmalarda, 100–300 rpm aralığında karıştırma hızlarının verimli sonuçlar sağladığı gözlemlenmiştir.

Uygulama ve Sistem Tasarımı Açısından Önemi:

Endüstriyel ölçekte çalışan adsorpsiyon sistemlerinde (örneğin sürekli akışlı reaktörlerde), karıştırma hızı, hidrolik tasarım ve karışım homojenliği açısından kritik öneme sahiptir.

Bu tür sistemlerde:

Karıştırma ekipmanının tipi (pervane, çark, manyetik karıştırıcı), Enerji tüketimi, homojen karışımın sağlanması, sistemin genel verimliliğini etkileyen mühendislik parametreleri arasında yer alır.

Laboratuvar çalışmaları sırasında farklı karıştırma hızlarında yapılan adsorpsiyon deneyleri sayesinde, kinetik modelleme ve reaktör ölçeklendirmesi için gerekli veriler elde edilebilir (Ural, 2019).

2.2.4.8 Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerindeki Belirleyici Rolü

Adsorpsiyon sürecinin verimliliğini belirleyen temel parametrelerden biri de adsorban ile adsorbatın temas süresidir. Bu süre, sistemdeki moleküllerin adsorban yüzeyine ulaşması, bağlanma bölgeleriyle etkileşime girmesi ve denge durumunun sağlanması için gerekli olan zamandır. Adsorpsiyon kinetiği ve denge koşulları doğrudan bu parametreye bağlı olarak gelişir (Alacabey, 2014; Şengöz, 2019).

Adsorpsiyonun Zamanla Değişimi:

Genel olarak adsorpsiyonun zamana bağlı değişimi üç evrede incelenebilir.

Hızlı başlangıç fazı:

Adsorban yüzeyinde bol miktarda boş aktif merkez bulunur, Adsorbat molekülleri, yüzeye hızla tutunur, Adsorpsiyon hızı en yüksektir.

Yavaşlama fazı:

Bağlanma bölgeleri dolmaya başlar. Adsorbat molekülleri, artık daha az müsait merkezlere ulaşır. Yüzey ve porlara difüzyon etkili olur, hız azalır.

Denge fazı:

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları eşitlenir. Sistem dengeye ulaşır. Adsorpsiyon miktarı sabit kalır (Uraz, 2015).

Bu üç faz, özellikle kinetik modelleme çalışmaları için kritik öneme sahiptir.

Denge Süresi ve Uygun Temas Zamanı:

Her adsorban–adsorbat sisteminde dengeye ulaşma süresi farklıdır ve bu süre,

Adsorbanın yapısına (yüzey alanı, gözenek yapısı), Adsorbatın molekül boyutu ve kimyasal özelliklerine, Sıcaklık, karıştırma hızı ve başlangıç derişimine bağlı olarak değişebilir. Örneğin, montmorillonit gibi tabakalı yapıya sahip killerle yapılan adsorpsiyonlarda, dengeye ulaşmak 30–120 dakika arasında olabilirken, sepiolit gibi lifsi yapılarla bu süre daha kısa veya daha uzun olabilir (Taner, 2019).

Optimum temas süresinin belirlenmesi, adsorpsiyon sisteminin hem verimliliği hem de enerji ve zaman tasarrufu açısından kritik rol oynar. Aşırı uzun temas süreleri gereksiz kaynak kullanımına neden olabilirken, yetersiz süreler düşük verimle sonuçlanır.

Kinetik Modellerle Temas Süresi Analizi:

Temas süresinin etkisi, genellikle şu kinetik modeller yardımıyla değerlendirilir,

Birinci dereceden model,
İkinci dereceden model,
Elovich yaklaşımı,
Partikül içi difüzyon modeli.

Bu modeller, adsorpsiyonun hangi aşamasının hız sınırlayıcı olduğunu belirlemek için kullanılır (Ural, 2019). Örneğin, ikinci dereceden kinetik model, kimyasal adsorpsiyonu temsil ederken, partikül içi difüzyon modeli, gözenek içi transfer süreçlerini ifade eder.

2.2.4.9 Ortamda Bulunan Yabancı Maddelerin Adsorpsiyon Verimini Etkilemesi

Adsorpsiyon sistemleri genellikle sadece tek bir kirleticiyi değil, aynı zamanda çeşitli iyonları, molekülleri ve partikülleri içeren karmaşık çözeltileri kapsar. Bu nedenle ortamda bulunan diğer bileşenler, hedef adsorbatın adsorban yüzeyine bağlanmasını engelleyebilir veya modifiye edebilir. Özellikle çok bileşenli sistemlerde, adsorban yüzeyinde yer almak için birden fazla adsorbat arasında rekabet oluşur ve bu rekabet, adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkiler (Alacabey, 2014).

Yabancı maddeler, adsorbanın yüzeyini işgal ederek hedef kirleticinin bağlanabileceği aktif merkezleri sınırlandırabilir. Bu durum, adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olur. Örneğin suda bulunan kalsiyum, magnezyum, sodyum gibi yaygın iyonlar, özellikle katyonik adsorpsiyon mekanizmasında hedef iyonlarla benzer bağlanma davranışları sergileyerek yüzeydeki bağlanma bölgelerini işgal edebilir. Benzer şekilde, organik maddeler ya da çözeltide bulunan kolloidler, yüzeyde kaplama yaparak adsorpsiyon yüzeyinin pasifleşmesine neden olabilir.

Bazı durumlarda ise, ortamda bulunan diğer bileşenler adsorpsiyon sürecini olumlu yönde etkileyebilir. Örneğin, çözeltide bulunan bazı yardımcı iyonlar, yüzey yük dengesini değiştirerek hedef kirleticinin bağlanmasını kolaylaştırabilir. Ancak bu tür etkiler, adsorbanın yapısına, yüzey kimyasına ve çözeltideki maddelerin kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu nedenle çok bileşenli çözeltilerde, her adsorpsiyon sisteminin özgül olarak incelenmesi ve deneysel koşulların dikkatle belirlenmesi gereklidir (Ural, 2019).

Çevresel uygulamalarda gerçek atık sular, genellikle çok sayıda çözünmüş madde içerdiğinden, laboratuvar koşullarında elde edilen sonuçlar bu tür durumlara doğrudan uyarlanamayabilir. Bu nedenle, sistemin performansını gerçek koşullarda değerlendirmek için ortamda bulunan diğer bileşenlerin etkisi mutlaka analiz edilmelidir. Özellikle modifiye edilmiş killer gibi özel adsorbanlarda, yüzeyin seçiciliği artırılarak yabancı maddelerin olumsuz etkisi sınırlandırılabilir (Şengöz, 2019).

2.2.5 Uzaklaştırılmak İstenen Maddenin Türünün Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon sisteminin performansı yalnızca adsorbanın özelliklerine değil, aynı zamanda adsorbe edilmek istenen maddenin kimyasal yapısına, iyonik formuna, molekül büyüklüğüne ve polaritesine de bağlıdır. Uzaklaştırılacak maddenin cinsi, yüzeyle etkileşimini belirleyecek en temel unsurlar arasında yer alır. Bu etkileşim, hem bağlanma kuvvetlerini hem de seçiciliği doğrudan etkileyerek adsorpsiyon verimini belirler (Alacabey, 2014).

Katyonik, anyonik veya nötr formda bulunabilen kirleticiler, adsorbanın yüzey yüküyle farklı elektrostatik etkileşimlere girer. Örneğin, negatif yüklü kil yüzeyleri, çözeltideki pozitif yüklü katyonları daha kolay çekerken, anyonların tutulması için yüzeyin modifiye edilmesi gerekebilir. Benzer şekilde, polar ve apolar moleküller arasındaki hidrojen bağları ya da hidrofobik etkileşimler, yüzeyin fonksiyonel gruplarıyla olan ilişkisine göre değişiklik gösterir. Bu nedenle aynı adsorban, farklı kirleticiler için oldukça değişken adsorpsiyon performansı sergileyebilir (Taner, 2019).

Uzaklaştırılmak istenen maddenin moleküler büyüklüğü de, adsorpsiyonun etkinliği üzerinde belirleyici olabilir. Küçük iyonlar ve moleküller, gözenekli yapıya sahip adsorbanların iç yüzeylerine kadar nüfuz edebilirken, daha büyük yapıları organik maddeler yalnızca dış yüzeyde tutulabilir. Bu nedenle yüzey alanı kadar, gözenek çapı ve dağılımı da önemli hâle gelir. Ayrıca bazı kirleticiler, çözeltide kompleksler oluşturarak veya hidrolize uğrayarak adsorpsiyon mekanizmasından sapmalar gösterebilir. Bu tür kimyasal dönüşümler de dikkate alınmalı ve deneysel koşullar buna göre optimize edilmelidir (Ural, 2019).

Uzaklaştırılacak maddenin cinsine bağlı olarak yüzey modifikasyonları yapılabilir. Örneğin, yüzeyine Fe^{3+} veya Cu^{2+} iyonları yüklenmiş killer, arsenat veya

kromat gibi anyonik türlerin daha etkin adsorpsiyonunu sağlayabilir. Benzer şekilde, organik gruplarla modifiye edilmiş sepiolitler, boya ve fenol gibi organik kirleticilere karşı seçici davranış gösterebilir. Bu noktada adsorban–adsorbat etkileşiminin doğru tanımlanması, sistemin bilimsel olarak tasarlanabilmesi açısından büyük önem taşır.

2.2.6 Adsorpsiyon Kinetiği ve Kinetik Yaklaşımlar

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbat moleküllerinin çözeltiden adsorban yüzeyine ne kadar sürede ve hangi mekanizmalarla taşındığını açıklayan bir bilimsel yaklaşımdır. Bu süreç, sadece adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermekle kalmaz; aynı zamanda adsorpsiyonun hangi aşamasının hız sınırlayıcı olduğunu da ortaya koyar. Kinetik analizler sayesinde, adsorpsiyon olayının mekanizması, adsorban–adsorbat etkileşiminin doğası ve sistemin tasarımına ilişkin temel parametreler belirlenebilir (Alacabey, 2014; Uraz, 2015).

Adsorpsiyon süreci genellikle çok aşamalı olarak gerçekleşir. İlk olarak çözeltideki adsorbat molekülleri, karıştırma etkisiyle adsorban yüzeyine doğru taşınır. Bu aşama genellikle hızlıdır ve kütle transferi ile sınırlıdır. Ardından moleküller yüzeydeki aktif merkezlerle etkileşime girerek yüzeye tutunurlar. Eğer gözenekli bir adsorban kullanılıyorsa, moleküller daha sonra partikül içi difüzyon yoluyla iç yüzeylere taşınır ve bu aşama genellikle daha yavaş gerçekleşir. Bu çok basamaklı yapı nedeniyle kinetik modeller, her bir mekanizmayı temsil edecek şekilde geliştirilmiştir (Şengöz, 2019).

Kinetik modellerin temel amacı, adsorpsiyon hızını matematiksel olarak ifade etmek ve deneysel verilerle uyumunu test etmektir. Bu modeller, deneysel olarak elde edilen zaman–konsantrasyon verilerine uygulanarak adsorpsiyonun hız denklemleri belirlenir. Uyum katsayısı (R^2) en yüksek olan model, o sistem için geçerli olan mekanizmayı yansıtır. Bu tür analizler, adsorpsiyon sistemlerinin ölçeklendirilmesi, reaktör tasarımı ve uygulama senaryolarının oluşturulmasında vazgeçilmez bir bilimsel temeldir (Taner, 2019).

Bu kapsamda en yaygın kullanılan kinetik modeller arasında kademeli güç modeli (fractional power), birinci mertebeden yakınlştırılmış bu bağlamda en sık başvuru kinetik yaklaşımlar arasında kademeli güç modeli, sahte birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller, Elovich denklemi ile partikül içi difüzyon modeli yer almaktadır. Her

bir modelin dayandığı varsayımlar, geçerli olduğu koşullar ve yorumlama yöntemleri farklılık gösterdiğinden, kinetik analiz çok yönlü olarak ele alınmalıdır. Bazı sistemlerde yalnızca bir model geçerli olurken, bazılarında iki ya da daha fazla modelin farklı evrelerde baskın olduğu gözlemlenebilir (Ural, 2019).

Sonraki alt başlıklarda bu modellerin her biri ayrıntılı olarak ele alınacaktır. Bu sayede adsorpsiyon kinetiğinin farklı yönleri ve her modelin fiziksel karşılığı, kapsamlı şekilde ortaya konmuş olacaktır.

2.2.6.1 Kesirli Güç (Fractional Power) Modeli

Kademeli güç modeli, adsorpsiyon hızının zamanla logaritmik ya da kesirli bir güç fonksiyonu şeklinde azaldığını kabul eden ampirik bir yaklaşımdır. Bu model, özellikle karmaşık yapıya sahip heterojen yüzeylerde meydana gelen adsorpsiyon süreçlerinin kinetik analizinde kullanılır. Homojen olmayan yüzeylerdeki bağlanma bölgeleri, farklı enerji seviyelerine sahip olduğu için adsorpsiyon hızı zamanla yavaşlar ve sabit bir hıza ulaşmaz. İşte bu durum, klasik kinetik modellerle açıklanamayan sistemler için kademeli güç modelini öne çıkarır (Uraz, 2015).

Model, adsorpsiyonun özellikle ilk aşamalarında oldukça yüksek hızda gerçekleştiğini, zaman ilerledikçe ise hızın yavaşladığını gösterir. Bu da sistemin yalnızca yüzey adsorpsiyonuna değil, aynı zamanda partikül içi difüzyon ve yüzey yeniden düzenlenmesi gibi kompleks süreçlere de bağlı olduğunu gösterir (Şengöz, 2019).

Kademeli güç modeli, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun birlikte etkili olduğu sistemlerde, çok katmanlı yüzey yapılarında ve modifiye edilmiş adsorbanlarla yapılan çalışmalarda iyi uyum gösterir. Özellikle düşük konsantrasyonlu çözeltilerde ve yüzeyi düzensiz olan adsorbanlarda deneysel verilerin bu modelle daha uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Alacabey, 2014).

Ancak bu model, kinetik mekanizmayı açıklama konusunda temel fiziksel veya kimyasal varsayımlara dayanmadığı için ampirik bir model olarak değerlendirilir. Bu nedenle sadece matematiksel uyum amacıyla tercih edilmeli; sistemin mekanizmasını açıklamada daha teorik temelli modellerle birlikte yorumlanmalıdır (Ural, 2019).

2.2.6.2 Birinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik

Birinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik modeli, adsorpsiyon sũrecinin hızının, sistemdeki adsorplanmamış madde miktarı ile doğru orantılı olduğunu kabul eder. Bu model genellikle fiziksel adsorpsiyon mekanizmasına uygunluk gũsterir ve uezellikle başlangıç safhasında adsorpsiyon hızının yũksek olduğu sistemlerde kullanılabilir. Matematiksel model aşağıda verilmiştir (Eşitlik 2.1).

Model, Lagergren tarafından ilk kez 1898 yılında ortaya atılmış olup, kinetik çalışmalarda klasik modellerden biri hâline gelmiştir (Alacabey, 2014; Uraz, 2015).

PFO lineer denklemleri (Lin ve Wang, 2009)

$$\log(q_{e,exp}-q_t) = \log(q_{e,calc}) - k_1 t / 2.303; \quad \log(q_{e,exp}-q_t) \rightarrow t \quad (2.1)$$

Burada;

Çizelge 2.11 PFO lineer denklemleri

$q_{e, exp}$	Deneysel olarak ۆlũlen adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
$q_{e, calc}$	Kinetik modele gũre hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	Belirli bir zamanda tutulan madde miktarı (mg/g)
k_{1p}	Birinci dereceden kinetik hız sabiti (1/dk)
t	Adsorpsiyon sũresini ifade eden zaman (dakika)
C_0	Başlangıçta özelti içindeki madde derişimi (ppm)
C_t	Belirli bir anda çözeltide kalan madde derişimi (ppm)
m	Kullanılan adsorbanın kũtlesi (gram)

Bu modelin temel varsayımı, adsorban yũzeyindeki bağlanma bũlgelerinin homojen olduğu ve tũm adsorbat molekũllerinin bu bũlgelere aynı enerji ile bağlandığı yũnũndedir. Bu nedenle model, tek katmanlı, homojen yũzeyli sistemlerde başarılı

sonuçlar verebilir. Ancak heterojen yüzey yapısına sahip doğal killer gibi materyallerle yapılan çalışmalarda her zaman yüksek uyum göstermeyebilir (Taner, 2019).

Birinci mertebeden kinetik modelin uygulandığı sistemlerde genellikle adsorpsiyon süreci hızlı bir başlangıç gösterir, ancak zamanla yüzeydeki aktif merkezler dolmaya başladığında adsorpsiyon hızı giderek azalır ve dengeye ulaşılır. Lineer grafik oluşturulduğunda, eğim ve kesişim noktaları üzerinden $k_1k_{-1}k_1$ ve q_{eq_eqe} değerleri hesaplanabilir. Bu değerler, deneysel q_{eq_eqe} ile karşılaştırılarak modelin uygunluğu test edilir (şengöz, 2019).

Modelin avantajı, hesaplamalarının kolay olması ve birçok basit sistem için yeterli düzeyde açıklayıcı sonuçlar verebilmesidir. Ancak bazı durumlarda bu modelin tahmin ettiği denge adsorpsiyon miktarı, gerçek deneysel veriden önemli ölçüde sapabilir. Bu durumda sistemin ikinci mertebeden model ile analiz edilmesi daha anlamlı olabilir (Ural, 2019).

2.2.6.3 İkinci mertebeden yakınlılaştırılmış kinetik

İkinci mertebeden yakınlılaştırılmış kinetik modeli, adsorpsiyon hızının hem adsorbatın zeltideki konsantrasyonuna hem de adsorban yüzeyindeki boş aktif merkezlerin sayısına bağlı olduğunu kabul eder. Bu model genellikle kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) süreçlerini tanımlamakta daha başarılıdır. Çünkü kimyasal bağ oluşumu, iyon değişimi, elektron transferi ya da kompleks oluşumu gibi daha yüksek enerjili ve seçici etkileşimleri içerir (Alacabey, 2014).

Ayrıca adsorban yüzeyinin homojen ya da heterojen olmasına bakılmaksızın, adsorpsiyon süreci yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlara bağlı olarak ilerler. Model, adsorpsiyon kapasitesini daha doğru tahmin edebilmesi açısından birinci mertebeden modele göre genellikle daha gerçekçi sonuçlar verir (Uraz, 2015).

İkinci mertebeden kinetik model uygulandığında, $t/q_{tt}/q_{-tt}/q_t$ değerleri zamana karşı grafiğe dökülerek doğru denklem elde edilir. Bu doğrunun eğimi $1/q_{e1}/q_{-e1}/q_e$, y-kesişim noktası ise $1/(k_2 \cdot q_{e2})1/(k_{-2} \cdot q_{-e}^2)1/(k_2 \cdot q_{e2})$ şeklinde yorumlanır. Elde edilen teorik q_{eq_eqe} değeri, deneysel q_{eq_eqe} ile karşılaştırıldığında modelin uygunluğu kolayca değerlendirilebilir (Taner, 2019).

Bu model, özellikle modifiye edilmiş killer, sepiolit ve montmorillonit gibi yüksek yüzey fonksiyonelliğine sahip adsorbanlarla yapılan çalışmalarda oldukça iyi uyum sağlar. Katyonik boyar maddeler, ağır metaller ve organik kirleticilerin kimyasal adsorpsiyonunda bu modelin yüksek korelasyon katsayısı verdiği gözlemlenmiştir (Şengöz, 2019).

İkinci mertebeden modelin pratik bir avantajı da, adsorpsiyon sisteminin reaktör tasarımı için gerekli olan denge süresi ve kapasite tahminlerinde daha güvenilir sonuçlar vermesidir. Bu nedenle, endüstriyel ve çevresel sistemlerde kinetik modelleme çalışmaları sıklıkla bu model üzerinden yürütülmektedir (Ural, 2019).

2.2.6.4 Elovich

Elovich modeli, özellikle heterojen yüzey yapısına sahip adsorbanlarda gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon süreçlerini açıklamak için geliştirilmiş yarı-empirik bir modeldir. Bu model, adsorpsiyon hızının zamanla azaldığını ve adsorban yüzeyinde her yeni adsorbat molekülünün bağlanmasının bir öncekine göre daha zor hale geldiğini varsayar. Elovich denklemi, özellikle çok katmanlı ve düzensiz yüzey yapılarında, düşük konsantrasyonlu sistemlerde ve aktivasyon enerjisinin zamanla arttığı süreçlerde başarılı tahminlerde bulunabilir (Alacabey, 2014; Uraz, 2015).

Elovich modeli için geliştirilen bağıntı şu şekilde ifade edilebilir (Eşitlik 2.2). (Behnamfard ve Salarirad, 2009);

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (2.2)$$

$$q_t \rightarrow \ln t \quad \beta = \text{eğim} \quad \alpha = (\text{eğim})^{-1} \exp(\text{kesme noktası/eğim})$$

Burada;

- α : Adsorpsiyonun başlangıçtaki hız değeri ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$)
- q_t : Belirli bir anda adsorbent yüzeyinde tutulan madde miktarı (mg/g)
- t : Adsorpsiyon süresini gösteren zaman (dakika)
- β : Desorpsiyon sürecine ait kinetik sabit (g/mg)

Elovich modelinde varsayılan en önemli özelliklerden biri, yüzeydeki her bir adsorpsiyon biriminin enerjisinin farklı olmasıdır. Bu da modelin, homojen yüzeyli sistemlerden çok heterojen yüzeyli adsorbanlar için daha uygun olmasını sağlar. Doğal killer, sepiolit ve modifiye edilmiş montmorillonit gibi yüzeyi düzensiz, çok katmanlı ve farklı bağlanma bölgelerine sahip adsorbanlarda Elovich modeli sıklıkla kullanılır (Taner, 2019).

Modelin grafiksel analizinde, $q_t - t$ değerleri logaritmik zaman değerlerine karşı çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi $1/\beta \ln(1/\beta)$, y-kesişimi ise $1/\beta \ln[\frac{1}{\alpha\beta}]$ olarak yorumlanır. Bu grafik sayesinde hem sistemin başlangıç adsorpsiyon hızı hem de adsorpsiyonun yüzeye yayılma eğilimi değerlendirilebilir (Şengöz, 2019).

Elovich modeli, özellikle kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğu ve adsorban yüzeyinin sürekli değişime uğradığı durumlarda kinetik modelleme açısından güçlü bir araçtır. Ancak diğer modellerle karşılaştırıldığında, mekanik anlamda açıklamaları sınırlı olduğundan genellikle yardımcı model olarak kullanılır ve daha çok kinetik davranışı nitelendirmeye yönelik değerlendirmelerde tercih edilir (Ural, 2019).

2.2.6.5 Partikül içi difüzyon

Partikül içi difüzyon modeli, adsorpsiyon sürecinde hız kısıtlayıcı adımın, adsorbanın gözenekli yapısında gerçekleşen moleküler yayılım olabileceği varsayımıyla ortaya konmuştur. Özellikle gözenekli yapıya sahip doğal killer, sepiolit, montmorillonit ve benzeri adsorbanlar ile yapılan çalışmalarda, yüzeye ilk temasın ardından moleküllerin iç gözeneklere taşınması zaman alır. Bu durumda, adsorpsiyon kinetiği sadece yüzey etkileşimlerine değil, aynı zamanda partikül içindeki difüzyon süreçlerine de bağlıdır (Alacabey, 2014).

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (2.3)$$

Bu modelde $q_t - t$ değerlerinin $t^{1/2}$ fonksiyonuna karşı çizilmesiyle elde edilen grafik, adsorpsiyon mekanizmasına dair önemli ipuçları verir (Eşitlik 2.3). Eğer grafik başlangıçtan itibaren orijinden geçerek düz bir doğru oluşturuyorsa, bu

durumda partikül içi difüzyon süreci tek başına hız sınırlayıcı basamak olarak tanımlanabilir. Ancak çoğu sistemde bu grafik çok aşamalı (multilineer) bir yapı gösterir.

2.2.7 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık koşullarında adsorban yüzeyine bağlanan madde miktarının, denge anındaki çözelti konsantrasyonuna göre nasıl değiştiğini tanımlayan teorik modellerdir. Bu izoterm modelleri sayesinde, adsorbanın yüzey özellikleri, bağlanma kapasitesi, yüzeydeki aktif bölge dağılımı ve adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinmek mümkün olur. Ayrıca bu modeller, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında, optimizasyonunda ve ölçeklendirilmesinde de kullanılır (Alacabey, 2014; Taner, 2019).

Adsorpsiyon izotermi, genellikle denge adsorpsiyon miktarı (q_e) ile denge konsantrasyonu (C_e) arasındaki ilişkiyi grafiksel ve analitik olarak ifade eder. Bu doğrultuda elde edilen eğriler, adsorban-adsorbat etkileşiminin homojen mi yoksa heterojen mi olduğunu, bağlanma enerjisinin tek tip mi yoksa değişken mi olduğunu ve adsorpsiyonun tek katmanlı mı çok katmanlı mı gerçekleştiğini gösterir (Ural, 2019).

Adsorpsiyon sistemlerinde en yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri şunlardır:

Langmuir İzoterm Modeli: Homojen yüzeylerde, tek katmanlı adsorpsiyonu tanımlar. Her bağlanma bölgesi eşit enerjiye sahiptir ve adsorpsiyon sadece bir molekül katmanında gerçekleşir.

Freundlich İzoterm Modeli: Heterojen yüzeyler ve çok katmanlı adsorpsiyon için uygundur. Bağlanma enerjisinin yüzeyde değişken olduğu durumları açıklar.

Temkin İzoterm Modeli: Adsorpsiyon enerjisinin yüzeye adsorpsiyon arttıkça lineer olarak azaldığını kabul eder. Ara etkileşimlerin göz önüne alındığı sistemlerde kullanılır.

Dubin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon süreçlerini ayırt etmek için geliştirilmiştir. Enerji dağılımına dayalıdır ve yüksek konsantrasyonlu sistemlerde anlamlı sonuçlar verir (Uraz, 2015).

Her bir izoterm modeli, farklı sistemler ve farklı yüzey özellikleri için geliştirilmiştir. Bu nedenle deneysel veriler birden fazla izoterm modeline uygulanarak,

en uygun modelin belirlenmesi yoluna gidilir. En iyi uyum sağlayan model, sistemin yüzey karakteristiği ve adsorpsiyon mekanizması hakkında daha net yorumlar yapılmasına olanak sağlar (Şengöz, 2019).

2.2.7.1 Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon çalışmalarında en yaygın kullanılan teorik modellerden biridir. Bu model, homojen yüzeyli adsorbanlarda meydana gelen tek katmanlı (monolayer) adsorpsiyon süreçlerini tanımlar. Langmuir, bu modeli ilk olarak 1916 yılında gazların katı yüzeylere tutunmasını açıklamak amacıyla geliştirmiştir. Ancak zamanla sıvı fazda gerçekleşen adsorpsiyon olaylarına da başarıyla uyarlanmış ve yaygınlık kazanmıştır (Alacabey, 2014; Uraz, 2015).

Langmuir modelinin temel varsayımları şunlardır:

Adsorban yüzeyi homojendir ve tüm aktif merkezler eşdeğer enerjilere sahiptir.

Her bir bağlanma bölgesi yalnızca bir adsorbat molekülü tarafından işgal edilebilir (yani çok katmanlı adsorpsiyon söz konusu değildir).

Adsorpsiyon bir denge süreci olup, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları eşitlenir.

Yüzeydeki bir bölgeye adsorpsiyon gerçekleştikten sonra, aynı bölgeye başka bir molekül bağlanamaz (yer değiştirme yoktur).

Langmuir izoterm modeli aşağıdaki matematiksel formülle tanımlanır (Eşitlik 2.4).

$$q_e = \left[\frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right] \quad (2.4)$$

Bu eşitlik doğrusal forma dönüştürüldüğünde aşağıdaki ilişki ortaya çıkar (Eşitlik 2.5).

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad (2.5)$$

Denklemden;

K_L : Langmuir izoterm sabiti (L/mg)

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e : Denge çözeltisinde kalan madde derişimi (ppm)

q_e : Denge anında tutulan madde miktarı (mg/g)

Langmuir izoterm modeli, yüksek özgülüğe sahip yüzeylerde, özellikle modifiye edilmiş killerde ve kimyasal adsorpsiyon süreçlerinde oldukça iyi sonuçlar verir.

Adsorban yüzeyinin homojenliğe yakın olduğu ve adsorpsiyonun monolayer yapıda gerçekleştiği sistemlerde bu modelin korelasyon katsayısı (R^2) oldukça yüksektir.

Langmuir modeli ile birlikte, adsorpsiyonun doğasını anlamak için ayrıca bir boyutsuz sabit olan R_L değeri de hesaplanabilir: elverişlilik durumunu gösteren R_L değeri:

Çizelge 2.12 R_L değeri ile izoterm tipi arasındaki bağlantının sınıflandırılması (Alacabey, 2014)

R_L Değerleri	Adsorpsiyon
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.2.7.2 Freundlich Adsorpsiyon izoterm modeli

Freundlich izoterm modeli, özellikle heterojen yüzeye sahip adsorbanlarda ve çok katmanlı (multilayer) adsorpsiyon süreçlerinde kullanılan deneysel bir modeldir. 1906 yılında H. Freundlich tarafından geliştirilen bu model, adsorpsiyon kapasitesinin, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin çeşitliliğine bağlı olarak değiştiğini varsayar.

Langmuir modelinden farklı olarak yüzeyin homojen olmadığını kabul eder; dolayısıyla adsorban üzerindeki bağlanma enerjileri sabit değildir, çeşitli seviyelerde dağılmıştır (Alacabey, 2014; Şengöz, 2019).

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi (Eşitlik 2.6).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

q_e : Birim adsorbent yüzeyinde tutulan madde miktarı (mg/g)

Ce : Denge sonrasında çözeltide kalan madde derişimi (ppm)

KF : Adsorban ve adsorbat etkileşim gücünü yansıtan Freundlich sabiti [(mg/g) (L/mg)^{1/n}].

Modelin grafiksel uygulamasında log q_e/log C_e değerleri log C_e/log C_e ye karşı çizilerek doğrusal bir ilişki elde edilir. Elde edilen doğrunun eğimi 1/n, y-kesişimi ise log K_f olarak değerlendirilir. Buradan elde edilen parametreler, adsorpsiyon sisteminin doğasına ilişkin önemli bilgiler sunar (Uraz, 2015).

n : 1-10 arasında bir değer alması iyi bir adsorpsiyonun meydana geldiğini gösterir. 1/n değerinin n değerine bağlı olarak 0-1 arasında olması beklenir. Bu değer 0'a yakın olması yüzeyin fazla heterojen olduğunu ifade eder.

Freundlich modeli, özellikle doğal ve modifiye edilmiş killer gibi heterojen yüzeyli adsorbanlarla yürütülen çalışmalarda sıklıkla tercih edilir. Çünkü bu adsorbanlarda yüzeyde çok sayıda farklı enerjide bağlanma bölgesi bulunur ve adsorpsiyon genellikle çok katmanlı olur (Taner, 2019). Ayrıca düşük konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda bu modelin denge verilerine (Eşitlik 2.7), oldukça iyi uyum sağladığı gözlenmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.7)$$

Modelin sınırlayıcı yönü ise, yüksek konsantrasyonlu sistemlerde yüzeyin doyunluğa ulaşabileceği ve bunun Freundlich denkleminde sınırlandırılmayacağıdır.

Yani model teorik olarak sınırsız adsorpsiyon kapasitesi öngörür ki bu da pratikte mümkün değildir (Ural, 2019). Bu nedenle Freundlich izotermi genellikle düşük ve orta derişim aralıklarında geçerliliğini korur.

2.2.7.3 Temkin Adsorpsiyon izoterm modeli

Temkin izoterm modeli, adsorpsiyon sürecinde adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim enerjisinin değişken olduğunu kabul eden bir yaklaşıma dayanır. Bu model, özellikle yüksek konsantrasyonlarda, yüzeyde biriken adsorbat moleküllerinin

birbirleriyle olan elektrostatik ya da sterik etkileşimleri sonucu, bağlanma enerjisinin sabit kalmadığını ve logaritmik olarak azaldığını varsayar (Uraz, 2015; Taner, 2019).

Langmuir ve Freundlich izotermi, sırasıyla sabit bağlanma enerjisi ve yüzey heterojenliği varsayımıyla çalışırken; Temkin modeli bu iki yaklaşım arasında ara bir model olarak değerlendirilebilir. Özellikle yüzeydeki etkileşimlerin ihmal edilemeyecek düzeyde olduğu sistemlerde, bu model daha gerçekçi sonuçlar sağlayabilir (Eşitlik 2.8).

$$q_e = \left[\frac{RT}{b} \right] \ln K_T C_e \quad (2.8)$$

Eşitlikte;

q_e : Denge anında adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g),

b : Adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi veren Temkin sabiti (kJ/mol),

R : İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol),

T : Sıcaklık (K),

KT : Temkin izoterm sabiti (L/mg)

Temkin izoterm model denklemini lineer hale getirdiğimizde aşağıdaki denklem (Eşitlik 2.9) elde edilmektedir.

$$q_e = B \ln KT + B \ln C_e, B = (RT)/b \quad (2.9)$$

Temkin modeli, özellikle adsorban–adsorbat etkileşimlerinin güçlü olduğu sistemlerde; örneğin metal iyonlarının killerle adsorpsiyonu gibi süreçlerde, çözeltideki iyonların yüzeydeki bağlanma enerjisini zamanla değiştirdiği durumlarda tercih edilir.

Yani sistemin yalnızca yüzeydeki aktif bölgelerle değil, adsorplanan maddeler arası etkileşimlerle de sınırlı olduğu durumlarda anlamlı sonuçlar verir (Şengöz, 2019).

Modelin en önemli katkılarından biri, adsorpsiyon ısısı (b) üzerinden sistemin termodinamik yapısına dair çıkarımlar yapılabilmesidir. Bu da, kinetik modellerle birlikte değerlendirildiğinde, adsorpsiyon sürecinin endotermik veya ekzotermik karakteri hakkında bilgi sunar (Ural, 2019).

Ancak modelin geçerliliği, çoğunlukla orta konsantrasyon aralığında sağlanır. Çok düşük ya da çok yüksek konsantrasyon değerlerinde sapmalar gözlemlenebilir.

2.2.7.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon izoterm modeli

Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modeli, adsorpsiyon mekanizmasının doğasını yani fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunu ayırt etmede kullanılan ve teorik temellere dayanan bir modeldir (Eşitlik 2.10). Diğer izotermelerden farklı olarak, yüzey homojenliğine veya çok katmanlı adsorpsiyona ilişkin özel bir varsayımda bulunmaz (Eşitlik 2.11). Bunun yerine, enerji dağılımı esasına dayanır ve özellikle düşük konsantrasyonlu sistemlerde veya mikro gözenekli (Eşitlik 2.12), adsorbanlarla yapılan çalışmalarda tercih edilir (Alacabey, 2014; Taner, 2019).

$$\ln q_e = \ln q_m - D \epsilon^2 \quad (2.10)$$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.11)$$

$$E = \sqrt{\frac{1}{2D}} \quad (2.12)$$

Denklemdaki;

C _e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (ppm)
q _e	Birim adsorbent tarafından tutulan madde miktarı (mg/g)
ε	Polanyi potansiyel enerjisi
q _m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
D	D-R izoterm sabiti (mol ² /J ²)
E	Ortalama adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
R	Evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol·K)
T	Sıcaklık değeri (Kelvin)

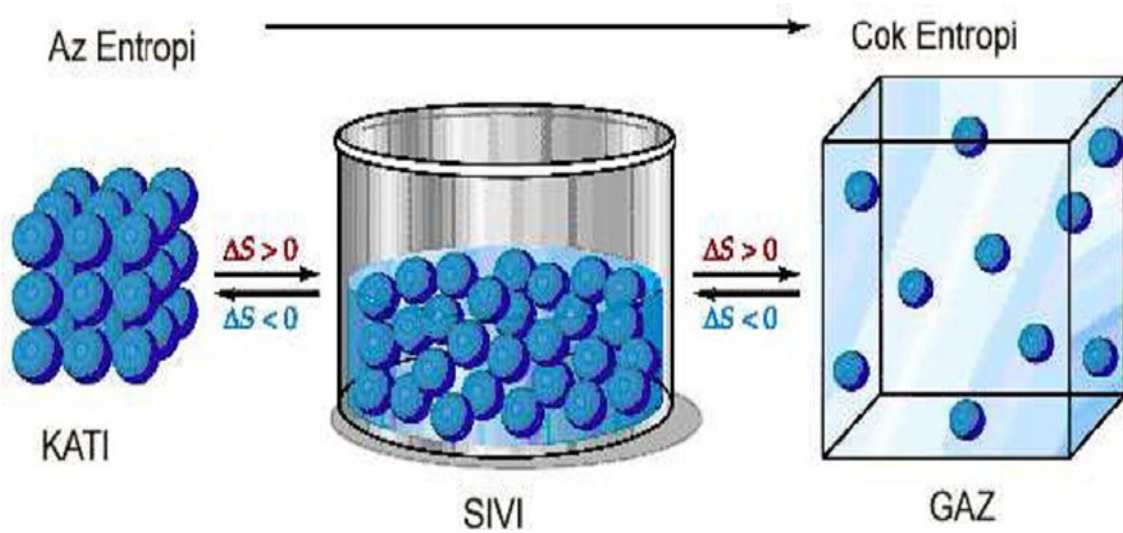
Bu özellik, D–R izotermi sadece kapasite belirlemede değil, aynı zamanda adsorpsiyonun doğasını ayırt etmekte de oldukça değerli bir araç hâline getirir (Uraz, 2015).

Model, gözenekli yapıya sahip doğal killer, özellikle montmorillonit ve sepiolit gibi mikro- ve mezogözenekli sistemlerde etkili şekilde uygulanabilir. Ancak çok yüksek konsantrasyonlu sistemlerde modelin doğruluğu azalabilir, bu yüzden genellikle düşük ve orta konsantrasyon aralıklarında kullanılır (Ural, 2019).

2.2.8 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon süreçlerinin anlaşılmasında sadece kinetik ve izoterm modeller yeterli olmayabilir. Çünkü bu modeller genellikle adsorpsiyonun miktarına ve hızına odaklanır. Oysa adsorpsiyonun oluşma eğilimi, doğası ve mekanizması, daha kapsamlı bir değerlendirme için termodinamik parametreler üzerinden de analiz edilmelidir.

Termodinamik analizler, sistemin denge koşullarında spontanlığı (kendiliğindenliği), adsorpsiyonun ısı değişimi (endo-/ekzotermiklik) ve düzensizlik düzeyini (entropi) belirlemeye olanak tanır (Alacabey, 2014; Ural, 2019).



Şekil 2.7 Entropi, maddenin katı halinden gaz haline doğru artmaktadır

Entalpi ve entropi kavramlarının yanı sıra tepkimenin işleyişi hakkında bize daha net bilgi veren diğer bir kavram da Gibbs serbest enerjisidir. Sabit sıcaklık ve sabit hacim altında tepkimenin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirlemek amacıyla yararlanılmaktadır. ΔG° sembolü ile gösterilen serbest enerji, aldığı değerlere göre sistemin işleyişi hakkında bize bilgi vermektedir. Serbest enerji değişiminin aldığı değerler, tepkimenin yönü ve gerçekleşme durumu hakkında önemli ipuçları sunar ve bu durum aşağıda detaylı biçimde açıklanmıştır.

Çizelge 2.13 Gibbs serbest enerji değerleri

$\Delta G^\circ < 0$	Tepkime kendiliğinden ilerler
$\Delta G^\circ = 0$	Tepkime denge durumundadır
$\Delta G^\circ > 0$	Tepkime kendiliğinden ilerlemez

ΔG° değerinin pozitif çıkması, sürecin kendiliğinden gerçekleşmediğine işaret eder; yani sistem dışarıdan bir müdahale olmadan ilerleyemez.

Termodinamik hesaplamalar yapılırken kullanılan temel denklem (Eşitlik 2.13) aşağıda sunulmuştur.

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

Burada;

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Standart entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Standart entropi değişimi (kJ/mol·K)

T : Mutlak sıcaklık değeri (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta (Eşitlik 2.14), yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = q_e / C_e \quad (2.14)$$

K_c : Adsorpsiyon sisteminde denge sabiti

q_e : Adsorbanın birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (ppm)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme (Eşitlik 2.15), yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_c \quad (2.15)$$

Son eşitlik temel alınarak $\ln K_c$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğe aktarılması durumunda, elde edilen doğrunun eğimi ΔH° 'yi, y-eksenini kestiği nokta ise ΔS° 'yi temsil eder (Van't Hoff yaklaşımı, Eşitlik 2.16).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.16)$$

ΔH° 'ın Bu analizler, adsorpsiyonun yalnızca miktarı değil, mekanizmasının fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunu da destekleyici veriler sunar. Örneğin; ΔH° ΔH° değeri 20 kJ/mol'den düşükse genellikle fiziksel adsorpsiyon, 40 kJ/mol'den büyükse kimyasal adsorpsiyon olarak yorumlanabilir (Şengöz, 2019).

Termodinamik veriler ayrıca adsorpsiyonun sıcaklık bağımlılığına göre optimize edilmesine olanak sağlar. Eğer süreç endotermikse, yüksek sıcaklık adsorpsiyon kapasitesini artırırken; ekzotermik süreçlerde sıcaklık artışı adsorpsiyon verimini azaltabilir (Taner, 2019).

2.3 Killerin Karakterizasyonunda ve Adsorpsiyon Uygulamalarında Kullanılan Aletsel Analiz Yöntemleri

2.3.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM), adsorban malzemelerin yüzey morfolojisini, yapısal özelliklerini ve partikül boyutlarını yüksek çözünürlükte görüntülemek amacıyla kullanılan ileri düzey bir mikroskopi yöntemidir.

SEM, kil gibi mikroyapısal heterojenliğe sahip doğal malzemelerin karakterizasyonunda sıkça tercih edilir. Bu yöntem, adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzeyde meydana gelen değişimleri kıyaslamak açısından oldukça değerlidir (Alacabey, 2014).

SEM, adsorban yüzeylerinin morfolojik yapısını yüksek çözünürlükte görüntüleyebilen mikroskobik analiz tekniğidir. Kil yüzeyindeki gözenek dağılımı, taneler arası boşluklar ve yüzey pürüzlülüğü gibi yapılar SEM görüntüleriyle analiz edilebilmektedir (Ugochukwu ve Fialips, 2017). Adsorpsiyon öncesi ve sonrası

karşılaştırmalar, yüzey değişimini ve adsorban–adsorbat etkileşimini ortaya koyar (Bayar, 2018).

SEM analizinde, örnek yüzeye yönlendirilen elektron demeti, yüzeyle etkileşime girerek ikincil elektronlar üretir. Bu elektronlar, yüzey topografyası hakkında detaylı bilgi sağlar. Böylece yüzeydeki çatlaklar, gözenekler, katmanlar, lifsi yapılar, agregalar ve kristal birikimleri gibi birçok özellik nanometrik düzeyde görüntülenebilir (Şengöz, 2019).

Kil mineralleri genellikle heterojen bir yüzey yapısına ve gözenekli bir dokuya sahiptir. SEM ile yapılan incelemeler sayesinde:

Adsorbanın şekli ve boyut dağılımı,

Yüzeyin pürüzlülük derecesi,

Tabakalı ya da lifsi yapı özellikleri, Modifikasyon ya da aktivasyon işlemleri sonrası meydana gelen yapısal değişiklikler gözlemlenebilir. Örneğin, asit aktivasyonu uygulanmış bir kil örneğinde SEM görüntüleri, parçacıkların ufalanarak daha küçük ve düzensiz hâle geldiğini, yüzeyin daha pürüzlü bir yapıya kavuştuğunu ortaya koyabilir.

Bu tür değişiklikler, adsorpsiyon kapasitesinin artışına doğrudan katkı sağlar (Taner, 2019).

Ayrıca, adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra alınan SEM görüntüleriyle, yüzeyde kirletici madde birikimi, morfolojik doluluk veya yüzey kaplanma düzeyi gibi unsurlar da değerlendirilebilir. Böylece adsorpsiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği ya da hangi bölgelerde daha yoğun olduğu görsel olarak da desteklenmiş olur (Uraz, 2015).

SEM cihazı genellikle Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS veya EDX) ile entegre şekilde kullanılır. Bu sayede yüzeydeki elementlerin dağılımı da analiz edilebilir (örneğin adsorpsiyon sonrası ağır metal iyonlarının yoğunlaştığı bölgeler belirlenebilir).

2.3.2 Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımı Ölçümleri

Adsorbanların yüzey alanı ve gözenek yapısı, adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkileyen en temel fiziksel parametreler arasında yer alır. Bu özelliklerin nicel olarak belirlenebilmesi için en yaygın kullanılan yöntem Brunauer–Emmett–Teller (BET)

analizidir. BET yöntemi, özellikle kil mineralleri gibi gözenekli ve tabakalı yapıdaki adsorbanların karakterizasyonunda kritik öneme sahiptir (Alacabey, 2014).

BET yöntemi, azot gazı adsorpsiyonu prensibiyle çalışır ve birim kütledeki toplam yüzey alanını belirler. Adsorban yüzey alanındaki artış, adsorpsiyon kapasitesinin doğrudan bir göstergesidir (Hashemifard vd., 2011).

Özellikle asit aktivasyonu sonrasında yapılan BET analizleriyle yüzey alanındaki artış tespit edilir (Alver vd., 2014).

BET teorisi, adsorpsiyonun çok katmanlı olarak gerçekleştiği varsayımı üzerine kuruludur. Genellikle azot gazı (N_2) kullanılarak 77 °K sıcaklıkta gerçekleştirilen analizde, belirli bir basınç aralığında adsorban yüzeyine tutunan gaz moleküllerinin miktarı ölçülür.

Bu verilerden hareketle özgül yüzey alanı (m^2/g) hesaplanır. Elde edilen veriler, ayrıca gözenek hacmi ve gözenek çapı hesaplamalarında da kullanılır (Şengöz, 2019).

BET analizi ile belirlenen başlıca parametreler şunlardır:

Özgül yüzey alanı (SSA): Adsorbanın birim kütlesine karşılık gelen toplam yüzey alanıdır. Yüksek SSA, daha fazla aktif merkez ve dolayısıyla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi anlamına gelir.

Toplam gözenek hacmi (cm^3/g): Adsorbanın bir gramında bulunan toplam gözenek hacmidir.

Ortalama gözenek çapı (nm): Gözeneklerin çapına göre sınıflandırılması, adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal karakterini yansıtır.

Gözenek yapısı Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) göre üçe ayrılır:

Mikrogözenekler (<2 nm)

Mezogözenekler (2–50 nm)

Makrogözenekler (>50 nm)

Doğal killerin yapısında genellikle mikro ve mezogözenekler ağırlıktadır. Bu nedenle BET analizinden elde edilen gözenek dağılım grafikleri, adsorpsiyon mekanizmasına dair bilgi verir. Örneğin; mezogözenekli yapı, organik boyar maddelerin ya da ağır metal iyonlarının difüzyonuna olanak tanıdığı için bu tür adsorbanlar çevresel uygulamalarda sıklıkla tercih edilir (Taner, 2019).

Ayrıca, asit aktivasyonu gibi yüzey modifikasyonlarının ardından yapılan BET analizleriyle, yüzeydeki değişimlerin fiziksel etkileri gözlemlenebilir. Aktivasyon sonucunda artan yüzey alanı ve gözeneklilik, adsorpsiyon kapasitesinde belirgin artışlara neden olabilir (Uraz, 2015).

2.3.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile Fonksiyonel Grup Analizi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FT-IR), katı, sıvı ya da gaz hâlindeki maddelerin moleküler yapısını, fonksiyonel gruplarını ve kimyasal bağlarını belirlemek amacıyla kullanılan güçlü bir spektroskopik tekniktir. Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında, özellikle adsorban yüzeyinde gerçekleşen kimyasal değişimlerin incelenmesinde FT-IR yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Alacabey, 2014; Ural, 2019).

FTIR, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların varlığını ve değişimini belirler. Kil minerallerinde yaygın olarak $-OH$, $-Si-O-$, $-Al-OH$ gibi gruplar karakteristiktir. Adsorpsiyon sonrası yeni piklerin oluşması, fiziksel ya da kimyasal bağ oluşumuna işaret eder (Cihat İçyer vd., 2020).

FT-IR spektroskopisi, örnek üzerine yönlendirilen kızılötesi (IR) ışığın madde tarafından emilmesi prensibine dayanır. Moleküller, yapısal özelliklerine göre belirli dalga boylarındaki IR ışınlarını absorblar. Bu absorpsiyon, molekül içindeki bağların titreşim frekanslarına karşılık gelir. Elde edilen spektrum, moleküldeki $-OH$, $-COOH$, $-Si-O$, $-Al-OH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel grupların varlığını ve şiddetini ortaya koyar (Şengöz, 2019).

Doğal killerin FT-IR spektrumlarında genellikle şu karakteristik bantlar görülür:

- $Si-O-Si$ ve $Si-O-Al$ gerilme titreşimleri ($1000-1100\text{ cm}^{-1}$ civarı)
- $-OH$ gruplarına bağlı geniş bant ($3400-3700\text{ cm}^{-1}$ arası)
- Yüzeydeki su moleküllerine ait eğilme titreşimleri ($1600-1650\text{ cm}^{-1}$ civarı)

FT-IR analizi, adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası uygulandığında, yüzeydeki kimyasal değişimler kolaylıkla gözlemlenebilir. Örneğin:

- Yeni fonksiyonel grupların ortaya çıkması,

- Bazı karakteristik bantların şiddetinde azalma ya da kayma,
- Bağ yapısında değişiklikler (örneğin iyonik bağ yerine kovalent bağ oluşumu) gibi durumlar tespit edilebilir.

Çizelge 2.14 Fonksiyonel gruplara ait parmak izi bölgesinde gözlenen karakteristik titreşimler (Cihat İçyer vd., 2020)

Bağ yapıları	Dalga sayısı aralığı
C-H, N-H, O-H ya da S-H	4000 – 2500 cm ⁻¹
O-H ve N-H	3700 – 2500 cm ⁻¹
C-H	3300 – 2800 cm ⁻¹
C-H aldehit formu	2900 – 2700 cm ⁻¹
C≡C, C≡N ve C=C=C	2700 – 1850 cm ⁻¹
C=C, C=N ve C=O	1950 – 1450 cm ⁻¹

Bu değişiklikler, adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu hakkında bilgi verir. Örneğin bir boyar madde ya da ağır metal iyonunun adsorpsiyonu sonucunda yeni bir bant oluşması veya mevcut bir fonksiyonel grubun kaybolması, kimyasal bağlanma gerçekleştiğine işaret eder (Taner, 2019).

Ayrıca FT-IR, yüzey modifikasyonlarının doğrulanmasında da etkin şekilde kullanılır. Asit aktivasyonu, metal iyonu yükleme veya organik kaplama gibi işlemler sonrasında yüzeye kazandırılan fonksiyonel gruplar FT-IR ile belirlenebilir. Bu sayede modifiye edilen yüzeyin adsorpsiyon kapasitesindeki artış, yapısal değişimlerle birlikte değerlendirilir (Uraz, 2015).

2.3.4 Termal Özelliklerin Belirlenmesinde Kullanılan Isıl Analiz Teknikleri

Termal analiz yöntemleri, bir malzemenin sıcaklığa karşı gösterdiği fiziksel ve kimyasal değişimleri belirlemek amacıyla kullanılan teknikler bütünüdür. Kil mineralleri gibi doğal adsorbanların karakterizasyonunda termal analizler, özellikle su içeriği, ısı kararlılık, faz dönüşümleri ve yapısal bozulmaların tespiti için önemli veriler sağlar.

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası uygulanan termal analizler, adsorbanın ısı davranışındaki farklılıkları ortaya koyarak, adsorpsiyonun yapıya etkisini değerlendirmeye olanak tanır (Alacabey, 2014; Uraz, 2015).

TGA, sıcaklık artışına bağlı olarak örnekteki kütle kayıplarını ölçer. Özellikle serbest su, yapısal su ve organik bileşenlerin ayrılması gözlenir (Taner, 2019). DTA ise endotermik ve ekzotermik olayları termal farklar üzerinden analiz eder (Ural, 2019).

2.3.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA) Yöntemi

TGA, bir örneğin ısıtılması sırasında kütle değişimini ölçen bir tekniktir.

Genellikle 25–1000 °C aralığında uygulanır. Kütle kayıpları, malzemenin bileşenlerine bağlı olarak belirli sıcaklık aralıklarında meydana gelir ve bu değişimler aşağıdaki gibi yorumlanabilir:

25–150 °C: Yüzeydeki serbest veya adsorplanmış suyun uzaklaşması.

150–300 °C: Katmanlar arası su (interlayer water) ve bazı fiziksel bağlı bileşenlerin uzaklaşması.

>500 °C: Yapısal hidroksil gruplarının ayrılması (dehidroksilasyon) ve kristal yapının bozulması.

Bu analizle, bir kilin nem oranı, suyun tutunma şekli (fiziksel/kimyasal) ve tercih edilen sıcaklık aralığı belirlenebilir (Şengöz, 2019).

2.3.4.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Yöntemi

DTA, bir örneğin sıcaklık değişimi sırasında absorpladığı veya yaydığı ısı miktarını ölçer. TGA ile birlikte kullanılabilir ve endo ya da ekzotermik olayları tanımlar. Örneğin:

- Endotermik tepkimeler: Su kaybı, kristal yapıdaki faz geçişleri.
- Ekzotermik tepkimeler: Organik maddelerin ayrışması veya yanması.

DTA eğrileri ile yapısal dönüşüm sıcaklıkları belirlenebilir. Bu, özellikle adsorpsiyon işlemi sonrası yüzeyde gerçekleşen kimyasal bağ oluşumu gibi değişimlerin varlığını anlamada yardımcıdır (Taner, 2019).

Termal analizler, ayrıca modifiye edilmiş killerin değerlendirilmesinde de önemli yer tutar. Örneğin, asit aktivasyonu sonrası yüzeyden suyun daha düşük sıcaklıklarda ayrılması, yüzeyin daha gözenekli ve açık hâle geldiğini gösterebilir. Aynı şekilde adsorpsiyon sonrası TGA eğrisinde gözlenen ek kütle kayıpları, kirleticilerin yüzeye kimyasal bağlarla tutunduğunu gösterebilir (Ural, 2019).

2.3.5 X-Işınları Tabanlı Kimyasal ve Kristalografik Analiz Yöntemleri

2.3.5.1 X-Işını Floresans (XRF) Analizi ile Elementel Yapının Belirlenmesi

Kil minerallerinin kimyasal ve kristalografik yapılarının belirlenmesinde en yaygın kullanılan tekniklerden ikisi X-Işınları Floresans Analizi (XRF) ve X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD)'dir. Bu iki yöntem, adsorban malzemenin elementel bileşimini ve kristal yapısını belirlemek için birbirini tamamlayıcı bilgiler sunar.

Adsorpsiyon uygulamaları açısından, bu analizler sayesinde kilin mineraloji yapısı, saflık düzeyi, faz bileşenleri ve modifikasyona tepkisi bilimsel olarak ortaya konabilir (Alacabey, 2014; Uraz, 2015).

XRD (X-ray Diffraction): Kristal yapıdaki kil minerallerinin tanımlanmasında kullanılır. Montmorillonit, kaolinit gibi minerallerin karakteristik pikleri sayesinde faz analizi yapılır.

XRF (X-ray Fluorescence): Numunenin elementel bileşimini ortaya koyar. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 gibi oksitlerin varlığı belirlenerek adsorbanın kimyasal kompozisyonu tespit edilir (Kolancılar, 2016).

XRF analizi, katı ya da toz hâlindeki bir örneğin elementel bileşimini (örneğin Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti) kantitatif ve kalitatif olarak belirlemek için kullanılır. Yüksek enerjili X-ışınları örneğe yönlendirildiğinde, her element karakteristik bir sekonder

(floresans) X-ışını yayar. Bu sinyallerin analiziyle, örnekte bulunan elementlerin türü ve miktarı belirlenir.

Killerin XRF analizinde genellikle yüksek oranlarda:

- SiO_2 (silikon dioksit),
- Al_2O_3 (alüminyum oksit),
- Fe_2O_3 (demir oksit),
- MgO , CaO , K_2O , Na_2O gibi diğer metal oksitler tespit edilir.

Bu elementler, kilin hangi mineral grubuna ait olduğunu belirlemede (örneğin kaolinit, montmorillonit, illit) ve adsorpsiyon kapasitesine dair öngörülerde önemli rol oynar (Şengöz, 2019).

XRF ayrıca yüzey modifikasyonlarının doğrulanmasında da kullanılır. Örneğin, kil yüzeyine Fe^{3+} veya Cu^{2+} gibi metal iyonları yüklendiğinde, XRF bu elementlerin varlığını ve bağlanma oranını net biçimde gösterir.

2.3.5.2 X-Işını Difraksiyonu (XRD) ile Kristal Yapı Analizi

XRD analizi, bir maddenin kristal yapısını ve mineral fazlarını tanımlamak için kullanılan ileri düzey bir tekniktir. Bu yöntem, kristal yapıdaki atomların düzlemlerinden saçılan X-ışınlarının girişim desenini ölçer. Elde edilen difraktogram, her minerale özgü karakteristik pikler içerir.

Killerin XRD analizinde aşağıdaki minerallere ait pikler gözlenebilir:

- Kaolinit (7.2 Å ve 3.57 Å civarı pikler)
- Montmorillonit (12–15 Å civarında değişkenlik gösteren temel pik)
- İllit, klorit, kuvars ve feldspat mineralleri

XRD analizi sayesinde:

- Adsorbanın mineral bileşimi,
- Kristalinlik derecesi,
- Amorf ya da yarı-kristalin yapıların varlığı,
- Modifikasyon sonrası oluşan yeni fazların ortaya çıkışı saptanabilir.

Özellikle asit aktivasyonu gibi işlemler sonrası XRD piklerinin zayıflaması veya kaybolması, kristal yapının bozulduğunu ve yüzeyin daha aktif hâle geldiğini gösterir. Bu da adsorpsiyon verimindeki artışı açıklayan önemli bir yapısal kanıttır (Taner, 2019).

2.4 Boyar maddeler

Boyar maddeler (dyes), tekstil, kağıt, gıda, ilaç, kozmetik ve plastik gibi çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılan, genellikle organik yapılı ve suda çözünür özellik gösteren bileşiklerdir. Bu maddeler üretim süreçlerinde renk verme amacıyla kullanılmakta; ancak üretim sonrası ortaya çıkan atıksular aracılığıyla çevresel sistemlere karışmaktadır. Bu durum, hem su kalitesini düşürmekte hem de fotosentetik organizmaların yaşamını tehdit etmektedir. Boyar maddeler, yüksek kimyasal kararlılıkları ve biyolojik olarak zor bozunabilmeleri nedeniyle kalıcı organik kirleticiler sınıfına girmekte ve ciddi ekotoksikolojik riskler barındırmaktadır (Mittal vd., 2010; Alacabey, 2014; Taner, 2019).

Renkli atıklar suda çözünerek, ışığın geçişini engellediği gibi, içerdikleri toksik ve karsinojenik bileşikler nedeniyle sucul organizmalarda genetik hasara, üreme bozukluklarına ve ölümlere yol açabilmektedir. Bu sebeple, boyar maddelerin giderimi hem çevresel hem de halk sağlığı açısından öncelikli konular arasında yer almaktadır (Şengöz, 2019).

Konvansiyonel biyolojik arıtma yöntemleri, çoğu boyar madde için yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle son yıllarda fizikokimyasal yöntemler ön plana çıkmış; özellikle adsorpsiyon gibi düşük maliyetli, uygulanabilir ve verimli yöntemler yaygınlaşmıştır. Bu yöntemle birlikte, doğada bol miktarda bulunan ve düşük maliyetli olan kil mineralleri, boyar maddelerin uzaklaştırılmasında etkili adsorbanlar olarak değerlendirilmiştir (Chakraborty vd., 2011; Bucak, 2020).

Bu çalışma kapsamında incelenecek boyar maddeler, Metilen Mavisi (MM) ve Malahit Yeşili (MY) olup, her ikisi de çevre açısından dikkat çeken katyonik özellikli, toksik karakterde bileşiklerdir. Aşağıda bu maddelere ilişkin detaylı bilgiler verilmiştir.

2.4.1 Malahit Yeşili

Malahit Yeşili (Malachite Green – MG), trifenilmetan grubu içerisinde yer alan, yaygın kullanılan bir katyonik sentetik boyar maddedir. Renk verici etkilerinin yanı sıra antibakteriyel ve antifungal özellikler de göstermektedir. Bu nedenle yalnızca endüstride

değil, aynı zamanda tarım ve hayvancılık uygulamalarında da yer bulmaktadır. Özellikle balıkçılıkta paraziter ve fungal hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Uraz, 2015).

Kimyasal adı: 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenilmetilen]-N,N-dimetilanilin

Moleküler formül: $C_{23}H_{25}ClN_2$

Moleküler ağırlık: 364.91 g/mol

Malahit yeşili, suda yüksek çözünürlük gösteren ve pozitif yüklü (katyonik) yapısı nedeniyle negatif yüklü yüzeylere sahip adsorbanlarla yüksek afinite gösteren bir boyar maddedir. Özellikle montmorillonit, sepiolit gibi killerde yüksek düzeyde adsorbe olabilir (Şengöz, 2019). Yapılan çalışmalarda, asit aktivasyonu gibi yüzey modifikasyonlarının, MG'nin kil mineralleri tarafından adsorpsiyon verimini anlamlı düzeyde artırdığı gösterilmiştir. Bu süreçte, özellikle pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin optimizasyonu adsorpsiyon kapasitesi üzerinde doğrudan etkili olmaktadır (Datta vd., 2017; Belibağlı ve Uysal, 2020).

MG, biyolojik olarak parçalanması zor, çevrede kalıcılığı yüksek ve genetik düzeyde hasar oluşturabilecek etkilere sahip toksik bir bileşiktir.

Bu nedenle, MG içeren atık suların doğrudan doğaya bırakılması ciddi çevresel riskler doğurmaktadır (Taner, 2019). Bu çalışmada, MG'nin Bitlis/Mutki yöresine ait doğal kil mineraliyle adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması deneysel olarak incelenecek; süreç, izoterm ve kinetik modellerle değerlendirilecektir.

2.4.2 Metilen Mavisi

Metilen Mavisi (Methylene Blue – MB), fenotiyazin grubu içerisinde yer alan, katyonik karakterde bir boyar madde olup, mavi renkli ve suda kolay çözünebilen bir yapıya sahiptir. Özellikle tekstil sanayisinde pamuk, yün ve ipek kumaşların boyanmasında kullanılmakta; ayrıca mikroskopik boyama, ilaç endüstrisi ve bazı antiseptik formülasyonlarda da yer almaktadır (Mittal vd., 2010; Önal ve Tantekin, 2018).

Kimyasal adı: 3.7-Bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-ium klorür

Moleküler formül: $C_{16}H_{18}ClN_3S$

Moleküler ağırlık: 319.85 g/mol

Metilen mavisi çözeltide pozitif yüklü iyonlar hâlinde bulunur ve bu yönüyle negatif yüklü kil yüzeylerine bağlanma eğilimi oldukça yüksektir. Çeşitli çalışmalarda,

montmorillonit, bentonit, vermikülit gibi killerin, metilen mavisini yüksek düzeyde adsorbe edebildiği gösterilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasında yüzey yükü, gözenek yapısı, pH ve çözeltideki iyonik ortam belirleyici rol oynamaktadır (Ersoy vd., 2014; Bucak, 2020).

Metilen mavisinin yüksek stabilitesi ve biyolojik olarak zor parçalanması, onu çevre için zararlı bir bileşik hâline getirmektedir. Su ekosistemlerinde fotosentezi engelleyen ışık kısıtlamasına yol açmasının yanı sıra, toksik etkileri ile sucul canlılar üzerinde ciddi zararlar doğurabilir (Tanyol, 2017).

Bu tez kapsamında, Metilen Mavisi'nin Bitlis/Mutki yöresine ait doğal kil mineraliyle adsorpsiyon yoluyla giderimi deneysel olarak araştırılacak; adsorpsiyon kapasitesi, kinetik davranışı ve izoterm modellerine uygunluğu bilimsel olarak değerlendirilecektir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

- Malahit yeşili (MY): $C_{52}H_{54}N_{4}O_{12}$ (C.I.42000)
- Metilen Mavisi (MM): $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (C.I. 52015)
- Hidroklorik asit (HCl)
- Sodyum hidroksit (NaOH)

3.2 Mutki/Bitlis Kilinin Tedarik Edilmesi

Bu çalışmada kullanılacak kil materyali, Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi'nde yer alan Bitlis ilinin Mutki ilçesine bağlı kırsal alanlardan temin edilmiştir. Doğal kil örnekleri, yüzey etkilerinden arındırılmış, daha homojen ve temsil niteliği yüksek bir yapıya ulaşmak amacıyla yer seviyesinin yaklaşık 40 cm altından özenle alınmıştır. Elde edilen bu ham kil örnekleri, laboratuvar ortamında gerçekleştirilecek olan adsorpsiyon ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere uygun koşullarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1 Bitlis/Mutki işlem görmemiş kilin ilk hali

Doğal ortamdan elde edilen kil örnekleri, içerdikleri istenmeyen safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla ön arıtma işlemine tabi tutulmuştur. Bu kapsamda, her bir örnek 1000 mL hacmindeki beherler içerisine alınarak saf (distile) su ile yıkanmıştır. Yıkama

işlemi, killerin fiziksel ve kimyasal saflığının artırılması hedefi doğrultusunda, her örnek için 10 ila 12 defa tekrarlanmıştır. Bu süreç, yaklaşık bir hafta boyunca düzenli aralıklarla sürdürülmüş ve her yıkamanın ardından çözelti, süzgeç kâğıtları yardımıyla süzülerek tortudan ayrılmıştır. Böylece, kil numuneleri deneysel analizlerde kullanılmaya uygun, daha saf ve homojen bir forma getirilmiştir.



Şekil 3.2 Bitlis/Mutki kilinin saf su ile yıkanması işlemi



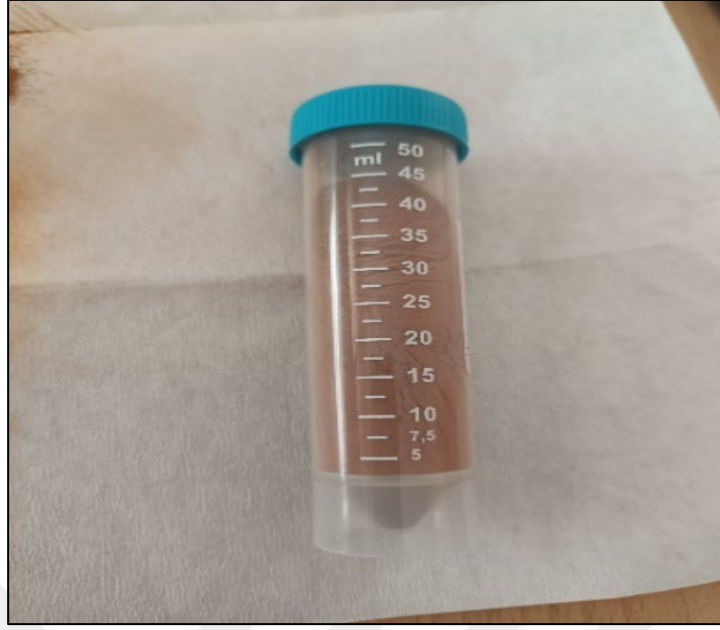
Şekil 3.3 Bitlis/Mutki kilinin süzülme işlemi

Yıkama ve süzme işlemlerinin ardından elde edilen temiz kil numuneleri, fazla nemin giderilmesi amacıyla ön kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem kapsamında, kil örnekleri kurutma kâğıtları üzerine düzgün bir şekilde serilerek, oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) yaklaşık yedi gün boyunca doğal ortam koşullarında bekletilmiştir. Bu süreç, numunelerdeki serbest suyun buharlaşarak uzaklaştırılmasını sağlamış ve sonrasında gerçekleştirilecek öğütme, eleme ve karakterizasyon işlemleri için uygun nem düzeyine ulaşılması hedeflenmiştir.



Şekil 3.4 Kurutularak nemi uzaklaştırılmış MU kili

Doğal kurutma sürecinin tamamlanmasının ardından, kil örnekleri laboratuvar tipi mekanik öğütücü cihaz kullanılarak ince taneli ve homojen bir yapıya getirilmiştir. Elde edilen bu homojen karışım, farklı tane boyutlarının ayrıştırılabilmesi amacıyla standart çelik elekler yardımıyla elenmiş ve fraksiyonlara ayrılmıştır. Uygun fraksiyona sahip numuneler, dış etkenlerden korunacak şekilde etiketlenmiş numune kaplarında saklanarak ileri analiz ve deneysel uygulamalar için hazır hâle getirilmiştir.



Şekil 3.5 MU kilinin muhafaza edilme süreci

Uygulanan hazırlık aşamalarının tamamlanmasıyla birlikte, kil numuneleri hem karakterizasyon analizlerinde hem de adsorpsiyon deneylerinde kullanılmaya elverişli duruma getirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazır hâle getirilmiştir.

3.3 Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Araç Gereçler

- Saf su temini için kullanılan saf su üretim cihazı
- Deney çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan saf su
- Hassas tartım işlemleri için analitik terazi
- Konsantrasyon tayininde kullanılan UV-VIS spektrofotometre (Shimadzu mini 1240 model)
- Numunelerin ısıtılmasında kullanılan etüv cihazı
- Çözeltilerin karıştırılması için sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosu
- Katı-sıvı faz ayrımı için santrifüj cihazı
- Deneysel işlemlerde kullanılan cam laboratuvar malzemeleri (Erlenmayer, beherglas, balon joje, baget, deney tüpü, mezür vb.)
- Hacimsel çözelti transferleri için otomatik pipet
- Karıştırma işlemleri için manyetik karıştırıcı

- Ortam pH değerinin ölçümü için pH metre
- Adsorban hazırlama ve ön işleme sürecinde kullanılan elek
- Filtrasyon işlemleri için kullanılan süzgeç kâğıdı
- Öğütme işlemleri için demir havan
- Çözelti transferinde yardımcı olan enjektör

3.4 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Bu çalışmada adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak olan Metilen Mavisi (MM) ve Malahit Yeşili (MY) boyar maddeleri için öncelikle 1000 mg/L (ppm) derişiminde stok çözeltiler hazırlanmıştır. Stok çözeltiler, hassas tartılarak alınan 1 gram saf boyar maddenin, 1 litre distile saf su içinde çözündürülmesiyle elde edilmiştir. Hazırlanan stok çözeltilerden belirli oranlarda seyreltme yapılarak her iki boyar madde için sırasıyla 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L derişimlerine sahip standart çözeltiler hazırlanmış ve adsorpsiyon deneylerinde bu farklı derişimler kullanılmıştır. Tüm çözeltiler deney öncesinde hazırlanmış ve karanlık ortamda muhafaza edilmiştir.

3.5 Yöntem

Bu çalışmada, Metilen Mavisi (MM) ve Malahit Yeşili (MY) boyar maddelerinin Bitlis/Mutki yöresine ait doğal kille olan adsorpsiyon etkileşimlerinin incelenmesi amacıyla adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde her bir boyar madde için daha önce hazırlanmış farklı derişimlerdeki (20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) çözeltiler kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, her bir deney koşulu için 100 mg kurutulmuş ve elenmiş Mutki kili kullanılarak, 1 litre hacmindeki boyar madde çözeltileri içerisinde yürütülmüştür. Deneyler, 500 devir/dakika sabit karıştırma hızıyla, 298 K, 308 K ve 318 K olmak üzere üç farklı sıcaklıkta sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

Belirli temas sürelerinde karışımdan 10 mL'lik numuneler alınarak, her numune 3000 rpm'de 3 dakika boyunca santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Ardından, süpernatant fazdan elde edilen çözeltilerin maksimum absorbansları, Shimadzu UV-1240 mini model UV-VIS spektrofotometre cihazı ile analiz edilmiştir. Ölçümler, Metilen Mavisi için 660

nm, Malahit Yeşili için ise 617 nm dalga boylarında yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç ve denge konsantrasyonları (C_0 ve C_e) arasındaki fark kullanılarak hesaplanmıştır.

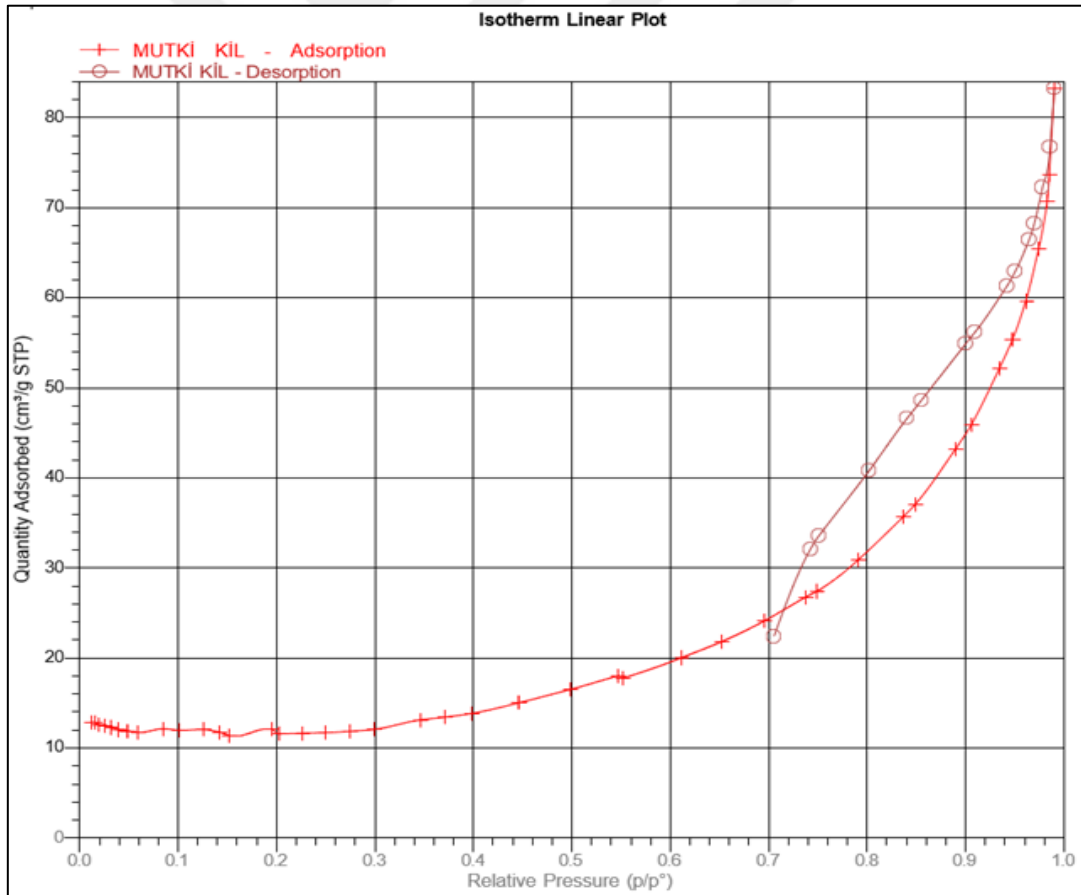
Ayrıca adsorpsiyon verimliliği üzerinde etkili olan farklı değişkenlerin etkisini belirlemek amacıyla çeşitli deneysel parametreler test edilmiştir. Bu kapsamda, çözelti pH'nın adsorpsiyona etkisi, HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanan 2, 3, 5, 6, 7 ve 8 pH değerlerinde araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, Metilen Mavisi için optimum adsorpsiyon pH 3, Malahit Yeşili için ise pH 5 olarak belirlenmiş ve diğer deneysel çalışmalar bu uygun pH değerlerinde yürütülmüştür. Deneylerde kullanılan Mutki kili, deney öncesinde Yüzüncü Yıl Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında DTA, TGA, BET ve IR analizlerine tabi tutulmuş; ayrıca Hakkâri Üniversitesi Merkezi Uygulama ve Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilen FTIR, XRD ve SEM analizleriyle kilin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu tamamlanmıştır.

Bu analizlerin sonuçlarına tez çalışmasının bulgular bölümünde detaylı şekilde yer verilmiştir.

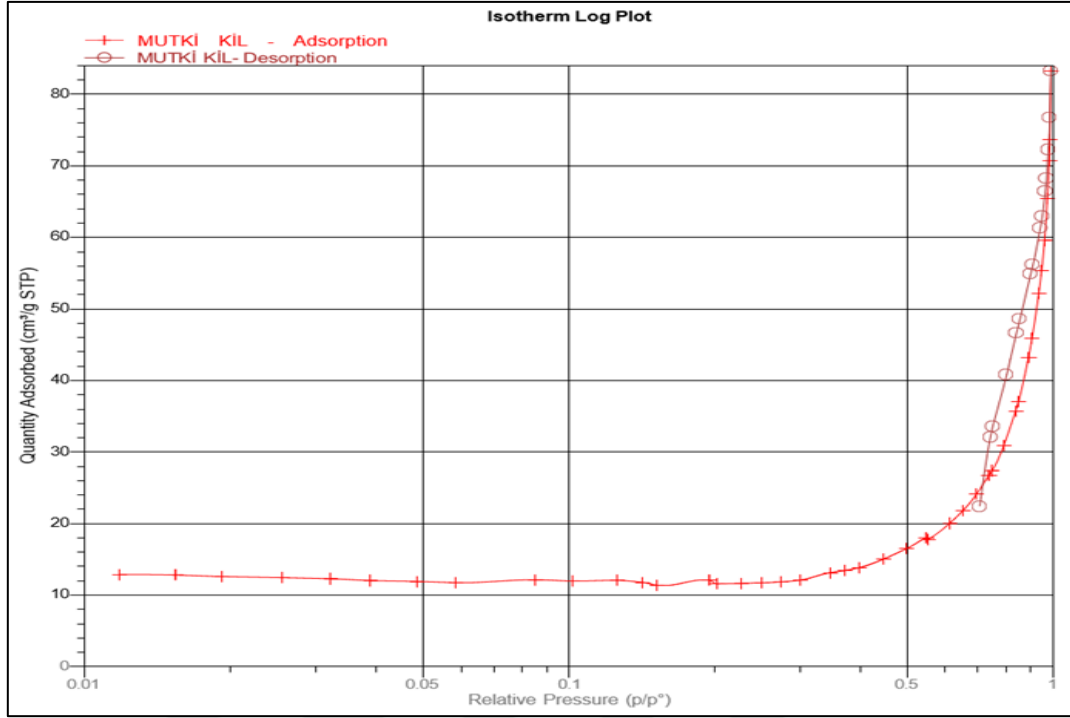
4. BULGULAR

4.1 Özgöl Yüzey Alanı ve Gözenek Yapısının Belirlenmesi

Bu çalışmada, MU kili kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, MM (Metilen Mavisi) ve MY (Malahit Yeşili) tekstil boyar maddeleri ile yapılan uygulamalar sonucunda, adsorbanın yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla BET (Brunauer–Emmett–Teller) yöntemiyle yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere dayanarak, MU kilinin boyar madde adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki yüzey alanındaki değişim değerlendirilmiş ve bu değişim grafiksel olarak aşağıda sunulmuştur. Bu analizler, adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey morfolojisindeki yapısal farklılıkların yorumlanmasına katkı sağlamaktadır.



Şekil 4.1 MU kili için BET-izoterm lineer grafik



Şekil 4.2 MU kili için BET-izoterm logaritmik grafik

Mutki kili üzerinde gerçekleştirilen BET analizi sonuçlarına göre, numunenin özgül yüzey alanı $35.84 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Bu değer, kil yüzeyinde oldukça fazla sayıda aktif adsorpsiyon bölgesi bulunduğunu ve metilen mavisi (MM) ile kristal viyole (KV) gibi katyonik boyar maddelerin tutulması açısından etkili bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, tek nokta yüzey alanı değeri $37.42 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüş ve bu sonuç, BET analiziyle elde edilen verilerin güvenilirliğini desteklemektedir.

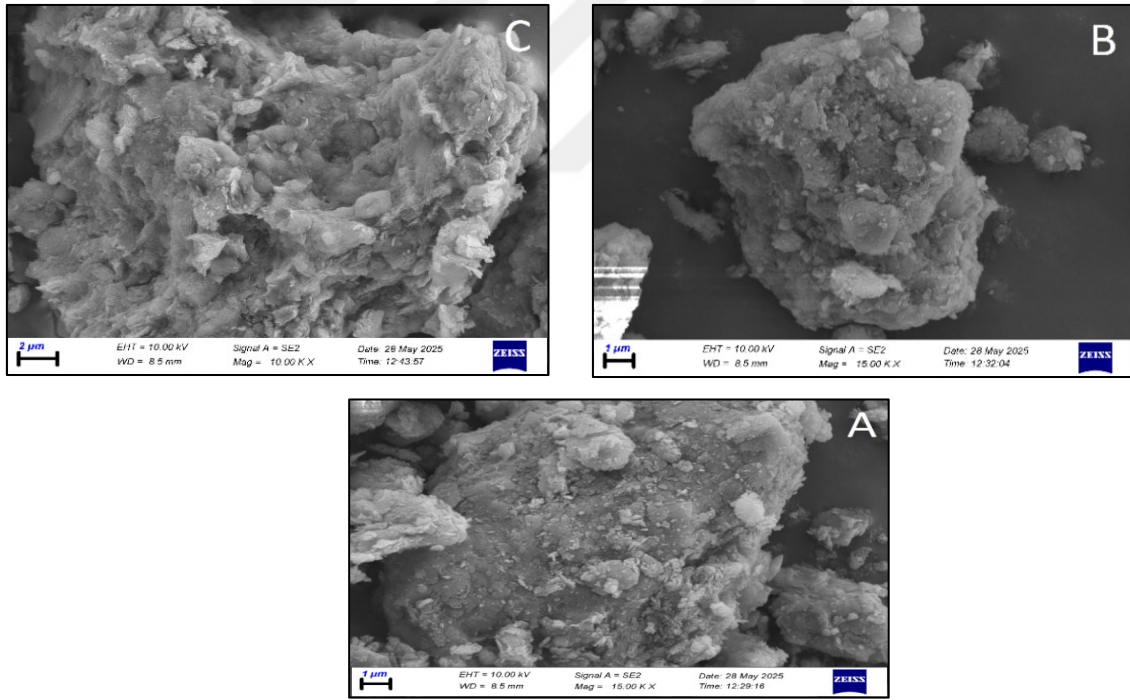
BET analizinde elde edilen gözenek parametreleri incelendiğinde, toplam gözenek hacmi $0.109 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuş, ortalama gözenek çapı ise adsorpsiyon için 122.16 Å , desorpsiyon için 124.71 Å olarak hesaplanmıştır. BJH yöntemiyle elde edilen verilere göre ise ortalama gözenek çapı adsorpsiyon için 109.02 Å , desorpsiyon için 159.97 Å değerlerindedir. Bu sonuçlar, Mutki kilinin mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Mezogözenekli yapılar, özellikle sulu çözeltilerden büyük moleküllü organik bileşikler ve boyar maddelerin giderilmesi açısından oldukça avantajlıdır. BJH yöntemiyle yapılan değerlendirmelerde adsorpsiyon toplam yüzey alanı $42.50 \text{ m}^2/\text{g}$, desorpsiyon toplam yüzey alanı ise $21.82 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon yüzey alanının desorpsiyona kıyasla daha yüksek olması, numunede histerezis etkisinin varlığını işaret etmektedir. Bu durum, gözeneklerin büyük oranda silindirik veya mürekkep şişesi tipi bir morfolojiye sahip olabileceğini düşündürmektedir.

Böyle bir yapısal özellik, boyar madde moleküllerinin gözeneklerde daha uzun süre tutulmasını sağlayarak adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkiler.

Sonuç olarak, BET analizi Mutki kilinin yüksek yüzey alanı, yeterli gözenek hacmi ve mezogözenekli yapısıyla etkili bir adsorban olduğunu göstermektedir. Bu özellikleri sayesinde, MM ve KV gibi katyonik boyar maddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında yüksek verimlilik sağlayabileceği sonucuna varılmaktadır. Elde edilen bulgular, Mutki kilinin çevre dostu, ekonomik ve sürdürülebilir bir adsorban malzeme olarak değerlendirilmesi gerektiğini güçlü bir şekilde ortaya koymaktadır.

4.2 Yüzey Morfolojisinin SEM ile İncelenmesi



Şekil 4.3 MU kiline ait SEM görüntüleri: (a) Orijinal MU kili, (b) Malahit Yeşili adsorpsiyonu sonrası MU kili, (c) Metilen Mavisi adsorpsiyonu sonrası MU kili

SEM görüntüleri, Mutki kilinin adsorpsiyon süreci öncesi ve sonrasında yüzey yapısında meydana gelen değişimleri açıkça göstermektedir. Yıkanmış kil örneğinde

yüzey, düzensiz parçacık kümeleri, çatlaklı yapılar ve belirgin gözeneklerle karakterize edilmiştir. Bu morfoloji, kilin doğal olarak sahip olduğu heterojen yapıyı ve geniş yüzey alanı sağlayan aktif bölgelerin varlığını ortaya koymaktadır. Metilen mavisini ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonrasında, yüzeyde gözeneklerin bir kısmının boyar madde tarafından kaplandığı ve buna bağlı olarak pürüzlülüğünün azaldığı gözlemlenmiştir.

Özellikle daha küçük boşlukların kapanmasıyla birlikte, yüzeyin daha yoğun ve bütünleşik bir görünüm kazandığı anlaşılmaktadır. Bu durum, metilen mavisini moleküllerinin kil yüzeyiyle güçlü etkileşimler kurarak gözeneklere tutunduğunu ve yüzeyin geçirgenliğini azalttığını göstermektedir.

Malahit yeşili adsorpsiyonunun ardından elde edilen görüntüler ise daha belirgin bir değişimi ortaya koymaktadır. Yüzey, metilen mavisine kıyasla daha yoğun şekilde kaplanmış, gözeneklerin büyük bir kısmı tamamen kaybolmuş ve kompakt bir doku oluşmuştur. Malahit yeşilinin daha iri moleküler yapısı, bu kaplanma etkisini artırarak kilin başlangıçtaki heterojen yapısının büyük ölçüde homojenleşmesine yol açmıştır.

Genel olarak, SEM bulguları Mutki kilinin boyar madde adsorpsiyonu ile yüzey yapısında köklü bir dönüşüm geçirdiğini, başlangıçtaki gözenekli ve düzensiz yapının yerini daha kapalı, sıkı ve homojen bir morfolojiye bıraktığını göstermekte; bu da kilin etkin bir adsorban malzeme olarak kullanılabilirliğini doğrulamaktadır.

4.3 XRF ile Elementel Kompozisyonun Analizi

XRF analizleri sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde, adsorpsiyon işleminde kullanılan Bitlis/Mutki kilinin saf olmadığı ve bünyesinde çeşitli mineral ve oksit bileşenleri barındırdığı anlaşılmıştır. XRF cihazı ölçüm sırasında elementlerin oksit formlarını tespit ettiği için analiz sonuçlarında yer alan değerler oksijen ile bileşik halindeki elementlerin oranlarını göstermektedir.

Yapılan analiz sonucunda kil örneğinde belirlenen ana oksit bileşenleri şunlardır:

Silisyum dioksit (SiO_2),

Alüminyum oksit (Al_2O_3),

Demir oksit (Fe_2O_3),

Kalsiyum oksit (CaO),

Magnezyum oksit (MgO),

Potasyum oksit (K_2O),
 Sodyum oksit (Na_2O),
 Manganez oksit (MnO),
 Fosfor pentoksit (P_2O_5),
 Titanyum dioksit (TiO_2).

Çizelge 4.1 Bitlis/Mutki kilinin XRF tablosu (Bileşenlerin % değerleri)

Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	TiO_2	SiO_2	Nb_2O_5
11.8	0.7	9.2	2.2	0.6	1.1	21.6	1.4

Bu oksitlerin her biri oksijen elementi ile birlikte bulunduğundan, analiz sonuçlarında ölçülen oksijen miktarı, oksitlerin toplamına bağlı olarak kilin genel oksijen içeriğini de ifade etmektedir.

Özellikle yüksek SiO_2 ve Al_2O_3 oranları, kilin geniş yüzey alanı, tabakalı kristal yapısı ve iyon değişim kapasitesi açısından önemli katkı sağlamaktadır. CaO ve Fe_2O_3 oranlarının yüksek olması ise kilin katyon değişim kapasitesini artırarak boyar madde gideriminde etkinliğini artırmaktadır. MgO ve K_2O gibi bileşenlerin varlığı, kilin adsorpsiyon performansını destekleyerek iyon tutma kapasitesine katkıda bulunmaktadır.

Bitlis/Mutki kilinin XRF analizi sonucunda elde edilen yüzdesel oksit değerleri aşağıdaki gibidir:

Çizelge 4.2 Bitlis/Mutki kilinin XRF tablosu (Bileşen değerleri)

Element Numarası	Element Sembolü	Element Adı	Atomik Konsantrasyon (%)	Ağırlık Konsantrasyonu (%)
8	O	Oksijen	68.102	51.449
12	Mg	Magnezyum	0.522	0.599
13	Al	Alüminyum	9.257	11.788
14	Si	Silisyum	16.269	21.578
19	K	Potasyum	1.19	2.198
20	Ca	Kalsiyum	0.37	0.699
22	Ti	Titanyum	0.486	1.099
26	Fe	Demir	3.485	9.191
41	Nb	Niyobyum	0.319	1.399

Sonuç olarak, Bitlis/Mutki kilinin yüksek SiO₂ ve CaO içeriğiyle birlikte diğer oksitleri de içermesi, bu kilin adsorpsiyon uygulamaları için uygun bir doğal adsorbent olduğunu göstermektedir. Ayrıca analizden elde edilen oksijen varlığı, kilin içeriğinde oksit yapıların hakim olduğunu ortaya koymakta, bu durum kilin çevre dostu su arıtma uygulamalarında kullanılabilirliğini desteklemektedir.

4.4 TGA – DTA Yöntemleriyle Termal Karakterizasyon

Bu çalışmada Bitlis'in Mutki ilçesinden elde edilen kil numunesine ait Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) verileri birlikte değerlendirilerek, kilin termal davranışları, yapısal değişim süreçleri ve ısı kararlılığı ayrıntılı olarak incelenmiştir.

TGA Analizi: Kütle Kaybı ve Isıl Kararlılık:

TGA verileri, numunenin 27.70 °C ile 1008.64 °C aralığında ısıtılması sonucu yaklaşık %10.83 oranında bir kütle kaybı yaşadığını göstermektedir. Bu kayıp, kilin yapısal veya fiziksel bileşenlerinden kaynaklanan uçucu maddelerin (serbest su, kristalize su, gaz ürünleri vb.) ayrışmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu değer, kilin büyük oranda termal olarak kararlı olduğunu ve 1000 °C'ye kadar önemli bir bozunma göstermediğini ifade etmektedir.

Bu durum, özellikle yeniden kullanım ve yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren uygulamalarda, Bitlis/Mutki kilinin avantajlı bir adsorban materyal olabileceğini düşündürmektedir.

DTA Analizi: Endotermik Olay ve Sıcaklık Eşikleri:

DTA eğrisinde 412 °C ile 521 °C sıcaklık aralığında belirgin bir endotermik olay gözlemlenmiş, bu olayın maksimum pik noktası 476.12 °C olarak kaydedilmiştir.

Endotermik tepkimenin bu sıcaklık aralığında meydana gelmesi, muhtemelen kilin kristal yapısındaki hidroksil gruplarının ayrışması (dehidroksilasyon) ile ilişkilidir.

Bu ayrışma süreci, enerji alımıyla gerçekleştiği için DTA eğrisinde negatif (endotermik) bir pik şeklinde iz bırakmaktadır.

Bu sıcaklık aralığı aynı zamanda TGA'da gözlemlenen kütle kaybı ile de örtüşmekte olup, iki analiz verisinin birbiriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.

TGA-DTA Bütünleşik Değerlendirme:

TGA ve DTA verileri birlikte ele alındığında şu çıkarımlar yapılabilir:

TGA'daki %10.83'lük kütle kaybı ile DTA'daki 476 °C'lik endotermik pik örtüşmekte olup, bu olayın kilin kristal yapısından su kaybı ile ilişkili olduğu anlaşılmaktadır.

Söz konusu endotermik olay, kilin yapısal bütünlüğünde önemli bir dönüşümün gerçekleştiğini, ancak bu dönüşümün sınırlı bir kütle kaybına neden olduğunu göstermektedir. DTA cihazının analiz aralığı 539 °C'ye kadar olup, bu noktadan sonra gerçekleşebilecek potansiyel termal olaylar analizde yer almamıştır. Ancak TGA'nın 1008 °C'ye kadar veri sağlaması, kilin daha yüksek sıcaklıklarda dahi ciddi bir bozunma göstermediğini ortaya koymaktadır.

Elde edilen sonuçlar, Bitlis/Mutki kilinin ısı kararlılığı yüksek, yapısal olarak dayanıklı ve adsorpsiyon uygulamaları için yeniden kullanılabilirliği yüksek bir doğal malzeme olduğunu göstermektedir. DTA'da gözlemlenen tek basamaklı endotermik olay ve TGA'daki sınırlı kütle kaybı, kilin çevresel koşullara karşı dirençli bir yapıya sahip olduğunu desteklemektedir.

Bu özellikler, kilin yalnızca boyar madde giderimi gibi arıtım süreçlerinde değil, aynı zamanda seramik, yapı kimyasalları veya termal yalıtım gibi endüstriyel alanlarda da değerlendirilmesine olanak tanımaktadır.

Bitlis/Mutki kil örneğine ait Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, kilin ısı kararlılığı, yapısal bileşimi ve termal bozunma mekanizmaları hakkında kapsamlı bilgiler elde edilmiştir.

TGA verilerine göre, MU kil örneği 27.70 °C ile 1008.64 °C sıcaklık aralığında ısıtılmış ve bu süreçte toplam %10.83 oranında bir kütle kaybı yaşanmıştır. Bu kaybın büyük ölçüde, DTA eğrisinde 412–521 °C aralığında gözlemlenen belirgin endotermik pik ile örtüştüğü görülmektedir. Bu durum, numunenin bu sıcaklık aralığında yapısal olarak ayrışmaya başladığını ve özellikle uçucu bileşenlerin (örneğin, serbest ve yapısal su, organik kalıntılar veya gaz fazındaki türler) salınımı ile kütle kaybının gerçekleştiğini göstermektedir.

Endotermik pik, 476.12 °C'de maksimuma ulaşmış olup, bu sıcaklık, kil minerallerinde sıklıkla gözlemlenen dehidroksilasyon süreci ile örtüşmektedir.

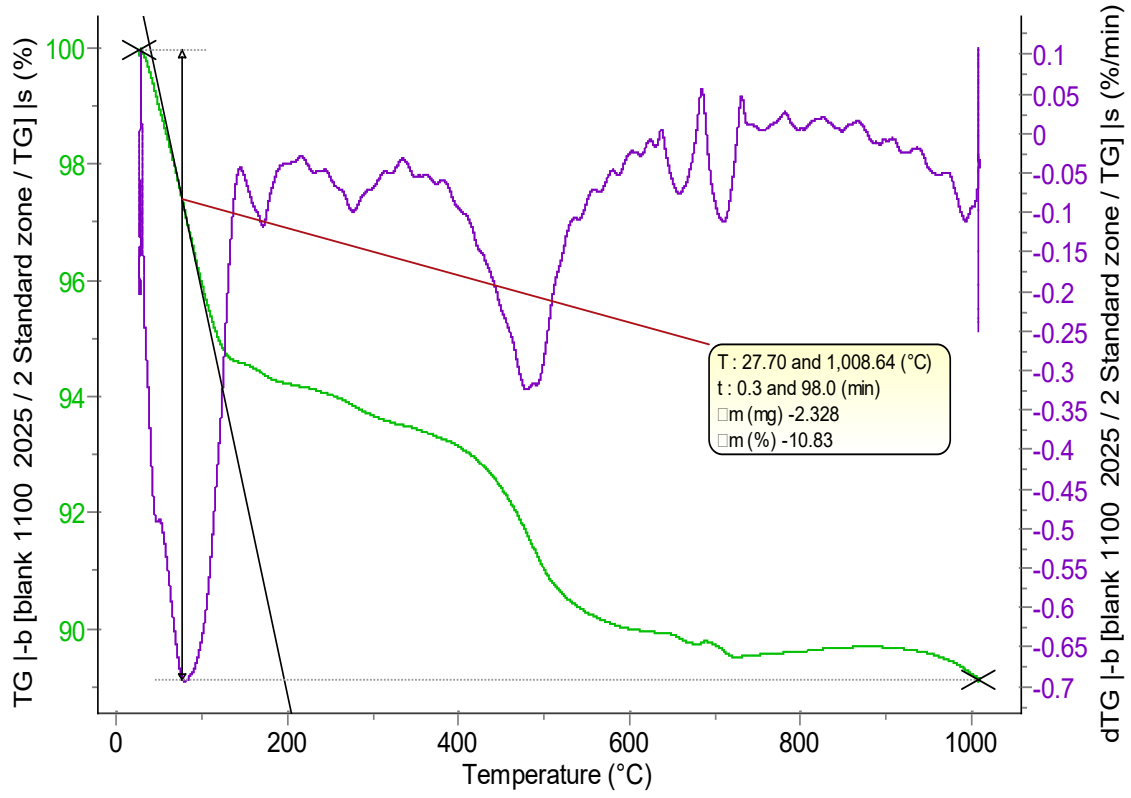
Dehidroksilasyon, kilin kristal yapısında bulunan –OH gruplarının ayrılmasıyla gerçekleşen bir süreçtir ve genellikle enerji gerektiren bir (endotermik) olaydır. Bu

bağlamda, MU kilinin bu sıcaklık aralığında kristal yapısındaki suyun ayrıldığı ve bu sürecin DTA eğrisine net bir termal iz bıraktığı anlaşılmaktadır.

DTA eğrisinde gözlemlenen endotermik doğa, MU kilinin yapısal bütünlüğü içerisinde yer alan hidroksil gruplarının ısı alarak ayrıştığını ifade etmektedir. Bu durum, kilin ısıl kararlılığını belirleyen en önemli faktörlerden biri olup, aynı zamanda adsorpsiyon kapasitesini etkileyen yüzey özelliklerinin de yeniden düzenlenmesine işaret edebilir. Enerji alımıyla gerçekleşen bu olay, özellikle su içeriği yüksek killerde tipik bir davranıştır ve MU kilinin hidratlanmış yapısını ortaya koymaktadır.

TGA analizinde sıcaklık aralığı 1008 °C'ye kadar çıkmasına rağmen, kütle kaybının yalnızca %10.83 olarak tek bir basamakta gerçekleşmesi, MU kilinin tek aşamalı bir bozunma süreci geçirdiğini düşündürmektedir. Bu, kilin ısıl olarak oldukça kararlı olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda dahi fazladan bir bozunma ya da yapısal değişim göstermediğini ortaya koymaktadır. Kütle kaybının sınırlı kalması, kilin adsorban olarak yeniden kullanılabilirliğine dair olumlu bir gösterge olarak değerlendirilebilir.

TGA ve DTA verilerinin birlikte yorumlanması, Bitlis/Mutki kilinin 400 °C'nin üzerinde yapısal dönüşüme uğradığını, bu sürecin endotermik karakter taşıdığını ve ağırlıklı olarak yapısal su kaybına bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. Kütle kaybının tek aşamalı olarak gerçekleşmesi, kilin ısıl dayanımını desteklemekte; bu da, adsorpsiyon ve rejenerasyon süreçlerinde termal stabilite gerektiren uygulamalar için MU kilinin uygunluğunu göstermektedir.



Şekil 4.4 MU kili için TGA grafiği

Çizelge 4.3 Bitlis/Mutki kil örneğine ait Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yorumları

Parametre	Değer	Yorum
Sıcaklık Aralığı (T)	27.70 °C → 1008.64 °C	Numune bu sıcaklık aralığında ısıtılmış. Geniş bir aralık, birçok termal olay gözlemlenebilir.
Zaman (t)	0.3 → 98.0 dakika	Yaklaşık 98 dakika süren bir analiz.
Kütle Kaybı (mg)	-2.328 mg	Numune ısıtılırken 2.328 mg kaybetmiş.
Kütle Kaybı (%)	-10.83%	Bu değer, numunenin yaklaşık %10.83'ünün uçucu bileşenler, bozunma ürünleri veya gaz salımı sonucu kaybedildiğini gösteriyor.

Bitlis/Mutki kil örneğine ait Termo Gravimetrik Analiz (TGA) verileri incelendiğinde, numunenin 27.70 °C ile 1008.64 °C arasındaki geniş bir sıcaklık aralığında analiz edildiği görülmektedir. Yaklaşık 98 dakika süren bu analiz boyunca numunenin toplamda %10.83'lük bir kütle kaybı yaşadığı belirlenmiştir. Bu değer, kilin bünyesinde uçucu bileşenlerin, yüzey neminin veya yapısal suyun varlığına işaret etmektedir.

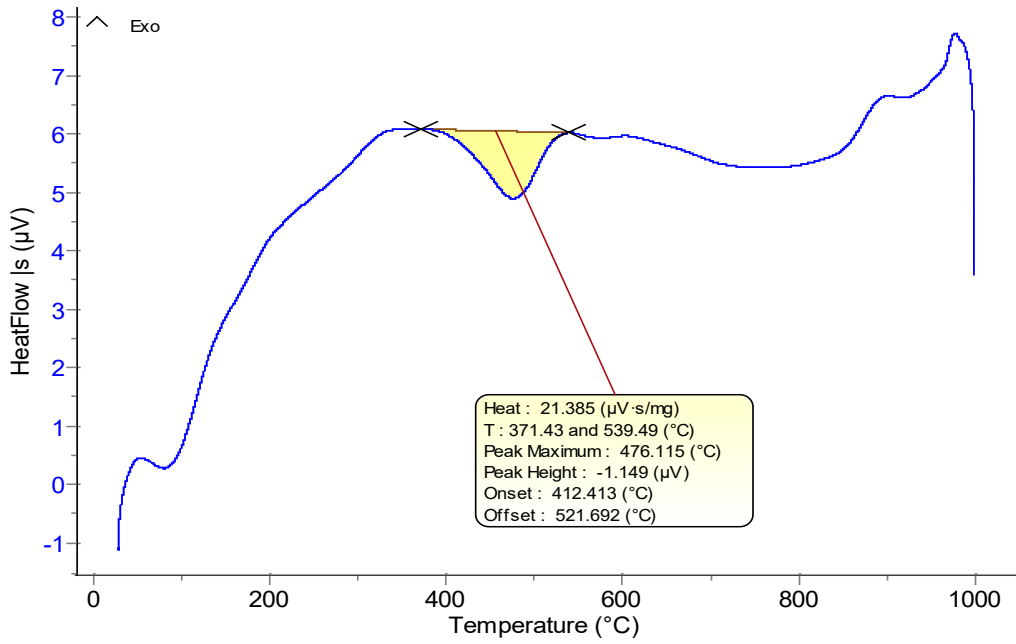
İlk kütle kaybının büyük olasılıkla 30–200 °C arasında gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen kayıplar, genellikle kilin gözenekli yapısında fiziksel olarak tutulan suyun uzaklaşması ile ilişkilendirilir. Bu durum, kil numunesinin doğal haldeyken belirli bir miktarda yüzey nemi içerdiğini ortaya koymaktadır.

İkinci kütle kaybı ise muhtemelen 400–700 °C aralığında gözlenmektedir. Bu sıcaklık bölgesi, kil minerallerinde bulunan hidroksil (–OH) gruplarının ayrılması, yani dehidroksilasyon süreci ile ilişkilidir. Bu ayrışma, yapısal olarak kilin kristal örgüsünde bulunan suyun serbest bırakıldığını ve kilin daha kararlı bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Dehidroksilasyon, genellikle alüminosilikat minerallerin ısıl kararlılığını belirlemede önemli bir göstergedir.

800 °C üzerindeki sıcaklıklarda gözlemlenen kütle değişiminde belirgin bir azalma görülmüştür. Bu durum, kilin artık daha kararlı fazlara dönüştüğünü, bu sıcaklık seviyesinde yeni bir ayrışma süreci yaşanmadığını göstermektedir. Aynı zamanda, bu sıcaklıkta yapısal dönüşümün tamamlandığı ve kalan kısmın ısıl olarak stabil olduğu sonucunu da desteklemektedir.

Toplamda %10.83 oranındaki kütle kaybı, bu doğal kilin hem yüzey nemi hem de yapısal su içeriği bakımından zengin olduğunu ve bu yönüyle adsorpsiyon kapasitesini olumlu yönde etkileyebilecek fiziksel-kimyasal özellikler taşıdığını ortaya koymaktadır.

Bu sonuçlar, MU kilinin arıtma uygulamalarında kullanılabilirliğini destekleyen termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5 MU kili için DTA grafiği

Çizelge 4.4 Bitlis/Mutki kil örneğine ait Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yorumları

Parametre	Değer	Yorum
Sıcaklık Aralığı	21.385 °C → 539.49 °C	DTA, bu aralıkta ölçüm yapmış. Bu, TGA'nın tamamını değil, ilk bölümünü kapsıyor.
Maksimum Pik (476.115 °C)		Bu sıcaklıkta önemli bir endotermik olay gerçekleşmiş (ısı alımı).
Pik Yüksekliği (-1.149)		Negatif değer → endotermik tepkime (örneğin bozunma, erime, dehidrasyon).
Başlangıç (Onset)	412.413 °C	Olay bu sıcaklıkta başlamış.
Bitiş (Offset)	521.692 °C	Bu sıcaklıkta sona ermiş.
t (Zaman)	371.43 sn (yaklaşık 6.2 dakika)	Pik zaman noktası olabilir.

Bitlis/Mutki kil örneğine ait Diferansiyel Termal Analiz (DTA) sonuçları, numunenin 21.385 °C ile 539.49 °C arasındaki sıcaklık aralığında analiz edildiğini göstermektedir. Bu aralık, TGA analizinin tümünü kapsamasa da özellikle kilin yüzey nemi ve yapısal su kaybına ilişkin önemli termal olayların gözlemlendiği bölgeyi temsil etmektedir.

DTA eğrisinde yaklaşık 476.12 °C sıcaklıkta belirgin bir endotermik pik gözlemlenmiştir. Bu pik, numunenin ısı absorbe ettiğini ve bu süreçte bir bozunma ya da faz geçişi gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu tür endotermik olaylar genellikle dehidroksilasyon (hidroksil gruplarının ayrılması), yani kilin yapısal su içeriğinin serbest bırakılması süreci ile ilişkilidir. Bu bağlamda, MU kilinin analiz edilen sıcaklık aralığında kristal yapısında yer alan suyu kaybettiği ve bu suyun ayrışmasının yüksek miktarda enerji gerektirdiği anlaşılmaktadır.

Pik başlangıç sıcaklığının 412.41 °C ve bitiş sıcaklığının 521.69 °C arasında yer alması, dehidroksilasyon sürecinin yaklaşık 100 °C'lik bir aralıkta gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu geniş sıcaklık aralığı, kil yapısının katmanlı ve karmaşık bir yapıya sahip olduğunu; bu nedenle farklı bağlanma enerjilerine sahip hidroksil gruplarının kademeli olarak ayrıldığını düşündürmektedir.

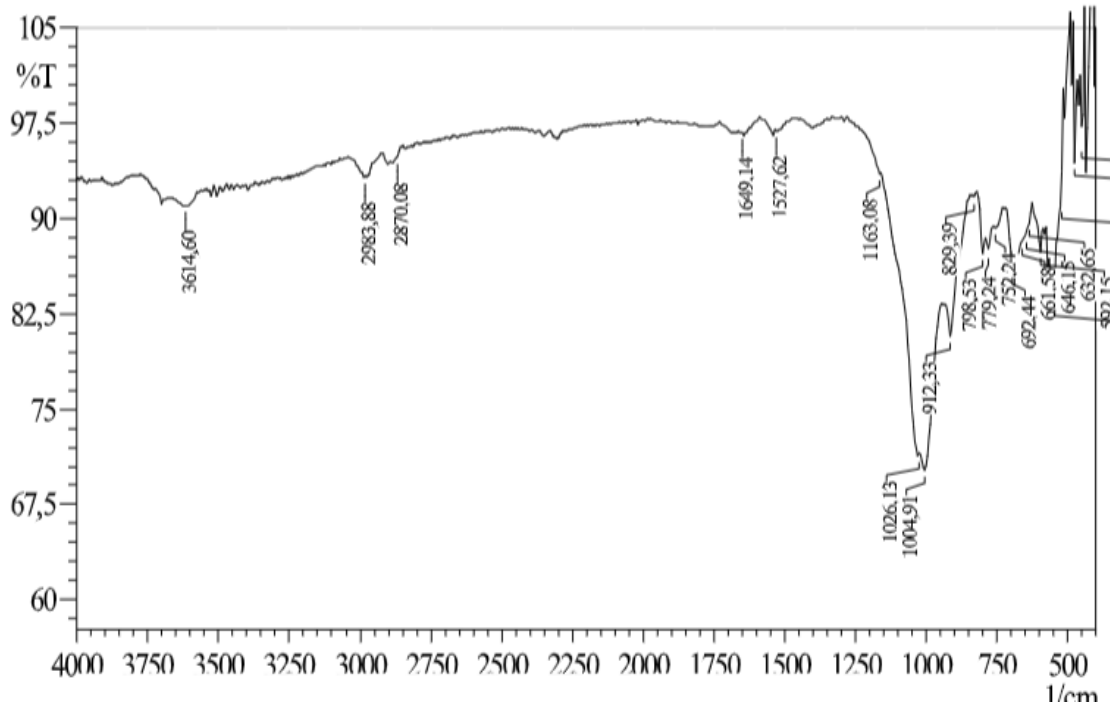
Pik yüksekliğinin -1.149 olması, bu olayın net bir endotermik karaktere sahip olduğunu açıkça ortaya koyar. Bu değerin negatif olması, sistemin dışarıdan enerji alarak bir ayrışma süreci yaşadığını doğrulamaktadır. Bu bağlamda değerlendirildiğinde, DTA eğrisinde gözlemlenen bu endotermik olay, MU kilinin ısı kararlılığı ve yapısal bütünlüğü hakkında önemli bilgiler sunmaktadır.

Sonuç olarak, Bitlis/Mutki kiline ait DTA verileri, kilin 400 °C üzerindeki sıcaklıklarda kristal suyun kaybı ile birlikte yapısal dönüşümler geçirdiğini ve bu değişimlerin belirgin termal izler bıraktığını göstermektedir. Bu termal davranış, kilin adsorpsiyon kapasitesi, rejenerasyon potansiyeli ve termal uygulamalara uygunluğu açısından önemli bir gösterge niteliğindedir.

4.5 FTIR Spektroskopisi ile Fonksiyonel Grup Tespiti

4.5.1 FTIR Spektrumu: Mutki Killi

Bu spektrum, doğal hâlde saflaştırılmış ve henüz boyar madde ile temasa geçmemiş kil örneğine aittir.

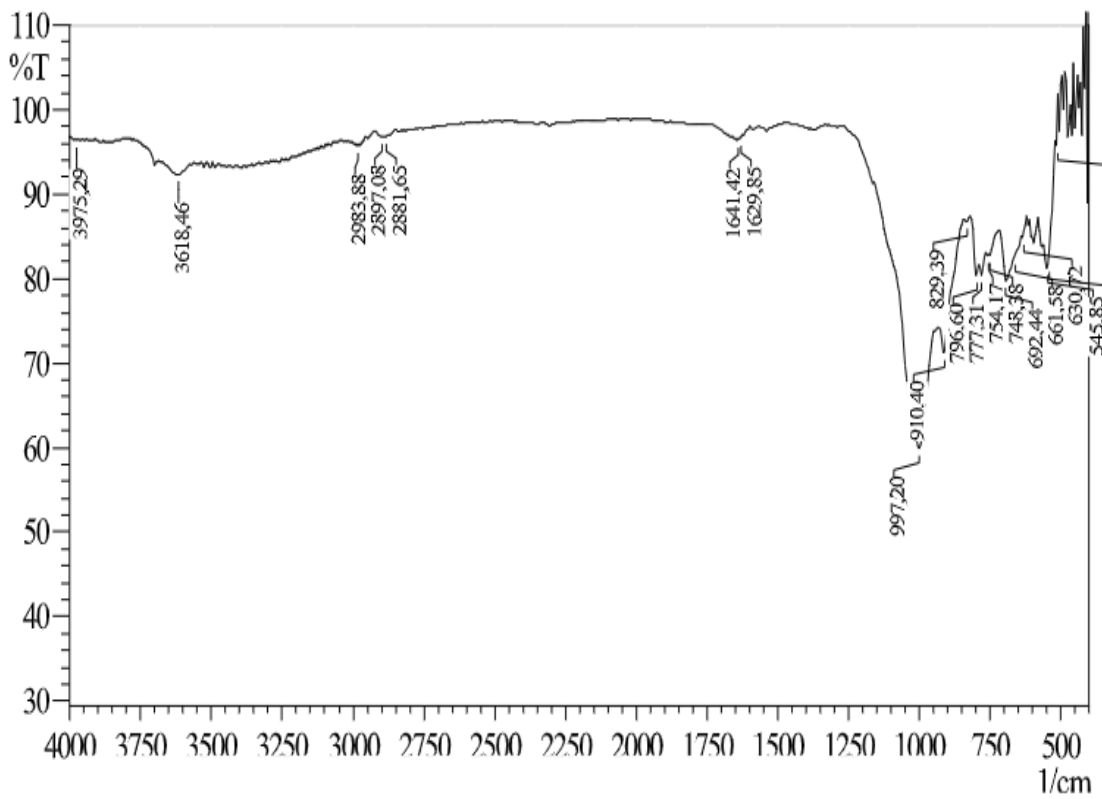


Şekil 4.6 MU kili FTIR grafiği

Yıkanmış doğal Mutki kili örneğinin FTIR spektrumu, kilin yapısında bulunan temel fonksiyonel grupların tespit edilmesi açısından referans niteliğindedir. Spektrumda 3614.60 cm^{-1} dalga sayısında görülen geniş pik, kilin yapısındaki —OH gruplarına ait uzama titreşimini temsil etmektedir. Bu, yapısal suyun ve hidroksil bileşiklerinin varlığını göstermektedir. 2983.88 ve 2870.06 cm^{-1} bölgelerinde ortaya çıkan bantlar, CH_2 gruplarının simetrik ve asimetrik uzama titreşimleriyle ilişkilidir ve yüzeyde az miktarda organik yapı bulunduğunu göstermektedir. 1610.41 ve 1572.62 cm^{-1} bantları, kil üzerinde tutulan adsorbe su moleküllerinin eğilme titreşimlerini yansıtırken, 1163.06 cm^{-1} bandı Si—O gerilme titreşimini temsil etmektedir. 1004.91 , 1026.15 ve 912.33 cm^{-1}

bölgelerindeki pikler, silikat yapıdaki Si–O–Si ve Si–O–Al titreşimlerine işaret etmektedir. Spektrumun 800–500 cm^{-1} aralığındaki bölgesinde ise kuvars ve alüminosilikat yapılarına özgü titreşim modları izlenmiştir. Bu veriler, doğal kil örneğinin yüzeyinde su, silikat ve hidroksil gruplarının belirgin şekilde mevcut olduğunu göstermektedir.

4.5.2 FTIR Spektrumu: Malahit Yeşili (MY) ile Etkileşmiş Kil

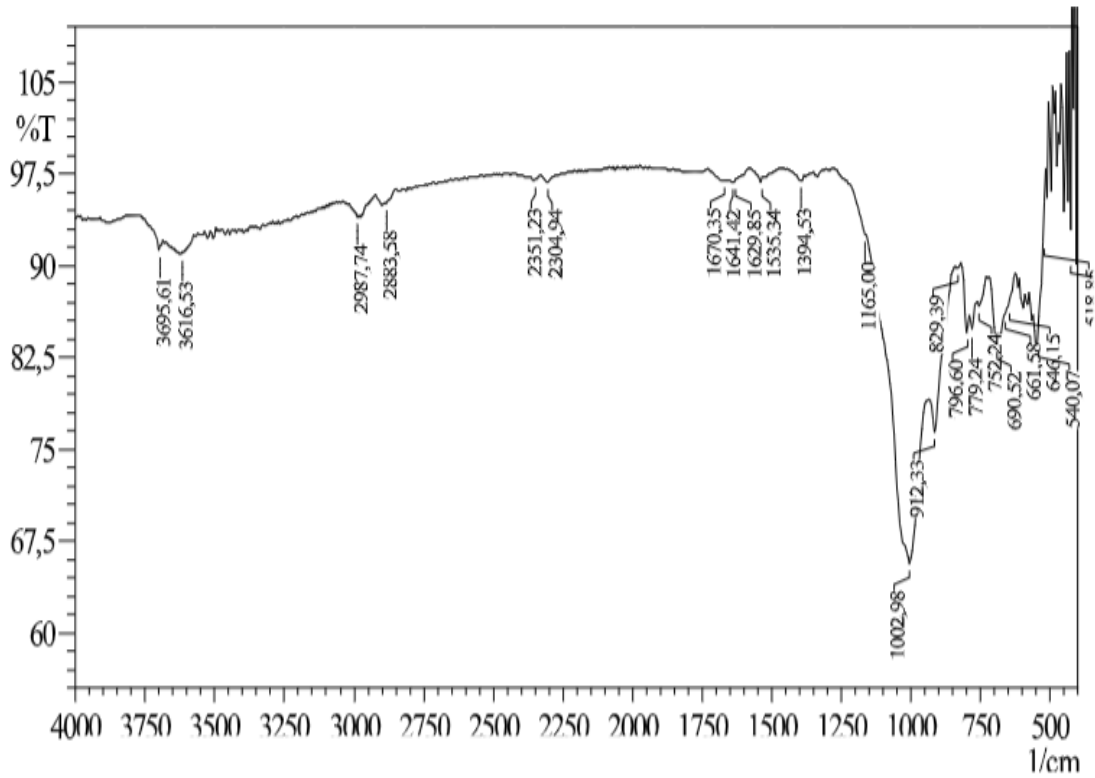


Şekil 4.7 Bu grafik, kilin Malahit Yeşili (MY) ile etkileşimi sonrası spektrumudur

Malahit yeşili (MY) ile etkileşimden sonra elde edilen FTIR spektrumu, kil yüzeyinde meydana gelen kimyasal ve yapısal değişimleri açıkça göstermektedir. 3616.46 cm^{-1} bölgesinde tespit edilen OH bandı, doğal kile kıyasla daha zayıf ve dar görünmekte olup, yüzey hidroksil gruplarının bir kısmının MY molekülleriyle etkileşime girdiğini düşündürmektedir. 2938.86 ve 2881.65 cm^{-1} bölgelerindeki CH_2 titreşim bantları, MY boyar maddesinin yapısındaki metilen zincirlerinin kil yüzeyine

tutunduğunu göstermektedir. 1641.42 ve 1029.85 cm^{-1} değerlerindeki absorpsiyon pikleri, MY'nin aromatik yapılarına ve moleküler titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bölgelerdeki sinyaller, MY'nin kilin aktif yüzey bölgelerine fiziksel veya elektrostatik yollarla adsorplandığını göstermektedir. Ayrıca, 997.20 ve 910.40 cm^{-1} bölgelerinde silikat yapıların titreşimlerinde gözlenen kaymalar, boyar maddenin kil matrisiyle etkileşimini destekler niteliktedir. Spektrumun alt frekanslı bölgesinde gözlenen yeni ve yoğun pikler, boyar maddenin yapıya entegrasyonunu işaret etmektedir.

4.5.3 FTIR Spektrumu: Metilen Mavisi (MM) ile Etkileşmiş Kil



Şekil 4.8 Bu grafik, kilin Metilen Mavisi (MM) ile etkileşimi sonrası spektrumudur

Metilen mavisi (MM) ile temas etmiş kil örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde, boyar maddenin kil yüzeyiyle güçlü etkileşimler kurduğu anlaşılmaktadır. 3965.01 ve 3616.55 cm^{-1} dalga sayılarında görülen OH uzama titreşimleri, MM ile yüzey hidroksil grupları arasında gerçekleşen hidrojen bağlarını ve

nem oranındaki değişimi ortaya koymaktadır. CH₂ gruplarına ait titreşimler 2893.35 ve 2887.74 cm⁻¹ bölgelerinde gözlenmiş olup, MM'nin moleküler yapısının kil yüzeyine başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir. 1641.15, 1603.95 ve 1394.5 cm⁻¹ dalga sayılarında ortaya çıkan bantlar, MM'nin aromatik çekirdeği ve fonksiyonel gruplarına karşılık gelmektedir. Bu bantların varlığı, boyar maddenin kil yüzeyiyle hem fiziksel hem de kısmen kimyasal düzeyde etkileştiğini göstermektedir. Ayrıca 1002.98 ve 912.37 cm⁻¹ aralığında görülen silikat yapıların titreşimlerinde yaşanan kaymalar, adsorpsiyon sonrası yapısal düzenlemelere işaret etmektedir. Düşük frekanslı bölgelerdeki artışlar ise MM moleküllerinin kilin yüzey boşluklarına fiziksel olarak tutunduğunu desteklemektedir. Bu bulgular, MM'nin adsorpsiyon mekanizmasının yüzey özelliklerine duyarlı olduğunu ve kilin etkili bir adsorban olarak görev yaptığını kanıtlamaktadır. FTIR analizlerinden elde edilen bulgular, hem doğal hem de boyar madde ile etkileşmiş kil örnekleri arasında belirgin yapısal değişimlerin meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Mutki kiline ait spektrum, karakteristik OH, Si-O-Si ve Si-O-Al titreşimlerine sahip tipik bir kil yapısını temsil etmektedir. Ancak, metilen mavisi ve malahit yeşili gibi katyonik boyar maddelerle yapılan adsorpsiyon işlemi sonrasında, bu fonksiyonel grupların spektral bölgelerinde önemli kaymalar ve yeni bant oluşumları gözlenmiştir. Özellikle 2800–1600 cm⁻¹ aralığında oluşan CH₂, aromatik C=C ve C-N titreşimleri, boyar maddelerin kil yüzeyine başarıyla tutunduğunu ve kimyasal bağlanmanın olasılığını göstermektedir. Bu değişimler, yalnızca fiziksel tutunma değil, aynı zamanda kilin aktif yüzey grupları ile etkileşime giren moleküler düzeyde adsorpsiyon süreçlerini de işaret etmektedir. Düşük dalga boylarındaki Si-O-Al ve kuvars titreşim bölgelerinde gözlenen kaymalar, adsorpsiyonun kilin yapısal bütünlüğü üzerinde sınırlı da olsa etkiler yarattığını göstermiştir.

Ayrıca, her iki boyar maddenin adsorpsiyonunda gözlemlenen spektral değişikliklerin benzer karakter taşıması, Mutki kilinin hem metilen mavisi hem de malahit yeşili için uygun bir adsorban materyal olarak değerlendirilebileceğini desteklemektedir.

Sonuç olarak FTIR verileri, boyar madde gideriminde kullanılan Mutki kili örneklerinin başarılı bir şekilde adsorpsiyon gerçekleştirdiğini ve bu süreçte yüzey fonksiyonel gruplarıyla etkin etkileşimler kurduğunu açıkça ortaya koymuştur.

4.6 Adsorpsiyon Denge Noktası Çalışması

Adsorpsiyon süreci, zamanla değişim gösteren dinamik bir olaydır. Başlangıçta adsorban yüzeyine boyar madde moleküllerinin hızlı bir şekilde tutunması gözlemlenirken, yüzeydeki aktif bölgelerin dolmasına bağlı olarak bu hız zamanla azalır.

Bu durum, adsorpsiyon hızının temas süresine bağlı olarak azaldığını ve belirli bir süre sonunda dengeye ulaşıldığını göstermektedir. Adsorpsiyon verimliliğinin zamanla değişimini gösteren grafikler aracılığıyla, sistemin dengeye ulaştığı nokta belirlenebilir (Alacabey, 2014).

4.6.1 MU kili üzerine MM adsorpsiyon denge çalışması

Denge süresinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen çalışmada, 500 mL Metilen Mavisi (MM) çözeltisi ile 1 gram Mutki kili kullanılmıştır. Adsorpsiyon sürecinin başlangıcında, kil yüzeyine boyar madde moleküllerinin hızlı bir şekilde tutulduğu gözlemlenmiştir. Ancak zaman ilerledikçe, bu tutunma hızında azalma meydana gelmiş ve yaklaşık 25. dakikadan sonra sistemin dengeye yaklaştığı anlaşılmıştır. Süreç 60. dakikaya kadar yavaş bir artış göstermiş olsa da, bu sürenin ardından adsorpsiyon miktarında anlamlı bir değişim gözlenmemiştir. Bu nedenle, Metilen Mavisi boyar maddesinin giderimi için gerçekleştirilen çalışmalarda 60. dakika denge süresi olarak kabul edilmiştir.

4.6.2 MU kili üzerine MY adsorpsiyon denge çalışması

Denge süresinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmada, 1 litre Malahit Yeşili (MY) çözeltisi içerisine 1 gram Mutki kili ilave edilerek adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Deneyin başlangıcında, kil yüzeyine boyar madde moleküllerinin hızlı bir şekilde tutunduğu gözlemlenmiştir. Ancak ilerleyen zamanla birlikte tutunma hızında belirgin bir azalma meydana gelmiş, sistemin kademeli olarak dengeye yaklaştığı anlaşılmıştır. Yaklaşık 100. dakikaya kadar adsorpsiyon miktarında sınırlı da olsa artış devam etmiş, bu sürenin ardından ise dikkat çekici bir değişim gözlenmemiştir. Elde

edilen bulgular doğrultusunda, Malahit Yeşili boyar maddesinin giderimine yönelik yürütülen çalışmalarda 100. dakika denge süresi olarak kabul edilmiştir.

4.7 Adsorpsiyon İzotermi

Metilen Mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi, farklı sıcaklıklarda (298 K, 308 K ve 318 K) test edilmiş ve elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich (D–R) modellerine uygulanmıştır. Langmuir izotermi doğrultusunda maksimum tek tabaka kapasitesi (Q_m) 298 K sıcaklıkta 18.24 mg/g olarak belirlenmiş; sıcaklık yükseldikçe bu değerin 318 K'de 12.20 mg/g'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyonun ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Langmuir modeli için elde edilen korelasyon katsayısı (R^2) değerlerinin 0.95 ile 0.97 arasında değişmesi, modelin deneysel verilerle oldukça iyi uyum sağladığını ortaya koymuştur.

Freundlich izoterm modeline göre, tüm sıcaklıklarda elde edilen $1/n$ değerleri 0 ile 1 arasında değişmiş (0.61–0.77), bu da adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini ve fiziksel nitelik taşıdığını göstermektedir. Modelin R^2 değerlerinin 0.995'in üzerinde olması, Freundlich izoterminin MM için en uygun model olduğunu göstermektedir. D–R modeline göre hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji değerlerinin 8 kJ/mol'den düşük olması, sürecin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini desteklemektedir. Termodinamik parametreler incelendiğinde, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) tüm sıcaklıklarda negatif çıkmıştır; örneğin 298 K'de -0.78 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu durum, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif entalpi değişimi ($\Delta H^\circ = 24.4$ kJ/mol) ve pozitif entropi değişimi ($\Delta S^\circ = 0.0748$ kJ/mol.K), sürecin endotermik karakterde olduğunu ve sistemin düzensizliğinde artış olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, MM boyar maddesinin Mutki kili ile yüksek verimle ve fiziksel adsorpsiyon mekanizmasıyla giderildiği anlaşılmaktadır.

Malahit Yeşili boyar maddesi ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde Langmuir izotermi kapsamında maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_m) 298 K sıcaklıkta 10.82 mg/g olarak hesaplanmış ve sıcaklığın artmasıyla bu değerin 318 K'de 6.44 mg/g'ye düştüğü belirlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik karakterde olduğunu

göstermektedir. Langmuir izotermi için R^2 değerleri 0.955 ile 0.97 arasında değişmiş olup, modelin geçerliliğini desteklemektedir.

Freundlich izoterm analizine göre n değerlerinin 1.29 ile 1.87 arasında yer alması, adsorpsiyonun kolay gerçekleştiğini göstermektedir. $1/n$ değerlerinin 0 ile 1 arasında olması (0.53–0.77), adsorpsiyonun fiziksel karakter taşıdığını desteklemektedir. D–R modelinden elde edilen serbest enerji ($E < 1$ kJ/mol), adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel doğada olduğunu teyit etmektedir.

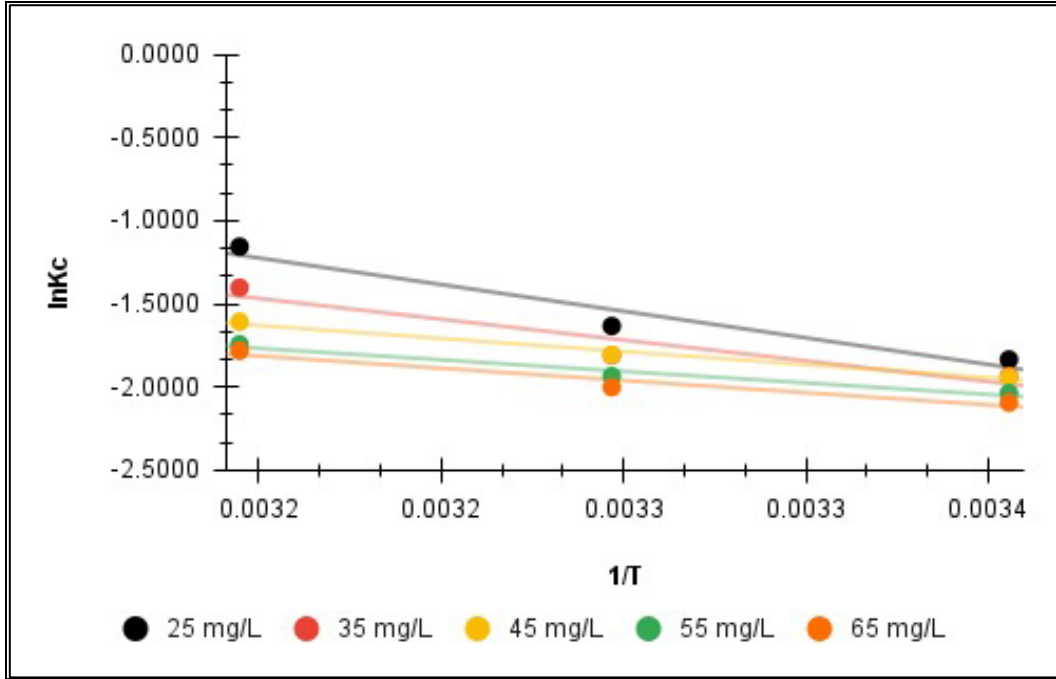
Termodinamik açıdan değerlendirildiğinde, tüm sıcaklıklarda hesaplanan Gibbs serbest enerji (ΔG°) değerleri negatif bulunmuştur. Örneğin, 298 K sıcaklıkta $\Delta G^\circ -1.83$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca entalpi değişimi ($\Delta H^\circ = 26.6$ kJ/mol) pozitif, entropi değişimi ($\Delta S^\circ = 0.0736$ kJ/mol·K) ise olumlu yönlü bulunmuştur. Bu bulgular, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu ve sistemde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Genel olarak, Malahit Yeşili'nin Mutki kili ile etkin bir şekilde giderilebildiği ve bu giderimin fiziksel adsorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.5 MU kilinde MY boyar maddesi adsorpsiyonuna ait izoterm verileri (pH: 5, V: 0.1 L, m: 1 g)

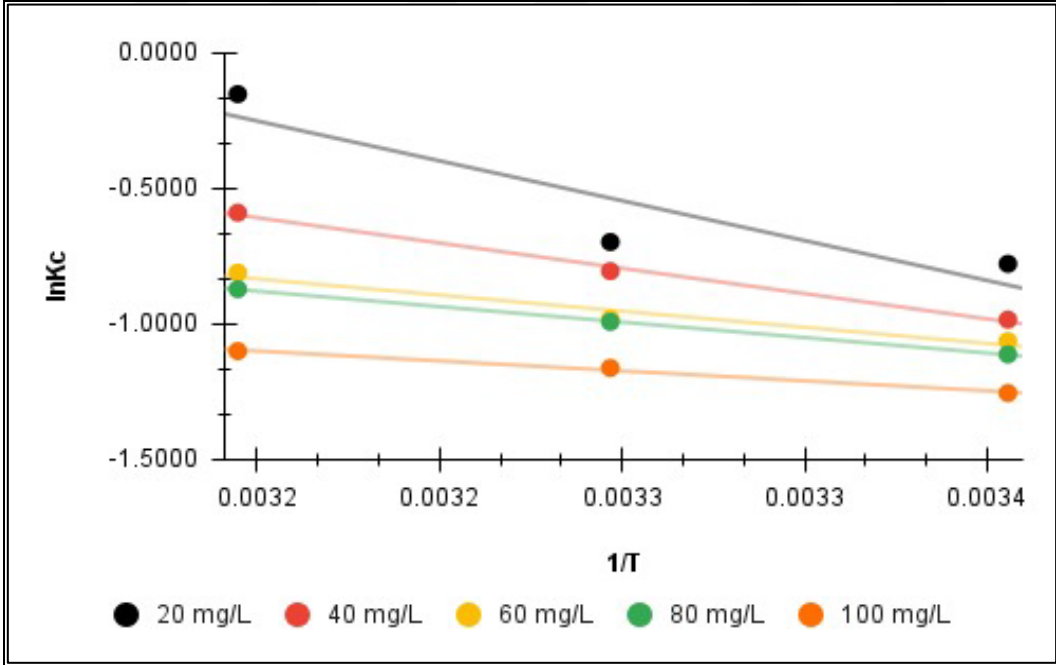
T(K)		298	308	318
Langmuir	K_L	0.0170	0.0263	0.0636
	Q_m	10.8296	8.8195	6.4434
	R^2	0.9705	0.9554	0.9647
Freundlich	n	1.2920	1.4263	1.8720
	$1/n$	0.7740	0.7011	0.5342
	K_F	0.2677	0.3673	0.7207
	R^2	0.9961	0.9927	0.9950
Temkin	B	1.8640	1.7784	1.5010
	K_t	0.2261	0.2813	0.5449
	b_t	1.3292	1.3932	1.6506
	R^2	0.9894	0.9819	0.9690
	q_m	3.5982	3.6290	3.7080
D-R	E	0.1815	0.2123	0.3165
	D	15.1792	11.0896	4.9917
	R^2	0.9279	0.8991	0.8682

Çizelge 4.6 MU kili ile MY boyasının etkileşiminden elde edilen termodinamik parametreler

	T (K)	K _c	lnK _c	ΔG°, KJ/mol	ΔH°, KJ/mol	ΔS°, KJ/mol. K
25 mg/ L	298	0.1596	1.8351	-4.5465	26.6043	0.0736
	308	0.1952	1.6339	-4.0482		
	318	0.3146	1.1565	-2.8652		
35 mg/ L	298	0.1446	1.9339	-4.7914	20.7838	0.0533
	308	0.1636	1.8106	-4.4859		
	318	0.2458	1.4030	-3.4761		
45 mg/ L	298	0.1436	1.9405	-4.8076	13.0459	0.0275
	308	0.1639	1.8083	-4.4802		
	318	0.2002	1.6084	-3.9850		
55 mg/ L	298	0.1304	2.0370	-5.0469	11.5114	0.0216
	308	0.1444	1.9349	-4.7938		
	318	0.1749	1.7438	-4.3203		
65 mg/ L	298	0.1231	2.0945	-5.1892	12.2154	0.0234
	308	0.1351	2.0019	-4.9598		
	318	0.1682	1.7829	-4.4172		



Şekil 4.9 MU kili üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik grafiği



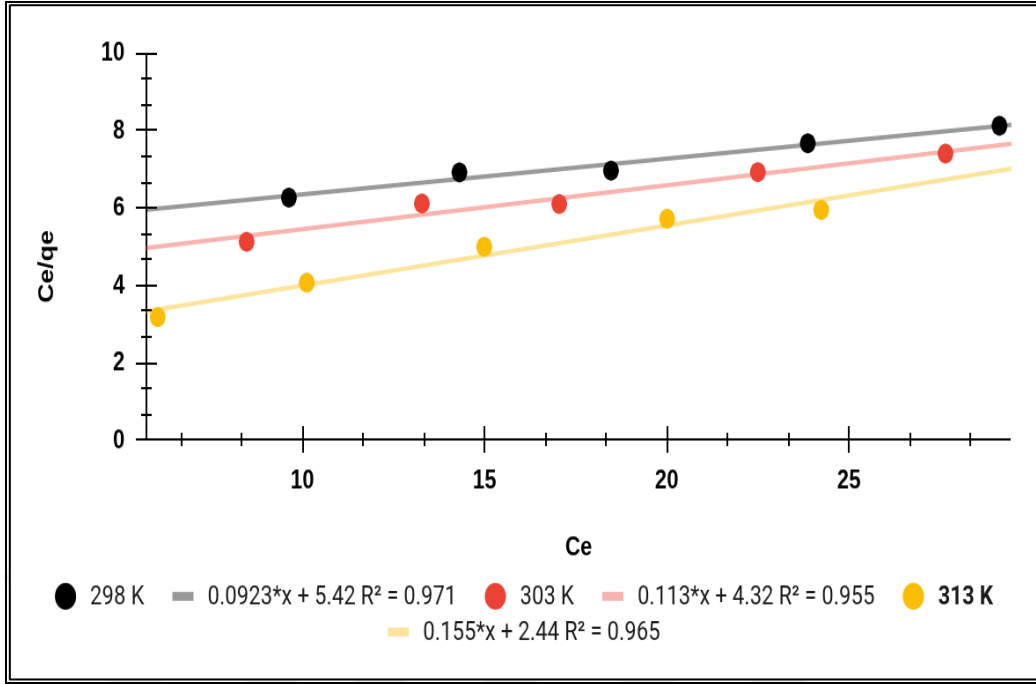
Şekil 4.10 MU kili üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik grafiği

Çizelge 4.7 MU kili üzerine MM boyar maddesi adsorpsiyonuna ait izoterm değerleri
(pH: 3, V: 0.1 L, m: 1 g)

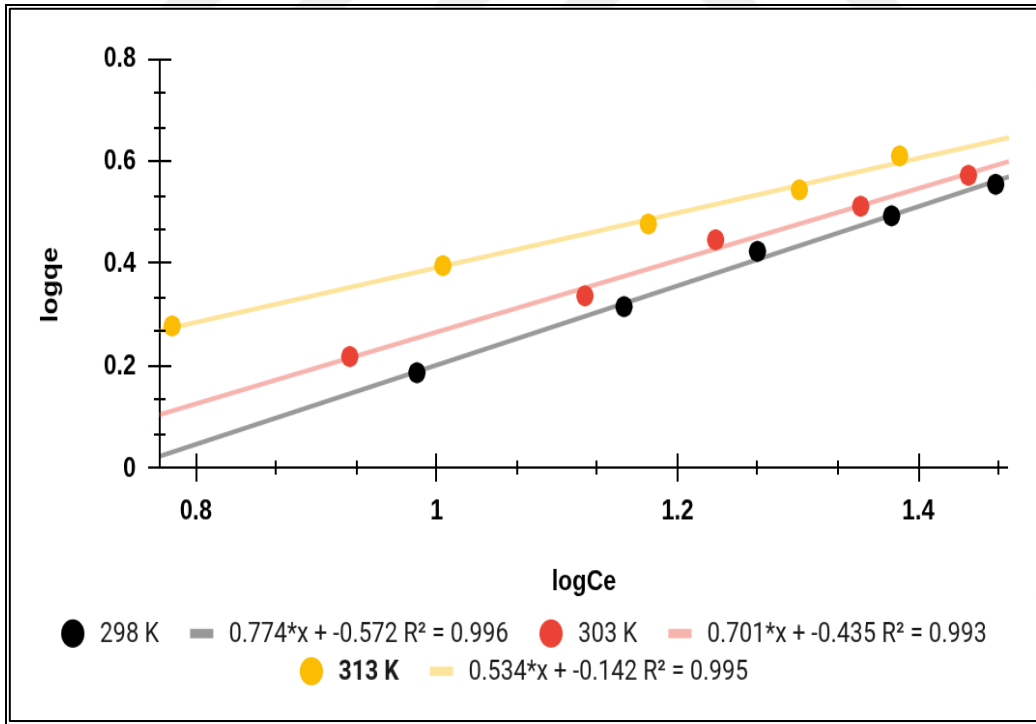
T(K)		298	308	318
Langmuir	K_L	0.0262	0.0299	0.0695
	Q_m	18.2434	18.0747	12.2063
	R^2	0.9618	0.9717	0.9548
Freundlich	n	1.2905	1.2925	1.6162
	$1/n$	0.7749	0.7737	0.6187
	K_F	0.6123	0.6725	1.1267
	R^2	0.9981	0.9954	0.9971
Temkin	B	2.9113	2.9833	2.4532
	K_t	0.4231	0.4614	0.8261
	b_t	0.8510	0.8305	1.0100
	R^2	0.9591	0.9680	0.9516
D-R	q_m	5.8245	6.0753	5.8388
	E	0.3737	0.3917	0.6165
	D	3.5812	3.2589	1.3154
	R^2	0.8483	0.8736	0.8165

Çizelge 4.8 MU kili üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

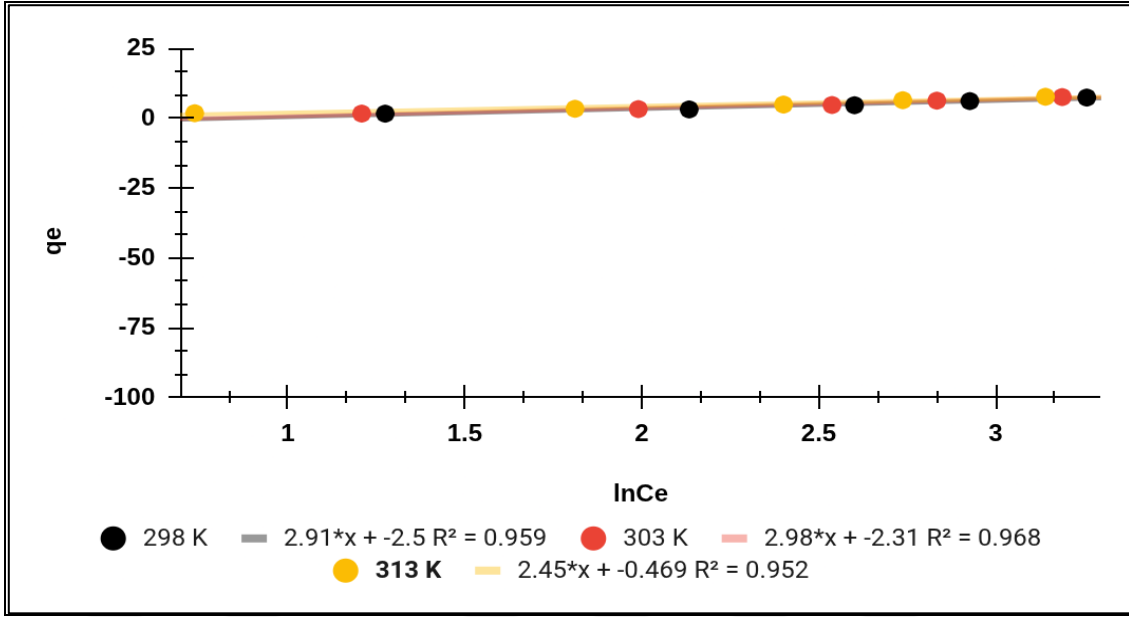
	T (K)	K _c	lnK _c	ΔG°, KJ/mol	ΔH°, KJ/mol	ΔS°, KJ/mol. K
20 mg/ L	298	0.4587	0.7794	-1.9311	24.4166	0.0748
	308	0.4970	0.6991	-1.7322		
	318	0.8569	0.1544	-0.3825		
40 mg/ L	298	0.3734	0.9852	-2.4408	15.4944	0.0437
	308	0.4464	0.8064	-1.9980		
	318	0.5536	0.5913	-1.4650		
60 mg/ L	298	0.3451	1.0639	-2.6359	9.8821	0.0242
	308	0.3743	0.9827	-2.4346		
	318	0.4440	0.8120	-2.0118		
80 mg/ L	298	0.3285	1.1132	-2.7581	9.4696	0.0225
	308	0.3703	0.9934	-2.4612		
	318	0.4178	0.8728	-2.1623		
100 mg/ L	298	0.2849	1.2556	-3.1108	6.0987	0.0101
	308	0.3125	1.1630	-2.8815		
	318	0.3325	1.1010	-2.7279		



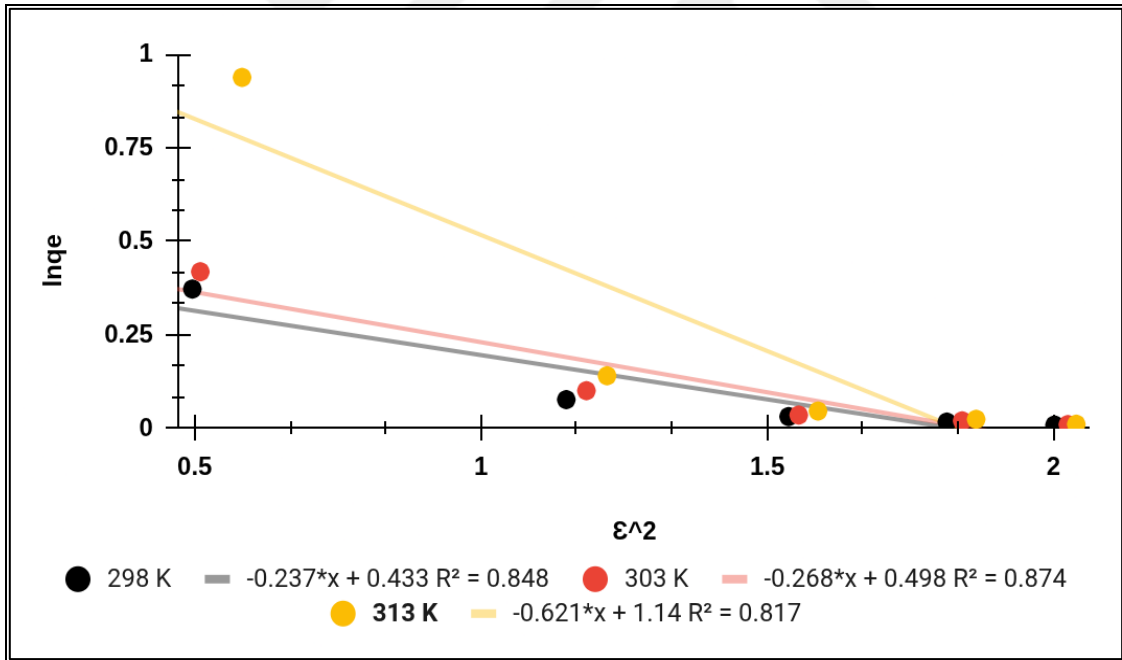
Şekil 4.11 MU kili üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik grafiği



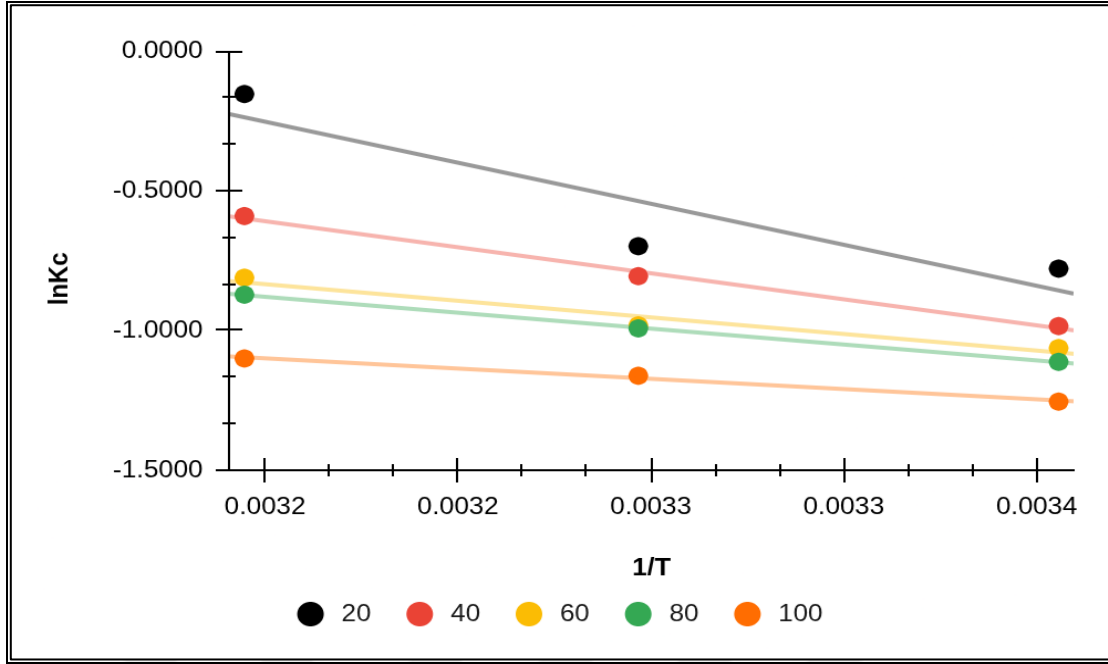
Şekil 4.12 MU kili ile MM boyasının etkileşiminde elde edilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 3, m: 1 g, V: 0.1 L)



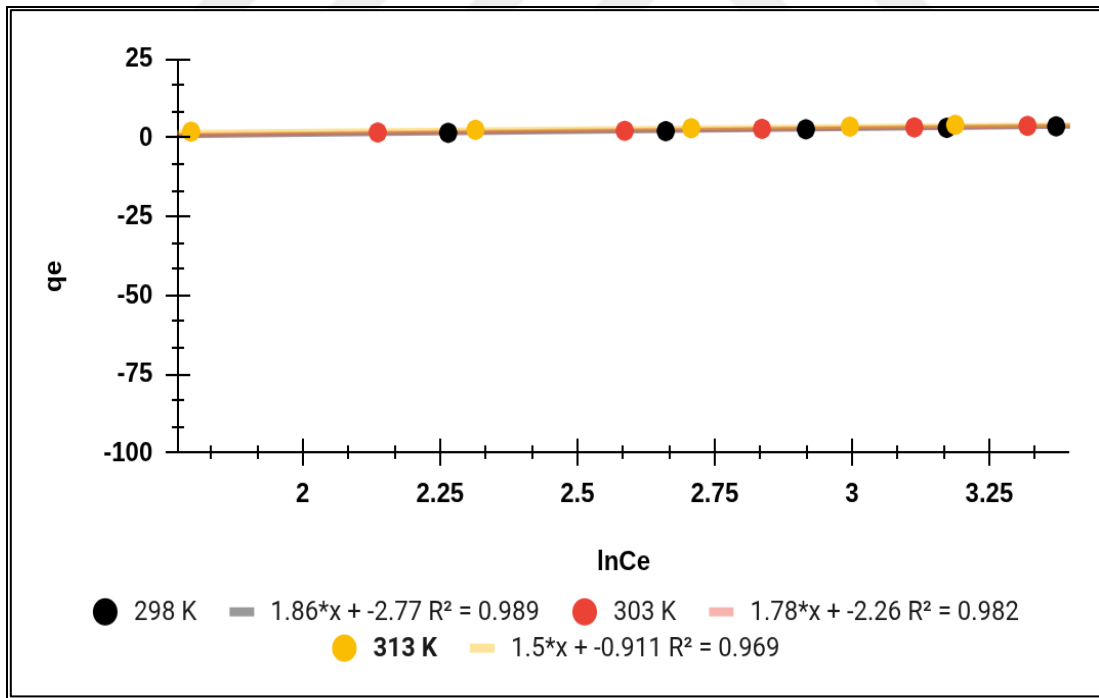
Şekil 4.13 MU kili üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm eğrileri (pH: 3, m: 1 g, V: 0.1 L)



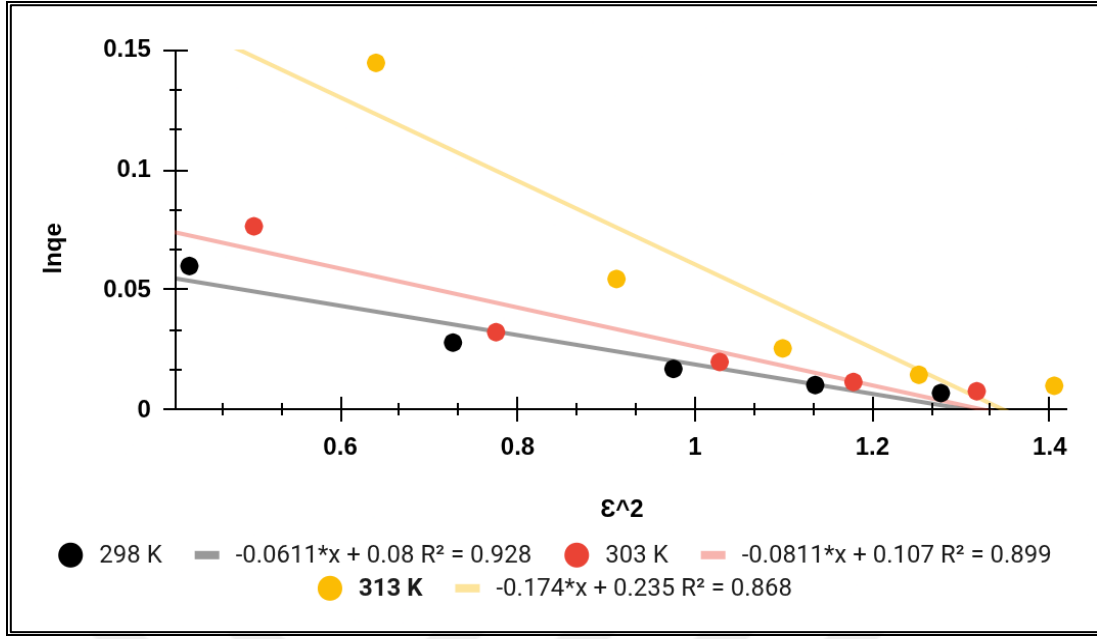
Şekil 4.14 MU kili ile MM boyar maddesi arasındaki adsorpsiyonda temkin izoterm modeli grafikleri (pH: 3, m: 1 g, V: 0.1 L)



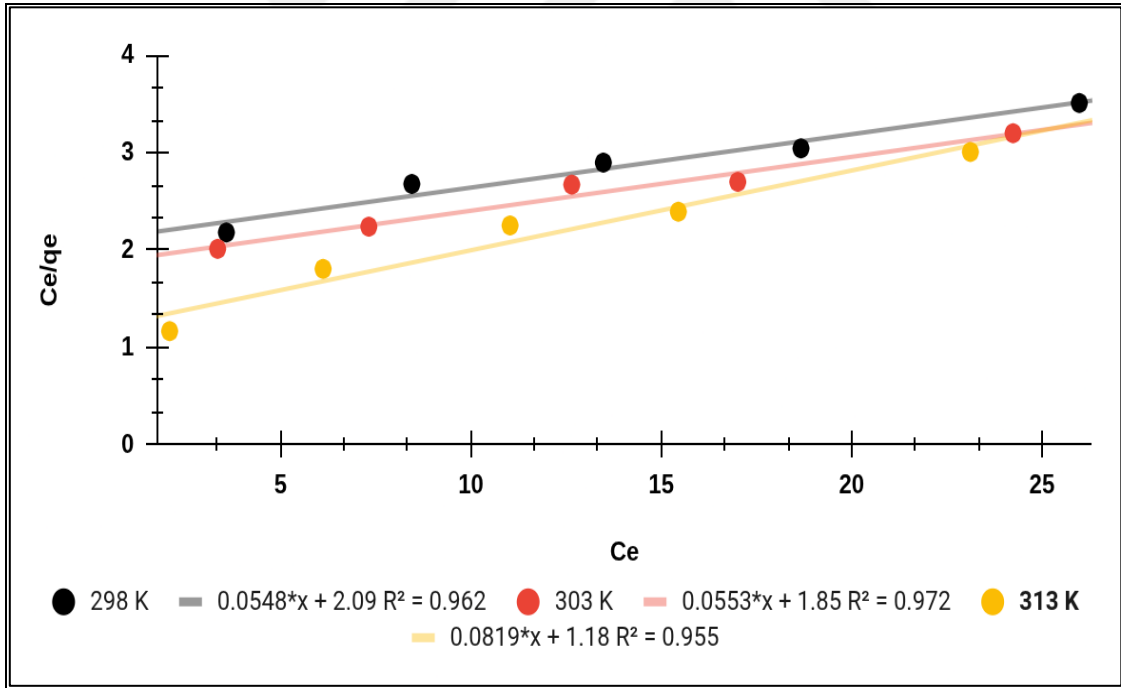
Şekil 4.15 MU kili ile MM boyasının adsorpsiyonuna ait Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm grafikleri (pH: 3, m: 1 g, V: 0.1 L)



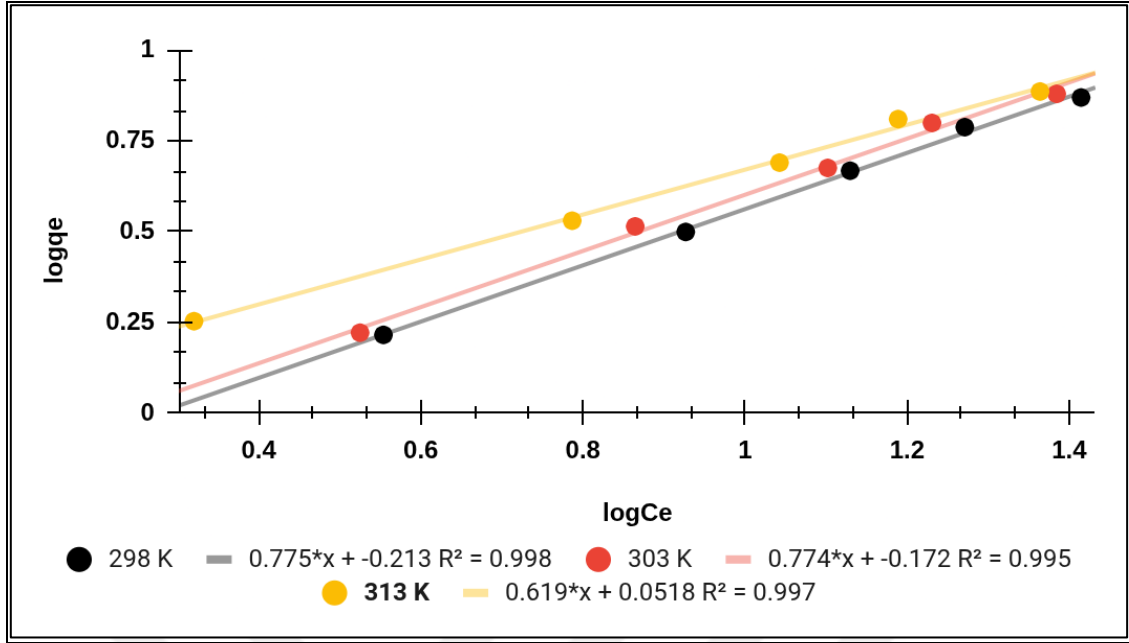
Şekil 4.16 MU kili ile MM boyasının etkileşiminden hesaplanan termodinamik parametre grafiği (pH: 5, m: 1 g, V: 1 L)



Şekil 4.17 MU kili üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyonunda elde edilen temkin izoterm grafikleri (pH: 5, m: 1 g, V: 1 L)



Şekil 4.18 MU kili üzerine MY boyasının adsorpsiyonuna ait D-R izoterm modeli grafikleri (pH: 5, m: 1 g, V: 1 L)



Şekil 4.19 MU kili ile MM boyasının adsorpsiyonunda hesaplanan Langmuir izoterm grafikleri (pH: 3, m: 1 g, V: 0.1 L)

4.8 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon süreçlerinin kinetiğini anlamak, mekanizmayı açıklamak ve yüzey etkileşimlerinin hızını değerlendirmek açısından büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, kinetik veriler çeşitli teorik modellere uygulanmış ve elde edilen sonuçlar ışığında adsorpsiyon davranışı değerlendirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan modeller arasında Pseudo-first-order (PFO) ve Pseudo-second-order (PSO) modelleri ön planda değerlendirilmiştir.

MM boyar maddesinin Mutki kiline adsorpsiyonu sonucunda elde edilen kinetik veriler, her iki model açısından analiz edilmiştir. PFO modeline göre hesaplanan korelasyon katsayısı (R^2) değerleri 0.914–0.962 aralığında değişirken, PSO modelinde bu değerler 0.998 ve 1.000 gibi oldukça yüksek bulunmuştur. Ayrıca PFO modelinde teorik ($q_{e,calc}$) ve deneysel ($q_{e,exp}$) adsorpsiyon kapasitesi arasındaki fark oldukça yüksektir.

Örneğin, bir örnekte PFO için $q_{e,calc}$ değeri 10.629 mg/g iken, deneysel olarak elde edilen $q_{e,exp}$ değeri 49.550 mg/g'dir. Buna karşın PSO modelinde bu iki değer ($q_{e,calc} = 50.490$ mg/g, $q_{e,exp} = 49.550$ mg/g) arasında yüksek uyum gözlenmiştir. Bu

bulgular, MM'nin Mutki kili üzerine adsorpsiyonunun ikinci mertebeden kinetik modele (PSO) daha uygun olduğunu göstermektedir.

MY boyar maddesi için yapılan kinetik değerlendirmelerde, benzer şekilde PFO modelinin R^2 değerleri 0.920–0.982 arasında değişmiş; PSO modelinde ise bu değerler 0.994 ile 0.997 arasında daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca PSO modelinde hem hesaplanan hem de deneysel adsorpsiyon kapasitesi birbirine oldukça yakındır (örneğin, $q_{e,calc} = 23.088$ mg/g; $q_{e,exp} = 21.720$ mg/g), bu da modelin sistemle oldukça iyi uyum sağladığını göstermektedir. PFO modelinde ise gözlenen sapmalar daha belirgin olup, düşük R^2 değerleri modelin sınırlı temsil yeteneğine işaret etmektedir.

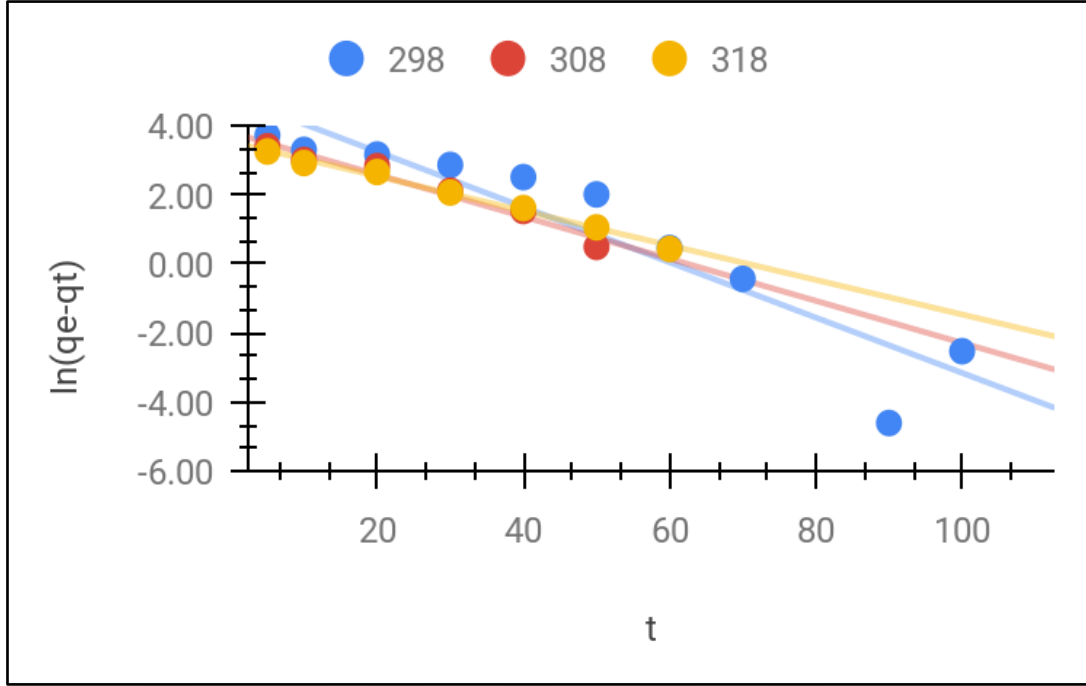
Elde edilen tüm bulgular, hem Metilen Mavisi hem de Malahit Yeşili boyar maddelerinin Mutki kili ile adsorpsiyonunun kinetik olarak ikinci mertebeden (PSO) modele daha iyi uyduğunu göstermektedir. Bu durum, adsorpsiyonun hız belirleyici adımının kimyasal etkileşimlere değil, genellikle yüzey etkileşimleri ve fiziksel kuvvetlere bağlı olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca, PSO modelinin yüksek korelasyon katsayıları ve deneysel verilere yakın sonuçlar üretmesi, bu modelin sistem davranışını başarıyla temsil ettiğini ortaya koymaktadır.

MU kili üzerine MM ve MY tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyon çalışmaları sonucunda hesaplanan kinetik veriler aşağıda verilmiştir.

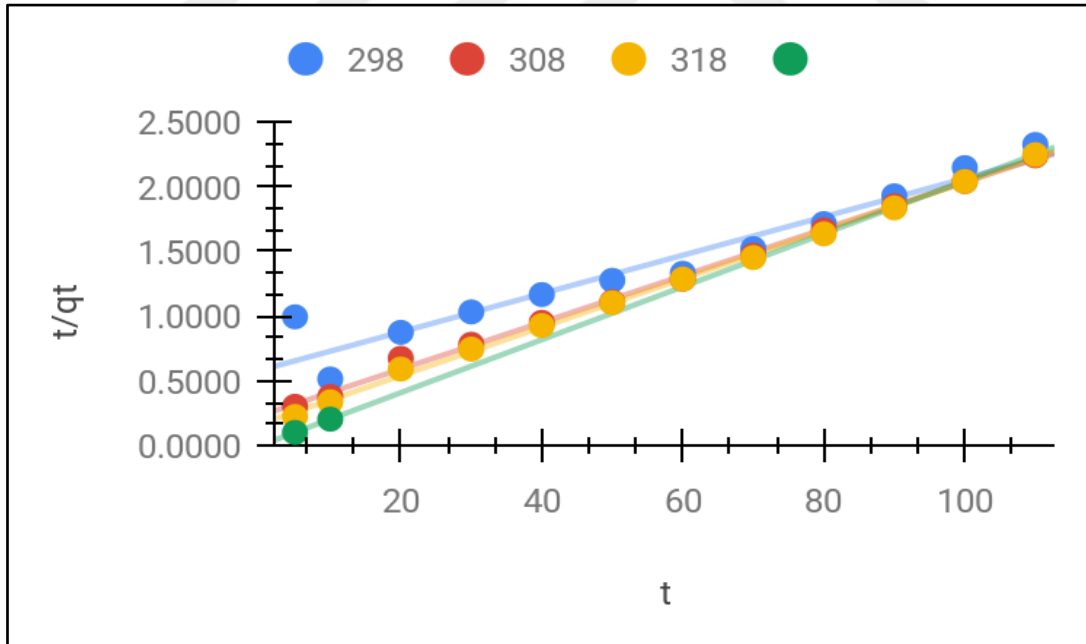
Çizelge 4.9 MU kili üzerine MM boyar maddesinin kinetik verileri

(C0: 100 ppm, m:1 g, V: 0,5 L)

Pseudo-first order	k_{1p}	0.080	0.061	0.050
	$q_{e,calc}$	128.223	45.066	34.495
	$q_{e,exp}$	46.640	46.640	48.170
	R^2	0.871	0.962	0.992
Pseudo-second order	k_{2p}	0.00038	0.00141	0.00210
	$q_{e,calc}$	67.437	55.428	53.469
	$q_{e,exp}$	46.640	46.640	48.170
	R^2	0.934	0.998	0.999



Şekil 4.20 MU kili üzerine MM boyasının adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafikleri (pH: 3, m: 1 g, V: 0.1 L)



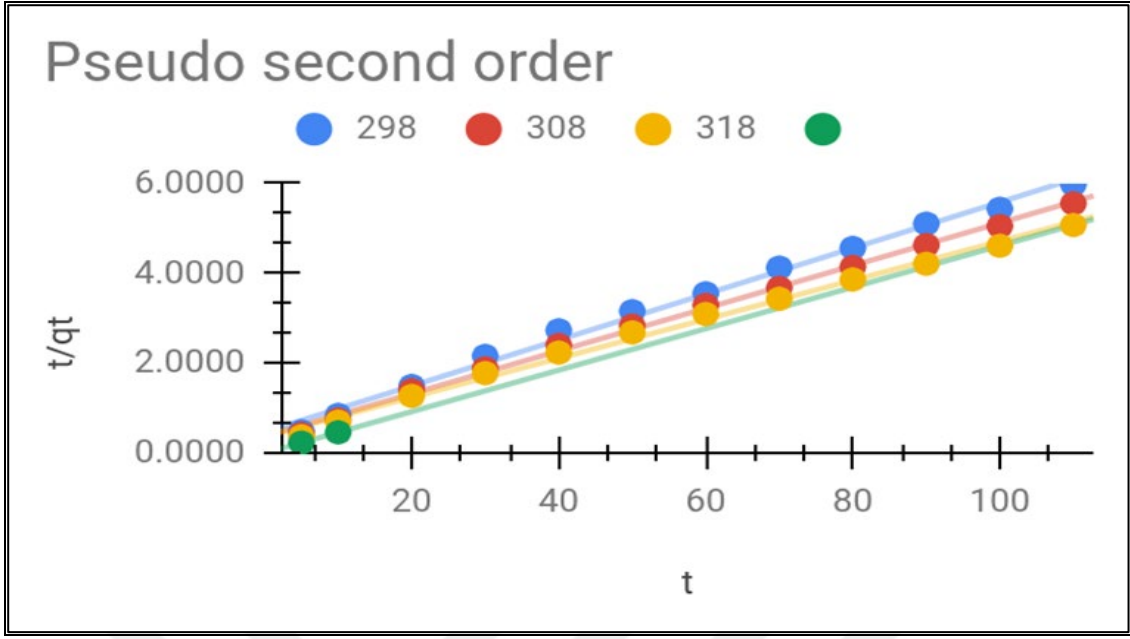
Şekil 4.21 MU kili üzerine MM boyar maddesi adsorpsiyonuna ait kinetik modellerin grafikleri (C_0 : 100 ppm, m: 1 g, V: 0.5 L)

Çizelge 4.10 MU kili ile MY boyar maddesi arasındaki adsorpsiyon sürecine ait kinetik veriler (C_0 : 100 ppm, m : 1 g, V : 1 L)

Pseudo-first order	k_{1p}	0.028	0.037	0.034
	$q_{e,calc}$	9.601	11.246	12.367
	$q_{e,exp}$	18.433	19.835	21.720
	R^2	0.982	0.974	0.920
Pseudo-second order	k_{2p}	0.00552	0.00602	0.00504
	$q_{e,calc}$	19.609	21.109	23.088
	$q_{e,exp}$	18.433	19.835	21.720
	R^2	0.994	0.997	0.995



Şekil 4.22 MU kili üzerine MM boyasının kinetik davranışına ait model grafikleri (C_0 : 100 ppm, m : 0.1 g, V : 0.1 L)



Şekil 4.23 MU kili ile MY boyasının etkileşiminde adsorpsiyon kinetiğine ait grafikler (C0: 100 ppm, m: 1 g, V: 1 L)



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Mutki kilinin aktivasyonu (ısı vb.) ile yapılmış adsorbentin özellikleri incelenebilir. Mutki kili diğer boyar maddeler, ağır metaller ve tarım ilaçlarında meydana geleceği düşünülen kirliliklerin giderilmesi için de kullanılabilir. Bu çalışmada, Bitlis/Mutki yöresinden temin edilen doğal kil kullanılarak, Metilen Mavisi (MM) ve Malahit Yeşili (MY) boyar maddelerinin sulu çözeltilerden giderimi adsorpsiyon yöntemiyle araştırılmıştır. Araştırma kapsamında; adsorban miktarı, pH, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi gibi birçok parametrenin adsorpsiyon verimine olan etkisi sistematik olarak incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar, doğal ve modifiye edilmiş kil örneklerinin adsorpsiyon verimliliğinde önemli farklılıklar oluşturduğunu göstermiştir. Yüzey modifikasyonu ile kilin gözenek yapısının geliştirilmesi, adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırmıştır.

Adsorpsiyonun yaklaşık 100. dakikada dengeye ulaştığı belirlenmiş ve bu süre sonraki deneylerin tümünde sabitlenmiştir. pH değeri, adsorpsiyon sürecinde belirleyici bir faktör olarak karşımıza çıkmıştır. MM ve MY boyar maddeleri için yapılan çalışmalarda, pH 3 değerinde maksimum giderim sağlandığı tespit edilmiştir. Bu durum, düşük pH ortamında kil yüzeyinin pozitif yüklenmiş katyonik boyar maddelere karşı daha yüksek afinite gösterdiğini desteklemektedir. Aynı zamanda, adsorban miktarının artırılması adsorpsiyon veriminde başlangıçta belirgin bir artış sağlarken, belli bir düzeyin üzerinde bu artışın sabitlendiği, yani doygunluğa ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Bu bağlamda, MM için 1 gram, MY için ise 1 gram adsorban miktarı optimum değer olarak belirlenmiştir.

İzoterm modelleriyle yapılan değerlendirmelerde, elde edilen verilerin Freundlich izoterm modeline yüksek oranda uyum sağladığı belirlenmiştir. Bu sonuç, adsorpsiyonun heterojen yüzeyler üzerinde çok katmanlı gerçekleştiğini ve adsorban yüzeyinde farklı bağlanma enerjilerine sahip bölgelerin bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca, Langmuir izoterm modeli için elde edilen korelasyon katsayılarının (R^2) 0.91'in üzerinde olması, tek tabakalı tutunmaların da sistemde önemli rol oynadığını göstermiştir. D-R izoterm modelinden elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerlerinin 8 kJ/mol'un altında olması, bu işlemlerin fiziksel adsorpsiyon karakteri taşıdığını ortaya koymuştur. Termodinamik veriler, adsorpsiyon sürecinin doğası hakkında önemli ipuçları vermiştir. ΔG°

değerlerinin tüm sıcaklık aralıklarında negatif çıkması, sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini; ΔH° değerlerinin pozitif olması ise sürecin endotermik olduğunu kanıtlamaktadır. Bu, sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlemlendiğini desteklemektedir. Ayrıca pozitif ΔS° değerleri, adsorpsiyon sırasında sistemdeki düzensizliğin arttığını ve çözeltideki boyar madde moleküllerinin adsorbent yüzeyine geçişinde rastgeleliğin hakim olduğunu göstermektedir. Kinetik modellemeler sonucunda, PSO (yakınlaştırılmış ikinci mertebe) modelinin en uygun kinetik model olduğu belirlenmiştir. Kinetik değerlere ait korelasyon katsayılarının (R^2) 0.98'den büyük olması ve hesaplanan adsorplanan miktarların deneysel değerlere oldukça yakın çıkması, bu modelin güvenilirliğini pekiştirmiştir. Ayrıca partikül içi difüzyon modeli üzerinden yapılan değerlendirmelerde çizilen grafiğin orijinden geçmemesi, adsorpsiyonun tek basamaklı bir süreç olmadığını ve film difüzyonu, yüzey adsorpsiyonu gibi çoklu etkileşimlerin sürece katkı sunduğunu göstermektedir.

Genel olarak elde edilen bulgular doğrultusunda, Bitlis/Mutki yöresinden elde edilen doğal kil örneğinin hem Metilen Mavisi hem de Malahit Yeşili boyar maddelerinin gideriminde etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Yüzey aktivasyonu ile geliştirilmiş bu killerin, düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorban alternatifi sunduğu görülmektedir.

Bu çalışma, hem yerel kaynakların atık su arıtımında değerlendirilmesine katkı sağlamakta hem de çevresel kirleticilere karşı sürdürülebilir bir çözüm olarak değerlendirilmektedir. Gelecek çalışmalar, farklı yüzey modifikasyon tekniklerinin uygulanması, çoklu kirletici ortamlarında adsorpsiyon kapasitesinin test edilmesi ve pilot ölçekli uygulamaların gerçekleştirilmesi yönünde ilerletilebilir.

KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., Bilir, M. H., Alma, M. H. (2018). Adsorption of safranin-O dye by peanut shell-based polyurethane type foam. *International Journal of Chemistry and Technology*, 2(2), 95-104. doi:10.32571/IJCT.454516
- Akosman, C., Özdemir, T. (2010). Adsorption dynamics and equilibrium studies of nitrate onto various soils. *Fresenius Environmental Bulletin*, 19(10).
- Alacabey, I. (2014). *Doğal ve aktive edilmiş Van Gölü sediment (dip çamuru) örneklerinin bazı ağır metallerle adsorpsiyonunun izoterm ve termodinamik analizi* Doktora Tezi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Van.
- Alver, B. E., Sakızcı, M., Yörükoğulları, E. (2014). Asitle aktiflenmiş bentonitin termal ve gaz adsorpsiyonu özelliklerinin incelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16(2), 162-166. doi:10.19113/SDUFBED.52841
- Atkins, P., De Paula, J. (2006). *Physical Chemistry 8th Edition*. W.H. Freeman and Company New York.
- Bal, N. (2019). *Kobalt(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının sulu çözeltiden klorit ihtiva eden killerle uzaklaştırılması* Yüksek lisans tezi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Bayar, S. (2018). Metilen mavisinin doğal kil üzerine adsorpsiyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8(2), 264-272. doi:10.17714/gumusfenbil.344748
- Behnamfard, A., Salarirad, M. M. (2009). Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 127-133. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.124
- Belibağlı, P., Uysal, Y. (2020). Atık yumurta kabuklarından sentezlenen hidroksiapatitler ile sulardan malahit yeşil giderimi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(3). doi:10.17780/ksujes.753116
- Bucak, S. (2020). *Sodyum dodesil sülfat ile modifiye edilmiş montmorillonit kili kullanılarak sulu çözeltilerden BR13 boyar maddesinin gideriminin incelenmesi* Yüksek lisans tezi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Van.
- Carretero, M. I. (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied clay science*, 21(3-4), 155-163.
- Chakraborty, S., Chowdhury, S., Das Saha, P. (2011). Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1533-1541. doi:10.1016/j.carbpol.2011.06.058
- Cihat İçyer, N., Zeki Durak, M., Teknik Üniversitesi, Y., Metalürji Fakültesi, K., Mühendisliği Bölümü, G., Makale Bilgisi Özet, T. (2020). Bitkisel yağlarda taşıyıcı belirleme metotları: fourier dönüşümlü kızılötesi (ftir) spektroskopisi. *Helal ve Etik Araşt. Derg. / J. Halal ve Ethical Res*, 1(2), 137-148.
- Çalışkan, M., 2018. *Doğal diatomit (Çaldıran-Van) üzerine basic blue ve neutral red boyar maddelerinin adsorpsiyon ve denge çalışması* Yüksek Lisans Tezi. Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Çankaya, N. (2017). Biyopolimerler ve montmorillonit kil nanokompozitleri. *Politeknik Dergisi*, 20(3), 663-673.
- Çimen Mesutoğlu, Ö., Gök, O. (2018). Adsorpsiyon kolon sisteminde pirina kullanılarak ağır metal giderimi. *Deu Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik*, 20(60). doi:10.21205/deufmd.2018206079

- Datta, D., Kerkez Kuyumcu, Ö., Bayazit, Ş. S., Abdel Salam, M. (2017). Adsorptive removal of malachite green and Rhodamine B dyes on Fe₃O₄/activated carbon composite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(11), 1556-1562. doi:10.1080/01932691.2016.1262776
- Demir, B., Kalpaklı, Y. (2020). İşlem görmemiş Kütahya Ca-bentonitinin bazik mavi 41 (BB41) adsorpsiyon karakteristiğinin incelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1), 309-319. doi:10.21597/jist.556691
- Doulati Ardejani, F., Badii, K., Limaee, N. Y., Shafaei, S. Z., Mirhabibi, A. R. (2008). Adsorption of direct red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3). doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.048
- Erçetin, E., Yalçın, N. (2002). Sulu çözeltilerdeki fosfat iyonunun pirinç kabuğu kullanılarak adsorpsiyonu. *Sakarya University Journal of Science*, 6(2), 14-17. doi:10.16984/SAUFBED.05610
- Ersoy, B., Dikmen, S., Günay, A., ve Evcin, A. (2014). Bazik mavi-16 boyarmaddesinin kil üzerine adsorpsiyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(1), 29-38.
- Gottfried, J. M., Schmidt, K. J., Schroeder, S. L. M., Christmann, K. (2003). Adsorption of carbon monoxide on Au(1 1 0)-(1 × 2). *Surface Science*, 536(1-3). doi:10.1016/S0039-6028(03)00595-8
- Greenwood, N. N., Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of elements 2nd edition*. Butterworth-Heinemann.
- Grim, R. E. (1939). Relation of the composition to the properties of clays. *Journal of the American Ceramic Society*, 22(1-12). doi:10.1111/j.1151-2916.1939.tb19440.x
- Hashemifard, S. A., Ismail, A. F., Matsuura, T. (2011). Effects of montmorillonite nano-clay fillers on PEI mixed matrix membrane for CO₂ removal. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 316-325. doi:10.1016/j.cej.2011.03.063
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., ve Barut, A. (1997). Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. **2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu**, 16-17.
- Kolancılar, H. (2016). The catalyst from the ground: montmorillonite. *Trakya University Journal of Natural Sciences*, 14(1), 43-59. <https://dergipark.org.tr/en/pub/trkjnat/issue/25384/267887>.
- Lin, J., Wang, L. (2009). Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 3(3), 320-324. doi:10.1007/s11783-009-0030-7
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., (2002). Cr(III) removal from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Engineering Sciences*, 8(3), 387-393.
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., Gupta, V. K. (2010). Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(2), 463-473. doi:10.1016/j.jcis.2009.11.060
- Önal, Y., Tantekin, T. (2018). Aktif karbon, kil ve zeolit ile Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan tekstil boyalarının adsorpsiyonu. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 9(2), 837-847.
- Özmetin, C., Aydın, Ö. (2007). A semi-empirical model for adsorption of magnesium ion from magnesium impurity-containing saturated boric acid solutions on amberlite IR-120 resin. *Fresenius Environmental Bulletin*, 16(7).
- Polat, İ., Orhan, R. (2019). Şeftali çekirdeği kabuğu kullanarak metilen mavisi boyasının giderilmesi için sabit yataklı kolonun adsorpsiyon performansı. *Afyon Kocatepe*

- University Journal of Sciences and Engineering*, 19(3), 861–870. doi:10.35414/akufemubid.605325
- Saeed, A., Sharif, M., Iqbal, M. (2010). Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 564–572. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.041
- Salisu, A., Sanagi, M. M., Naim, A. A., Karim, K. J. (2015). Removal of methylene blue dye from aqueous solution using alginate grafted polyacrylonitrile beads. *Der Pharma Chemica*, 7(2).
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), 1-13. doi:10.1016/J.DESAL.2011.07.019
- Şahin, D. (2017). Türkiye’de seramik sektörünün dış ticaret yapısı: seçilmiş ülkeler için karşılaştırmalı analiz. *Akademik Bakış Uluslararası Hakemli Sosyal Bilimler Dergisi*, (64), 623-643. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/abuhbsd/issue/35995/403958>
- Şengöz, T. E. (2019). Killerin kullanım alanları, killerin mühendislik özellikleri ve imara esas jeolojik-jeoteknik etüt çalışmalarında killerin önemi. *Mühendislik Jeolojisi Bülteni*, 26(2), 89–106.
- Şenol, Z. M. (2020). Kitosan-vermikülit kompoziti kullanılarak sulu çözeltilerden etkin kurşun giderimi: denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 8(1), 15-21. doi:10.21541/apjes.531737
- Taner, H. A. (2019). *Kil minerallerinin yapısal özelliklerinin metal sülfürlerin flotasyon performansına etkisi* Doktora tezi. Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya.
- Tanyol, M. (2017). Malahit yeşili içeren atıksuların fenton oksidasyon prosesi ile renk gideriminde işletme parametrelerinin optimizasyonu. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 29(1), 183-191.
- Ugochukwu, U. C., Fialips, C. I. (2017). Crude oil polycyclic aromatic hydrocarbons removal via clay-microbe-oil interactions: Effect of acid activated clay minerals. *Chemosphere*, 178, 65-72. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.03.035
- Ural, N. (2019). Kil zeminlerde magnezyum klorürün (MgCl₂) etkisi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(2), 221-230. doi:10.35193/bseufbd.650129
- Uraz, E. (2015). *Çinkonun bentonit ile adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yıldız, A., Kuşcu, M. (2017). Riyolitik ve riyodasit--dasitik bileşimli tüflerin alterasyonu ile oluşan bentonitler; (Kütahya), Demirli (Eskişehir) ve Seklice--Sarıöküz (Eskişehir) Yatakları. <http://acikerisim.sdu.edu.tr/xmlui/handle/123456789/73807>.
- Yılmaz, F., Selbaş, R. (2017). Energy and exergy analyses of CO₂/HFE7000 cascade cooling system. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(3), 854-860. doi:10.19113/sdufbed.58140
- Yürekli, Y. (2019). Determination of adsorption capacities of NaX Nano-particles against heavy metals and dyestuff. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34(4). doi:10.17341/gazimmfd.423713



ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Nurullah BAŞAK

Eğitim Bilgileri

Lisans

Üniversite : Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Fakülte : Eğitim

Bölüm : Fizik

Mezuniyet Yılı : 2015





VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih 25/08/2025

Tez başlığı: Bitlis/Mutki Kilinin Üzerine Boyar Madde Adsorpsiyonunun Araştırılması

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışmamın, kapak sayfası, giriş, ana bölümler ve sonuç bölümlerinden oluşan toplam 109 (yüz dokuz) sayfalık kısmına ilişkin, 25/08/2025 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre tezimin benzerlik oranı %10 (yüzde on) dur.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Tarih ve imza
25.08.2025

Adı soyadı: Nurullah BAŞAK

Öğrenci no: 22910001065

Anabilim dalı: Kimya Anabilim Dalı

Programı: Kimya

Statüsü: (X) Yüksek lisans () Doktora

DANIŞMAN

ENSTİTÜ ONAYI

Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

UYGUNDUR

UYGUNDUR