

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

**DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ KİL MİNERALLERİ (KARABABA
/MALATYA), ÜZERİNE BAZI BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYONUNUN
İZOTERM, KİNETİK VE TERMODİNAMİK ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

Hasan ELİK
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

VAN – 2024

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

**DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ KİL MİNERALLERİ (KARABABA
/MALATYA), ÜZERİNE BAZI BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYONUNUN
İZOTERM, KİNETİK VE TERMODİNAMİK ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

Hasan ELİK

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Tarafından
FDK-2021-9263 No'lu proje ile desteklenmiştir.

VAN – 2024

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Dr. Öğretim Üyesi Ali Rıza KUL danışmanlığında, Hasan ELİK tarafından sunulan “Doğal ve Aktive Edilmiş Kil Mineralleri (Karababa /Malatya), Üzerine Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunun İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Analizi ” başlıklı bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 10 /01 /2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Salih ALKAN

İmza:

Üye: Doç.Dr. Vedat ADIGÜZEL

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Sema KAPTANOĞLU

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL(Danışman)

İmza:

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

İmza

Prof. Dr. Harun AKKUŞ
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.

Hasan ELİK



ÖZET

DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ KİL MİNERALLERİ, (KARABABA /MALATYA) ÜZERİNE BAZI BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYONUNUN İZOTERM, KİNETİK VE TERMODİNAMİK ANALİZİ

ELİK, Hasan

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

Ocak 2024, 113 sayfa

Bu çalışmasının amacı ilk defa Karababa/Malatya doğal kili kullanılarak su kirliliklerinin kil üzerinde tutulması sağlanarak bu sayede yer altı sularının kirlenmemesidir. Kullanılan kil açısından ilk defa yapılan bu araştırmada her biri sekiz farklı derişimlerde alınan boyar maddeler (Kristal viyole, Metilen mavisi, Safran Q) çözeltileri sırası ile 298 K, 303 K, 308 K, 313 K, 318 K beş farklı sıcaklıkta ayrı ayrı her bir çözeltiliye litrede 1'er gram Karababa/Malatya doğal kili eklenerek, belli bir süre sonunda boyar maddelerin adsorpsiyonu değişik dalga boylarında, kalibre edilmiş UV Spektrometre cihazında ölçülmüştür. Doğal kili aktive etmek için Sodyum Karbonat kullanılmıştır. Araştırma sonucunda doğal adsorbent üzerinde hesaplanan 80 ppm, 500 ml, Kristal viyole çözeltilisinde 303 K' de doğal kil üzerinde % 66.83 aktif kil üzerinde % 98.6 adsorpsiyon, aynı derişimde Metilen mavisi çözeltilisinde 308 K'de doğal kil de %61,87 aktif kil üzerinde % 92.18 adsorpsiyon, Safran Q çözeltilisinde 318 K 'de doğal kil de %62.72 aktif kil de %92.8 adsorpsiyon yapmıştır. Hesaplanan Termodinamik parametrelerde ΔG serbest Gibbs enerji değeri her üç boyar madde için negatif çıkmıştır. Bu nedenle Kristal viyole, Metilen Mavisi ve Safran Q boyar maddelerinin doğal ve aktif kil üzerindeki adsorpsiyonu kendiliğinden, istemlidir. Karababa/Malatya doğal ve Karababa/Malatya aktif killerinin BET (Brunauer Emmett Teller) yüzey analizi yapılmış, doğal kil için Spesifik yüzey alanı 52.6838 m²/g olarak bulunmuştur. Bu değer aktif kil için ise 71.m²/g olarak bulunmuştur. Yapılan izoterm hesaplamalarında Kristal Viyole ve Safran Q boyar maddelerinin Karababa/Malatya doğal kil adsorpsiyonunda freundlich izotermine, aktif kil kullanıldığında Langmuir izotermine daha iyi uyduğu , Metilen Mavisi için hem Karababa/Malatya hem doğal, hem de aktif kil adsorpsiyonunda Langmuir izotermine daha iyi uyduğu, tesbit edildi. Kinetik hesaplamalarda ise Karababa/Malatya doğal ve aktif killeri üzerine her üç boyar madde adsorpsiyonunun, yalancı 2. Derece kinetik modele daha iyi uyum sağladığı ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak Karababa/Malatya Sürdürülebilir temiz temiz su kaynakları ve çevre için, su kirliliğinin önlenmesinde atık sulardaki boyar maddelerin arıtılmasında kullanılabilir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Çevre, Gibbs serbest enerjisi, Kinetik, Kristal viyole, Metilen mavisi, Safran Q



ABSTRACT

NATURAL AND ACTIVATED CLAY MINERALS (KARABABA / MALATYA), ON SOME DYEING MATERIALS ISOTHERM, KINETIC AND ADSORPTION THERMODYNAMIC ANALYSIS

ELİK, Hasan

Ph.D. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ali Rıza KUL

January 2024, 113 pages

The aim of this study is to use Karababa/Malatya natural clay for the first time to keep water pollution on the clay and thus prevent groundwater pollution. In this research, which was conducted for the first time in terms of the clay used, solutions of dyestuffs (Crystal violet, Methylene blue, Saffron Q) were taken at eight different concentrations and were heated to five different temperatures of 298 K, 303 K, 308 K, 313 K, 318 K, respectively. By adding 1 gram of Karababa/Malatya natural clay per liter to the solution, the adsorption of dyestuffs after a certain period of time was measured at different wavelengths on a calibrated UV Spectrometer device. Sodium Carbonate was used to activate natural clay. As a result of the research, 80 ppm calculated on natural adsorbent, 500 ml, 66.83% adsorption on natural clay at 303 K in crystal violet solution, 98.6% adsorption on activated clay, and 61.87% adsorption on natural clay at 308 K in the same concentration of methylene blue solution. It had 92.18% adsorption, 62.72% adsorption in natural clay and 92.8% adsorption in activated clay in Safran Q solution at 318 K. In the calculated Thermodynamic parameters, the ΔG free Gibbs energy value was negative for all three dyestuffs. For this reason, the adsorption of Crystal Violet, Methylene Blue and Saffron Q dyes on natural and active clay is spontaneous and voluntary. BET (Brunauer Emmett Teller) surface analysis of Karababa/Malatya natural and Karababa/Malatya active clays was performed, and the specific surface area for natural clay was found to be 52.6838 m²/g. This value was found to be 71.m²/g for activated clay. In the isotherm calculations, it was determined that Crystal Violet and Safran Q dyestuffs fit better to the Freundlich isotherm in Karababa/Malatya natural clay adsorption and to the Langmuir isotherm when active clay is used, and for Methylene Blue, they fit better to the Langmuir isotherm in both Karababa/Malatya natural and active clay adsorption. was done. In kinetic calculations, it was revealed that the adsorption of all three dyes on Karababa/Malatya natural and active clays fit better into the pseudo-2nd order kinetic model. As a result, Karababa/Malatya can be used to purify dyestuffs in wastewater to prevent water pollution for sustainable clean water resources and the environment.

Keywords: Adsorption, Crystal violet, Environment, Gibbs free energy, Kinetics, Methylene blue, Saffron Q



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, her tŸrlŸ ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Dr. Őđr. Őyesi Ali Rıza KUL hocama teőekkŸr ederim. Ayrıca Dr. Őđr. Őyesi Ahmet SELÇUK'a teőekkŸr ederim. Bu tez alıőması YŸzŸncŸ Yıl Őniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FDK-2021-9263 nolu proje ile desteklenmiştir. Tez çalıőmamı finansal yŸnden destekleyen YŸzŸncŸ Yıl Őniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teőekkŸrlerimi sunarım.

2024

Hasan ELİK



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Su Kirliliğinin Sebepleri	1
1.2 Kil ve Yapısı.....	2
1.2.1 Kil Mineralinin Geometrik Yapısı.....	2
1.3 Killerin Genel Özellikleri	3
1.3.1 Renk	3
1.3.2 Tanecik Boyutu	3
1.3.3 Özgül Yüzey Alanı	4
1.3.4 Adsorplama	5
1.3.5 Elektriksel Özellikler	5
1.3.6 Katyon Değişim Kapasitesi.....	5
1.3.7 Şişme Özelliği	7
1.3.8 Plastiklik Özelliği.....	7
1.3.9 Kilin Kohezyon Özelliği	7
1.3.10 Büzüşme Özelliği	7
1.3.11 Viskozite Özelliği.....	8
1.3.12 Tikotropi Özelliği	8
1.4 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	8
1.4.1 Kaolin.....	8
1.4.2 Montmorillonit (Smektit).....	9
1.4.3 İllit.....	10
1.4.4 Klorit	10
1.4.5 Sepiyolit ve Paligorskit (Atapulgit) Grubu Killeri.....	11
1.5 Killer Nerelerde Kullanılır.....	11
1.5.1 Seramik Alanında Kullanımı	12

1.5.2 Kağıt Üretiminde Kullanımı	12
1.5.3 İnşaat Sektöründe Kullanılması	12
1.5.4 Sağlık Alanında Kullanılması	12
1.5.5 Adsorpsiyon Alanında Kullanılması	13
1.6 Killerin Modifikasyonu.....	13
1.6.1 Termal Modifikasyon	13
1.6.2 Sütunlama ile Modifikasyon	13
1.6.3 Asit Aktivasyonu ile Modifikasyon.....	15
1.6.4 İyon Yükleme Yöntemi	15
1.7 Adsorpsiyon	16
1.7.1 Kuramsal Temeller	17
1.7.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon).....	17
1.7.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)	17
1.7.1.3 İyonik Adsorpsiyon	17
1.7.1.4 Çözültiden Adsorpsiyon.....	18
1.8 Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler	18
1.8.1 Çözültinin pH Değerinin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi.....	18
1.8.2 Adsorbanın Cinsinin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi.....	19
1.8.3 Katı Maddelerin Yüzeylerinin Yapıları ve Alanlarının Adsorpsiyon Üzerindeki etkisi.....	19
1.8.4 Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi	19
1.8.5 Derişimin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi.....	20
1.8.6 Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi	20
1.8.7 Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi	20
1.8.8 Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi.....	20
1.8.9 Ortamdaki Yabancı Maddelerin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi	20
1.8.10 Uzaklaştırılacak Maddenin Cinsinin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi.....	21
1.9 Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri.....	21
1.9.1 Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Modeli.....	21
1.9.2 Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Modeli	22
1.9.3 Temkin Adsorpsiyon İzoterm Modeli	22
1.9.4 Dubinin-Radushkevich (DBR) Adsorpsiyon İzotermi).....	23
1.10 Adsorpsiyonun Kinetik Modelleri	24
1.10.1 Pseudo (First Order) Birinci Derece Kinetik Denklemi	24

1.10.2 Pseudo (Second Order) İkinci Derece Kinetik Denklemi.....	24
1.10.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli.....	25
1.11 Termodinamik Parametreler.....	25
1.12 Killerin Analizinde ve Adsorpsiyonlarda Kullanılan Aletler.....	27
1.12.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	27
1.12.2 Gözenek Dağılımı ve Yüzey Alanının Belirlenmesi	27
1.12.3 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)	27
1.12.4 Termal (Isıl) Analiz Yöntemi	28
1.12.5 TGA (Termogravimetrik) Analiz.....	28
1.12.6 DTA (Diferansiyel Termal Analiz).....	29
1.12.7 X-Işınları Floresans Analizi (XRF).....	29
1.12.8 X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD).....	29
1.13 Boyar Maddeler	30
1.13.1 Kristal Viyole.....	30
1.13.2 Metilen Mavisi.....	30
1.13.3 Safran Q	31
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
3.1 Materyal... ..	37
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	37
3.1.2 Karababa/ Malatya Kilinin Tedarik Edilmesi.....	38
3.2 Yöntem.....	39
3.2.1 KM Kilinin Sütunlama Sodyum Karbonat, (Na ₂ CO ₃) ile Aktivasyonu	39
3.2.2 KM ve KMA Killeri ile yapılan Adsorpsiyon Deneyleri	40
4. BULGULAR.....	43
4.1 Yüzey Morfolojisi.....	43
4.2 BET Yüzey alanı ölçümleri	46
4.3 XRF Analizleri.....	47
4.4 DTA – TGA Çalışmaları	48
4.4.1 Termogravimetrik Analiz	48
4.4.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	48
4.5 FTIR Ölçümleri	49
4.6 Adsorpsiyonun Denge Noktasının Bulunması.....	51
4.6.1 KM ve KMA Killeri Üzerinde KV, MM, SQ Boyar Maddelerinin	

Adsorpsiyon Dengelerinin Bulunması	51
4.7 Adsorban Miktarının Adsorpsiyon olayına Etkisi	53
4.7.1 KM ve KMA Killeri Üzerine KV, MM, SQ Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonunda Adsorban Miktarının Etkisinin Araştırılması.....	53
4.8 Başlangıç pH'ının Adsorpsiyon İşlemine Etkisi.....	56
4.8.1 KM ve KMA Killeri Üzerine KV, Adsorpsiyonunda Optimum Adsorpsiyon pH'ının Bulunması	56
4.8.2 KM ve KMA Killeri Üzerine MM, Adsorpsiyonunda Optimum Adsorpsiyon pH'ının Bulunması	57
4.8.3 KM ve KMA Killeri Üzerine SQ, Boyar Maddesi Adsorpsiyonunda Optimum Adsorpsiyon pH'ının Bulunması	58
4.9 Adsorpsiyon İzotermi	59
4.9.1 KM Doğal kili üzerine KV Adsorpsiyon İzotermi	59
4.9.2 KM Aktif kili üzerine KV Adsorpsiyon İzotermi.....	63
4.9.3 KM Doğal kili üzerine MM Adsorpsiyon İzotermi.....	66
4.9.4 KM Aktif kili üzerine MM Adsorpsiyon İzotermi	69
4.9.5 KM Doğal kili üzerine SQ Adsorpsiyon İzotermi.....	72
4.9.6 KM Aktif kili üzerine SQ Adsorpsiyon İzotermi	75
4.10 Adsorpsiyon Termodinamiği	78
4.10.1 KV Boyar Maddesinin KM Doğal ve Aktif kili üzerine Adsorpsiyon için hesaplanan Termodinamik parametreler.....	78
4.10.2 MM Boyar Maddesinin KM Doğal ve Aktif kili üzerine Adsorpsiyon için hesaplanan Termodinamik parametreler.....	81
4.10.3 SQ Boyar Maddesinin KM Doğal ve Aktif kili üzerine Adsorpsiyon için hesaplanan Termodinamik parametreler	84
4.11 Adsorpsiyon Kinetiği.....	86
4.11.1 KM Doğal kili üzerine KV boyar maddesinin kinetik hesaplamaları....	87
4.11.2 KM Aktif kili üzerine KV boyar maddesinin kinetik hesaplamaları	90
4.11.3 KM Doğal kili üzerine MM boyar maddesinin kinetik hesaplamaları ..	92
4.11.4 KM Aktif kili üzerine MM boyar maddesinin kinetik hesaplamaları....	94
4.11.5 KM Doğal kili üzerine SQ boyar maddesinin kinetik hesaplamaları	96
4.11.6 KM Aktif kili üzerine SQ boyar maddesinin kinetik hesaplamaları.....	98
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	101
KAYNAKLAR.....	105
ÖZ GEÇMİŞ.....	113

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1	Gözenek boyutları.....	4
Çizelge 1.2	Kil Çeşitleri.....	11
Çizelge 1.3	Kilde sütunlama ile aktifleşme sonrasında oluşan değişimler.....	14
Çizelge 1.4	pH değişiminin uzaklaştırılan bazı boya türleri üzerindeki etkisi.....	19
Çizelge 1.5	Organik moleküllerin bağ yapılarının parmak izi bölgeleri.....	28
Çizelge 3.1	Yüzüncü Yıl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Yapılan analizler ve kullanılan Cihazlar.....	37
Çizelge 3.2	Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Yapılan analizler ve kullanılan Cihazlar.....	38
Çizelge 4.1	Doğal KM kili ve KV, MM, SQ ile adsorbe edilmiş KM kil Elemental Analiz Sonuçları.....	45
Çizelge 4.2	Aktifleşmiş KM kili ve KV, MM, SQ ile adsorbe edilmiş KMA kil Elemental Analiz Sonuçları.....	45
Çizelge 4.3	KM ve KMA adsorbentlerine ait BET analizleri.....	47
Çizelge 4.4	Doğal KM kilinin XRF Analizi Sonucu Bileşenlerin % değerleri.....	48
Çizelge 4.5	KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri.....	60
Çizelge 4.6	KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri.....	63
Çizelge 4.7	MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri.....	66
Çizelge 4.8	MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri.....	69
Çizelge 4.9	SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri.....	72
Çizelge 4.10	SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri.....	75
Çizelge 4.11	KV Boyar maddesinin KM Doğal ve Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan termodinamik parametreler	78
Çizelge 4.11	KV Boyar maddesinin KM Doğal ve Aktif kili üzerine adsorpsiyonu	

sonucunda hesaplanan termodinamik parametreler (devam).....	79
Çizelge 4.12 MM Boyar maddesinin KM Doğal ve Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan termodinamik parametreler	81
Çizelge 4.12 MM Boyar maddesinin KM Doğal Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan termodinamik parametreler (devam).....	82
Çizelge 4.13 SQ Boyar maddesinin KM Doğal Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan termodinamik parametreler.....	83
Çizelge 4.13 SQ Boyar maddesinin KM Doğal ve Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan termodinamik parametreler (devam).....	84
Çizelge 4.14 KM Doğal kili üzerine KV boyar maddesinin Adsorpsiyonu ile hesaplanan kinetik sonuçlar.....	87
Çizelge 4.15 KM Aktif kili üzerine KV boyar maddesinin Adsorpsiyonu ile hesaplanan kinetik sonuçlar.....	90
Çizelge 4.16 KM Doğal kili üzerine MM boyar maddesinin Adsorpsiyonu ile hesaplanan kinetik sonuçlar.....	92
Çizelge 4.17 KM Aktif kili üzerine MM boyar maddesinin Adsorpsiyonu ile hesaplanan kinetik sonuçlar.....	94
Çizelge 4.18 KM Doğal kili üzerine SQ boyar maddesinin Adsorpsiyonu ile hesaplanan kinetik sonuçlar.....	96
Çizelge 4.19 KM Aktif kili üzerine SQ boyar maddesinin Adsorpsiyonu ile hesaplanan kinetik sonuçlar.....	98

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	Su kirliliğini oluşturan kaynaklar	1
Şekil 1.2	a) Tetrahedron Yapıtaşı b) Tetrahedron katmanları.....	2
Şekil 1.3	a) Oktahedron Yapıtaşı b)Oktahedron katmanları.....	3
Şekil 1.4	Kaolinit Minerali a) Atomik Diyagram b) Kristal Yapı c) SEM Görüntüsü.....	9
Şekil 1.5	Bir montmorillonitin kristal yapısı. (a) Si, Al ve O'dan oluşan montmorillonite yapısı. (b) Dioktahedral ve trioktahedral silikat levhaları.....	9
Şekil 1.6	Bir illitin kristal yapısı. (a) Silika tabakalarındaki silikon atomları, illitlerde kısmen alüminyum ile yer değiştirmiştir. (b) İllitlerin yapısal şeması.....	10
Şekil 1.7	Sütunlama ile Kil Modifikasyonunun Şematik Gösterimi.....	14
Şekil 1.8	Adsorpsiyon ve Desorpsiyon işlemleri.....	16
Şekil 1.9	Kristal viyole.....	30
Şekil 1.10	Metilen Mavisi.....	31
Şekil 1.11	Safran-Q.....	31
Şekil 3.1	KM kilinin bulunduğu bölgenin görseli.....	38
Şekil 3.2	KM kilini aldığımız bölgenin görseli.....	39
Şekil 4.1	Doğal KM kiline ait SEM görüntüleri (A- Orjinal KM. B- KV ile Etkileşmiş. C- MM ile etkileşmiş. D- SQ ile etkileşmiş SEM görüntüleri)..	43
Şekil 4.2	Aktifleşmiş KM kiline ait SEM görüntüleri (A- Aktif KMA. B- KV ile etkileşmiş. C- MM ile etkileşmiş D- SQ ile etkileşmiş KMA SEM görüntüleri).....	44
Şekil 4.3	KM kiline ait B.E.T analizi sonucu oluşan adsorpsiyon ve desorpsiyon grafikleri.....	46
Şekil 4.4	KMA kiline ait B.E.T analizi sonucu oluşan adsorpsiyon ve desorpsiyon Grafikleri.....	46
Şekil 4.5	KM kil materyali kullanılarak yapılan TGA-DTA analiz grafikleri.....	49
Şekil 4.6	KMA kil materyali kullanılarak yapılan TGA-DTA analiz grafikleri.....	49
Şekil 4.7	KM kil materyali kullanılarak yapılan FTIR grafikleri.....	50
Şekil 4.8	KMA kil materyali kullanılarak yapılan FTIR grafikleri.....	50
Şekil 4.9	KV Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonu denge noktasının grafiği.....	52

Şekil 4.10 MM Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonu denge noktasının grafiği.....	52
Şekil 4.11 SQ Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonu denge Noktasının grafiği.....	53
Şekil 4.12 KV Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonunun denge noktası grafiği.....	54
Şekil 4.13 MM Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonunun denge noktası grafiği.....	55
Şekil 4.14 SQ Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonunun denge noktası grafiği	55
Şekil 4.15 KV Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonu pH grafiği..	56
Şekil 4.16 MM Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonu pH grafiği...	57
Şekil 4.17 SQ Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonu pH grafiği....	58
Şekil 4.18 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Langmuir izotermi grafiği.....	61
Şekil 4.19 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Freundlich izotermi grafiği.....	61
Şekil 4.20 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Temkin izotermi grafiği.....	62
Şekil 4.21 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan D-R izotermi grafiği.....	62
Şekil 4.22 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Langmuir izotermi grafiği.....	64
Şekil 4.23 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Freundlich izotermi grafiği.....	64
Şekil 4.24 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Temkin izotermi grafiği.....	65
Şekil 4.25 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan D-R izotermi grafiği.....	65
Şekil 4.26 MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Langmuir izotermi grafiği.....	67

Şekil 4.27	MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Freundlich izotermi grafiği.....	67
Şekil 4.28	MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Temkin izotermi grafiği.....	68
Şekil 4.29	MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan D-R izotermi grafiği.....	68
Şekil 4.30	MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Langmuir izotermi grafiği.....	70
Şekil 4.31	MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Freundlich izotermi grafiği.....	70
Şekil 4.32	MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Temkin izotermi grafiği.....	71
Şekil 4.33	MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan D-R izotermi grafiği.....	71
Şekil 4.34	SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Langmuir izotermi grafiği.....	73
Şekil 4.35	SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Freundlich izotermi grafiği.....	73
Şekil 4.36	SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Temkin izotermi grafiği.....	74
Şekil 4.37	SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan D-R izotermi grafiği.....	74
Şekil 4.38	SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Langmuir izotermi grafiği.....	76
Şekil 4.39	SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Freundlich izotermi grafiği.....	76
Şekil 4.40	SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Temkin izotermi grafiği.....	77
Şekil 4.41	SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan D-R izotermi grafiği.....	77
Şekil 4.42	KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Termodinamik grafiği.....	80

Şekil 4.43	KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Termodinamik grafiği.....	80
Şekil 4.44	MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Termodinamik grafiği.....	82
Şekil 4.45	MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Termodinamik grafiği.....	83
Şekil 4.46	SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Termodinamik grafiği.....	85
Şekil 4.47	SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Termodinamik grafiği.....	86
Şekil 4.48	KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 1. Kinetik grafiği	88
Şekil 4.49	KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 2. Kinetik grafiği	88
Şekil 4.50	KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Partikül İçi Diffüzyon grafiği	89
Şekil 4.51	KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 1. Kinetik grafiği	90
Şekil 4.52	KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 2. Kinetik grafiği	91
Şekil 4.53	KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Partikül İçi Diffüzyon grafiği	91
Şekil 4.54	MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 1. Kinetik grafiği	92
Şekil 4.55	MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 2. Kinetik grafiği	93
Şekil 4.56	MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan partikül İçi diffüzyon grafiği	93
Şekil 4.57	MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 1. Kinetik grafiği	94
Şekil 4.58	MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 2. Kinetik grafiği	95

Şekil 4.59	MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan partikül içi diffüzyon grafiği	95
Şekil 4.60	SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 1. Kinetik grafiği	96
Şekil 4.61	SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 2. Kinetik grafiği	97
Şekil 4.62	SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan partikül içi diffüzyon grafiği.....	97
Şekil 4.63	SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 1. Kinetik grafiği	98
Şekil 4.64	SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 2. Kinetik grafiği	99
Şekil 4.65	SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Partikül içi Diffüzyon grafiği	99



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
B	Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabiti (kJ/mol)
C	Partikül içi difüzyon da adsorplanan ile adsorbent arasında oluşan tabakanın kalınlığı (nm)
C₀	Boyar Madde Başlangıç Derişimi (ppm)
C_e	Çözeltide Adsorplanmadan kalan madde miktarı (ppm)
°C	Santigrad derece (Sıcaklık)
d₁₂₃₄	Bazal mesafeler (nm)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS₀	Standart entropi değişimi (kJ/mol K)
dk	Dakika
dt	Zaman değişimi
E	Ortalama Serbest Adsorpsiyon Enerjisi
q_t	İkinci dereceden herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_e	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_{e, calc}	Hesaplanan q _e değeri (mg/g).
q_{e, exp}	Deneysel q _e değeri (mg/g).
q_m	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi

Simgeler	Açıklama
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
kd	Desorpsiyon sabitleri
K_f	Freundlich denklem sabiti
K_L	Langmuir sabitini (L/mg)
R	Evrensel gaz sabiti
R_L	Langmuir izoterminde boyutsuz sabit ayırma faktörü

Kısaltmalar	Açıklama
BET	Yüzey alanı ölçümü
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
ID	Partikül içi diffüzyon modeli
K_t	Temkin denge bağıntısı sabitini (L/mg)
KV	Kristal Viyole
KM	Doğal Karababa/Malatya kili
KMA	Aktif Karababa/Malatya kili
m²	Metrekare
MM	Metilen mavisi
n	Adsorpsiyon yoğunluğu, sabit
nm	Nanometre
pH	Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
PFO	Yakınlaştırılmış birinci dereceden kinetik modeli
PSO	Yakınlaştırılmış ikinci dereceden kinetik modeli
Ppm	1 litre çözültideki çözünen maddenin mg cinsinden miktarı, (mg/L)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

Kısaltmalar

Açıklama

SQ

Safran Q

t

Zaman

T

Mutlak sıcaklık

TGA

Termogravimetrik analiz

XRD

X-ışını Difraksiyon Analizi

XRF

X-ışınları Floresans Analizi



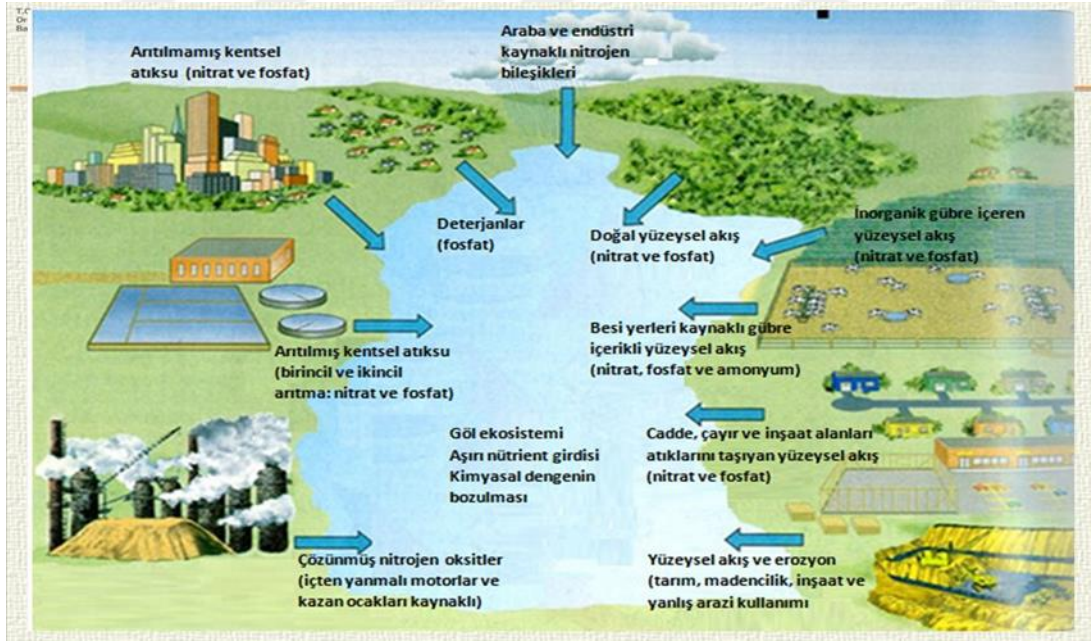


1. GİRİŞ

Kentsel kaynaklı ve Tekstil fabrikaları atık sularında farklı boyarmaddeler, önemli ölçüde su kirliliğine sebep olmaktadır. Bu nedenle kirlilik su içerisinde yaşayan canlılar için toksik bir etki meydana getirmekte ve aynı zamanda yeraltı sularının kirlenmektedir. Kristal Viyole, Metilen Mavisi, Safran Q boyar maddeleri atık sularda sıklıkla karşılaşılır (Akın, 2020). Bu maddelerin bulunduğu atık suları arıtmak için filtre etme, oksitleme, ozonla boya giderme gibi yöntemler kullanılmakla beraber bu orijinal tez çalışmasında Karababa/Malatya kilinin filtrasyon amaçlı kullanılması araştırıldı.

1.1 Su Kirliliğinin Sebepleri

Atık suları kirlüten maddelerin fiziksel ve kimyasal yapıları çok değişiklik gösterir. Bu nedenle, Suyu kirlüten maddeleri sınıflandırmak zordur (Kocataş, 1999). Su kirliliğini meydana getiren kaynaklar evsel, endüstriyel ve tarımsal kaynaklı olarak üç guruba ayrılır. Su kirliliğine sebep olan kaynaklar Şekil 1.1’de gösterilmektedir.



Şekil 1.1 Su kirliliğini oluşturan kaynaklar (Anonim, 2023a)

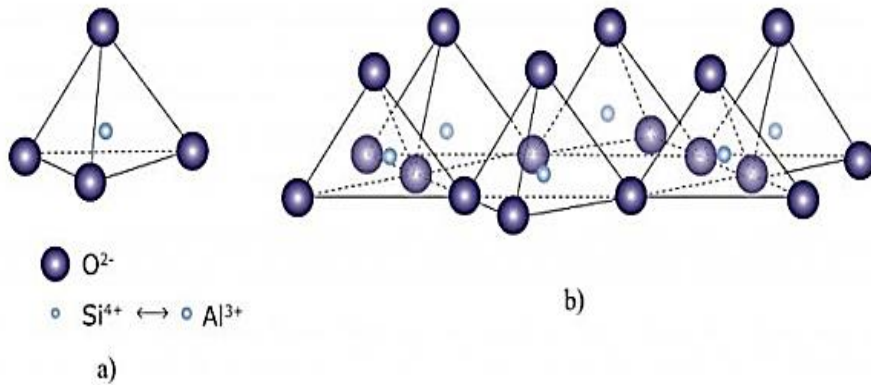
1.2 Kil ve Yapısı

1.2.1 Kil Mineralinin Geometrik Yapısı

Killer insanlık tarihinin başlangıç zamanlarından beri kullanılan en eski toprak hammaddeleridir. Antik çağda Anadolu'daki Fırat ve Dicle nehirleri çevresindeki yerleşim yerlerinde bulunan pişirilmiş çömlek kaplar uygarlığın neolitik döneminden günümüze killerin kullanıldığını göstermektedir (Tahberer, 2006).

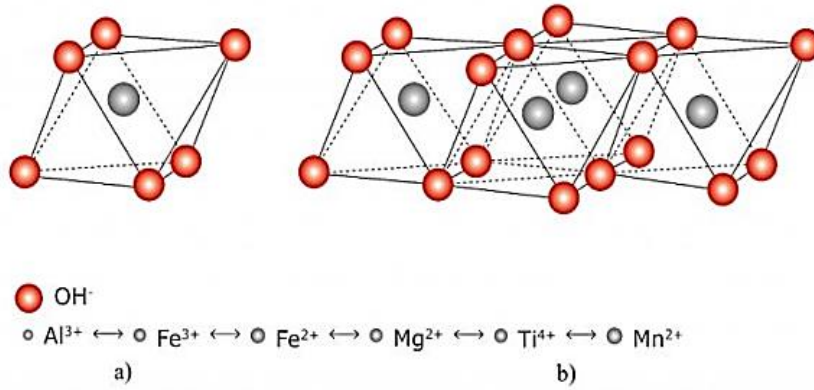
Kil, tanım olarak yumuşak olan tanecikleri birbirine, serbestçe bağlanmış, ince taneli doğal bir kaya veya toprak malzemesidir. Çapı 0.005 mm'den küçük olan ve aslında kil parçacıklarından meydana gelen killer esasen anorganik malzemelerdir. Çok büyük miktarda organik veya inorganik malzeme bulunduran turba, çamur, gibi bazı topraklar ve kil parçacıkları, kayaların ayrışması ve erozyonu nedeniyle oluşur (Kumari ve Mohan, 2021).

Linus Pauling 1930 yılında ilk kez kil minerallerinin geometrik şekillerini X ışınları difraksiyonu ile iki şekilde açıklayarak, kil mineralinin düzgün tetrahedron ve oktahedron olarak belirlemiştir (Brown ve Brindely, 1981). Tetrahedron geometride merkezde Si atomu, köşelerde Oksijen atomları bulunmaktadır. Oktahedron geometride merkezde Mg atomu veya Al atomu ve köşelerde Oksijen atomları yer almıştır (Kalpaklı vd., 2022).



Şekil 1.2 a) Tetrahedron yapıtaşı

b) Tetrahedron katmanları



Şekil 1.3 a) Oktahedron yapıtaşı b) Oktahedron katmanları

1.3 Killerin Genel Özellikleri

Killerin genel özellikleri şöyle sıralanabilir: Renk, özgül yüzey alanı, tanecik boyutu, adsorplama, katyon değişim kapasitesi, elektriksel özellik, plastiklik, büzülme, şişme, viskozite, kohezyon ve tiksotropi (Hancıoğlu, 2015).

1.3.1 Renk

Kil minerali yapısı itibariyle içerisinde metal oksitleri ve birbirinden farklı organik bileşikleri bulundurabilir. Saf kil kaolen olarak adlandırılır ve kilin rengi beyazdır. Yapısında başka safsızlıklar bulunduğunda bu safsızlıkların etkisiyle kilin rengi değişir. Birçok kil çeşidi mevcut olup bu killerin renkleri, pembe, gri, kırmızı, yeşil, siyah, mavi ya da sarımsı olabilir (Grim ve Güven, 1978).

1.3.2 Tanecik Boyutu

Kil minerallerini 1922 yılında yaptığı çalışmalarla ilk kez Wentworth; su içerisindeki tanecik boyutu yaklaşık olarak 2 µm olan maddeler olarak tanımlanmıştır (Hancıoğlu, 2015). Killer tabakalı yapıya sahip mineraller olup bu tabakalar arasında büyük miktarlarda su tutabilme kapasitesine sahiptir. Bu sebeple sulu ortamda tabakalar arasında su tutacağı için killerin tanecik boyutları farklılık gösterecektir (Grim, 1968).

Killerin hem tanecik boyutlarının hemde şekillerinin farklı olması endüstride farklı kullanım alanları bulmasında etkili olmuştur (Kanat, 2013).

1.3.3 Özgül Yüzey Alanı

Özgül yüzey alanı “bir gram kil de bulunan gözenek duvarlarının toplam yüzey alanı olarak tanımlanır.” IUPAC’a göre gözenekler üç boyutları üçe ayrılır (Gregg ve Sing, 1982).

Çizelge 1.1 Gözenek boyutları

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

Makro, mikro ve mezo gözeneklerin alanları toplam yüzey alanını değiştirebilmektedir. Makro ve mikro gözenekler yüzey alanını ihmal edilebilecek kadar az değiştirirken, mezo gözenekler çok fazla olacağı için yüzey alanının büyük bir kısmını oluştururlar. Dış özgül yüzey alanı, tanecik boyutu ile ters orantılı olduğu için, tanecik boyutu arttıkça dış özgül yüzey alanı küçülür (Gregg ve Sing, 1982). Mikro gözenekler kilin oluşumuna bağlı olduğu için fiziksel bir müdahale ile boyutları değiştirilemez ancak kimyasal işlemlerle değiştirilebilirler. Diğer taraftan Mezo gözenekler ise ısı ya da kimyasal işlemlerle değiştirilebilirler (Hancıoğlu, 2015). Kil minerallerinin tanecik boyutlarının yukarıda da belirtildiği gibi çok küçüktür. Buna rağmen çeşitlerine bağlı olarak iki farklı tabaka yapısı trioktahedral (tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) ya da dioktahedral (tetrahedral-oktahedral) oluşturmaları nedeniyle iç ve dış kristal yüzeylere sahiptirler ve bu diziliş kil minerallerine oldukça geniş bir yüzey alanı sağlamaktadır (Van Olphen, 1970). Kil mineralleri farklı boyut ve şekillerde gözenekler içermektedir (Bergaya ve Lagaly, 2013). Bunun yanında dış kristal yüzeylerine rağmen sadece simektit ve vermikülitlerin yapılarında olduğu gibi tabakalar arasına su moleküllerinin girmesi

neticesinde yüzey alanını artıran farklı iç yüzeylerden de bahsetmek mümkündür (Van Olphen, 1970).

1.3.4 Adsorplama

Katı bir Maddenin yüzeyindeki atom ve moleküllerin çekme kuvvetlerinin ortamdaki diğer atom ve molekülleri çekerek yüzeyde tutunması olayı adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Demirçivi, 2018). Adsorpsiyon; katı-sıvı, sıvı-sıvı, katı-gaz ya da sıvı-gaz gibi iki faz arasında oluşabilmektedir. Kil minerallerinin yüzey alanları oldukça geniş olduğu için yüksek adsorblama kapasitelerine sahiptirler (Noyan, 2007). Bu minerallerin sahip oldukları gözeneklilik yüzey alanının arttırmanın yanında yüzeyin yapılabileceği adsorblama alanını da arttırmış olur. Kil minerali olan bentonitlerde adsorblama kapasitesinin yüksek olması bu ifade için güzel bir örnek teşkil etmektedir (Sarıkaya, 1987). Kil mineralleri suda iyi çözünebilen polar ve katyonik özellikteki maddeleri iyi adsorbe ederler fakat bunlar dışındaki organik maddeleri iyi adsorbe edemezler çünkü hidrofilik özelliğe sahiptirler (Worral, 1986).

1.3.5 Elektriksel Özellikler

Kil moleküllerinin yüzeyi genel olarak negatif yüklüdür. Ancak kenarlarında meydana gelen kırılmalar nedeniyle pozitif yüklenmişlerdir. Bu sebeple özellikle iletkenliği iyon hareketi ile sağlayan elektrolit çözeltiler ile karıştırıldığında kil moleküllerinin kenar ve satırları yük denkliliği sağlanana kadar zıt yüklerle yüklenmiş olur. Bu yükler kil yüzeyinde moleküller arasında ara yüzey meydana getirerek yüzeyin elektrik potansiyelini sıfıra düşürürler. Yüzeyde bulunan bu yüklü atom gruplarına dengeleyici iyonlar denir (Toprakezer, 2009).

1.3.6 Katyon Değişim Kapasitesi

Yüzeyde adsorbe edilen bir katyonun, iyonik bir çözelti içerisinde bulunan katyonlardan biriyle yer değiştirmesi ve önceden adsorbe edilmiş katyonun çözeltiye

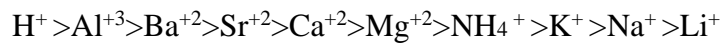
geçmesi olayına katyon değişimi denir. Kil minerallerinin yapısında katyonlar ve değişebilen iyonlar bulunmaktadır. Katyon değiştirme kapasitesi (KDK); 100 g kil mineralinin adsorpladığı ve değişebilen Na₂O (Sodyum Oksit) miktarının milieşdeğer sayısı (meg) olarak tanımlanır (Adams ve Evans, 1979). İyon değişme gücü olarak da tanımlanan katyon değişim kapasitesi; kil minerallerinin jel yapma ve şişme gibi özelliklerini belirleyen bir faktördür (Bektaş, 2009). Diğer taraftan yüzeyde değişen katyonlar ve kilin katyon kapasitesi tanecik boyutunu da değiştirmektedir. Bir kil türü olan Montmorillonit türlerinde yer alan kalsiyum ve sodyum montmorillonitlerin tanecik boyutları karşılaştırıldığında, kalsiyum montmorillonitin daha büyük boyutlu olduğu tespit edilmiştir (Kanat, 2013). Katyon değiştirme kapasitesinin nedenleri şunlardır:

1) Kilin yapısında bulunan silika ve alümina yapılarının kenarlarında yer alan kırık bağlar, iyonlarla dengede olmasına rağmen yük bakımından dengelenmiş fakat yeterince doyurulmamış olabilir. Bu kırık bağların artması mineralin tanecik boyutunun küçülmesine ve bu sayede yüzey alanının artmasına neden olur. Yüzey alanının artması neticesinde katyon değişim kapasitesi de artmış olur.

2) Kilin örgü yapısı içerisinde yer alan iyonların dengelenmemiş yükleri adsorbe edilen katyonlar sayesinde dengelenmiş olur.

3) Katyon değişiminde, yük bakımından büyük değerlikli olanlar (daha iyi polarlaşabilme kapasitelerinden dolayı) daha iyi yer değiştirebilir. Bu bakımdan katyon değişim kapasitesinde katyonun değeri oldukça önemlidir. +2 değerlikli kalsiyum iyonu +1 değerlikli sodyum iyonunun yerine kolayca geçerken, tersi durum hiçte kolay değildir (Yong ve Warkentin, 1975).

İyon değişim hızı katyonun cinsi, deneysel koşullara göre ve kil minerallerinin türüne göre farklılık göstermesine rağmen katyon türüne göre aşağıdaki sıralama geçerlidir (Bektaş, 2009).



Killerin katyon kapasitesi ve yapılarında bulunan katyonların cinsi; gözeneklilik, tanecik dağılımı, sulu ortamda şişme kapasitesi, geçirgenlik, asitlik, iletkenlik vb. gibi kilin birçok özelliğini değiştirmekte ve kil mineralleri arasında farklılıklara neden olmaktadır (Bektaş, 2009).

1.3.7 Şişme Özelliği

Kil minerallerinin suyu adsorbe ederek molekül yapısının içine alması neticesinde genişlemesi olayına şişme adı verilir (Kanat, 2013).

1.3.8 Plastiklik Özelliği

Kil moleküllerinin farklı oranlarda emdiği su miktarı kil minerallerine plastisite kazandırır (Kanat, 2013). Plastisite; Kilin çamur oluşturma eğilimi olarak ifade edilebilir. Kil mineralinin basınç altında şekil alması ve basınç kaldırıldığında aldığı şekli koruması plastik özelliğinden kaynaklanmaktadır (Avcı, 2009). Plastik bir özelliğe sahip olması, sıkıştırılmış kilin uygun oranlarda suyun karıştırılması sonucu kolayca işlenebilme ve kalıplanabilme özelliğini arttırmaktadır (Greenwood vd., 1997). Katı kilin plastisite kazanması için gerekli olan su miktarına "plastik limit", plastik kilin viskozitesinin azalıp akışkan hale gelmesi için gerekli olan su miktarına ise "sıvı limit" adı verilmektedir. İki arasında farka "plastisite indeksi" adı verilmektedir (Avcı, 2009).

1.3.9 Kilin Kohezyon Özelliği

Kohezyon genel anlamda moleküllerin çekim kuvveti olarak tanımlanmaktadır. Kil su ile etkileşime girerek yumuşamakta ve şekil alabilmektedir. Şekil aldıktan sonra ısı işlem görebilerek yapısındaki su uzaklaştırılabilir. Su uzaklaştıktan sonra kil almış olduğu şekli korur. Sahip olduğu bu durum kilin kohezyon özelliği olarak ifade edilir (Greenwood vd., 1997).

1.3.10 Büzüşme Özelliği

Kil yapısındaki tabakalar arasında su molekülleri alabilmektedir. Yapısındaki su moleküllerinin uzaklaştırılması neticesinde meydana gelen olay büzüşme olarak adlandırılır (Avcı, 2009). Büzüşme esnasında yapısındaki suyu kaybeden kilin hacmi

azalır. Genel anlamda kilin kurumasının neticesi olan büzüşme olayı molekülün plastisite özelliğine bağlıdır (Greenwood vd., 1997).

1.3.11 Viskozite Özelliği

Viskozite, akışkan bir yapının yüzey gerilimi altında bozulmaya karşı göstermiş olduğu direnci ifade eder. Bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak da tanımlanabilir. Viskozitenin birimi santripuaz (cp)'dır. Viskozite basınçla doğru sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmektedir. Basıncın artmasıyla artarken sıcaklığın artmasıyla azalır. Su ile karışım haline getirilen kil çamur haline gelir, yapısında suyu adsorbe eden kil akmaya karşı direnç gösterir ve viskozitesi artar. Yüzey alanının değişmesi dolayısıyla katyon değiştirme kapasitesi de viskoziteyi etkileyen faktörlerdendir (Avcı, 2009).

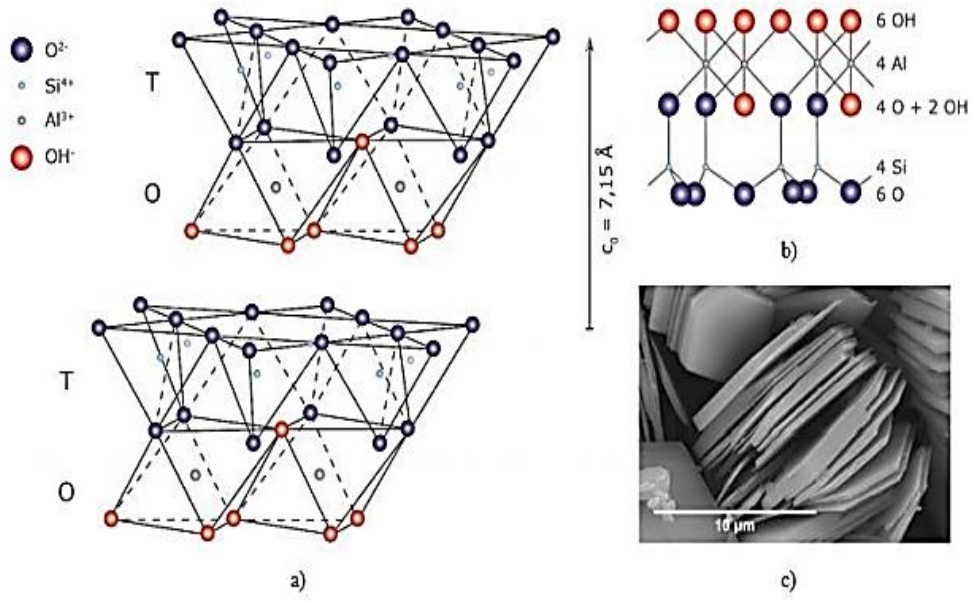
1.3.12 Tikotropi Özelliği

Küçük basınç ile şekil değiştirme işlemine tiksotropi adı verilir. Jel gibi bazı katı-sıvı sistemlerinin çalkalama ile sıvılaşması çalkalama bittikten sonra tekrar ilk haline gelmesi söz konusudur. Kil ve su karışımından oluşan katı-sıvı sistemler basınç ve sallantı etkisiyle bu etkiyi gösterebilmektedir. Killerin iyon değiştirme kapasiteleri tiksotropiyi değiştirebilmektedir (Avcı, 2009).

1.4 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

1.4.1 Kaolin

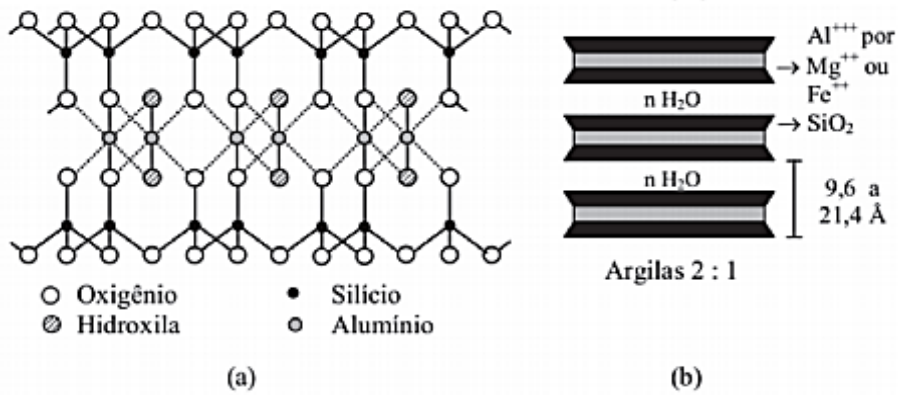
Kaolin veya kaolen, granit kayalardan elde edilen porselen ve seramik yapımında oldukça tercih edilen bir kil türüdür (Anonim, 2023b). Kimyasal formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ olan kaolin oktahedral bir tabakanın bir tetrahedral tabakayla birleşmesinden oluşan bir yapı gösterir. Şekil 1.4'de gösterilmiştir (Nascimento, 2021).



Şekil 1.4 Kaolinit Minerali a) Atomik Diyagram b) Kristal Yapı c) SEM Görüntüsü (Khalifa vd., 2020)

1.4.2 Montmorillonit (Smektit)

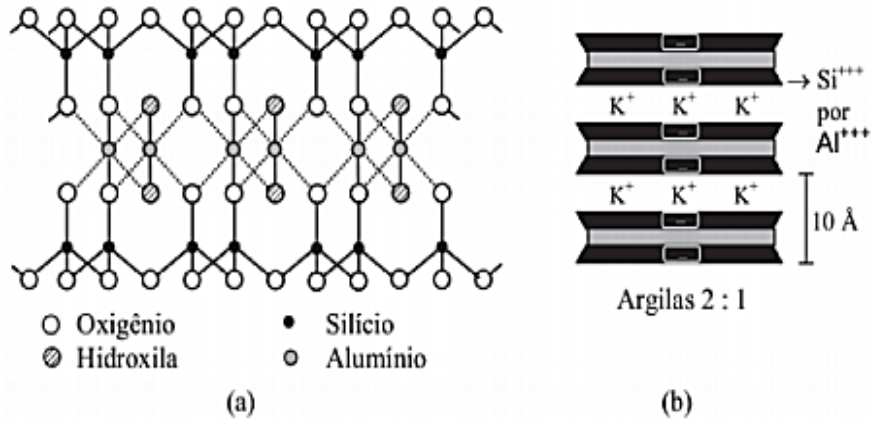
Montmorillonit (Smektit) kil grubu kimyasal olarak $2Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot n H_2O$ formüllü çok yumuşak bir fillosilikat grubudur. Montmorillonitler, iki tahedral tabakanın oktahedral bir tabaka ile birleşmesinden oluşan bir kil grubudur. Şekil 1.5 (a) ve (b). Bu killerin en önemli özelliği su moleküllerini ve katyonları absorbe edebilmeleridir. Mg bakımından en zengin kil grubu montmorillonitlerdir (Nascimento, 2021).



Şekil 1.5 Bir montmorillonitin kristal yapısı. (a) Si, Al ve O'dan oluşan montmorillonite yapısı. (b) Dioktahedral ve trioktahedral silikat levhaları (Nascimento, 2021).

1.4.3 İllit

İllit, Kil mineralleri grubunun bir alt grubudur bu grupta kırktan fazla mineral bulunmakta olup kimyasal formülü $K_{0.65}Al_{2.0}(Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10})(OH)_1$ 'dir. İllitlerin temel yapısal birimi montmorillonitler ile aynıdır. İllitlerde silis tabakalarındaki silikon atomları Alüminyum ile kısmen yer değiştirmiştir. Bu nedenle, üst üste binen birimler arasında düzenlenmiş K^+ kanyonları tarafından nötralize edilen yapısal birimlerin sınır katmanlarında serbest değerlikler vardır. İllitlerin yapısal şeması Şekil 1.6'da gösterilmektedir. K^+ kasyonu, silika tetrahedron katmanlarının oksijen düzlemlerinin altıgen ağlarına en iyi uyum sağlayan ve diğer kanyonlar tarafından yer değiştirmeyen katyondur. Su tutma ve kation değiştirme kapasitesi, sadece tabakaların uçlarındaki kopuk bağlantılardan kaynaklanmaktadır. İllitlerin ortalama çapı 0.1 ile 0.3 μm arasında değişmektedir. İllitlerde tetrahedron tabakalardaki silisyumun alüminyum ile yer değiştirmesi az miktarda gerçekleşir. K^+ kanyonları tarafından sağlanan yapısal birimler arasındaki bağlantılar eksik olabilir ve suyun girmesine izin verir. Bu durum oluştuğunda illitlerin özellikleri montmorillonitlerin özelliklerine yakındır (Nascimento, 2021).



Şekil 1.6 Bir illitin kristal yapısı. (a) Silika tabakalarındaki silikon atomları, illitlerde kısmen alüminyum ile yer değiştirmiştir. (b) İllitlerin yapısal şeması

1.4.4 Klorit

Kloritler, Fe (II) ve Fe (III) içeren dört hidratlı alüminyum ve magnezyum silikat tabakasından oluşan minerallerdir (Nascimento, 2021).

1.4.5 Sepiyolit ve Paligorskit (Atapulgit) Grubu killeri

Lifli bir yapıya sahip olan sepiyolit ve paligorsit oktahedral tabakalar bulundurarak diğer kil minerallerinden ayrılır. Aynı zamanda tetrahedron katmanlar iki yönlü ve sürekli olarak birbirlerine bağlanabilir (Brindley ve Pedro, 1972). Oktahedral tabakaların kararsızlığı nedeniyle lifli yapı meydana gelir. Dışa doğru olan yüzeylerinde silanol grupları bulunur (Ruitz- Hitzky, 2001).

En yaygın kil mineralleri, Çizelge 1.2’de gösterilmiştir. Kil mineralleri birkaç sınıfa ayrılır. Killerin büyük çoğunluğunda sadece bir kristal faz yoktur. İki veya daha fazla kimyasal tür mevcut olabilir.

Çizelge 1.2 Kil çeşitleri (Nascimento, 2021)

Alt Gruplar	Kimyasal Türler	Mineraller
Kaolin	Kaolinitler	Nacrite ($Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$)
		Dikit ($Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$)
		Livesite ($Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$)
		Halloysite ($Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$)
Talk	Montmorillonit	Montmorillonit ($Al_{1,51}Fe_{0,07}Mg_{0,60}(Al_{0,28}Si_{3,72})O_{10}(OH)_2Na_{0,33}$)
		Beidellite ($Al_{1,46}Fe_{0,50}Mg_{0,08}(Al_{0,36}Si_{3,64})O_{10}(OH)_2Na_{0,4}$)
		Nontronit ($Fe_{1,67}Mg_{0,33}(Si_4O_{10})(OH)_2Na_{0,33}$)
		Hektorit ($Mg_{2,67}Li_{0,33}(Si_4O_{10})(F,OH)_2Na_{0,33}$)
		Saponit ($Mg_3(Al_{0,33}Si_{3,67})O_{10}(OH)_2Na_{0,33}$)
		İllit
		Minerallerinin bir çok çeşidi vardır.
Klorit	Kloritler	Klorit [$Mg_2(Al,Fe(III))(OH)_6$][$Mg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$]

1.5 Killer Nerelerde Kullanılır

Killer, özellikleri sebebiyle çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Eskiden Osmanlı saraylarında saçtaki kepeklenmeyi önlemek ve saray duvarlarını seramik işlemlerle süslemek için kullanılırdı. Bu nedenle killer Seramikten parfüm üretimine, İnşaat malzemelerinden, sağlık malzemelerine geniş bir kullanım alanına sahip olup, ülkemizin ekonomisine katkısı oldukça büyüktür (Benek, 2022).

1.5.1 Seramik Alanında Kullanımı

Kil mineralleri doğal ortamlarından çıkarılmıştır. Uygarlığın gelişmesinde birincil hammadde olarak kullanılmıştır. Geçmiş yüzyıllarda kiler yapı malzemeleri ve seramik üretiminde geniş ölçüde kullanılmıştır. Tarih boyunca kiler önemli bir ham madde haline gelmiştir. Seramik; Kilerin yüksek sıcaklıkta Pişirilmesi ile oluşan bir üründür. Bazı tarihi eserlerde insanlık tarihi boyunca kilden sanat oluşturma ile bir toplumun, dini yaşayışını ,kültürünü ve tarihini sembol ve simgelerle göstermekte kullanılmıştır. (Velde, 1992). Dünyada seramik üretimi sıralamasında Çin başta gelmektedir. Brezilya, Hindistan, İran seramik üretiminde Çin'den sonra gelmektedir (Erman, 2012).

1.5.2 Kağıt Üretiminde Kullanımı

Kaolin kağıt üretiminde kullanılan toplam malzemenin %85 ini oluşturmaktadır. Kaolin kağıt üretirken kağıdı beyazlatma da en iyi olması, nedeniyle kullanılmaktadır. Ayrıca kaolin ince bir film oluşturmaya elverişlidir. Türkiye kaolin üretimin de dünyada 13. sırada yer almaktadır. Senelik 40 milyon doları bulan ihracat rakamlarıyla dünyada 28. sıradadır (Bundy ve Ishley, 1991; Adıgüzel, 2018).

1.5.2 İnşaat Sektöründe Kullanılması

İnşaat yapımında kullanılan çimentonun hammaddesi arasında bentonit kil çok önemlidir (Korkmaz, 2019). Kil, inşaat sektörünün gelişmesinde önemli bir yer işgal etmektedir. Örneğin İnşaat sektöründe Türkiye 2000 li yıllarda Avrupa'da birinci, dünyada ise dördüncü sıradadır (Özeken, 2012; Bağrıaçık vd., 2016; Yucel ve Kandir, 2018).

1.5.3 Sağlık Alanında Kullanılması

Sağlık hizmetlerinde kilerin tedavi amaçlı kullanılması antik çağlara dayanmaktadır. Antik çağlarda insanlar kileri yaraları iyileştirmek ve cildi temizlemek, saçlarda oluşan kepekleri gidermek için kullanmışlardır. Eski Mısır'da, asurlular zamanında, antik Yunan uygarlıklarında ve Osmanlı imparatorluğu döneminde kilerin

sağlık hizmetlerinde tedavi amacıyla kullanıldığını kanıtlayan bir çok tarihi esere rastlanmıştır (Carretero, 2002). Günümüzde ise Tıp alanında killerin bir çok kullanım alanı vardır. Killi topraklar, parfüm üretiminde, selülit tedavisinde, İnsan cildindeki aknelerin tedavisinde ve daha bir çok cilt tedavisinde kullanılmaktadır (Şahne vd., 2013).

1.5.4 Adsorpsiyon Alanında Kullanılması

Killer Adsorpsiyon alanında özellikler atık tekstil sularının arıtılmasında , kentsel kaynaklı atık suların temizlenmesinde, ve daha bir çok adsorpsiyon işleminde, gözenekli yapıya sahip oldukları için yoğun olarak kullanılmaktadır (Alacabey, 2014)

1.6 Killerin Modifikasyonu

Kil minerallerinin adsorpsiyon yüzeylerini genişletmek için kimyasal veya fiziksel işlemlerle modifikasyon yapılabilir (Bergaya ve Lagaly, 2013; Espana vd., 2016). Bu modifikasyon işlemleri asitlerle veya ısıtma termal modifikasyon ile olabilir. Gözenekli bir yapı oluşturulabilir (Bergaya ve Lagaly, 2013).

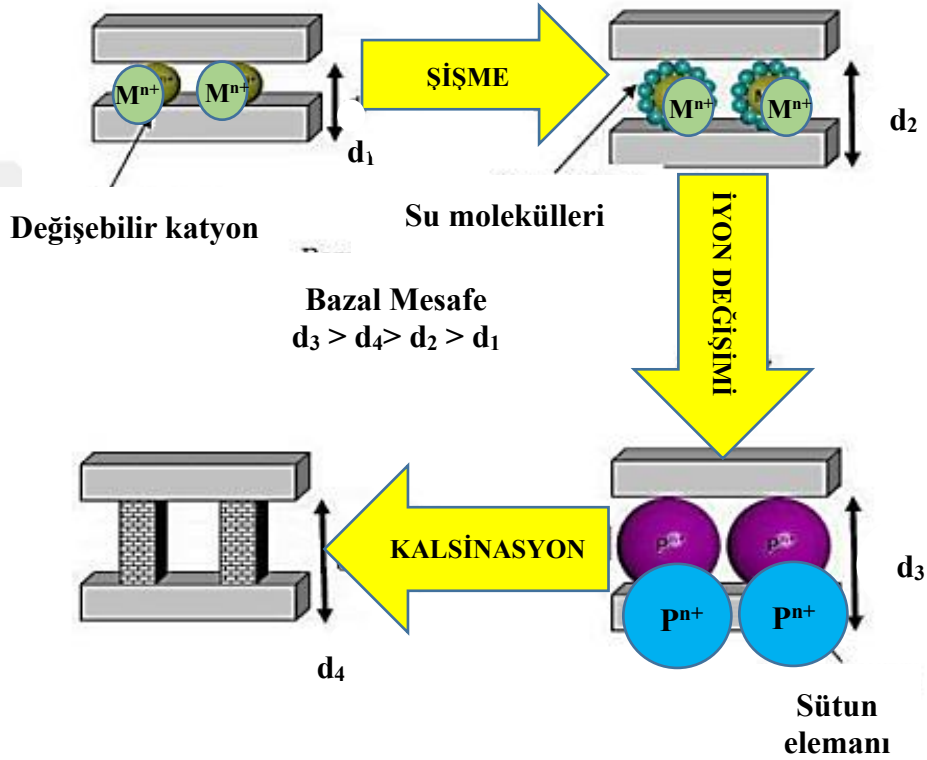
1.6.1 Termal Modifikasyon

Killerin yüzeylerindeki hidratlı grupların, yüzeydeki yerleri ve dağılımı, adsorpsiyon yapan anahtar grupları termal modifikasyon ile değiştirilerek, aktif killer elde edilir (Espana vd., 2016). Termal modifikasyon ile killerin yapısındaki hidrojen bağları parçalanır ve dehidroksilasyon gerçekleşir (Torres-Luna ve Carriazo, 2019). Termal ısıtma olarak tanımlanan bu işlem ile kil belli sıcaklıklarda belirli zaman süresince (2-4 saat) ısıtılması işlemidir. Montmorillonit gibi kil mineralleri su ile temas ettiğinde genişler, termal modifikasyon ile karalı hale gelir. Mekanik dayanımı artar. Kilde bulunan bazı safsızlıklar giderilir (Antonelli vd., 2020).

1.6.2 Sütunlama ile Modifikasyon

Kil minerallerinin sütunlama ile modifikasyonu yeni kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile kili oluşturan tabakalar arasına giren katyonlar sütun görevi yaparak,

gözenekli yapıyı ve yüzey alanını artırır (Bergaya ve Lagaly, 2013). Killerin sütunlama yöntemi şekil 1.7 da gösterilmiştir. Bu yöntemde önce kil şişirilmekte sonra katyon çözeltisi ile karıştırılmaktadır. Sonra kil süzülüp ve yıkanarak, katyonların oluşturduğu sütun fazlası giderilmektedir. Daha sonra kalsinasyon ve kurutma işlemleri ile termal olarak kararlı bir kil yapısı meydana getirilmektedir (Cool ve Vansant, 1998; Bergaya vd., 2006).



Şekil 1.7 Sütunlama ile Kil Modifikasyonunun Şematik Gösterimi (Kloprogge, 1998).

Çizelge 1.3 Kilde sütunlama ile aktifleşmesi sonrasında oluşan 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

1.6.3 Asit Aktivasyonu ile Modifikasyon

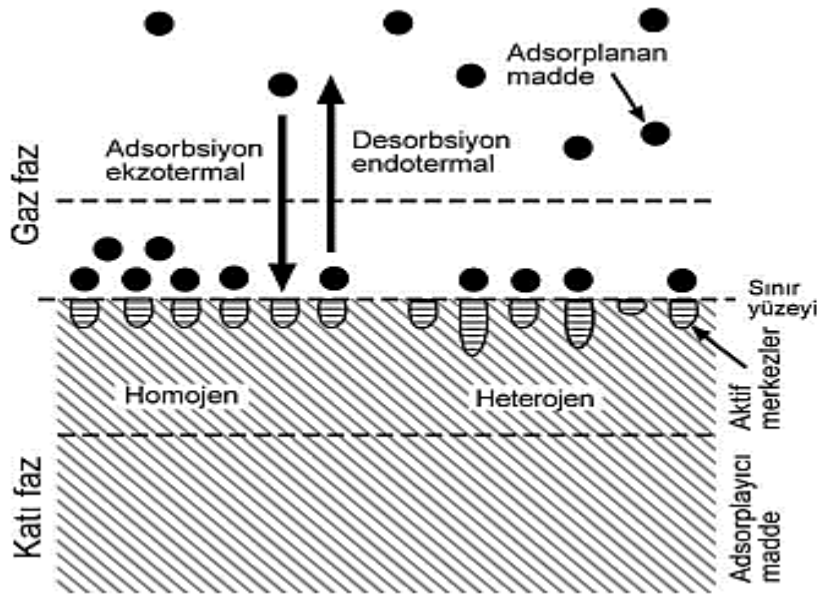
Asit aktivasyonu, kilin sıcak mineral asit çözeltisi ile yaygın bir kimyasal dönüşümüdür ve hem bilimsel hem de endüstriyel amaçlar için kullanılır. Kil çamurunu aktive etmek için , Hidroklorik asit, sülfürik asit, nitrik asit, asetik asit, oksalik asit, sitrik asit, laktik asit ve fosforik asit yaygın olarak kullanılan asitlerdir (Kooli vd., 2015; Espana vd., 2016; Javed vd., 2017). Aktivasyonun amacı gözenek boyutuna, spesifik yüzey alanına ve yüzey asitliğine sahip kısmen çözünmüş bir kil elde etmektir. Ürün kısmen cevher kalıntılarında ve kısmen üç boyutlu yapıya sahip protonlanmış, hidratlanmış, gözenekli ve amorf silikon fazından meydana gelir. Asit aktivasyonu, ön işleme tabi tutulmuş ve temizlenmiş killerin belirli bir süre asit içerisinde tutulmasıyla gerçekleştirilir (Espana vd., 2016). Bu işlem sırasında tek değerlikli hidrojen iyonlarının yerini değiştirilebilir katyonlar alır (Saygı, 2016). Kalsiyum, magnezyum ve alkali metal oksitler de dahil olmak üzere birçok oksitleyici minerali azaltır veya yok eder (Vengris vd., 2001; Chaisena ve Rangariwatananon, 2005). Toplam yüzey alanını ve adsorpsiyon kapasitesini artırırken kil mineralinin demir ve alüminyum içeriğini azaltır ve katyon değişim kapasitesini azaltır (Tsai vd., 2004; Kooli vd., 2015; Rusmin vd., 2016). Aktivasyondan sonra fazla iyonlar su ile yıkanır ve sabit ağırlığa ulaşıncaya kadar kurutulur. Kullanıma uygun asitle aktifleştirilmiş çamur elde edilir (Komadel ve Madejova, 2013).

1.6.4 İyon Yükleme Yöntemi

Killerin gözenekli yapısında bulunan Ca^{+2} , K^+ , Na^+ gibi katyonları Fe^{+3} , Al^{+3} , Zn^{+2} gibi metal katyonlar ile yer değiştirtirildiğinde mevcut yüzeyin asitlik özelliğini arttırmış aktifleştirilmiş, killer elde edilir. Bu proses genel olarak belirli sıcaklık aralığında (373 - 473 K) yapılmaktadır. Bu nedenle killerin yapısında bulunan suyun yaklaşık %95 kadarı buharlaştırılmış olur (Kolancılar, 2016).

1.7 Adsorpsiyon

Geniş bir tanım olarak herhangi bir maddenin belirli ortamda başka bir katı maddenin yüzeyine tutulmasına “sorpsiyon” olayı denilmektedir. Gerek gaz fazda, gerekse Bir sıvı içinde çözünen maddelerin ve sıvı içerisinde bulunan molekül veya iyonların bir katının yüzeyine yapışması olayına veya derişim değişimine “adsorpsiyon” denir. Katı Yüzeyinde tutunmuş olan maddeye “adsorban/adsorplanan”, maddeyi bağlayan ve tutan yüzey alanına “adsorbent”, yüzeye yapışan iyon veya serbest moleküllerin bir katı yüzeyinden kopmasına ve ayrılmasına ise “desorpsiyon” olayı denir. Adsorpsiyon bir katının yüzeyine tutunmayı, ancak “absorpsiyon” ise hacimsel olarak katının içerisinde değil toplam hacim içerisinde (Sünger parçasının suyu emmesi gibi) tutunmayı gösterir. Sıvı-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı ara yüzeylerindeki derişim artışı ve azalışı ile meydana gelen adsorpsiyon olayına negatif adsorpsiyon ve pozitif adsorpsiyon denir. Sıvıların bir katı yüzeyinde mikroskobik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyonu ilk defa 1773 yılında İsveç’li kimyacı C.W.Scheele tarafından gaz maddelerde gözlenmiş, daha sonra 1785 yılında da Rus bilim adamı J.T.Lowitz tarafından sıvı maddelerde gözlenmiştir (Demir ve Yalçın, 2014).



Şekil 1.8 Adsorpsiyon ve Desorpsiyon işlemleri

1.7.1 Kuramsal Temeller

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında üç türlü adsorpsiyon vardır,

1.7.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Fiziksel adsorpsiyonda, moleküller arası zayıf bağlardan olan Van der Waals bağları bir katı yüzeyine adsorplanan maddenin yapışmasını sağlar. Katı yüzey ile adsorplanan maddenin molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden kaynaklanan bir adsorpsiyon olgusudur. Burada zayıf olan Van der Waals kuvvetleri etki eder ve süreç tamamen tersine çevrilebilir. Adsorplanan molekül yüzeyde hareketlidir. Adsorpsiyon, yoğunlaşma enerjisinden biraz daha fazla ısı açığa çıkarır. Adsorpsiyon enerjisi 10 kcal/mol'den azdır (Demir ve Yalçın, 2014).

1.7.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Adsorbe edilen malzeme ile katının yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşiminden kaynaklanan bir adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyon daha güçlü kimyasal bağlarla karakterize edilir, reaksiyon geri döndürülemez ve tek katmanlıdır. Adsorban parçacıklar yüzeyde hareket etmez. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür. Adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den yüksektir. Adsorpsiyon sıcaklıkla artan bir aktivasyon enerjisi gerektirir (Demir ve Yalçın, 2014).

1.7.1.3 İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir (Oğuz, 1986). Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ard arda görülür (Demir ve Yalçın, 2014).

1.7.1.4 Çözeltiden Adsorpsiyon

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda, adsorpsiyon üzerinde sadece katı ile gaz arasındaki kuvvetler rol oynar. Fakat çözeltiden adsorpsiyonda durum karışıktır. Adsorplayıcı yüzey çıplak kalmaz ya çözücü veya çözünmüş madde tarafından daima örtülüdür (Güzel, 1991). Çözeltiden adsorpsiyona etki eden faktörler; Çözeltinin pH'ı, Çözelti sıcaklığı, adsorplayıcı materyal kilin yüzey genişliği , adsorpb edilen boyar maddenin konsantrasyonu , çözeltinin karıştırılması hızı , adsorplanan boyar maddenin çözünürlüğü, adsorplayıcı kilin yüzeyinde bulunan organik ve inorganik işlevsel grupları, adsorplanan boyar maddenin kimyasal yapısı, adsorplanan boyar maddenin nano ölçekte parçacık boyutu, katı-sıvı oranının kaç olduğu, çözeltideki olabilecek tuz miktarı , denge temas süresi ve adsorplayıcı kil miktarıdır. Çözeltiden adsorpsiyonda, çözücünün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen derişim azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna **pozitif adsorpsiyon** denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda çözünenin derişimi artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da **negatif adsorpsiyon** denir (Sarıkaya, 1993).

1.8 Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler

Karababa/Malatya kilinin boyar maddeleri (KV, MM, SO) Adsorpsiyonuna birçok faktör etki etmektedir. Bu faktörler deneysel çalışmamızda dikkate alınmış ve aşağıda verilmiştir.

1.8.1 Çözeltinin pH Değerinin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Çözeltinin başlangıç pH'ı, adsorpsiyona etki eder. Bu sebeple adsorpsiyon işlemlerinde maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH'ı belirlemek gerekir. Çözeltiden uzaklaştırılacak maddenin miktarı pH'ının artması veya azalması, ile orantılıdır (Karaer, 2010; Alacabey, 2014).

Çizelge 1.4 pH değişiminin uzaklaştırılan bazı boya türleri 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)

1.8.2 Adsorban Cinsinin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Adsorpsiyon olayında genel olarak killi toprak, aktifleşmiş karbon, pomza gibi zeolit özellikli adsorbentler kullanılır. Her adsorbent çeşidinin özellikleri farklı olup, (gözenek büyüklüğü ve sayısı, yüzeyin kimyasal yapısı ,yüzeyin toplam alanı) gibi özellikler adsorpsiyon miktarına doğrudan etki eder.

1.8.3 Katı Maddelerin Yüzeylerinin Yapıları ve Alanlarının Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Adsorbanların hemen hemen tamamının düşük veya yüksek maddeleri adsorbe etme kapasiteleri vardır. Ancak bir katının yüzeyinde maddeleri tutma kapasitesi yüzey alanının büyüklüğü ile orantılıdır (Uraz, 2015).

1.8.4 Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Sıcaklık Adsorpsiyon olayına etki eden en önemli faktörlerden biridir. Genel olarak sıcaklığın artması çözeltideki anyon ve katyonların hareketlerini artırdığı için, sıcaklık artışına paralel olarak adsorpsiyon da artar. Ancak adsorpsiyon ısı veren ekzotermik bir olay ise bu durumda sıcaklığın artması adsorpsiyonun miktarında azalmaya neden olacaktır (Parlayıcı, 2016).

1.8.5 Derişimin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Derişimin adsorpsiyona etkisi çözeltilerdeki çözünmüş maddelerin derişiminin artması adsorban madde yüzeyinde tutunma için boş alan kalmamasına ve adsorpsiyonun azalmasına neden olur (Şenol, 2020).

1.8.6 Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Adsorpsiyon işleminde Adsorban maddenin ağırlık olarak kütesinin artırılması ile bir dereceye kadar adsorpsiyon miktarında artırabilir. Ancak Adsorpsiyon olayında bir adsorbanın belirli bir miktarından sonra daha fazla adsorban eklenmesi adsorpsiyonda çok daha fazla bir artışa sebep olmaz (Kılıç vd., 2015; Padmavathy vd., 2016).

1.8.7 Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Adsorpsiyon olayında çözeltilerin karıştırma hızı adsorpsiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesine neden olacağı için verimliliği artırır (Öden vd., 2017; Bayar, 2018).

1.8.8 Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Adsorpsiyona temas süresinin etkisi şöyledir. Boyar maddelerin kil yüzeyinde adsorbe edilmesi yapılan çalışmada, farklı zaman aralıklarında karışımdan örnekler alınarak adsorpsiyon miktarı ppm cinsinden ölçülerek zamana karşı grafiğe geçirilir. Grafiğin yatay göstermesi ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi tesbit edilir. Bu şekilde adsorbent kilin maksimum adsorpsiyon kapasitesine hangi dakikada vardığı tesbit edilir.

1.8.9 Ortamdaki Yabancı Maddelerin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Ortamdaki yabancı maddeler adsorpsiyonun azalmasına neden olur.

1.8.10 Uzaklaştırılacak Madde Cinsinin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Adsorpsiyonda uzaklaştırılacak boyar maddelerin cinsi (Anyonik veya katyonik) boyar madde olması, moleküler boyutu adsorpsiyonun artmasına veya azalmasına neden olur.

1.9 Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Denge esnasında sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı q_e (mg/g) ile çözeltideki adsorbe olmayan madde C_e (mg/l) konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren diyagram adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanır (Güzel, 1991). İzoterm adsorpsiyon sürecini anlamamanın en iyi yoludur (Brunader, 1942). Adsorpsiyon izoterminden; Adsorbent ve adsorplanan malzeme arasındaki ilişki, adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanı, gözeneklilik ve adsorbent adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi elde edilir. En yaygın adsorpsiyon izotermi şunlardır:

1.9.1 Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Modeli

Langmuir izotermi bir katı yüzeyinde tutunan moleküllerin tek tabaka olarak tutunduğu ve katı yüzeyinin her tarafını tamamen kaplamadığı ve örtmediği Ancak katı yüzeyinin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu kabullerine dayanır. Langmuir izotermi aşağıdaki gibi gösterilir.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.1)$$

burada q_m adsorbent maksimum adsorplama kapasitesini (mg/g), K_L Langmuir adsorpsiyon sabiti ve C_e ise çözeltide adsorplanmadan kalan madde miktarını (mg/L) göstermektedir. Denklemden gerekli düzeltmeler yapılırsa;

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad (1.2)$$

bağıntısı elde edilir. C_e değerine karşılık C_e/q_e değeri grafiğe geçirilirse eğim $1/q_m$ değerini; kayma ise $1/q_m K_L$ değerini verecektir (Giles vd., 1974; Köylü vd., 2015)

1.9.2 Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Modeli

Freundlich adsorpsiyon izotermi, tek tabaka kaplanması ile sınırlı değildir. Adsorplayıcı yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojendir. Yani adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanan miktar artar. Freundlich izoterm modelinin lineer şekli aşağıdaki gibidir (Garg vd., 2003; Güzel, 1991).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.3)$$

Burada K_F , adsorban ile adsorban arasındaki bağın gücünü belirtir. Yüksek K_F değerleri adsorban ile adsorbanın birbirine yakınlığının çok büyük olduğunu gösterir. q_e adsorban birimi başına adsorban miktarı (mg/g), C_e adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L) ve n adsorpsiyon yoğunluğunun ifadesidir. Genel olarak, 1'den 10'a kadar olan n değerleri iyi adsorpsiyonu gösterir. $1/n$ değeri heterojenlik katsayısıdır ve 0-1 aralığında değerlere sahiptir. Sıfıra yakın bir n değeri yüzeyin heterojenliğin yüksek olduğunu gösterir. $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ 'deki değişimin grafiğini çizerek K_F ve n sabitleri bulunabilir. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenindeki kesişimi $\log K_F$ 'yi ve eğimini $1/n$ 'yi verir.

1.9.3 Temkin Adsorpsiyon İzoterm Modeli

Temkin izotermi adsorpsiyon ısı ve adsorpsiyon ile adsorbat arasındaki etkileşimlerdir. Yazılımı aşağıdaki gibidir (Pumpel ve Schinner, 1993).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (1.4)$$

Temkin izoterminin doğrusal şekli:

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (1.5)$$

$B_1 = RT / b$, t mutlak sıcaklık (K), R Evrensel gaz sabiti (J / mol K), kt denge bağıntısı sabiti (Lt / mg) adsorpsiyon sıcaklığı ile ilgili ve bir sabittir. İzoterm sabitlerinde artış, adsorpsiyon ısısı (B_1) sıcaklık ile artar, böylece adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir (Pumpel ve Schinner, 1993).

1.9.4 Dubinin-Radushkevich (DBR) Adsorpsiyon İzotermi

Dubinin-Radushkevich izoterm, adsorpsiyon için ampirik bir model olarak tasarlanmıştır.

$$q_e = q'_m \cdot \exp(-K' \varepsilon^2) \quad (1.6)$$

şeklinde olup ε ; $RT \ln(1 + 1/C_e)$ değerine karşılık gelen Polonyi potansiyelidir. q_e adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar (mg/g), q'_m ise tek tabaka kapasitesi (mg/g), C_e adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/L), K adsorpsiyon enerjisine ilişkin sabit (mol^2/J^2), R evrensel gaz sabiti (J/mol K) ve T ise mutlak sıcaklıktır. (K)

K' ortalama adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir değerdir: (Brunader, 1942).

$$E = 1 / 2\sqrt{K'} \quad (1.7)$$

Ortalama adsorpsiyon enerjisi E , fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon hakkında bilgi verir DR denkleminin doğrusal şekli:

$$\ln q_e = \ln q'_m - K' \varepsilon^2 \quad (1.8)$$

Eğer $\ln q_e$ 'nin değerleri ε^2 değerlerine karşılık olarak çizilirse, eğim K' ve yer değiştirme değerleri $\ln q'_m$ kullanılarak doğru bir şekilde bulunur (Nıgam vd., 2000).

1.10 Adsorpsiyonun Kinetik Modelleri

1.10.1 Pseudo (First Order) Birinci Derece Kinetik Denklemi

Yalancı–birinci dereceden kinetik eşitlik Lagergren denklemi olarak bilinen aşağıdaki denklemde belirtildiği gibidir.

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - (k_1, ad)t \quad (1.9)$$

Burada:

q_e ve qt dengedeki adsorban miktarını (mg/g), k_1 yalancı birinci derece hız sabitini (dk^{-1}) ve t zamanı (dk) göstermektedir. k_1 ve q_e eğim ve yer değiştirme değerlerinden $1/t$ 'ye karşılık $1/qt$ 'sinin grafiği çizilerek hesaplanır (Demirçivi, 2018).

1.10.2 Pseudo (Second Order) İkinci Derece Kinetik Denklemi

Bu model Ho - McKay tarafından geliştirilmiş olup, adsorplama kapasitesinin zamanla değişimi göstermektedir. (Ho ve McKay 1999). Pseudo ikinci dereceden hız denklemi (yani Ho–McKay denklemi) denge temas süresinin tümü için yazılabilir ve uygulanabilir. Pseudo ikinci derece hız denklemine göre; adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcı üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır ve kinetik hız kanunu şöyle yazılır:

$$dq/dt = k_{ads.2}(q_e - q)^2 \quad (1.10)$$

Burada $k_{ads.2}$ adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak), q_e denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), q herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) dır.

Denklem, $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlenirse;

$$\frac{t}{q} = \left[\frac{1}{k_{ads.2}} \cdot \frac{1}{q_e^2} \right] + \left(\frac{t}{q_e} \right) \quad (1.11)$$

eşitliği bulunur. Eğer t değerlerine karşılık t/q değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (qe) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti (kads₂) bulunur.

Burada, kads₂ hız sabiti (dk⁻¹) olup başlangıçtaki adsorpsiyon hızı h = kads₂.qe² olarak bulunabilir. Denklemde yer alan kads₂ ve teorik qe değerleri sırasıyla t/qt ve t arasında çizilen grafiğinin kesim noktasından ve eğiminden hesaplanır.

1.10.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilen parçacık içi difüzyon modeli aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir (Weber, 1972). Weber – Morris modeline göre; partikül içi difüzyon gerçekleşiyorsa, t^{1/2} değerleri q değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bu durumda partikül içi difüzyon, hız belirleyici basamaktır (Soltobaeva, 2011).

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (1.12)$$

k_i: partikül içi difüzyon hız sabiti (dak⁻²),

C: adsorplanan ile adsorbent arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren parametredir.

qt'nin t^{0.5}'ye karşı çizilen grafiğinin eğimi hız sabitini verirken, kesim noktası ise C'yi verir.

1.11 Termodinamik Parametreler

Termodinamik parametreler, bir olayın yapılabilirliğini ve kendiliğinden olma eğilimini yansıtır. Denge sabiti, adsorpsiyon entalpisi değişimine göre, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilebilir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (1.13)$$

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

ΔH° : Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Standart Entropi değişimi (kJ/mol.K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R : Evrensel gaz sabiti (J/mol.K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_d = q_e / C_e \quad (1.14)$$

K_d : Adsorpsiyon denge sabiti

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

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_d \quad (1.15)$$

Aşağıdaki son eşitlik (Van't Hoff) kullanılarak, ΔH° 'a geçilebilir.

$$d \ln K_d / d T = \Delta H^\circ / RT \quad (1.16)$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, negatif değerin ekzotermik olduğunu gösterir.

ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

$\Delta G^\circ < 0$ Reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir

$\Delta G^\circ = 0$ Reaksiyon dengededir

$\Delta G^\circ > 0$ Reaksiyon kendiliğinden gerçekleşmez

Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir.

1.12 Killerin Analizinde ve Adsorpsiyonlarda Kullanılan Aletler

1.12.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, bir örnek yüzeyini elektron demetini bir noktada toplayarak, yüzeyi tarayarak görüntü eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Bu sinyaller ilgili dedektörlerce toplanarak bilgisayar ekranına aktarılır ve görüntü elde edilir (Wikipedia, 2023a).

1.12.2 Gözenek Dağılımı ve Yüzey Alanının Belirlenmesi

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbent maddelerin yüzey alanını ölçmek için N_2 gazının adsorpsiyonunu referans olarak alan BET izotermi kullanılır. Önce adsorbent olarak alınan bir katı yüzeyine N_2 gazı gönderilir. Sonra Azot gazının sıcaklığı London kuvvetlerinin etkinleştiği gazdan sıvıya geçiş sıcaklığına kadar düşürülür. Bu şekilde adsorbentte bulunana mikro gözenekler N_2 gazı ile tamamen doldurulur. Sonuç olarak adsorpsiyona uğrayan N_2 gazının miktarı ölçülerek adsorbentin yüzey alanı tesbit edilir (Alacabey, 2014).

1.12.3 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) katı, sıvı veya gazın kızılötesi absorpsiyon veya emisyon spektrumunu elde etmek için kullanılan bir tekniktir. FTIR spektrometresi, geniş bir spektral aralıkta aynı anda yüksek çözünürlüklü spektral verileri toplar. Bu, bir seferde dar bir dalga boyu aralığında yoğunluğu ölçen bir dağılım spektrometresine göre önemli bir avantaj sağlar. (Wikipedia, 2023b). Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; $4000\sim 14000\text{ cm}^{-1}$), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; $4\sim 400\text{ cm}^{-1}$) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır.

Çizelge 1.5 Organik moleküllerin bağ yapılarının parmak izi bölgeleri (Icyer ve Durak, 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

1.12.4 Termal (Isıl) Analiz Yöntemi

Soğutma ve ısıtma sırasında kil minerallerinde meydana gelen kütle değişimlerinin bulunmasına dayanan analiz yöntemine ısıl analiz yöntemi denir.

1.12.5 TGA (Termogravimetrik) Analiz

Termogravimetrik analiz için alınan bir numunenin sıcaklığı ortam şartlarından başlamak sureti ile yaklaşık 1200 °C'ye kadar ısıtılması esnasında kütlesi (ağırlığı) devamlı takip edilir. Burada çizilen kütle sıcaklık grafiğine "termogram" denir. Bu analiz yöntemi kalitatif / kantitatif tayinlerde kullanılır. Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kütle, sıcaklık ve zaman, termogravimetrik analizde temel ölçümler olarak kabul edilir. TGA ile bir örnekte bulunabilecek yabancı maddeler, bozunma sıcaklığında oluşan maddeler ve kimyasal kinetiği araştırılır (Beşergil, 2023).

1.12.6 DTA (Diferansiyel Termal Analiz)

Diferansiyel termal analiz (DTA), Maddenin hal değişimi esnasında veya kimyasal reaksiyonun sonucu açığa çıkan enerji farklarının tesbit edilmesinde yaygın olarak kullanılır. Numuneyi ısıtarak, oluşan hal değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu oluşan sıcaklık ile referans malzemesinin sıcaklığı ΔT kadar bir sıcaklık farkı oluşur. Ölçüm esnasında örnek numunede endotermik bir reaksiyon meydana geliyorsa,

referans hücresi ile arasında negatif bir fark oluşur; egzotermik bir değişim meydana geliyorsa pozitif bir fark oluşur. Bu ısıtma işlemi esnasında maddenin ısıtmaya karşı gösterdiği endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar belirlenerek bir grafiğe geçirilir (Erdemir ve Hekimoğlu , 2022).

1.12.7 X-Işınları Floresans Analizi (XRF)

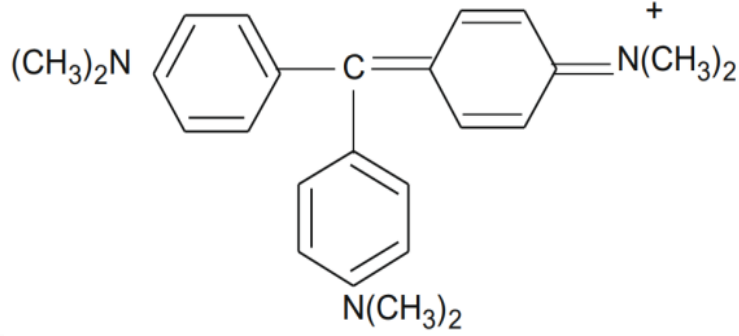
X-ışını floresansı (XRF), yüksek enerjili X-ışınları ve gama ışınlarıyla bombardıman yoluyla uyarılan bir malzemeden çıkan karakteristik "ikincil" (veya floresan) X-ışını emisyonudur. Bu analiz, özellikle metal, cam, seramik ve yapı malzemelerinin yanı sıra jeokimya, adli tıp, arkeoloji ve resim gibi sanat eserlerinin incelenmesinde elementel analiz ve kimyasal analiz yapmak için yaygın olarak kullanılır. Madde katı, sıvı, toz veya başka herhangi bir biçimde olabilir. Bazı hallerde katman bileşimini ve kaplama kalınlığını ölçmek için XRF kullanılır (Wikipedia , 2023c).

1.12.8 X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD)

X-ışını kırınımı, bir numunenin bileşimini veya kristal yapısını belirleyen yaygın bir tekniktir. Makromoleküller ve inorganik bileşikler gibi daha büyük kristaller için numune içindeki atomların yapısını belirlemek için kullanılabilir. Kristal boyutu çok küçükse numune bileşimini, kristalliği ve faz saflığını belirleyebilir (Benek, 2022).

1.13 Boyar Maddeler

1.13.1 Kristal Viyole

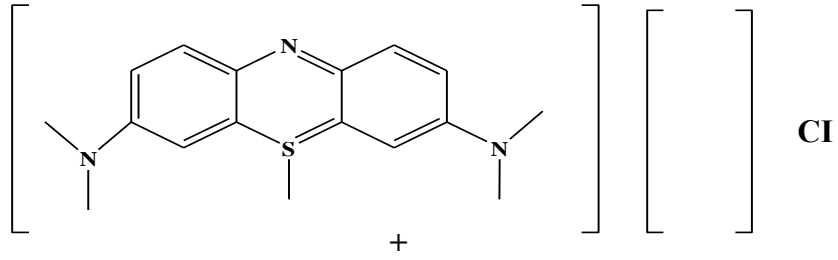


Şekil 1.9 Kristal viyole

Kristal viyole boyar maddesi heksametil pararosanilin klorür veya metil viyole 10 B olarak da tanınan histolojik bir boyadır ve Gram boyama metodunda bakterileri tasnif etmek için kullanılan bir triarilmetan maddedir (Wikipedia, 2023d). C.I. 42555 numarasına, $C_{25}H_{30}ClN_3$ molekül formülüne ve 407.99 g/mol molekül kütlesine sahiptir. Oldukça geniş bir kullanım alanı bulunan KV, kanserojen bir boya olup, katyonik bir yapıya sahip olduğundan gözlerin tahriş olmasına ve göz korneasında tedavi edilemeyen kalıcı hasarlara yol açabilir. İnsan vücuduna aşırı alınmasında solunum yetmezliğine ve böbrek hastalığına sebep olur (Saeed vd., 2010; Chakraborty vd., 2011).

1.13.2 Metilen Mavisi

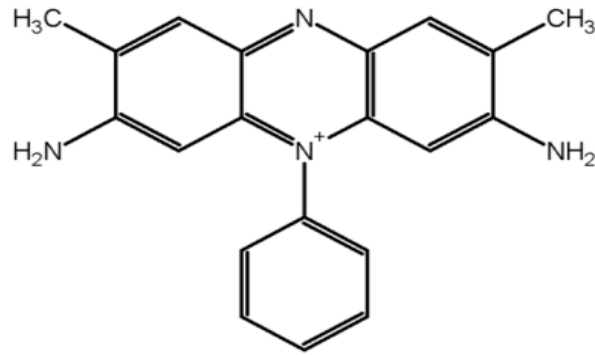
Yaygın olarak metilen mavisi olarak adlandırılan metiltioninyum klorür, boya ve ilaç olarak kullanılan bir tuzdur. Kimyasal formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl$ olup Molekül kütlesi: 319,9 g/mol 'dür. Yüksek derecede toksik özelliği olmamasına rağmen metilen mavisi solunduğu takdirde nefes almada zorlanmaya yol açmaktadır. Ağız yoluyla alınması durumunda ise ağızda yanıcı bir his meydana getirir ve mide bulantısına, kalp atışında artışa, kusma, şok durumuna ve birçok zarara neden olabilmektedir (Kayacan, 2007).



Şekil 1.10 Metilen Mavisi (Kayacan, 2007)

1.13.3 Safran Q

Safran-Q, kimyasal formülü $C_{20}H_{19}ClN_4$ molekül ağırlığı 350,84 g/mol olan suda çözünebilen katyonik bir boyadır. Safran-Q, çoğunlukla tekstilde boşaltılan katyonik bir boyadır (Farahani ve Abdullah, 2015). Safran-Q atık maddelerine maruz kalmak solunum yollarını tahriş edebilir. Yutulduğunda sistemler, cilt ve sindirim sistemi enfeksiyonlarına neden olur (Wikipedia, 2023e).



Şekil 1.11 Bir katyonik boya olan Safran-Q (Farahani ve Abdullah, 2015)



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Gengeç, (2017). “Bazik Boyanın (Astrazon Mavisı FGRL) İki Farklı Doğal Kil Üzerine Adsorpsiyonu: Talc ve Chrystoline” isimli çalışmasında: Sivas’dan alınan iki farklı iki çeşit Talc ve Chrystoline naturel killerin boyar madde Astrazon Mavisinin giderimindeki kullanım potansiyelini araştırmıştır. Bu araştırmada 100 ppm ve 400 ppm, pH =3 ve pH =7 olarak, kil miktarı litrede 1gr ile 4 gr ve sıcaklıklarda 313K ve 333 K olarak çalışmıştır. Genel adsorpsiyon hızı üzerindeki kinetik modellerin karşılaştırılmasında, boya/adsorban sisteminin en iyi yalancı ikinci derece hız modeli tarafından tanımlandığını ortaya çıkarmıştır. Naturel killeri karşılaştırdığında Talc’ın Chrystoline’ye göre daha iyi giderim adsorpsiyon yaptığını kanıtlamıştır. pH 7’de, 300 ppm başlangıç boya derişiminde ve 1020 devir/dk karıştırma süresinde Talc ve Chrystoline için adsorpsiyon kapasitelerini 284 mg/g ve 169 mg/g olarak tesbit etmiştir. Deneysel sonuçlar, bu iki doğal kilin bazik boyaların gideriminde adsorban olarak önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Kul ve Koyuncu, (2010). “Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study” adlı bir araştırma yapmışlardır. Bu araştırmada atık sulardan Pb(II) iyonunun giderilmesinde bentonit kilini kullanmışlardır. Denge süresi olarak 100 dakikayı belirlemişler ve denge süresi üzerinde yaptıkları araştırma sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uygun olup olmadığını ve termodinamik sonuçlara uygunluğunu belirlemişlerdir. Araştırma neticesinde verilerin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğunu ve adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu tesbit etmişlerdir.

Ahmed I. Abd-Elhamid vd. (2019). “Methylene Blue and Crystal Violet Dyes Removal (As A Binary System) from Aqueous Solution Using Local Soil Clay: Kinetics Study and Equilibrium Isotherms” adlı çalışmalarında: Metilen mavisı (MB) ve kristal viyole (CV) boyalarının düşük maliyetli Mısır da bulunan yerel bir killi toprak ile giderilmesini araştırmışlardır. Bu çalışmada ikili sistem ve adsorbat konsantrasyonları gibi çeşitli deneysel koşulların etkisini, zaman, sıcaklık ve pH olarak incelemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiği açısından yapılan çalışma sonucunda Yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe gibi modeller karşılaştırıldığında: Maksimum adsorpsiyona 2 dakikada varmışlar ve Yalancı ikinci dereceden kinetiğine daha iyi uyduğunu tesbit

etmişlerdir. İzoterm olarak Langmuir ve Freundlich olmak üzere iki farklı izoterm hesaplanmıştır. Bu iki izoterm karşılaştırıldığında Langmuir izotermine daha iyi uyduğunu tesbit etmişlerdir. Boya adsorpsiyonu sonrasında killi toprak örnekleri SEM, EDS, FTIR ve XRD ile incelenmiştir. Sulu çözeltilerden en fazla Metilen Mavisini ve Kristal Viyole'nin sırasıyla 47.82 ve 35.71 mg g⁻¹'e kadar giderilmesini sağlamışlardır.

Bendahu vd. (2015). "Removal of Cationic Dye Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption on Algerian Clay" isimli çalışmalarında bir Cezayir kili olan Tiout-Naama (TN) kilinin Metilen Mavisini uzaklaştırma kapasitesini göstermişlerdir yaptıkları çalışmalarında bir Cezayir kili olan Tiout-Naama (TN) kilinin Metilen Mavisini uzaklaştırma kapasitesini göstermişlerdir. Adsorbent olarak alınan metilen mavisini için, temas süresi, adsorban dozu, pH ve sıcaklık gibi birçok parametrenin etkisi araştırmışlardır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için 30 dakikalık bir temas süresini yeterli bulmuşlardır. Çözeltide kalan Metilen Mavisini ppm olarak, 664 nm dalga boyunda UV/Vis Spektrofotometresi ile belirlemişlerdir. Sonuç, olarak Metilen mavisini boyasının Cezayir TioutNaama kiline adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izotermine en uygun olduğunu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 56.85 mg/g olduğunu ortaya çıkarmışlardır.

Abdolahpour vd. (2019). "Removal of Pb (II) Ion and Safranin Dye from Aqueous Solution by Sheep Wool" isimli çalışmalarında Koyunyünü kullanarak sulu çözeltilerde Pb⁺² iyonunu ve safran boyar maddesini giderme yeteneğini oda sıcaklığında adsorpsiyon işlemi yoluyla araştırmışlardır. Metal iyonları derişimini, alev atomik adsorpsiyon spektrofotometre yöntemi ile belirlemişlerdir. Adsorpsiyona pH, etkisini, temas süresi, sıcaklık ve ilk metal iyonları konsantrasyonu Batch yöntemiyle incelemişlerdir Sonuç olarak Pb⁺² iyonu adsorpsiyonu için Freundlich izotermi ve Safranin boyası için Langmuir izoterminin daha iyi uyduğunu buldular. Pb⁺² için maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve safranin iyonları, g başına 12.787 ve 4.653 mg olarak tesbit etmişlerdir. Koyunyünün morfolojik analizini Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapmışlardır.

Günay vd. (2014). "Bazik Mavi-16 Boyarmaddesinin Kil Üzerine Adsorpsiyonu" adlı çalışmalarında: Katyonik bir boya olan bazik mavi-16'nın kesikli bir sistemde montmorillonitik kil üzerine adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon mekanizmalarını araştırmışlardır. Bu

çalışmada farklı sıcaklıklarda, farklı boya başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı pH'larda adsorpsiyon testlerini yapmışlardır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda zeta potansiyel (ZP) ölçümleri ve adsorpsiyondan önce ve sonra kilin FTIR spektrumlarını almışlardır. Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon verilerine, iki parametrelili (Freundlich, Langmuir, Tempkin, Dubinin-Radushkevich (D-R)) ve üç parametrelili (Redlich-Peterson(R-D), Sips, Toth and Khan) adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanarak modellemişler ve izoterm sabitleri hesaplamışlardır. İki parametrelili izoterm modelleri içerisinde Freundlich ve üç parametrelili izoterm modelleri içerisinde ise Sips ve Khan modelleri deney verilerine en uygun modeller olduğunu ortaya çıkarmışlardır.

Loqman vd. (2017). "Adsorptive removal of crystal violet dye by a local clay and process optimization by response surface methodology" adlı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışma da, Kristal Viyole sulu çözeltisinde boyanın uzaklaştırılmasını yapmışlardır. Araştırma laboratuvarında kesikli adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. Belirli sıcaklıkta, beher içerisinde 50 ml, 100 ml, 150 ml, 200 ml Kristal Viyole sulu çözeltilerini 200 devir/dk da karıştırarak 1 gr, 5 gr, 2 gr ve 2.5 gr kil örnekleri ile 15 dk, 30 dk, 45 dk dakikada her bir beherden kil ve çözelti karışımı örnekleri alınarak VR 2000 devir/dk da santrifüj edilerek, 590 nm de UV-Vis, spektrofotometrede ppm olarak çözeltide kalan Kristal Viyole konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Önceden oluşturulmuş kalibrasyon eğrisini kullanarak enterpolasyon yoluyla, bir bileşiğin adsorpsiyonunun da adsorban, maddenin etkisini incelemişlerdir.

Rai vd. (2011). yaptıkları "Adsorption Studies of Crystal Violet on Sand" adlı çalışmalarında şöyle bir açıklamada bulunmuşlar: "*Kristal menekşe boya, zayıf asidik çözeltide tek başına pozitif yüklü iyon olarak bulunur, kuvvetli asidik çözeltide çift yüklü iyon olarak bulunur, çok kuvvetli asidik çözeltide üçlü pozitif yüklü iyon olarak bulunur.*" diye tanımlamışlardır. Güçlü asidik ortamlarda, kristal viyolenin N-atomunda bulunan yalnız elektron çifti, H⁺ iyonları ile bağ oluşturmak yerine, pozitif yüklü metal yüzeye bağlanabilir demişlerdir. Yaptıkları çalışmada bu kristal menekşenin davranışı, Metilen mavisi ve Malahit yeşilinin davranışının tam tersidir sonucuna varmışlardır. Verileri, çeşitli adsorpsiyon izotermi için analiz etmişler ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanmışlar ve adsorpsiyon sabiti 'n' belirlemişlerdir. Lineer regresyon katsayısı R²= 0.904 olarak hesaplamışlardır. Kesişim 0,4357'de (log K) ve eğimi n = 1,39 olarak bulmuşlardır.

Onay ve Özdemir, (2022). “Equilibrium Studies for Dye Adsorption onto Red Clay” adlı çalışma yapmışlar. Katyonik bir boya olan Malahit Yeşilinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını amaçlamışlar ve Kırmızı kil kullanılarak çeşitli deneysel koşullar altında malahit yeşili konsantrasyonunun etkileri, sıcaklık, adsorban miktarı ve adsorpsiyon üzerindeki temas süresini değerlendirmişlerdir. Yüzde boya giderim etkisini incelemek için başlangıç malahit yeşili konsantrasyonu, 25-150 ppm'lik beş farklı miktarda araştırmışlardır. Adsorpsiyonda optimum süreyi bulmak için 30-120 dakika olmak üzere dört farklı değerde çalışmalar yapmışlar ve adsorpsiyon sürecini, Kırmızı kilin ve malahit yeşilinin adsorpsiyon sürecinde, 298, 313 ve 333 K olmak üzere üç farklı derecede olmak üzere Adsorpsiyon işleminde dengeye ulaşıldıktan sonra elde edilen verileri analiz etmişlerdir. Bu verileri izoterm modellerine uygulayarak Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermi ile karşılaştırmışlardır. Deneysel çalışmaların Dubinin-Radushkevich ile daha uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir (Onay ve Özdemir, 2022).

Sarma vd. (2011). yaptıkları “Methylene Blue Adsorption Natural and Modified” adlı bir çalışmada: Asit ile modifiye ettikleri üç kaolinit kili için 303K ile 333K sıcaklık aralığında metilen mavisi adsorpsiyonunda Langmuir tek tabaka kapasitesinde, doğal ve aktif kaolinit killerinde birinci kaolinit için, 45.5 mg/g dan 56.5 mg/g olarak değiştiğini, ikinci kaolinitte, 45.9 mg/g dan 57,8 mg/g olarak değiştiğini , üçüncü kaolinit kilde 46,3 mg/g dan 58.8 mg/g olarak adsorpsiyonun değiştiğini tesbit etmişlerdir.

Ali Boukhemkhem vd. (2022). yaptıkları “Adsorption of crystal violet on kaolinite clay: kinetic and equilibrium study using non-linear models” isimli çalışmalarında: Katyonik bir boya olan Kristal Viyoleyi adsorbe etmesi için, Tamozert kaolinit kilinin verimliliği araştırılmıştır. Bu araştırmada temas süresi, başlangıç boya derişimi, başlangıç pH, sıcaklık gibi proses parametrelerin etkileri test edilmiştir. Araştırmada Kaolinit kil ile Kristal Viyole adsorpsiyonunun 2. Derece kinetik modele en iyi şekilde uyduğunu, tesbit etmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

- Kristal violet (KV): $C_{25}H_{30}ClN_3$ (CAS 548-62-9 Merck)
- Metilen Mavisi (MM): $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (CAS 61-73-4 Merck)
- Safranin Q (SQ) $C_{20}H_{19}N_4^+ \cdot Cl^-$ (CAS 477-73-6 Merck)
- 250 mesh elek
- UltraViyole -VIS mini 1240 SHIMADZU marka Spektrometre cihazı
- Küvet
- Sabit Sıcaklık Isıtıcı Su Banyosu
- Sodyum Karbonat Na_2CO_3
- Cam Balon (600 ml)
- Magnetik karıştırıcı ısıtıcı
- Santrifüj Cihazı
- Karababa/Malatya Doğal ve Aktifleşmiş kil

Çizelge 3.1 Yüzüncü yıl üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında yapılan analizler ve kullanılan cihazlar

ANALİZ	MARKA	MODEL
FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	Thermo Scientific	Nicoleti S10 FT-IR Spectrometer
SEM (Scanning electron microscope)	FEI	Quanta Feg 250

3.1.2 Karababa/ Malatya Kilinin Tedarik Edilmesi

Çalışmada kullanılacak kil Orijinal Karaba/Malatya kil bundan sonra KM, Sodyum Karbonat ile aktifleştirilen Karababa /Malatya Aktif kil ise KMA olarak adlandırılacaktır). Malatya şehir merkezine 10 km uzaklıkta Orduzu Mahallesinde, Malatya Caddesinde bulunan Karababa olarak adlandırılan bölgeden 10 kg alındı.



Şekil 3.1 KM kilinin bulunduğu bölgenin görseli

Çizelge 3.2 Kastamonu üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında yapılan analizler ve kullanılan cihazlar

ANALİZ	MARKA	MODEL
XRD (X Işını Difraksiyonu)	Bruker	D8 Advance
XRF (X Ray Flouresance Spectroscopy)	Spectro	Xepos II
Elementel Analiz Cihazı	Euravector	Ea3000-Single
TGA- DTA (Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi)	Hitachi	Sta7300
BET (Yüzey Alan Ölçüm Cihazı)	Quantachrome	Nova Touch LX4



Şekil 3.2. KM kilini aldığımız bölgenin görseli

3.2 Yöntem

3.2.1 KM Kilinin Sütunlama Sodyum Karbonat (Na_2CO_3), ile Aktivasyonu

Killer gözenekli yapılara sahip maddelerdir. Genişliği 2 nm' den küçük olan gözeneklere mikro gözenek, 2-50 nm arasında olanlara mezo gözenek, 50 nm' den büyük olanlara ise makro gözenek denir fakat tüm katılarda aynı tür gözenek bulunmayacağı gibi, bütün gözenek çeşitleri de bir katıda aynı anda bulunmayabilir (Alacabey, 2014). Nitrik Asit (HNO_3), Sodyum Hidroksit (NaOH), İngiliz Sodası (NaHCO_3), Hidroklorik Asit (HCl), Sülfürik Asit (H_2SO_4), ile yaptığımız kil aktivasyonunda B.E.T (Brauner, Emmet, Teller) yüzey analizi sonucuna göre yeterli aktivasyon sağlanmadığı tesbit edilmiştir. Bu nedenle Na_2CO_3 (Sodyum Karbonat) aktivasyon için kullanılmıştır. 1 kg saf Sodyum karbonat (Na_2CO_3) alındı. Malatya ili Karababa civarından 10 kilogram kil toplandı. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fizikokimya bölümü Araştırma laboratuvarına getirildi. Havan da dövülerek çok ince taneli hale getirildi. 250 mesh lik elekte elendi. Daha sonra ağzı açık bir kaptta 100 °C'de 24 saat etüvde kurutuldu. Böylece Karababa/Malatya naturel kili adsorbantı hazırlandı. Killi toprağı özel olarak aktifleştirmek için etrafı cam pamuğı ile kaplanmış 1000 ml cam balon içerisine 500 ml saf su ve 25 gram Karababa/Malatya natürel kili konuldu. Bunun üzerine 1,25 Molar 500 ml. konuldu ve içerisine mağnetik karıştırıcı atıldı. Mağnetik karıştırıcılı ısıtıcı ile 300 °C

'de 48 saat geri soğutucu altında ısıtılarak çözelti kaynatıldı. Daha sonra çözelti süzgeç kağıdından süzüldü ve süzgeç kağıdında kalan aktifleşmiş kil 15 defa son pH değeri yaklaşık 7,1 oluncaya kadar saf su ile yıkandı. 48 saat açık havada ve 24 saat 60 °C' de etüvde kurutuldu. Örnek önce havanda dövülerek kurutma sırasında topaklanan madde ince taneli hale getirilerek 235 mesh elekten geçirildi ve desikatörde saklandı. Natürel ve Aktifleşmiş Karababa Malatya kili örnekleri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına, SEM (Scanning electron microscope), FTIR (Fourier TransformInfrared Spectroscopy) analizleri için, gönderildi. Ayrıca Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına da gönderildi. 300 °C 'de Kalsinasyona tabi tutularak, kristal suyu ve karbondioksit molekülleri uzaklaştırıldı. B.E.T (Brunauer , Emmet, Teller) yüzey alanı analizi, XRD (X Işını Difraksiyonu), XRF (X Ray Flouresance Spectroscopy), TGA- DTA (Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi) analizleri ve elementel olarak analizleri yapıldı. Analiz sonuçları bulgular bölümünde gösterilmiştir.

3.2.2 KM ve KMA Killeri ile yapılan Adsorpsiyon Deneyleri

Yapılan çalışmada, atık sulardaki KV, MM, SQ boyar maddelerinin ucuz maliyetle uzaklaştırılması yapılabilir mi? Malatya ili Karababa yöresinde bulunan doğal ve aktive edilmiş adsorbent toprak kil kullanılabilir mi? Sorularına cevap aradık. Bu soruların cevabını bulabilmek için, Adsorpsiyona farklı pH' ların etkisi optimum çalışma koşulları belirlenirken, farklı pH' larda (pH 2-4-6-8-10), alınan boyar maddelerin KM ve KMA tarafından adsorpsiyonu incelenmiş ve en iyi adsorpsiyonun pH 6' da gerçekleştiği tesbit edilmiştir. Bundan dolayı tüm deneyler pH 6 'da yapılmıştır. Çözelti pH ayarlamaları 0.1M HCl (hidroklorik asit) ve 0.1M NaOH (Sodyum Hidroksit) çözeltileri alınarak pipetle damla damla boyar maddelere katılarak ve aynı zamanda pH değerleri ölçülerek yapılmıştır. Farklı derişimlerde, 500'er mililitre 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 60 ppm, 70 ppm, 80 ppm, olarak her birinden sekizer tane KV, MM, SQ çözeltileri, toplam da 24 ayrı beherde çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltileri sırası ile 298K, 303K, 308K, 313K, 318K derece sıcaklıklarda ayrı ayrı her 500 ml çözeltiye 0.5 gram doğal KM kili eklenerek magnetik karıştırıcı ile 600 rpm de karıştırıldı. Değişik zaman aralıklarında 0- 2 – 5 – 10 – 20 – 30 – 40 – 50 – 60 – 70 – 80 – 90 -100 – 110 – 120 – 130 – 140 -150

ve 180. dakikalarda çözeltilerden 5 ml örnekler alınarak, santrifüjlenip, UltraViyole -VIS mini 1240 SHIMADZU marka Spektrometre cihazında, 1 cm ışın yollu kristal cam küvetler kullanılarak, 590 nanometre KV çözeltileri için, 660 nanometre MM çözeltileri için, 518 nanometre SQ çözeltileri için farklı dalga boylarında, adsorbansları ölçülmüştür. Bu adsorbansları ve çözeltilerde kalan boyar madde derişimleri kayıt edilmiştir. Aynı deneyler Sodyum Karbonat (Na_2CO_3) ile aktive edilmiş kil üzerinde tekrarlanmıştır. Sonuçlar kayıt altına alınmıştır.

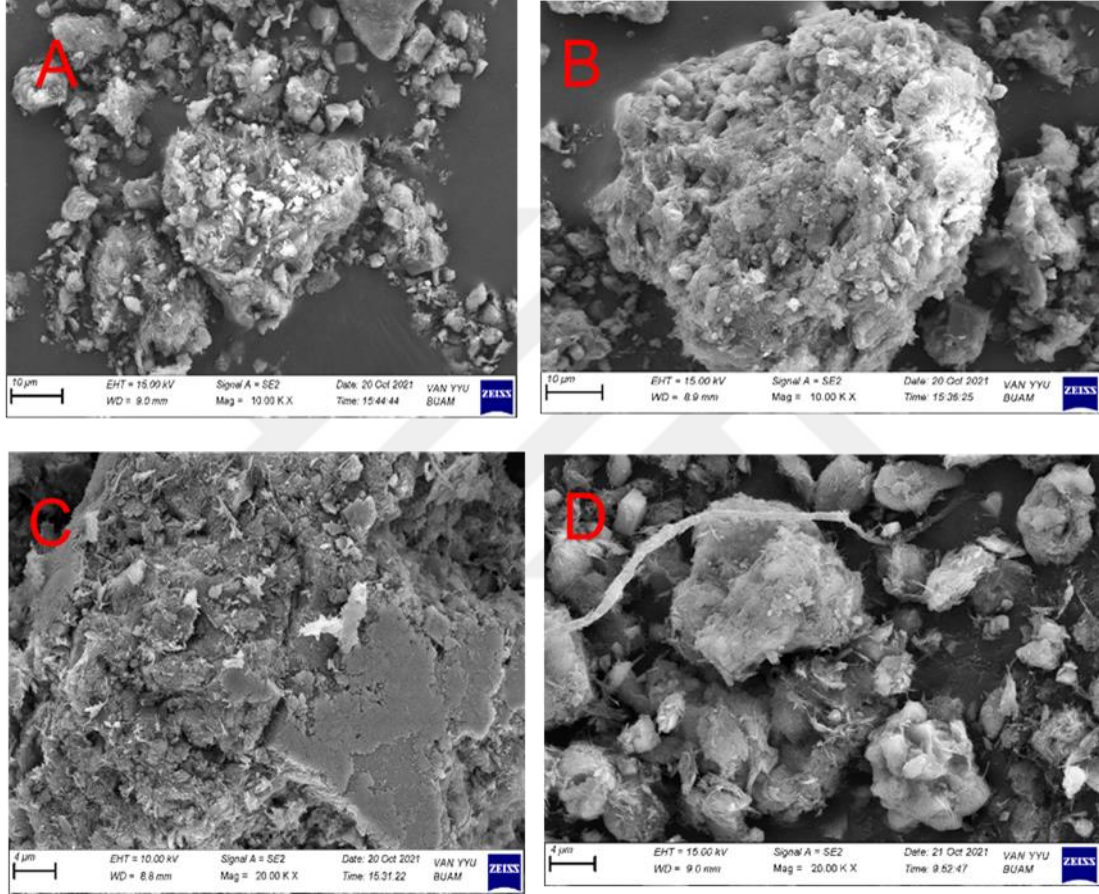




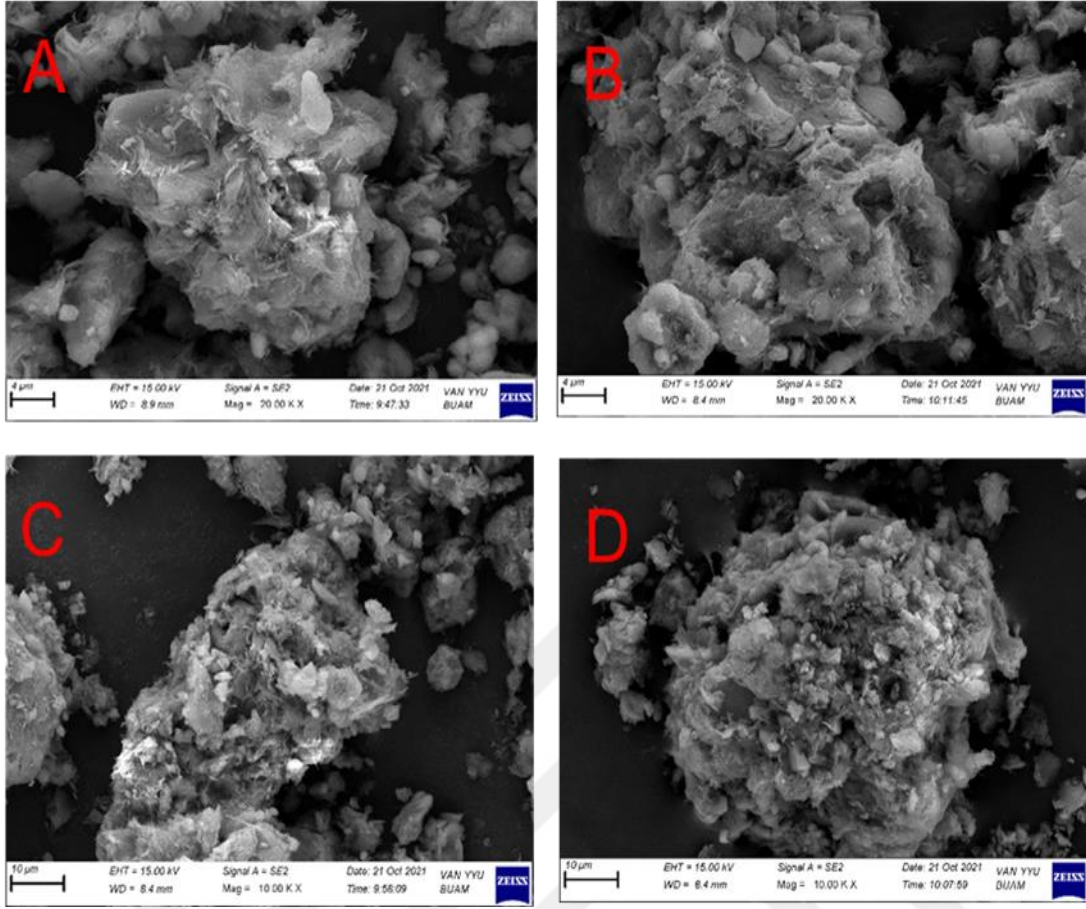
4. BULGULAR

4.1 Yüzey Morfolojisi

KM ve KMA Kil örneklerinin ince altın tabaka ile kaplanmış SEM görüntüleri alındı.



Şekil 4.1 Doğal KM kiline ait SEM görüntüleri (A- Orjinal KM. B- KV ile Etkileşmiş. C- MM ile etkileşmiş. D- SQ ile etkileşmiş SEM görüntüleri).



Şekil 4.2 Aktifleşmiş KM kiline ait SEM görüntüleri (A- Aktif KMA. B- KV ile etkileşmiş. C- MM ile etkileşmiş D- SQ ile etkileşmiş KMA SEM görüntüleri)

Şekil 4.1 ve şekil 4.2'ye bakıldığında Doğal KM ve Aktifleşmiş KM killerin adsorpsiyon yapılmadan önce, yüzeylerinin heterojen özellikte olduğu ve kısmen küresel gözenek yapısına sahip olduğu görülebilir. Ayrıca killerin yüzeylerinde silindirik ve kompakt oluşumların varlığı belirtilebilir. Adsorpsiyon yapıldığında ise, bu gözenekler boyar madde ile kaplanıp, heterojenliğin kısmi olarak kaybolduğu ve homojen bir yüzeye dönüştüğü ortaya çıkmaktadır.

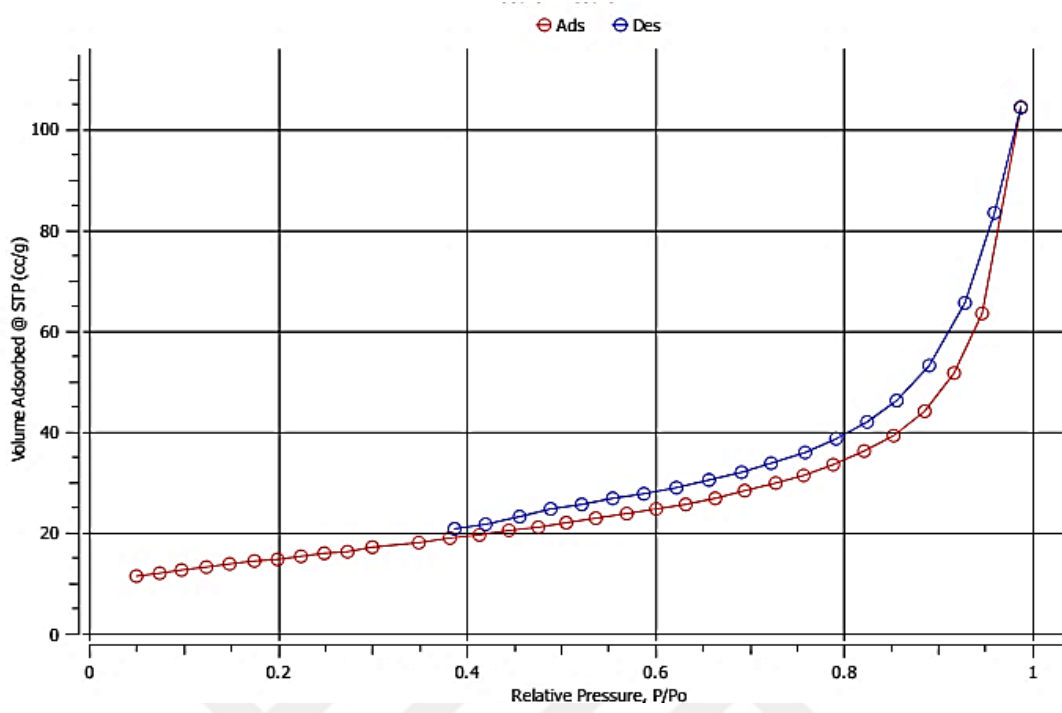
Çizelge 4.1 Doğal KM kili ve KV, MM, SQ ile adsorbe edilmiş KM kil Elemental Analiz Sonuçları

Element	Karababa /Malatya Doğal kil Elemental Analizi (gr)	KV Adsorbe etmiş doğal kilin % Ağırlıkça elementel analizi (gr)	MM Adsorbe etmiş doğal kilin % Ağırlıkça elementel analizi (gr)	SO Adsorbe etmiş doğal kilin % Ağırlıkça elementel analizi (gr)
O	42.91	29.65	38.73	43.26
F	0.87	Yok	1.09	1.05
Mg	6.47	5.93	6.51	8.78
Al	4.46	5.60	5.61	3.99
Si	17.43	30.08	22.45	14.48
K	0.95	1.48	1.35	0.77
Ca	17.23	10.83	13.53	19.69
Fe	7.94	12.58	8.34	5.98

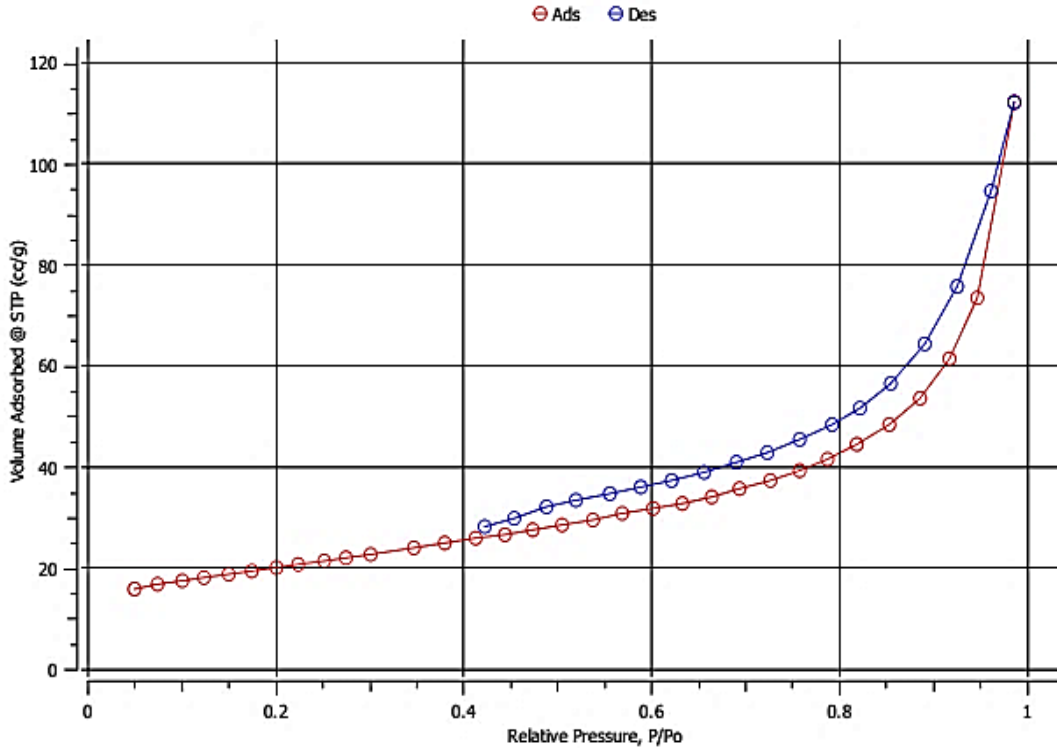
Çizelge 4.2 Aktifleşmiş KM kili ve KV, MM, SQ ile adsorbe edilmiş KMA kil Elemental Analiz Sonuçları

Element	Karababa /Malatya Aktif kil Elemental Analizi (gr)	KV Adsorbe etmiş Aktif kilin % Ağırlıkça elementel analizi (gr)	MM Adsorbe etmiş Aktif kilin % Ağırlıkça elementel analizi (gr)	SO Adsorbe etmiş Aktif kilin % Ağırlıkça elementel analizi (gr)
O	49.94	39.61	34.37	41.66
F	0.78	0.81	Yok	Yok
Mg	2.95	6.63	5.52	4.71
Al	1.93	5.34	3.49	4.22
Si	6.80	20.63	13.46	16.25
K	0.36	2.13	1.62	0.94
Ca	34.51	15.50	28.30	25.29
Fe	2.74	6.99	13.23	6.93

4.2. BET Yüzey alanı ölçümleri



Şekil 4.3 KM kiline ait B.E.T analizi sonucu oluşan adsorpsiyon ve desorpsiyon grafikleri



Şekil 4.4 KMA kiline ait B.E.T analizi sonucu oluşan adsorpsiyon ve desorpsiyon grafikleri

Çizelge 4.3 KM ve KMA adsorbentlerine ait BET analizleri

	KM	KMA
Mikro gözenek hacmi (cc/g)	0.00034	0.004547
Mikro gözenek alanı (m ² /g)	0.4751	10.5099
Harici Yüzey alanı (m ² /g)	52.2087	61.4729
Toplam gözenek hacmi (cc/g)	0.1502	15.4074
Ortalama yarıçapı (nm)	1.8995	1.8926
Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	52.6838	71.9828

KM ve KMA kilerinin yüzey alanları azot gazı (N₂) ortamında BET yüzey analizi yapılmış hesaplama sonucunda, KM için Spesifik yüzey alanı 52.6838 m²/g olarak bulunmuştur. Bu değer KMA adsorbenti için ise 71.m²/g olarak deneysel olarak bulunmuştur. Şekil 4.3 ve şekil 4.4 de verilen B.E.T yüzey alanı ölçümleri grafiklerini incelediğimizde adsorbentlere ait izotermlerin tip 3 izotermine uyduğunu , KM ve KMA killerinin gözenek hacimlerini gösteren bilgilerin olduğu çizelge 4.2 yardımıyla mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek alanının arttığı tesbit edilmiştir. Buna ek olarak çizelge 4.3’ de KM kili ile KMA kili kıyaslandığında KM Aktifleşmiş kilin gözenek hacminde bariz bir artışın olduğu ve analiz sonucunda ortalama gözenek çapının ise azaldığı gözlemlendi. Mikro gözenek alanının Doğal KM kilinde 0.47 m² /g Aktifleşmiş KM kilinde ise 10.5099 m² /g olduğu, Spesifik yüzey alanlarının Doğal KM kilinde 52.6838 m² /g Aktifleşmiş KM kilinde ise 71.9828 m² /g olarak ölçüldüğü görüldü. Ayrıca B.E.T analizleri sonucunda toplam gözenek hacminin arttığı, ortalama gözenek çapının ise azaldığı gözlemlendi.

4.3. XRF Analizleri

XRF analizleri Doğal KM kili için yapıldı. Kalitatif analiz sonucunda doğal KM kilinin bileşenleri şunlardır: Kalsit, Dolomit, Paligorskit (Atapulgit), Kuvars, İllit, Mika Minerali, Klorit Minerali, Kaolinit, Montmorillonit olarak bulunmuştur. Kantitatif Analiz sonucunda ise Doğal KM kilinin % bileşenleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.4 Doğal KM kilinin XRF Analizi Sonucu Bileşenlerin % değerleri

A.Za %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O %	MgO %	MnO %	Na ₂ O %	P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	TiO ₂ %
30.40	5.4	23.8	4.1	0.9	8.4	0.1	0.1	0.1	25.3	0.3

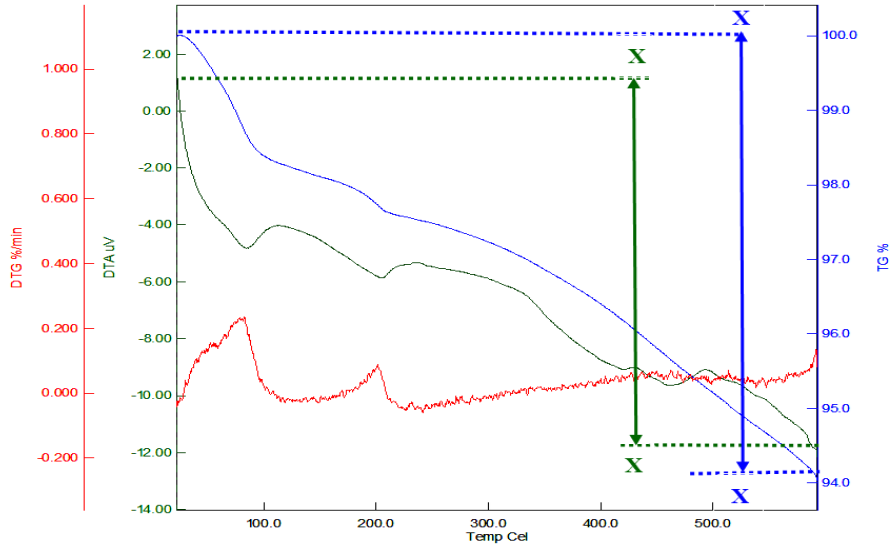
4.4. DTA – TGA Çalışmaları

4.4.1 Termogravimetrik Analiz

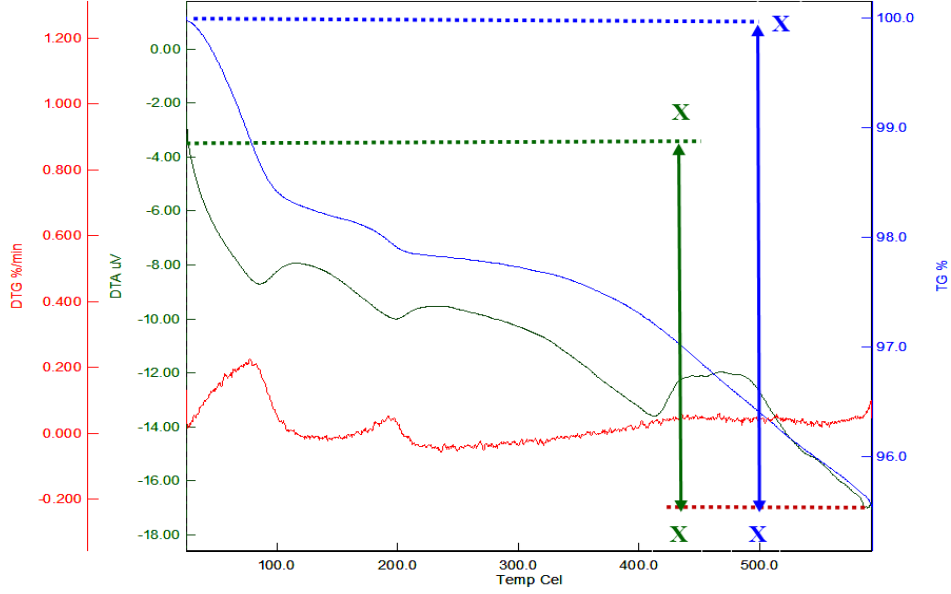
Termogravimetrik Analiz yönteminde ısıtılan KM ve KMA kil örneklerinin % kütle kaybının sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmesi ile bir grafik elde edilir (Alacabey, 2014). Şekil 4.5 de verilen termal bozunma eğrisine göre KM doğal kilinden yaklaşık ağırlıkça %6 oranında H₂O ve CO₂ uzaklaşmıştır. Şekil 4.6 de verilen termal bozunma eğrisine göre KM aktif kilinden ise yaklaşık ağırlıkça %3 oranında CO₂ uzaklaşmıştır.

4.4.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta örnek ve ısıtılarak kararlı olan referans bir maddeye aynı sıcaklık yükselişi programı uygulanır. Şekil 4.5 de verilen termogramda yaklaşık 90 °C ve 200 °C de görülen pikler KM kilinin ekzotermik olarak bozunduğunu temsil eder. Şekil 4.6 da verilen termogramda yaklaşık 100 °C ve 200 °C’de görülen pikler KMA kilinin ekzotermik olarak bozunduğunu temsil eder.



Şekil 4.5 KM kil materyali kullanılarak yapılan TGA-DTA analiz grafikleri

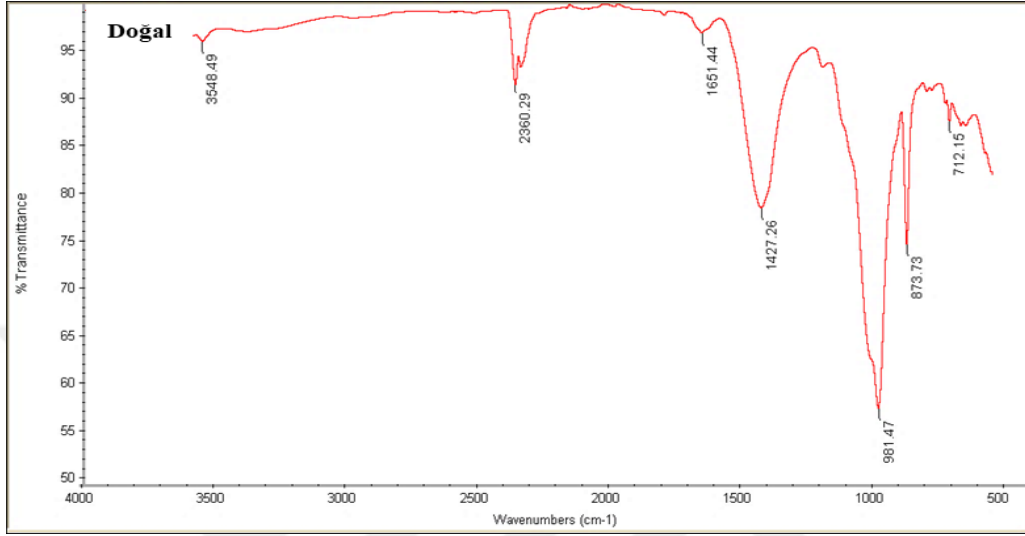


Şekil 4.6 KMA kil materyali kullanılarak yapılan TGA-DTA analiz grafikleri

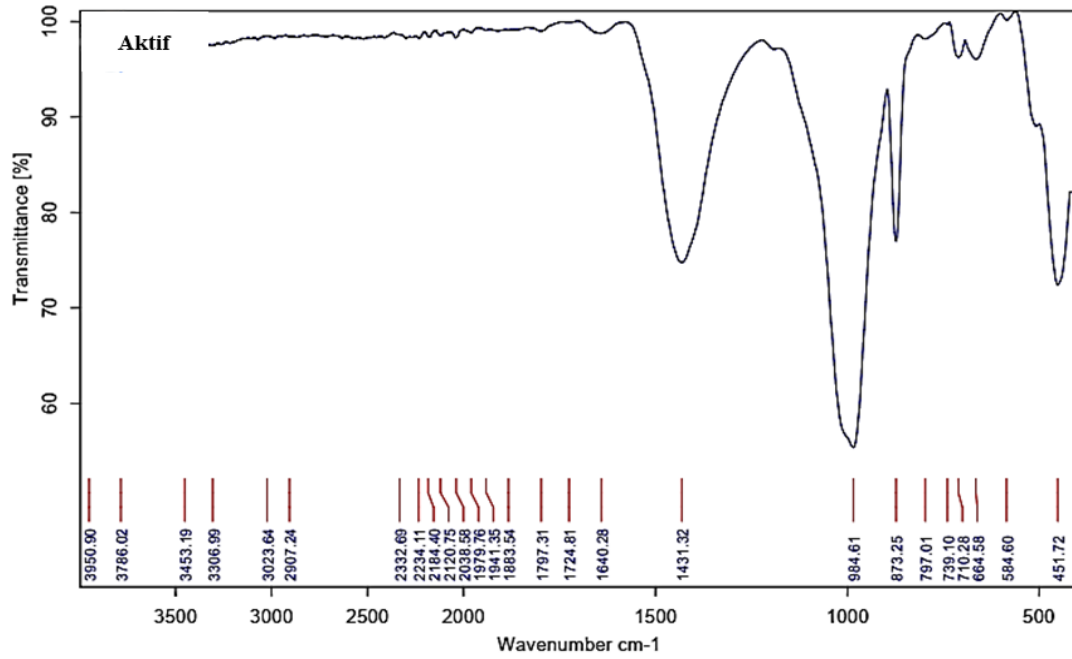
4.5 FTIR Ölçümleri

KM ve KMA'nin yapı analizi FTIR spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. KM ve KMA örnekleri 50 - 100 mg kadar KBr ya da NaBr, alındı. 2 mg kadar numune

ile havanda karıştırıldı. (Numune / KBr veya NaBr oranı 1 / 100 olarak ayarlandı.) Vakum altında sıkıştırılarak ince bir disk hazırlandı. Bu disk özel taşıyıcısına konulup alete yerleştirildi. Doğal ve Aktifleşmiş KM killerin FT-IR spektrumu 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında alınmıştır.



Şekil 4.7 KM kil materyali kullanılarak yapılan FTIR grafikleri



Şekil 4.8 KMA kil materyali kullanılarak yapılan FTIR grafikleri

KM ve KMA killerin FTIR spektrumu şekil 4.7 ve şekil 4.8’de verilmiştir. Genel olarak, kili oluşturan birimler mineraller arasında hidroksil grupları, tetrahedral

silikat/alüminat anyonları, oktahedral metal katyonları ve ara katman katyonları bulunur. 3000 ile 3750 cm^{-1} arasındaki geniş bantlar, silanol gruplarında ve suda O-H gerilmesinin varlığından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 3548 cm^{-1} 'deki geniş ve yayılmış pik, özellikle OH^- grubu titreşimini göstermektedir. 2360 cm^{-1} 'de görülen pik, atmosfer kaynaklı CO_2 'yi göstermektedir. 1651 cm^{-1} 'de görülen pik, Karababa/Malatya kili içerisinde hapis edilmiş suyu göstermektedir. 1427 cm^{-1} 'de gösterilen soğurmaya ait pik kilde var olan kalsiyum oksit titreşimini göstermektedir. 712 cm^{-1} 'de FTIR cihazı tarafından çizilen pik Si-O titreşimini ve 873 cm^{-1} 'de çizilen pik Al-O gerilme titreşimlerini gösterir. Ayrıca Kuvars tepe noktaları da tespit edilmiştir. KM kilinde bulunan 2360 cm^{-1} ve 3548 cm^{-1} OH ve CO_2 pikleri KMA FTIR spektrumunda kaybolmuştur. Bunlardan başka çizilen pikler mukayese edildiğinde KM kilinin KMA kiline göre daha nemli olduğu tesbit edilmiştir. Elde edilen pikler literatüre uygundur (Bilgiç ve Bilgiç, 2019).

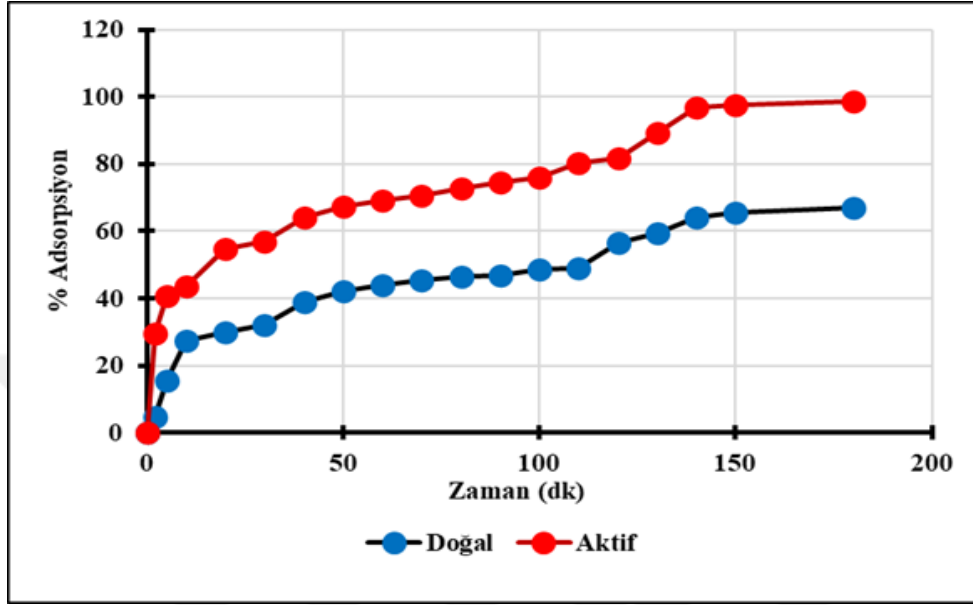
4.6 Adsorpsiyonun Denge Noktasının Bulunması

Adsorpsiyon olayı zamana bağlı olarak değişir. Adsorpsiyon esnasında adsorbentin yüzeyine başlangıçta boyar madde hızlı tutunurken belli bir zaman sonra madde yüzeyinde adsorpsiyon, desorpsiyon olayı dengeye ulaşır. Bu denge grafiği zamana karşı % Adsorpsiyon olarak çizilir (Alacabey, 2014).

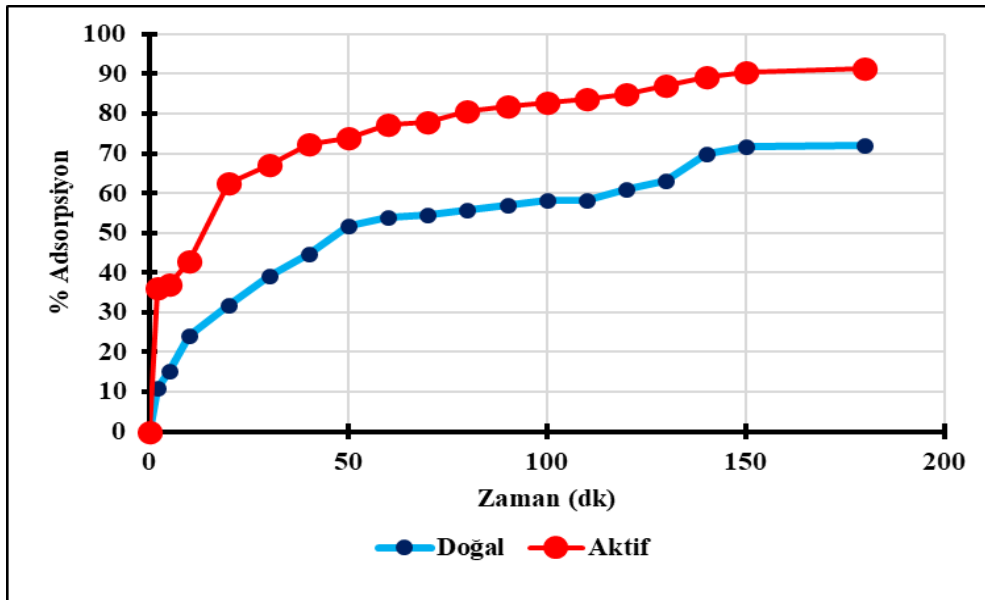
4.6.1 KM ve KMA killeri üzerinde KV, MM, SQ Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon Dengelerinin Bulunması

KV'nin Adsorpsiyon, Desorpsiyon Dengesinin bulunması için, 500 ml, 80 ppm KV çözeltileri 2 ayrı beherde pH = 6 da hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 600 rpm de manyetik karıştırıcı ile su banyosunda 303 K de sabit sıcaklıkta karıştırılarak, içerisine 0.5 gr KM ve KMA killeri ayrı ayrı çözeltilere atılmıştır. Belirli zaman aralıklarında çözeltilerden 5 ml örnekler alınarak, 3000 devir/dk da santrifüflendikten sonra UV spektrofotometre cihazında okunmuştur. Okunan değerler kayıt altına alınmış, % Adsorpsiyon-Zaman grafiği çizilmiştir. Şekil 4.9 da Çizilen grafikte Adsorpsiyon, Desorpsiyon dengesine 180. dakikada ulaşıldığı tesbit edilmiştir. Bu deneyler MM ve SQ boyar maddeleri için de tekrarlanmıştır. MM ve SQ boyar maddeleri içinde 180.

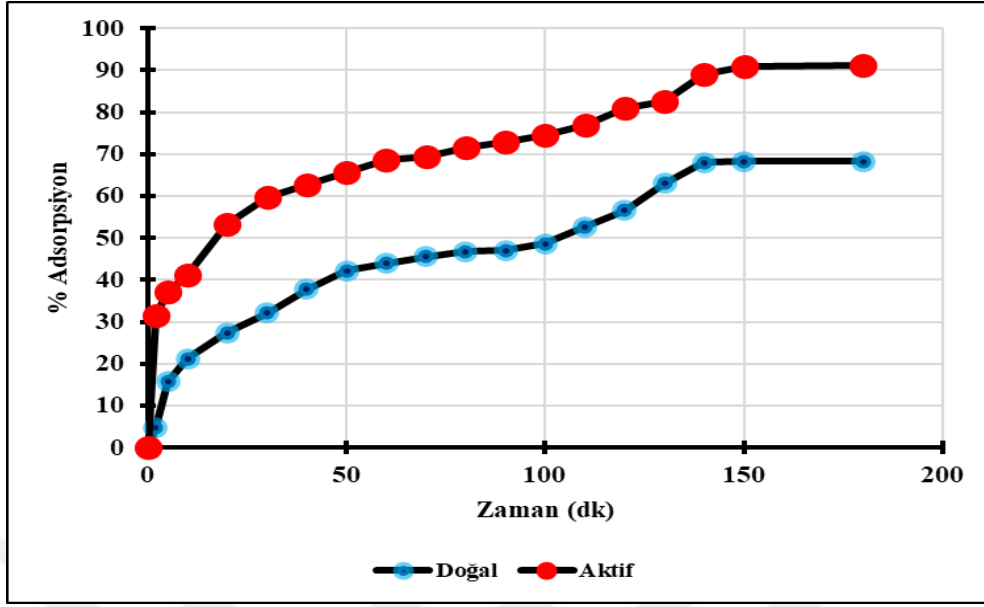
Dakikalarda dengeye ulaştığı Şekil 4.10 ve şekil 4.11 de görülmüştür. KM ve KMA killeri KV, MM, SQ boyar maddelerinin giderilmesinde sırasıyla, KV için % 66.83 ve % 98.59 oranın da, MM için % 71.92 ve % 91.38, SO için % 68.33 ve % 91.3 uzaklaştırma sağlandığı tesbit edilmiştir.



Şekil 4.9 KV Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonu denge noktasının grafiği (C_0 : 80 ppm, V: 0.5 L, m: 0.5 g, T: 303 K)



Şekil 4.10 MM Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonu denge noktasının grafiği (C_0 : 80 ppm, V: 0.5 L, m: 0.5 g, T: 303 K)



Şekil 4.11 SQ Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonu denge noktasının grafiği (C_0 : 80 ppm, V: 0.5 L, m: 0.5 g, T: 303 K)

4.7 Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Olayına Etkisi

Adsorban miktarı Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Adsorban miktarı adsorpsiyon kapasitesini bir noktaya kadar artırır ancak belli bir noktadan sonra eklenen adsorban miktarı adsorblanan boyar madde miktarını arttırmaz. Bunun nedeni aktif bölgelerin örtüşmesi ve yüksek dozlarda artan parçacık toplanması olabilir (Kılıç vd, 2015; Padmavathy vd, 2016).

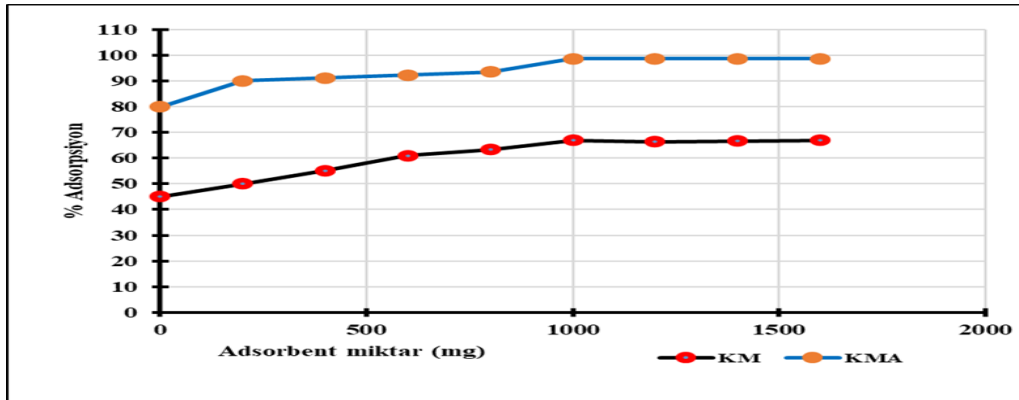
4.7.1 KM Ve KMA Killeri Üzerine KV, MM, SQ Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonunda Adsorban Miktarının Etkisinin Araştırılması

KM ve KMA killeri üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyonunu araştırmak için kullanılan kil miktarı ile adsorbe edilen boyar madde KV miktarlar arasındaki orantı deneysel olarak belirlenmiştir. 1000 ppm KV çözeltisinden 80 ppm konsantrasyonunda 1'er litrelik sekiz tane KV çözeltisi hazırlanmıştır. 303 K sıcaklığa ayarlanmış su banyosuna bırakıldı. 600 dev/dk karıştırma hızında çözeltilerin sıcaklığı 303 K olarak ayarlandı. Daha sonra KM ve KMA killlerinden 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600'er mg tartıldı. KV çözeltilerine ilave edildi. 180. dakikada dengeye ulaştığında,

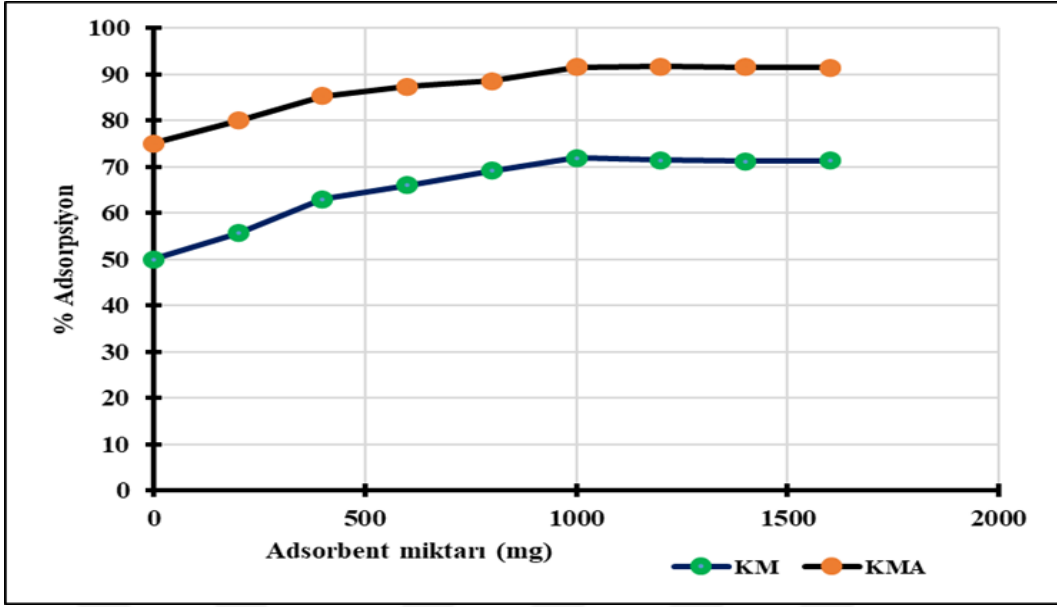
sekiz ayrı çözeltilerden 5'er ml örnekler deney tüplerine konularak, santrifüj edilmiş ve 590 nm dalga boyunda UV cihazında okunmuştur. Veriler şekil 4.12'de grafiğe geçirildi. Aynı işlemler MM boyar maddesi için tekrarlandı 660 nm dalga boyunda spektrofotometrede okundu Veriler grafiğe geçirildi. Şekil 4.13'de gösterildi. Yukarıdaki işlemler SQ boyar maddesi için tekrarlandı 518 nm dalga boyunda spektrofotometrede okundu. Veriler grafiğe geçirildi. Şekil 4.14'de gösterildi. Ölçümler sonucunda KM kilinin litrede 1 g adsorban miktarı alınarak KV boyar maddesi KM kili üzerinde % 66.92 adsorpsiyon ile çözeltilerden uzaklaştırılmıştır. KMA kilinde ise yine litrede 1 gram kil çözeltiye karıştırılarak, KV boyar maddesi % 98.71 oranında uzaklaştırılmıştır. Daha yüksek miktarlarda KV boyar madde çözeltilerine KM ve KMA killeri katılmasına rağmen adsorpsiyonda kayda değer bir artış olmamıştır. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda KM ve KMA killeri için 1 gram adsorban miktarı kullanılmıştır.

Aynı işlemler MM boyar maddesi için tekrarlandı 660 nm dalga boyunda spektrofotometrede okundu. Araştırmalar sonucunda KM kilinde litrede 1 gram adsorban miktarı ile MM boyar maddesinde % 72.02 ve KMA kilinde ise 91.58 oranında sonuç elde edildi. Daha yüksek miktarlarda bu oran biraz artmasına rağmen kayda değer bir yükseliş olmamıştır. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda KM ve KMA killeri için 1 gram adsorban miktarı kullanılmıştır.

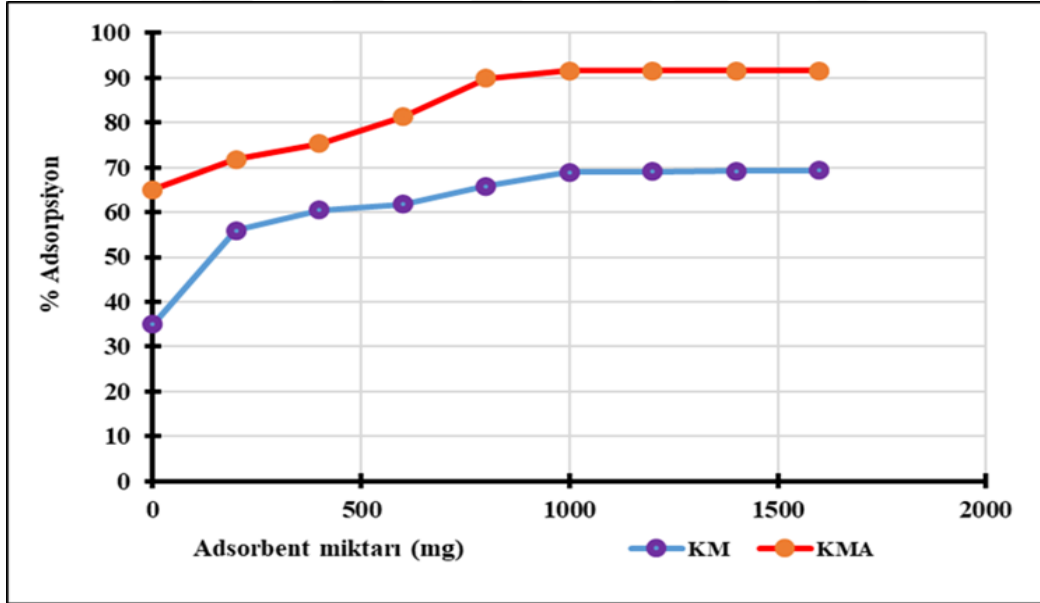
Aynı işlemler SQ boyar maddesi için tekrarlandı Okunan değerler sonucunda KM kilinde litrede 1 gram adsorban miktarı ile SQ boyar maddesinde % 69 ve KMA kilinde ise 91.35 oranında sonuç elde edildi. Daha yüksek miktarlarda bu oran biraz artmasına rağmen kayda değer bir yükseliş olmamıştır. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda KM ve KMA killeri için 1 gram adsorban miktarı kullanıldı.



Şekil 4.12 KV Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonunun denge noktası grafiği (V: 1 L, C₀: 80 ppm, T: 303 K, t: 180 dk)



Şekil 4.13 MM Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonunun denge noktası grafiği (V: 1 L, C₀: 80 ppm, T: 303 K, t: 180 dk)



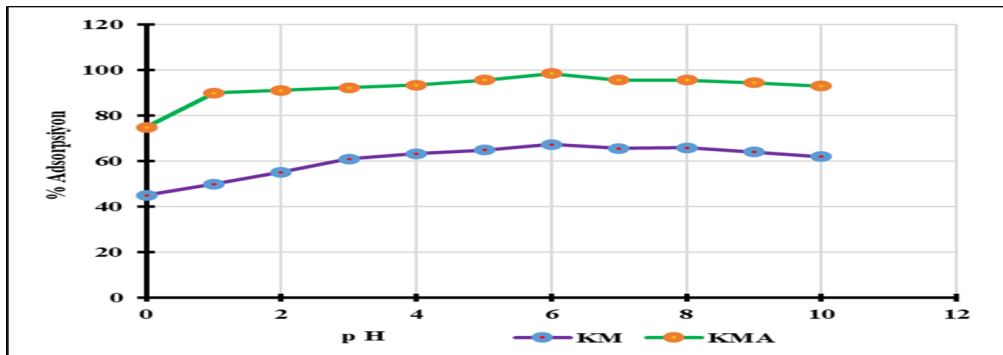
Şekil 4.14 SQ Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonunun denge noktası grafiği (V: 1 L, C₀: 80 ppm, T: 303 K, t: 180 dk)

4.8 Başlangıç pH'ının Adsorpsiyon İşlemine Etkisi

Adsorban madde üzerinde boyar maddelerin tutunmasını etkileyen önemli bir etkende de pH'dır. pH, sayısı çözeltideki boyar maddenin katı kil yüzeyinde tutunma bölgelerindeki anyon, katyon yük dağılımını değiştirerek, adsorban ve adsorbent arasındaki önemli değişikliklere sebep olmaktadır (Alacabey, 2014).

4.8.1 KM ve KMA Killeri Üzerine KV, Adsorpsiyonunda Optimum Adsorpsiyon pH'ının Bulunması

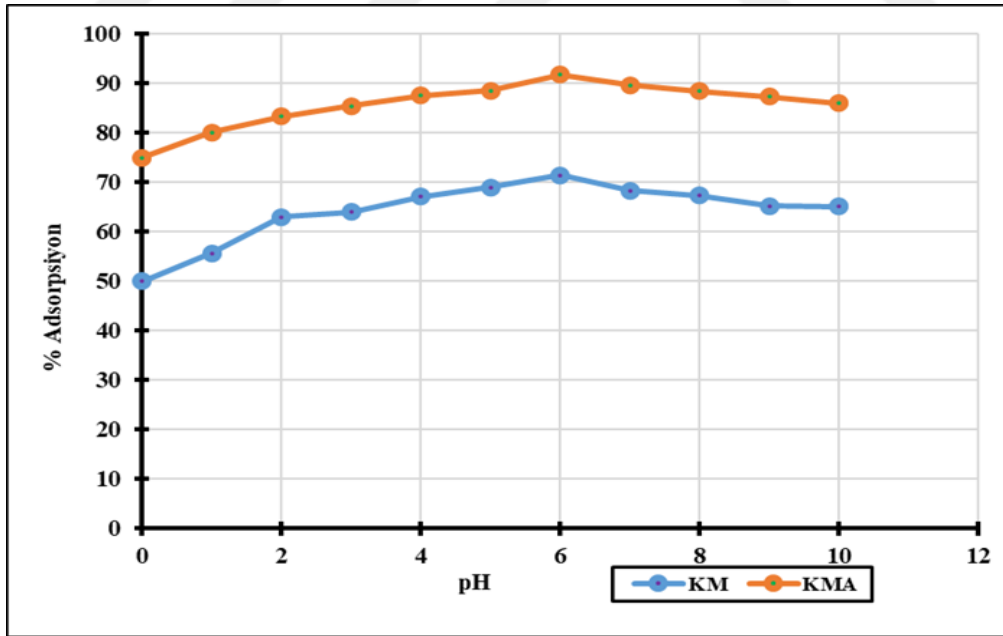
Deneilerimizde Optimum adsorpsiyon' nun bulunması amacıyla KV boyar maddesinin en uygun pH' da atık sulardan uzaklaştırılmak için kullanılan KM ve KMA killerin etkisini incelemek için çözelti başlangıç pH değerleri 1-10 aralığında alınmış ve deneyler yapılmıştır. Çözelti pH ayarlamaları 0.1M HCl (hidroklorik asit) ve 0.1M NaOH (Sodyum Hidroksit) çözeltileri alınarak pipetle damla damla boyar maddelere katılarak ve aynı zamanda pH değerleri ölçülerek yapılmıştır. pH 8 ve onun üstü değerlerde KV boyar maddesi bozunmaya uğradığı için pH 10 üstündeki değerlerde deneyler yapılmamıştır. Araştırmada 80 ppm 1 litre KV boyar maddesi için kullanılan KM ve KMA killeri litrede 1 gramdır. Deneyler sonucunda çizilen grafik Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Grafiğe baktığımızda başlangıç pH değeri 6 olan çözelti ile yapılan çalışma, KM ve KMA killeri üzerine KV adsorpsiyonunda en yüksek değer olarak bulunmuştur.



Şekil 4.15 KV Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonu pH grafiği
(C₀: 80 ppm, V: 0.5 L, T: 298 K, m: 1 g, t: 180 dk.)

4.8.2 KM ve KMA Killeri Üzerine MM, Adsorpsiyonunda Optimum Adsorpsiyon pH' ının Bulunması

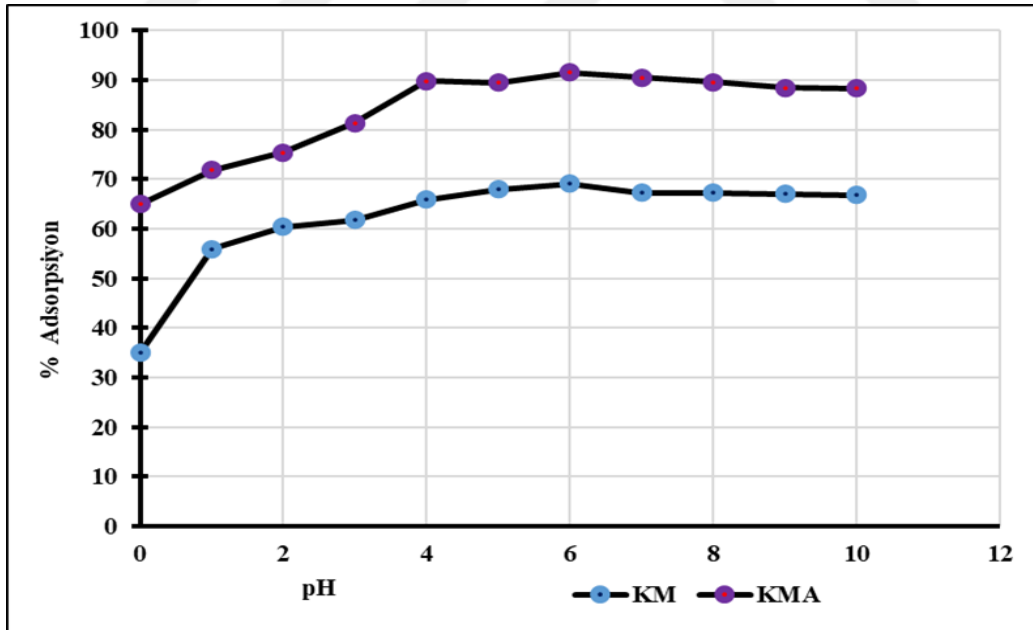
Deneylerimizde Optimum adsorpsiyon' nun bulunması amacıyla MM boyar maddesinin en uygun pH' da atık sulardan uzaklaştırılmak için kullanılan KM ve KMA killерinin etkisini incelemek için çözelti başlangıç pH değerleri 1-10 aralığında alınmış ve deneyler yapılmıştır. Çözelti pH ayarlamaları 0.1M HCl (hidroklorik asit) ve 0.1M NaOH (Sodyum Hidroksit) çözeltileri alınarak pipetle damla damla boyar maddelere katılarak ve aynı zamanda pH değerleri ölçülerek yapılmıştır. pH 10 ve onun üstü değerlerde MM boyar maddesi bozunmaya uğradığı için pH 10 üstündeki değerlerde deneyler yapılmamıştır. Araştırmada 80 ppm 1 litre MM boyar maddesi için kullanılan KM ve KMA killeri litrede 1 gramdır. Deneyler sonucunda çizilen grafik Şekil 4.16'de gösterilmiştir. Grafiğe baktığımızda başlangıç pH değeri 6 olan çözelti ile yapılan çalışma, KM ve KMA killeri üzerine MM adsorpsiyonunda en yüksek değer olarak gözükmektedir.



Şekil 4.16 MM Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonu pH grafiği
(C₀: 80 ppm, V: 0.5 L, T: 298 K, m: 1 g, t: 180 dk.)

4.8.3 KM ve KMA Killeri Üzerine SQ, Boyar Maddesi Adsorpsiyonunda Optimum Adsorpsiyon pH'ının Bulunması

Denelerimizde Optimum adsorpsiyon' nun bulunması amacıyla SQ boyar maddesinin en uygun pH' da atık sulardan uzaklaştırılmak için kullanılan KM ve KMA killerin etkisini incelemek için çözelti başlangıç pH değerleri 1-10 aralığında alınmış ve deneyler yapılmıştır. Çözelti pH ayarlamaları 0.1M HCl (hidroklorik asit) ve 0.1M NaOH (Sodyum Hidroksit) çözeltileri alınarak pipetle damla damla boyar maddelere katılarak ve aynı zamanda pH değerleri ölçülerek yapılmıştır. pH 10 ve onun üstü değerlerde SQ boyar maddesi bozunmaya uğradığı için pH 10 üstündeki değerlerde deneyler yapılmamıştır. Araştırmada 80 ppm 1 litre SQ boyar maddesi için kullanılan KM ve KMA killeri litrede 1 gramdır. Deneyler sonucunda çizilen grafik Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Grafiğe baktığımızda başlangıç pH değeri 6 olan çözelti ile yapılan çalışma, KM ve KMA killeri üzerine SQ adsorpsiyonunda en yüksek değer olarak gözükmektedir.



Şekil 4.17 SQ Boyar maddesinin KM ve KMA kili üzerine adsorpsiyonu pH grafiği
(C₀: 80 ppm, V: 0.5 L, T: 298 K, m: 1 g, t: 180 dk.)

4.9 Adsorpsiyon İzotermeleri

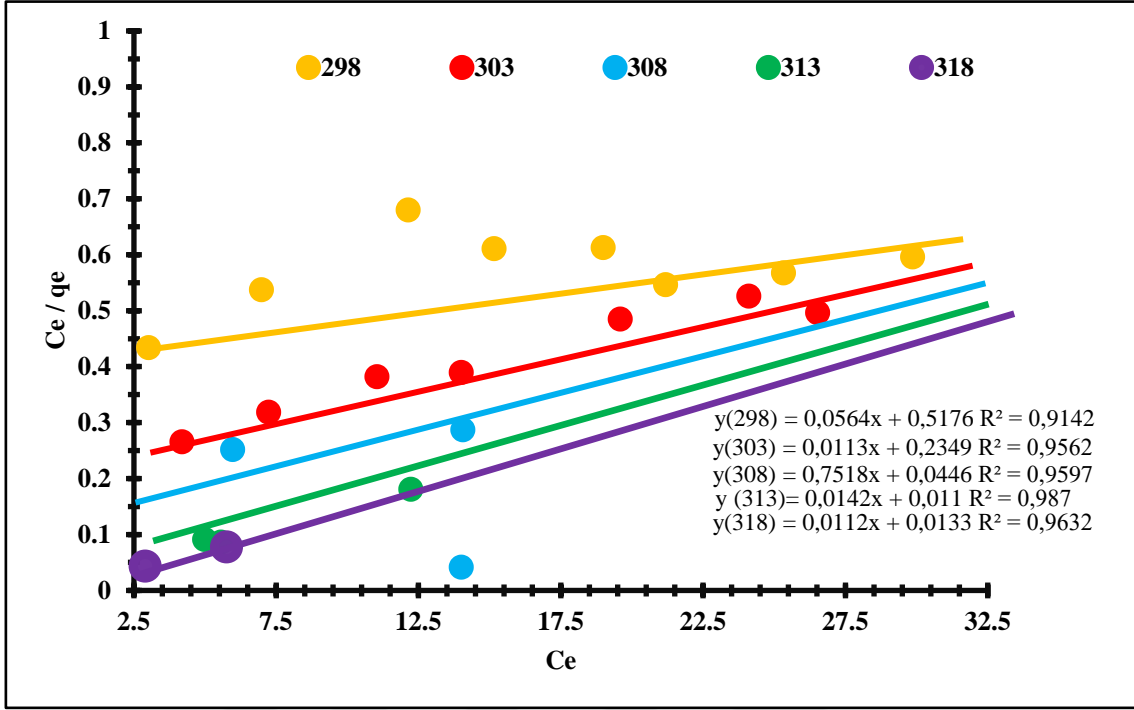
Farklı deneysel koşullarda adsorpsiyon davranışını tanımlamak, örneğin proses optimizasyonunda çok yararlı olan ve adsorpsiyon prosesi hakkında pek çok değerli bilgi sağlayan matematiksel modelleri kullanmaktır. Doğal ve modifiye edilmiş Karababa/Malatya kilin maksimum adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek ve boya bağlama mekanizmalarını belirlemek için dört izoterm modeli, (Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermeleri) kullanıldı. Bu orijinal tez çalışmasında Sodyum Karbonat (Na_2CO_3) Doğal ve Aktive edilmiş Karababa /Malatya kili kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki KV boyar maddesi, T_1 : 298 K, T_2 : 303 K, T_3 : 308 K, T_4 : 313 K, T_5 : 318 K'deki sıcaklıklarda çözeltilerden adsorpsiyonu ayrı ayrı incelenmiştir. KV, çalışmalarında 1 gram KM ve KMA killeri 1000 mililitre çözelti her bir deneme için kullanılmıştır. Bu miktar KV, denemeleri için ise 1 gram olarak belirlenmiştir. 1000 ppm'lik stok çözeltisinden gerekli seyretmeler yapılarak 10,20,30,40,50,60,70,80 ppm'lik ikişer adet KV, çözeltileri hazırlandıktan sonra çözelti pH ayarlamaları 0.1M HCl (hidroklorik asit) ve 0.1M NaOH (Sodyum Hidroksit) çözeltileri kullanılarak pipetle damla damla boyar maddelere katılarak çözeltilerin pH değerleri 6 olarak ayarlandı.

4.9.1 KM Doğal Kili Üzerine KV Adsorpsiyon İzotermeleri

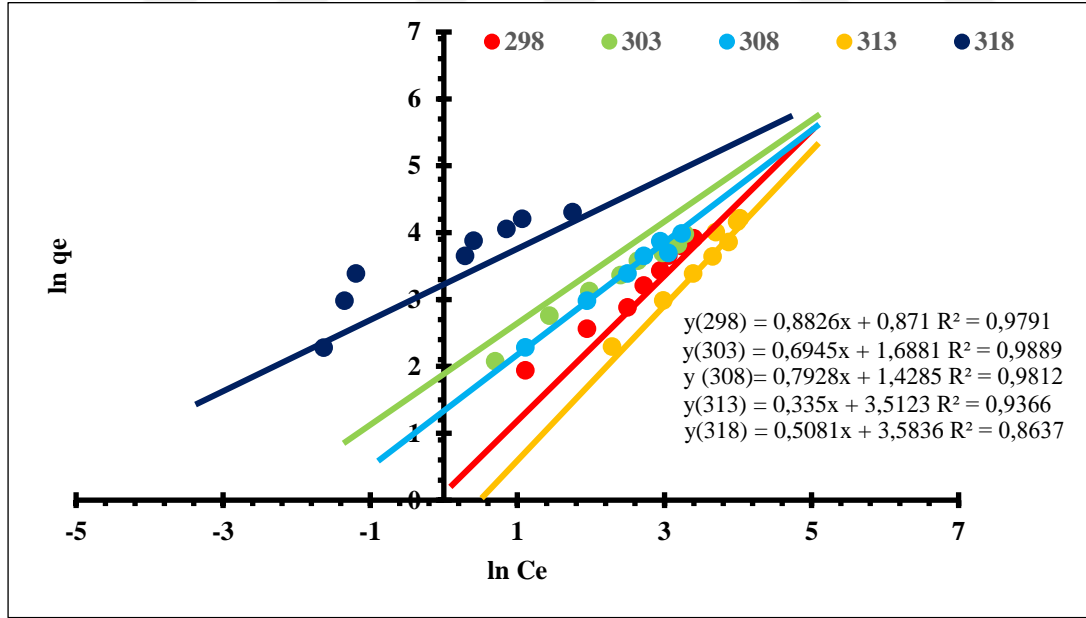
KV, boyar maddesinin deneylerinde 298 K' de her bir çözelti için KM ve KMA kilinden, 1'er gram tartılarak killere çözeltilere konuldu. 180 dakika sonra çözeltilerden 5 ml numune alınarak 3 dakika boyunca 3000 dev/dk. devirde santrifüj edildi ve hemen sonrasında numuneler KV boyar maddesi için 590 nm dalga boyunda, spektrofotometrede okundu. Çalışma 303 K, 308 K, 313 K ve 318 K sıcaklık değerleri için de ayrıca tekrar edildi. Sonuçlar hesaplanarak aşağıdaki tablo ve grafikler ortaya çıkarıldı.

Çizelge 4.5 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)

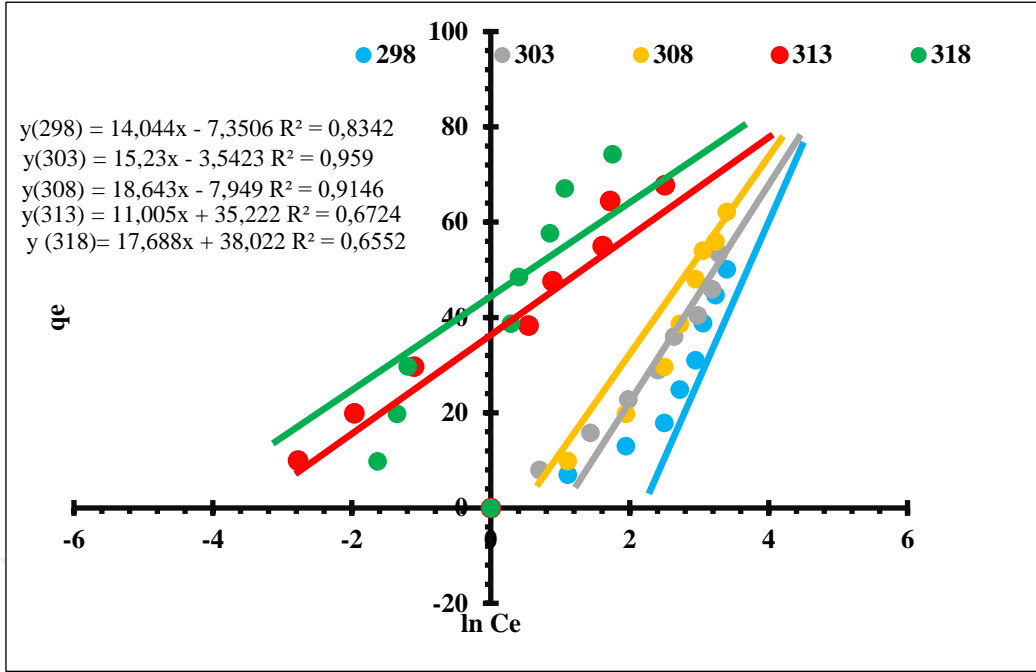
T(K)		298	303	308	313	318
Langmuir	K_L	0.0063	0.0514	2.1379	1.29	0.8421
	Q_m	303.03	88.495	53.7634	70.422	0.8928
	R²	0.9142	0.9562	0.9597	0.987	0.9632
Freundlich	n	0.133	1.4398	1.2613	0.985	1.9681
	1/n	0.8826	0.6945	0.7928	0.335	0.5181
	K_F	2.3892	5.4094	4.1724	33.525	36.002
	R²	0.9791	0.9889	0.9812	0.9366	0.8637
	B	14.044	15.23	18.643	11.005	17.611
Temkin	K_t	59.25	0.7925	1.5317	24.55	11.35
	b_t	176.41	21.861	137.35	35.22	150.12
	R²	0.8342	0.959	0.9146	0.6724	0.6552
D-R	q_m	556.963	204.85	527.84	46.82	63.237
	E	1118.03	15811.1	10000	25000	8451.5
	D	6.3225	5.3223	3.9662	3.8465	4.1469
	R²	0.8105	0.9045	0.9486	0.7744	0.9301



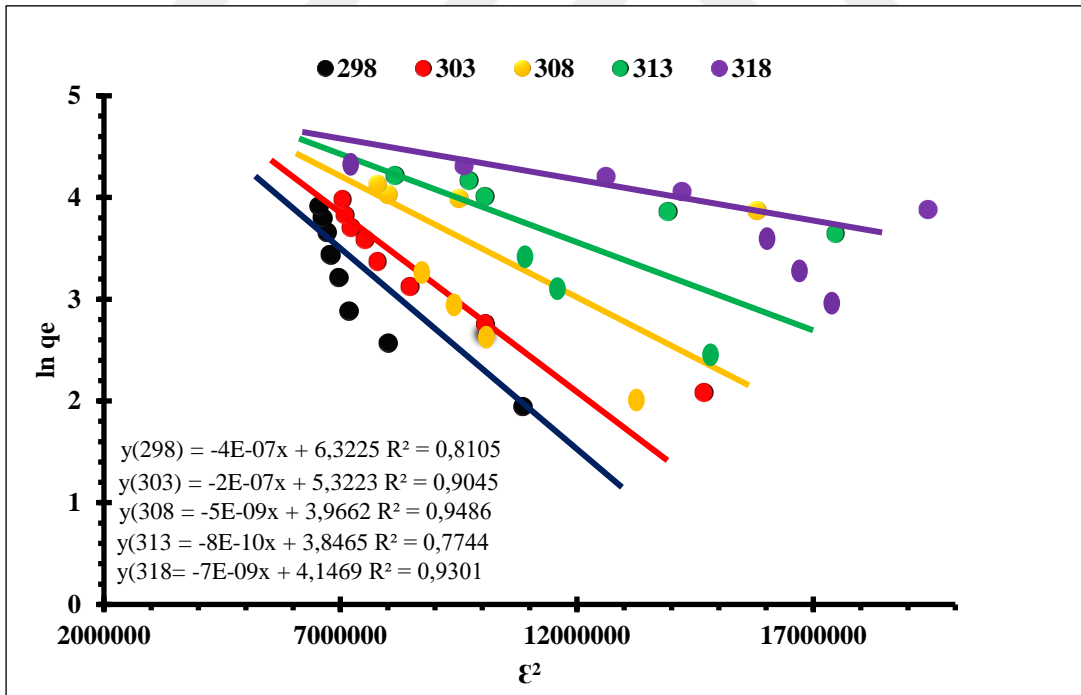
Şekil 4.18 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Langmuir izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)



Şekil 4.19 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Freundlich izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)



Şekil 4.20 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Temkin izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)

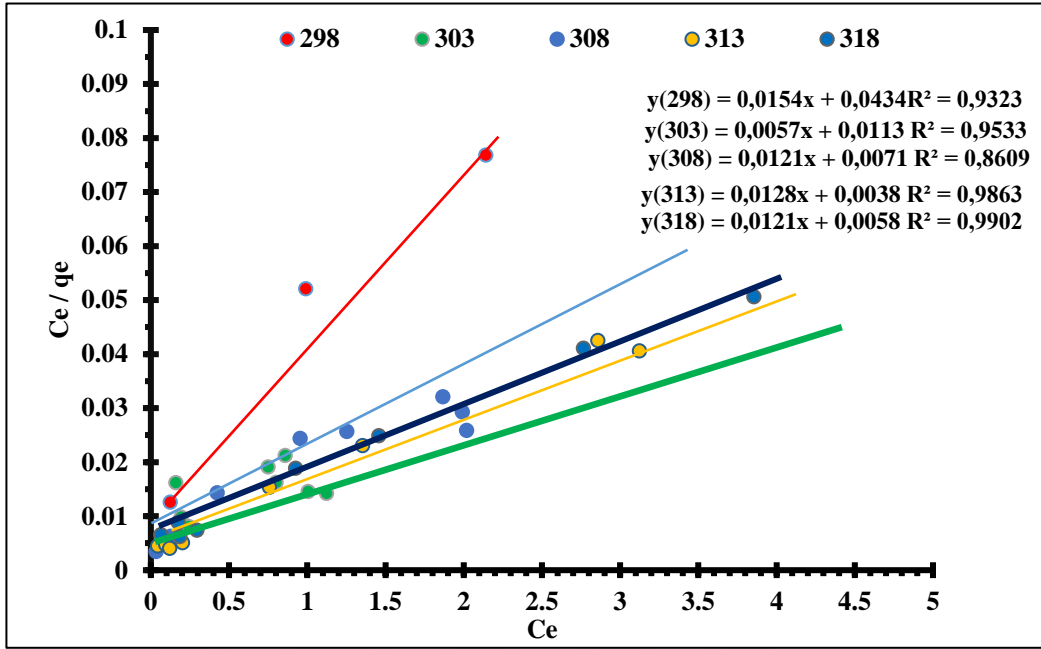


Şekil 4.21 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan D-R izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)

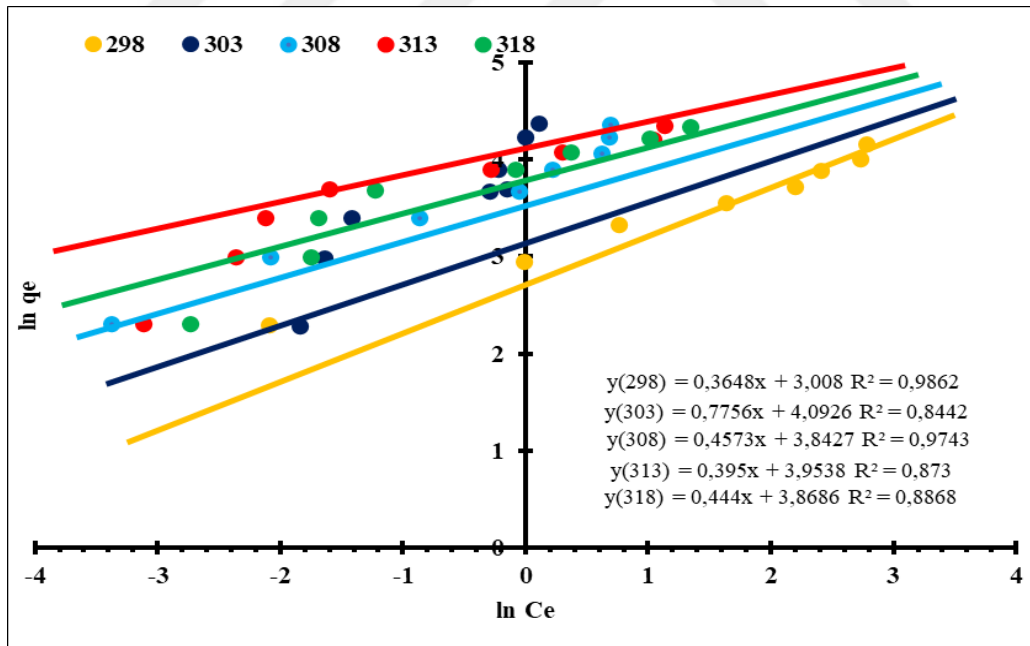
4.9.2 KM Aktif Kili Üzerine KV Adsorpsiyon İzotermi

Çizelge 4.6 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)

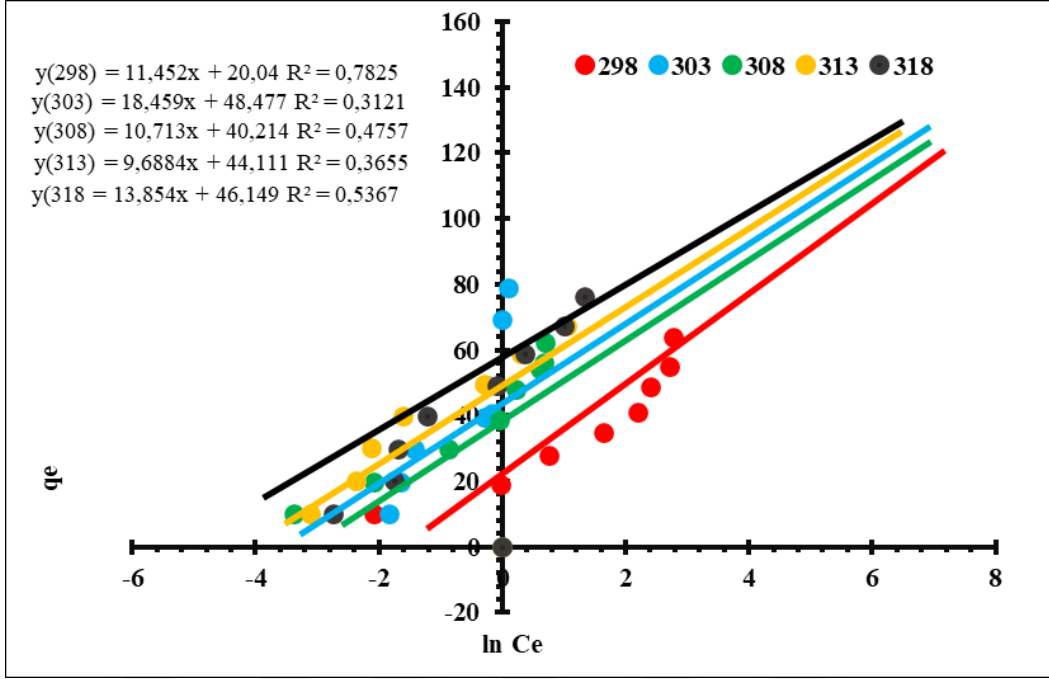
T(K)		298	303	308	313	318
Langmuir	K_L	0.3548	1	2.408	3.3684	2.086
	Q_m	64.935	88.495	58.479	78.125	82.644
	R^2	0.9323	0.9533	0.8609	0.9863	0.9902
Freundlich	n	2.7412	1.2893	2.1867	2.5316	2.2522
	$1/n$	0.3648	0.775	0.4573	0.395	0.444
	K_F	20.247	59.895	46.651	52.133	47.875
Temkin	R^2	0.9862	0.8442	0.9743	0.873	0.8868
	B	11.452	18.459	10.713	10.292	13.854
	K_t	5.577	13.821	42.681	33.624	27.969
D-R	b_t	216.344	136.472	239.028	252.845	144.047
	R^2	0.7825	0.3121	0.4757	0.6496	0.5367
	q_m	40.021	63.301	46.136	52.008	50.744
	E	12909.9	10000	40825	31623	22361
	D	3.6894	4.1479	3.8316	3.9514	3.9268
	R^2	0.6381	0.8831	0.6463	0.8117	0.7602



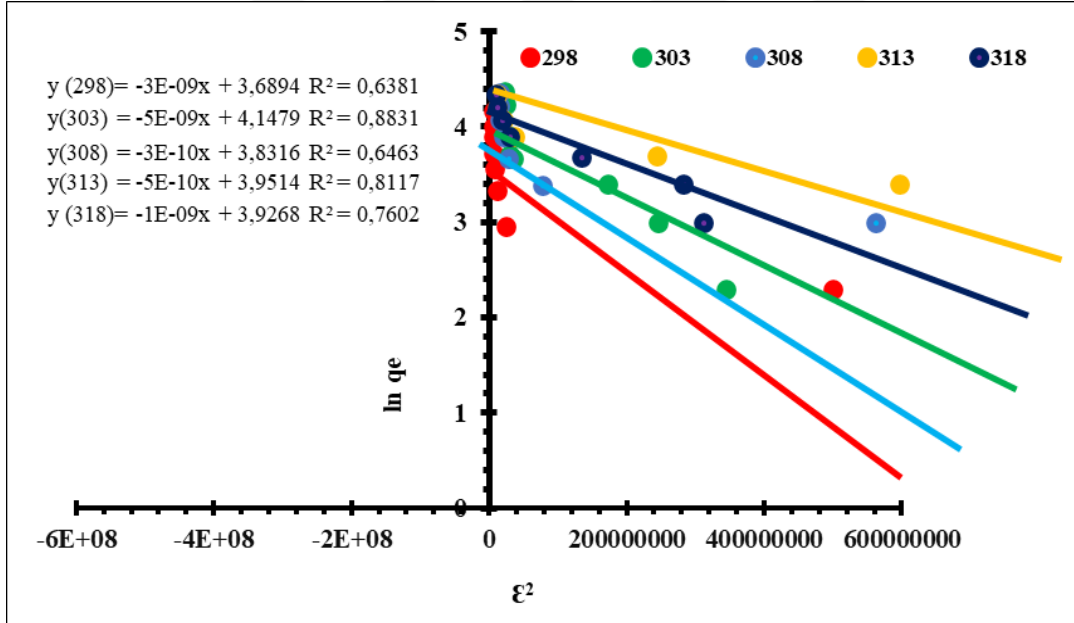
Şekil 4.22 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Langmuir izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)



Şekil 4.23 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Freundlich izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)



Şekil 4.24 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Temkin izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)

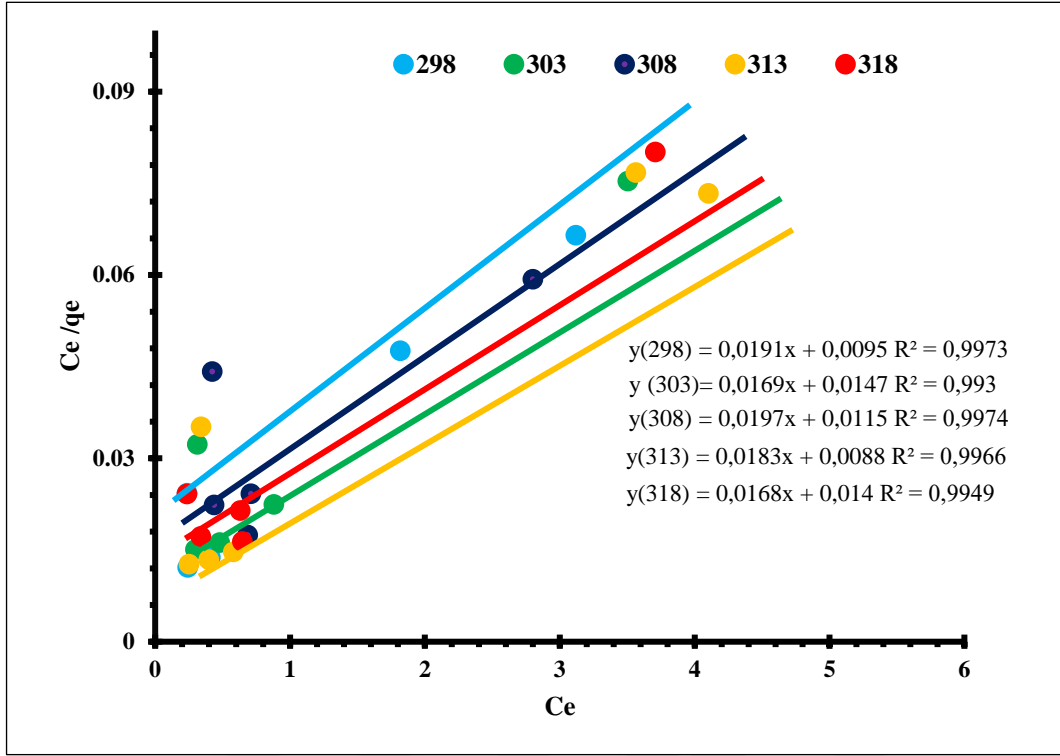


Şekil 4.25 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan D-R izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)

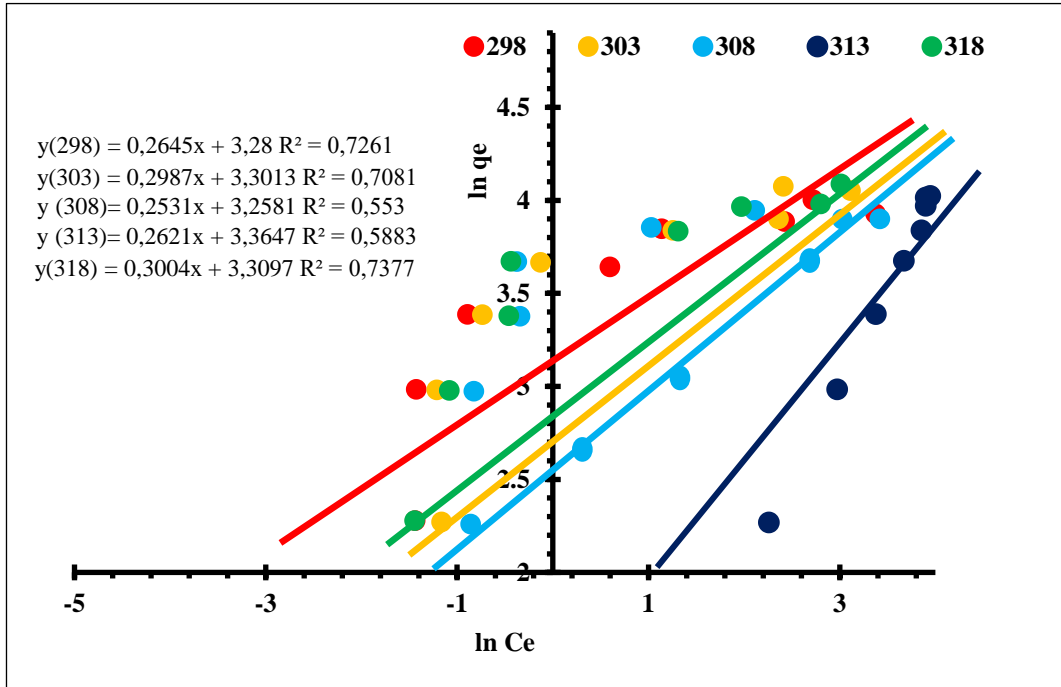
4.9.3 KM Doğal Kili Üzerine MM Adsorpsiyon İzotermi

Çizelge 4.7 MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)

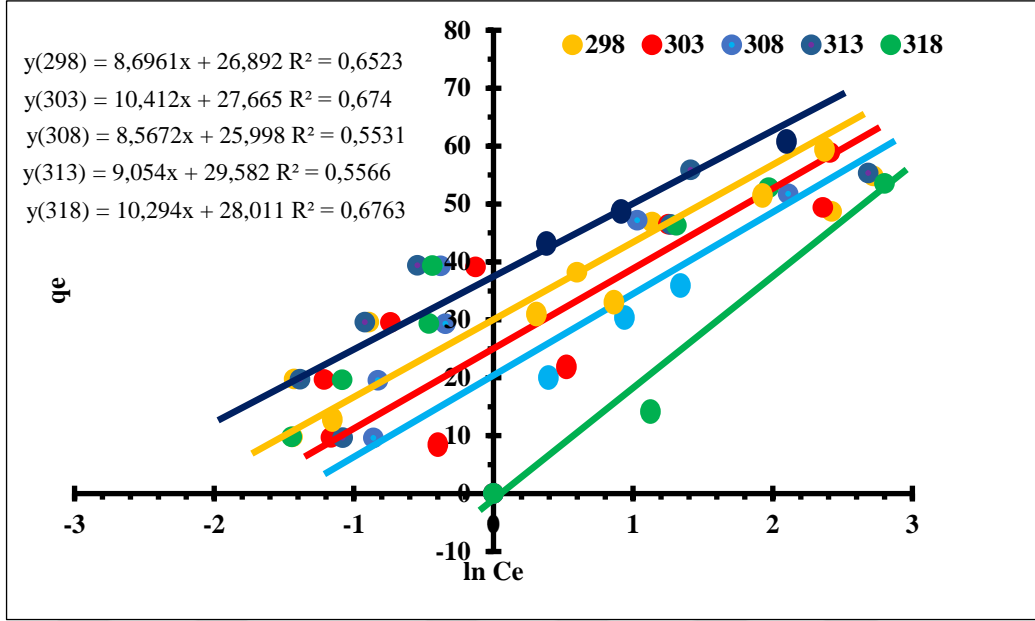
T(K)		298	303	308	313	318
Langmuir	K_L	2.0105	1.1496	1.713	2.0795	1.2
	Q_m	52.356	59.176	50.7614	54.6448	59.5238
	R^2	0.9973	0.993	0.9974	0.9966	0.9949
Freundlich	n	3.78	3.3478	3.951	3.8153	3.3288
	$1/n$	0.2645	0.2987	0.2531	0.2621	0.3004
	K_F	26.5757	27.1479	26	28.924	27.377
	R^2	0.7261	0.7081	0.553	0.588	0.7377
Temkin	B	8.6961	10.412	8.5672	9.054	10.294
	K_t	22.0311	14.2538	20.7925	26.24	15.197
	b_t	284.9061	241.946	308.601	292.009	256.834
	R^2	0.6523	0.674	0.5531	0.5566	0.6763
D-R	q_m	51.47	57.82	61.412	54.07	55.86
	E	7906	7071	5000	7909	7454
	D	3.941	4.057	4.1176	3.9902	4.0228
	R^2	0.8875	0.864	0.8618	0.6582	0.9711



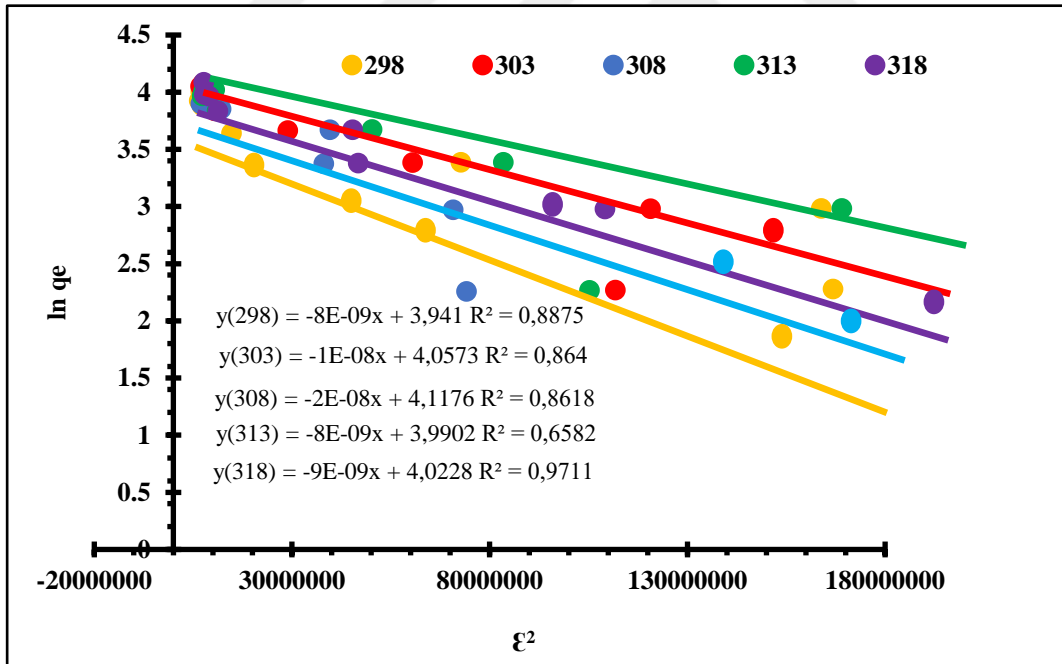
Şekil 4.26 MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonunun sonucu hesaplanan Langmuir izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)



Şekil 4.27 MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Freundlich izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)



Şekil 4.28 MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Temkin izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)

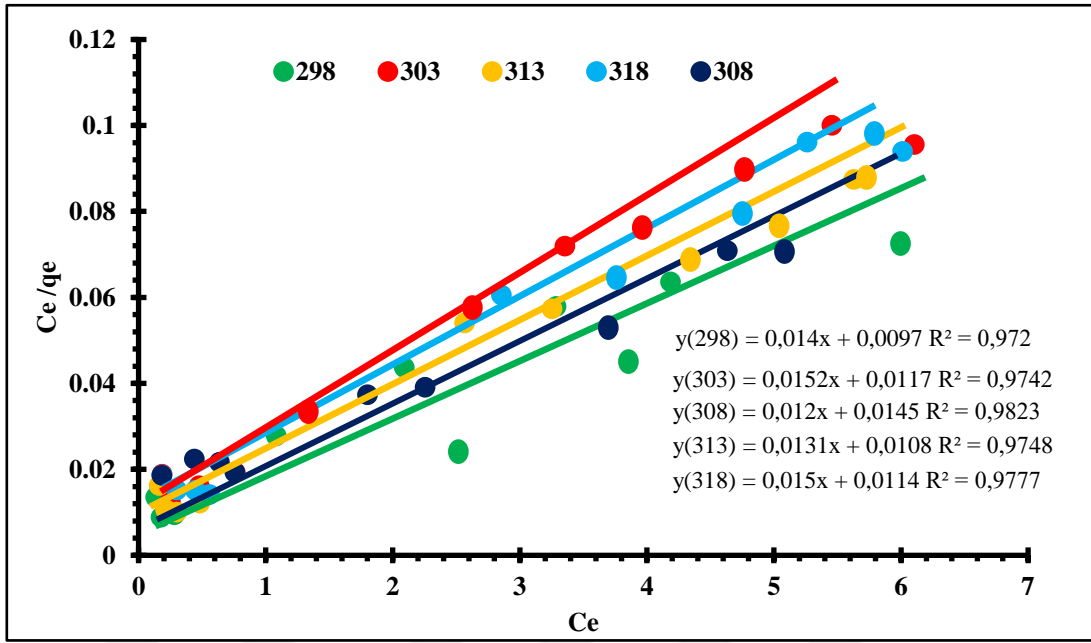


Şekil 4.29 MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan D-R izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)

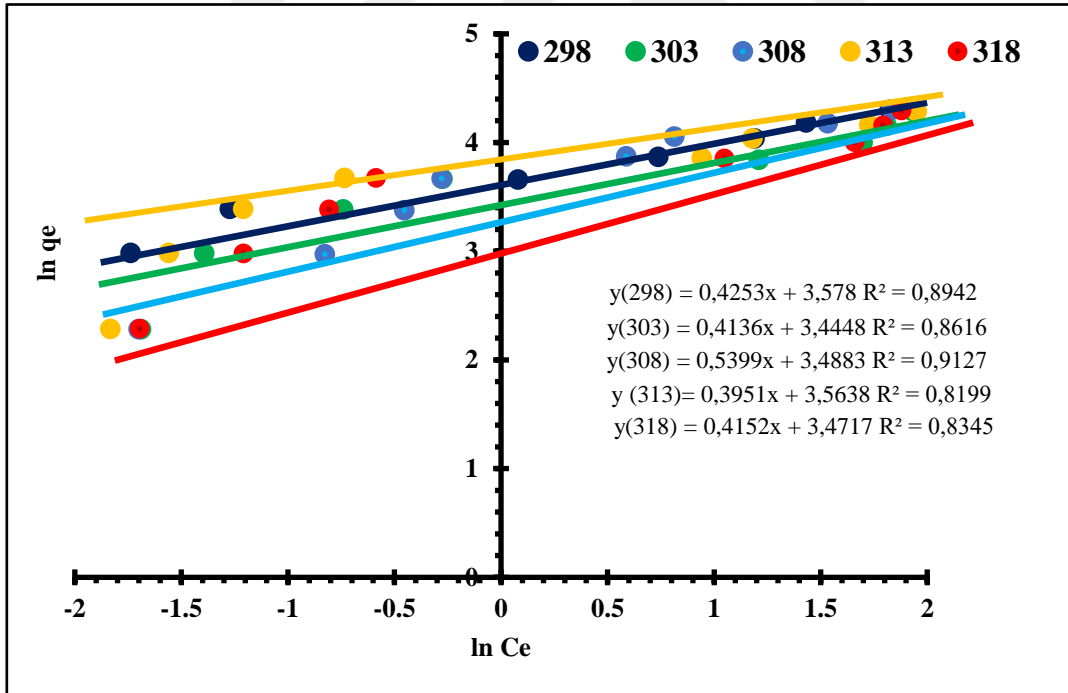
4.9.4 KM Aktif Kili Üzerine MM Adsorpsiyon İzotermeleri

Çizelge 4.8 MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)

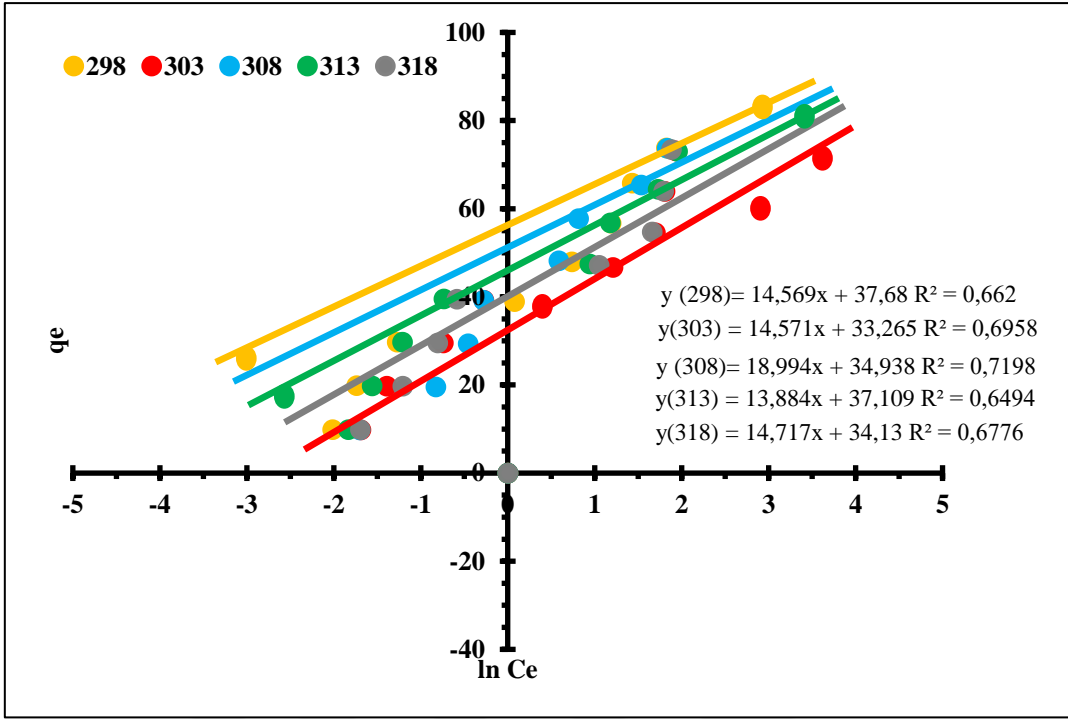
T(K)		298	303	308	313	318
Langmuir	K_L	1.2991	1.1061	1	1.2129	1.3157
	Q_m	65.7894	80	68.9655	76.3358	66.666
	R²	0,9727	0.9742	0.9823	0.9748	0.9777
Freundlich	n	2.3512	2.4177	1.8521	2.531	2.4084
	1/n	0.4253	0.4136	0.5399	0.5951	0.4052
	K_F	35.802	31.337	32.73	35.297	32.191
	R²	0.8942	0.8616	0.9127	0.8199	0.8345
Temkin	B	14.569	14.571	18.994	13.884	14.717
	K_t	13.281	9.806	6.2953	14.48	10.166
	b_t	170.0578	172.8874	134.8169	187.4303	179.6461
	R²	0.662	0.6958	0.7198	0.6494	0.6776
D-R	q_m	57.306	57.830	54.272	61.289	58.662
	E	11180	8451.5	8451	10000	8450
	D	4.0484	4.0575	3.994	4.1156	4.0718
	R²	0.9262	0.931	0.8033	0.9657	0.9279



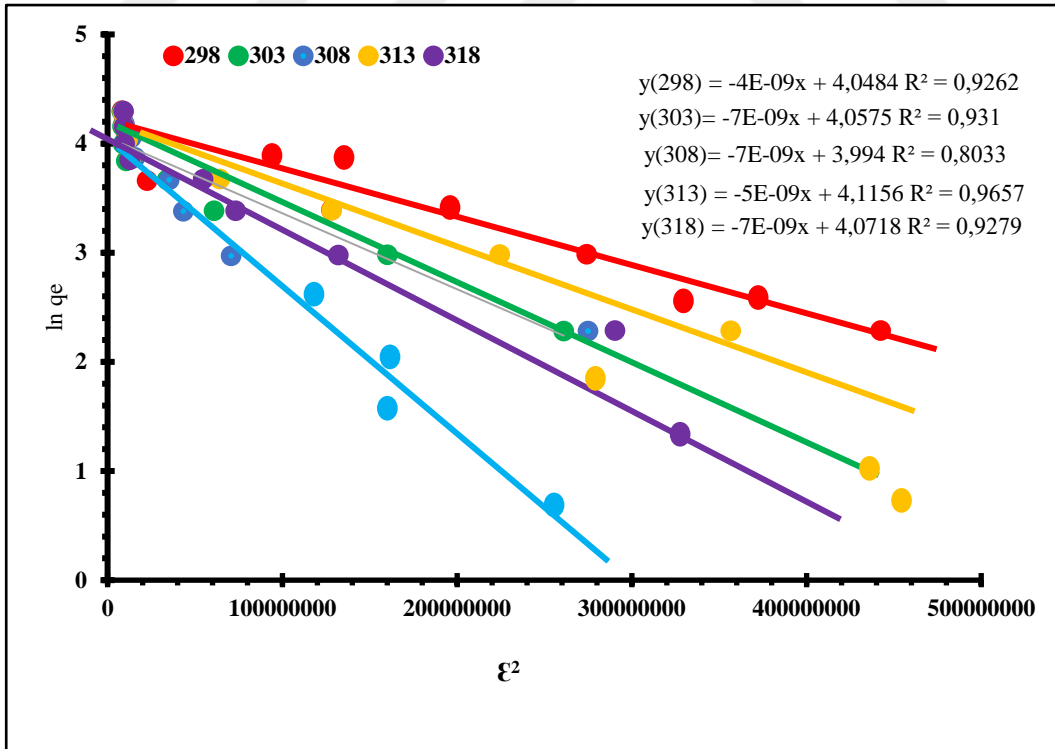
Şekil 4.30 MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Langmuir izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)



Şekil 4.31 MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Freundlich izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)



Şekil 4.32 MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Temkin izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)

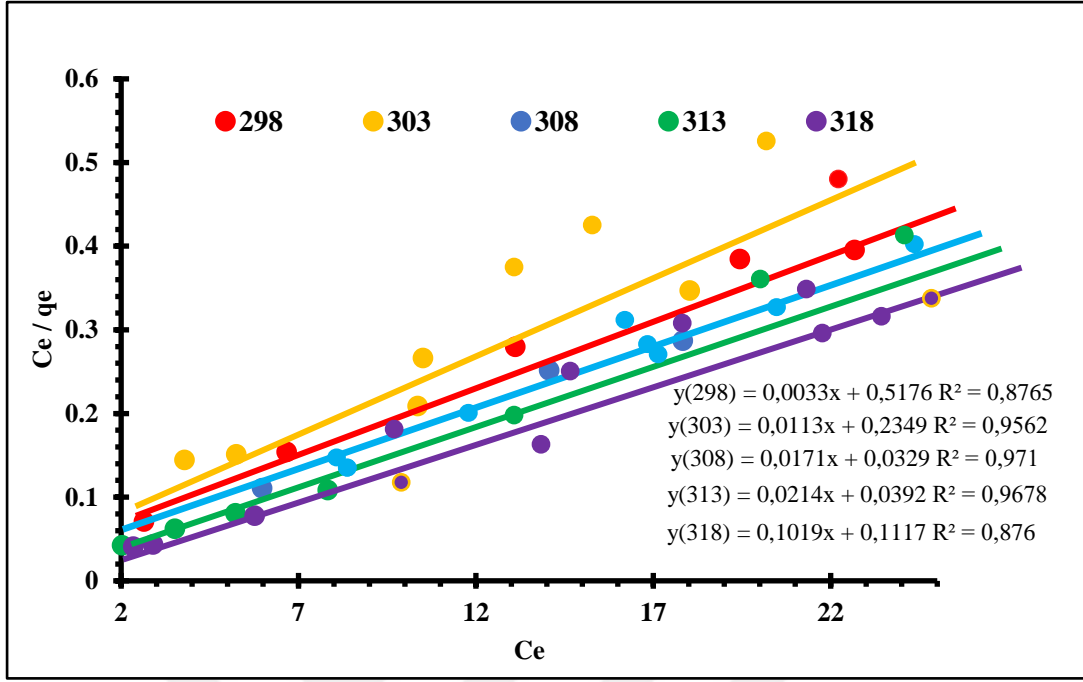


Şekil 4.33 MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan D-R izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)

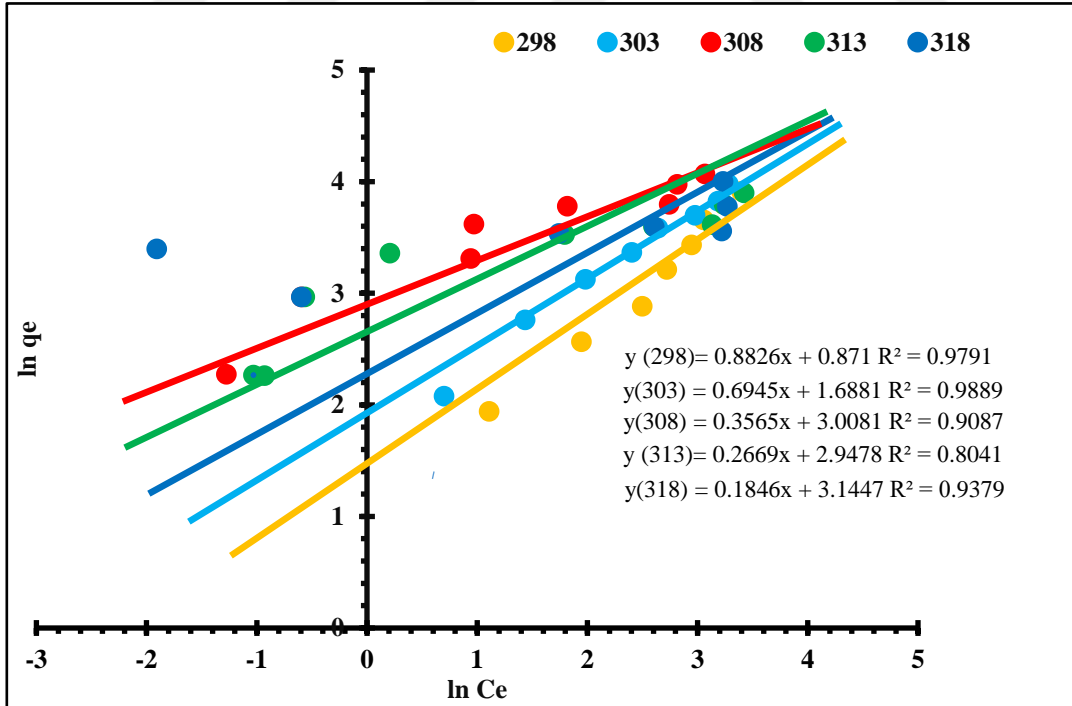
4.9.5 KM Doğal Kili Üzerine SQ Adsorpsiyon İzotermi

Çizelge 4.9 SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)

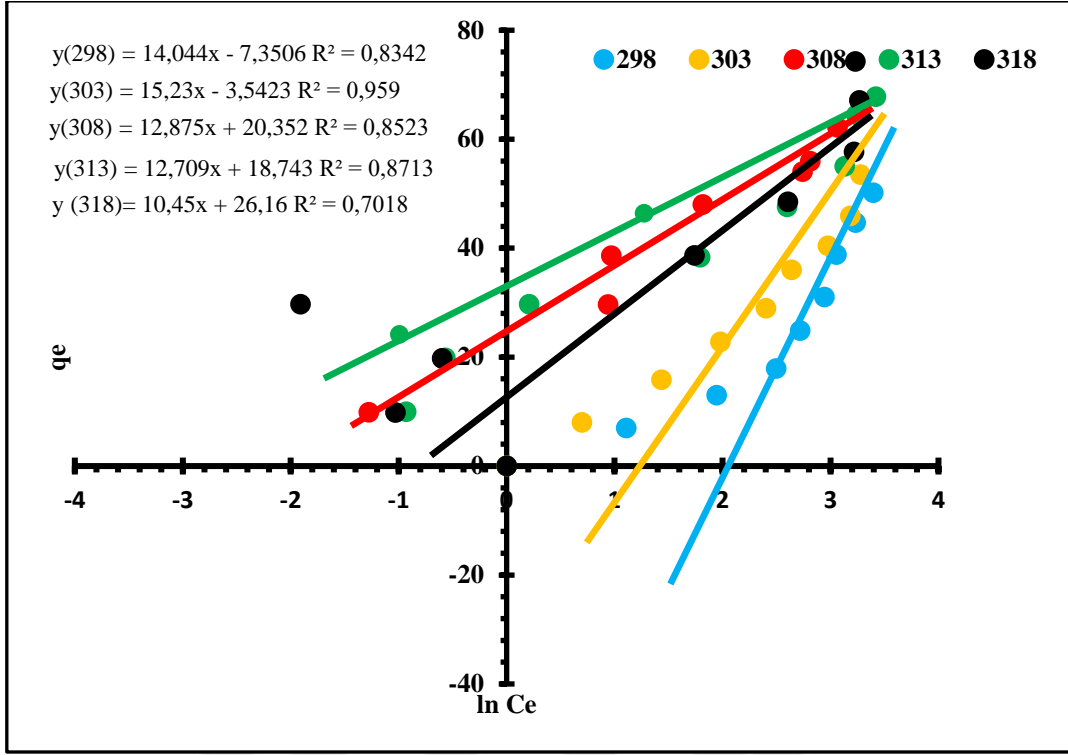
T(K)		298	303	308	313	318
Langmuir	K_L	0.0063	0.0481	0.5197	0.5459	0.1065
	Q_m	303.0303	88.4955	58.4795	46.7289	84.0336
	R^2	0.8765	0.9562	0.971	0.9678	0.876
Freundlich	n	1.1330	1.4398	2.8050	3.7462	5.4171
	$1/n$	0.8826	0.6945	0.3565	0.2669	0.1846
	K_F	2.3892	5.4091	20.2490	19.064	23.213
	R^2	0.9791	0.9889	0.9087	0.8041	0.9379
Temkin	B	14.044	15.2300	12.875	12.709	10.4500
	K_t	59.2500	1.26190	4.8590	4.3700	12.223
	b_t	176.4150	165.4066	198.8903	204.759	253.00
D-R	R^2	0.8342	0.959	0.8523	0.8713	0.7018
	q_m	556.9636	204.8545	46.210	45.8280	31.5890
	E	1118.0339	15811.1588	4082.48	5000	25000
	D	6.3225	5.3223	3.8332	3.8249	3.4528
	R^2	0.8105	0.9045	0.9612	0.9527	0.8498



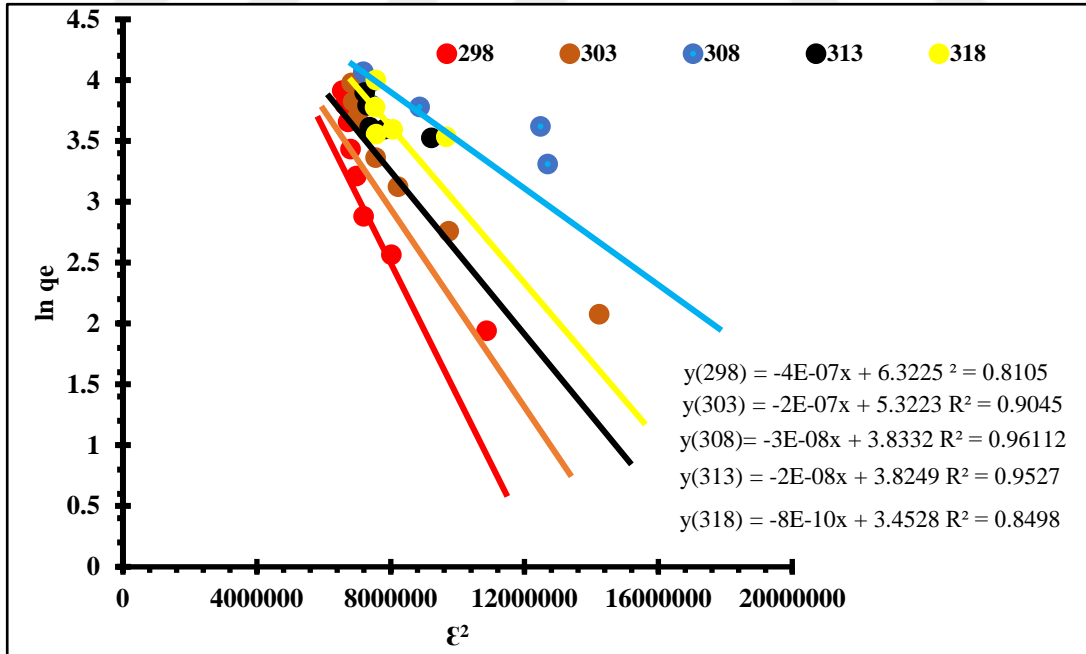
Şekil 4.34 SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Langmuir izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)



Şekil 4.35 SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Freundlich izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)



Şekil 4.36 SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Temkin izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)

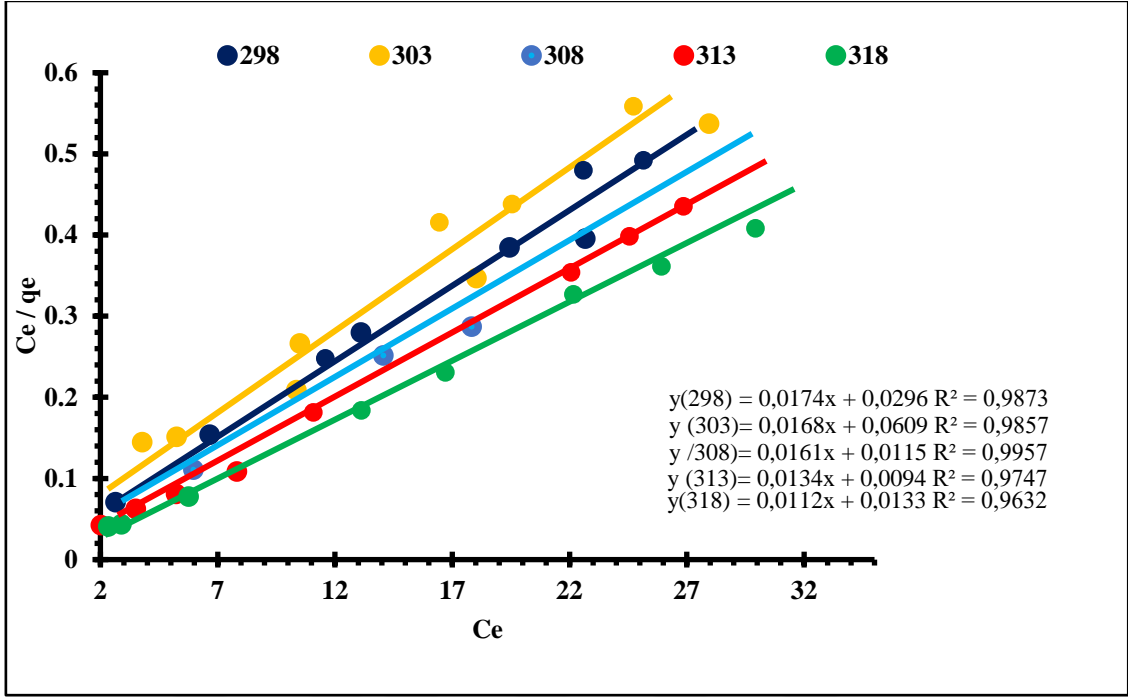


Şekil 4.37 SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan D-R izotermi grafiği (pH: 6, V: 0.5 L, m: 0.5 g)

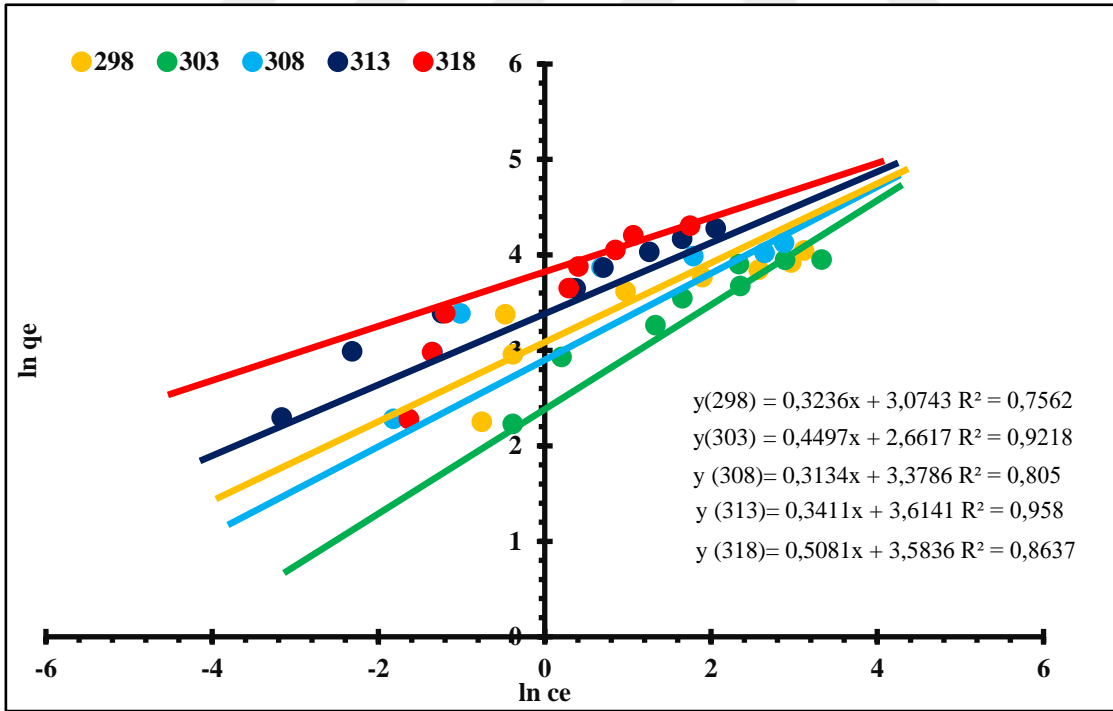
4.9.6 KM Aktif Kili Üzerine SQ Adsorpsiyon İzotermi

Çizelge 4.10 SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)

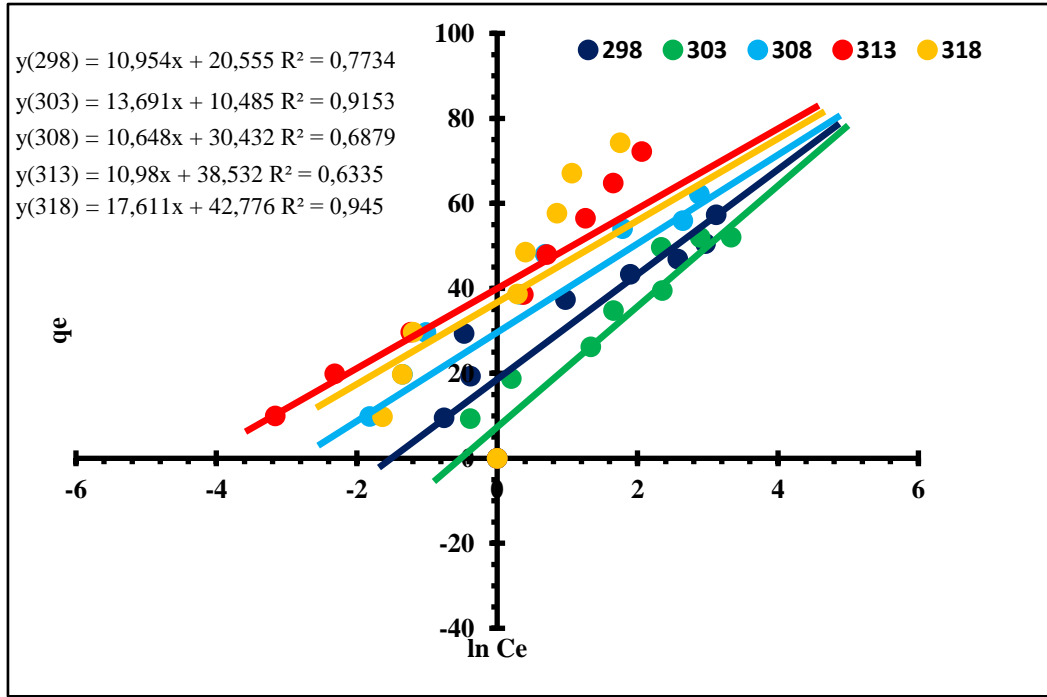
T(K)		298	303	308	313	318
Langmuir	K_L	0.5878	0.2758	1.4	1.4255	0.8421
	Q_m	57.4712	59.5238	62.1118	74.6268	89.2857
	R^2	0.9873	0.9857	0.9957	0.9747	0.9632
Freundlich	n	3.0902	2.2237	3.1938	2.9316	1.9681
	$1/n$	0.3236	0.4497	0.3134	0.3411	0.5081
	K_F	21.635	14.321	29.33	37.118	36.0029
	R^2	0.7562	0.9218	0.805	0.958	0.8637
	B	10.954	13.691	10.648	10.98	17.611
Temkin	K_t	1.002	2.151	1.0327	33.425	11.35
	b_t	226.179	183.999	240.487	237	150.125
	R^2	0.7734	0.9153	0.6879	0.6335	0.945
D-R	q_m	556.963	204.8545	52.01	46.8288	63.2376
	E	1118.033	15811.13	7071	23570	8451.54
	D	6.3225	5.3223	3.9515	3.8465	4.1469
	R^2	0.9158	0.9045	0.9845	0.7744	0.9301



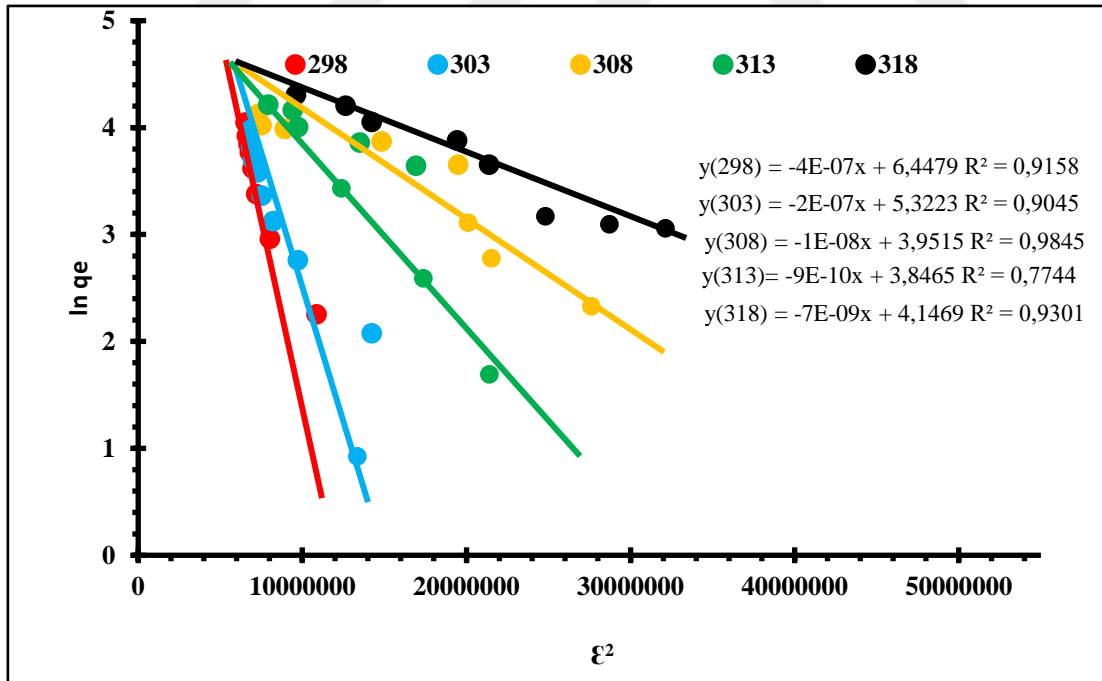
Şekil 4.38 SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Langmuir izotermi grafiği (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)



Şekil 4.39 SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Freundlich izotermi grafiği (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)



Şekil 4.40 SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Temkin izotermi grafiği (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)



Şekil 4.41 SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan D-R izotermi grafiği (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)

4.10 Adsorpsiyon Termodinamiği

Karababa /Malatya doğal ve aktifleştirilmiş killeri üzerinde yaptığımız deneysel çalışmalarda Kristal Viyole. Metilen Mavisi. Safran-Q boyar maddelerinin Adsorpsiyonunda reaksiyonun kendiliğinden olup olmadığı. reaksiyon sürecinin endotermik ya da ekzotermik olduğu ve işlem sonrasında entropi sonucunun pozitif veya negatif olup olmadığını görmek amacıyla termodinamik veriler hesaplanmıştır.

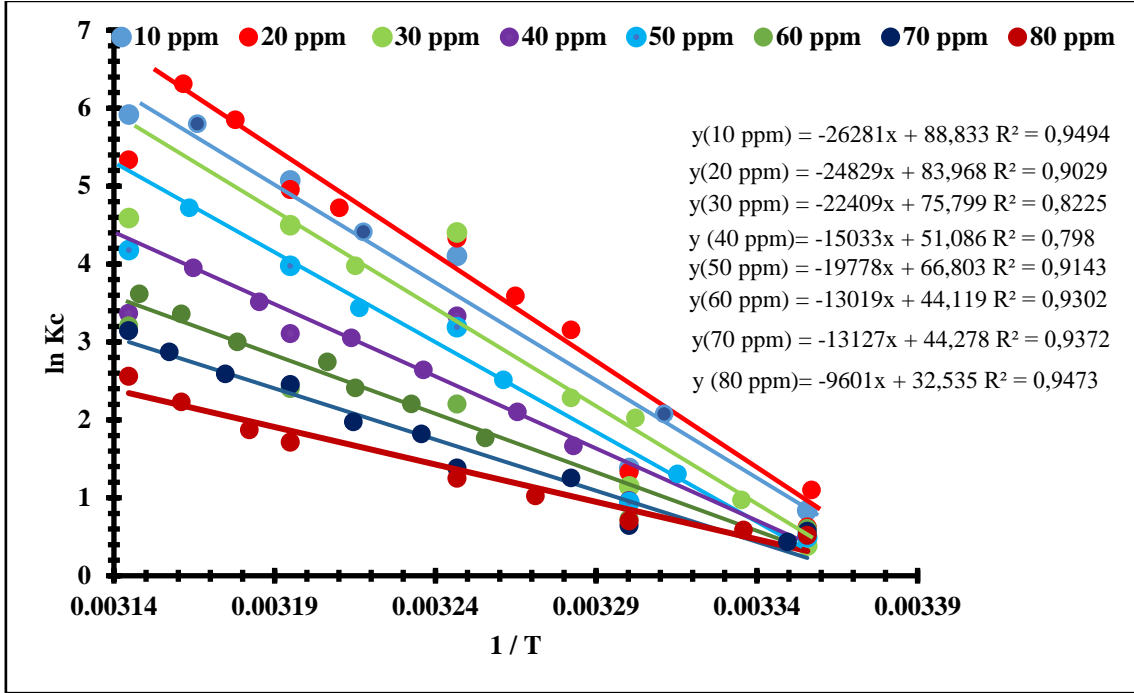
4.10.1 KV Boyar Maddesinin KM Doğal ve Aktif kili üzerine Adsorpsiyon için hesaplanan Termodinamik parametreler

Çizelge 4.11 KV Boyar maddesinin KM Doğal Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan termodinamik parametreler

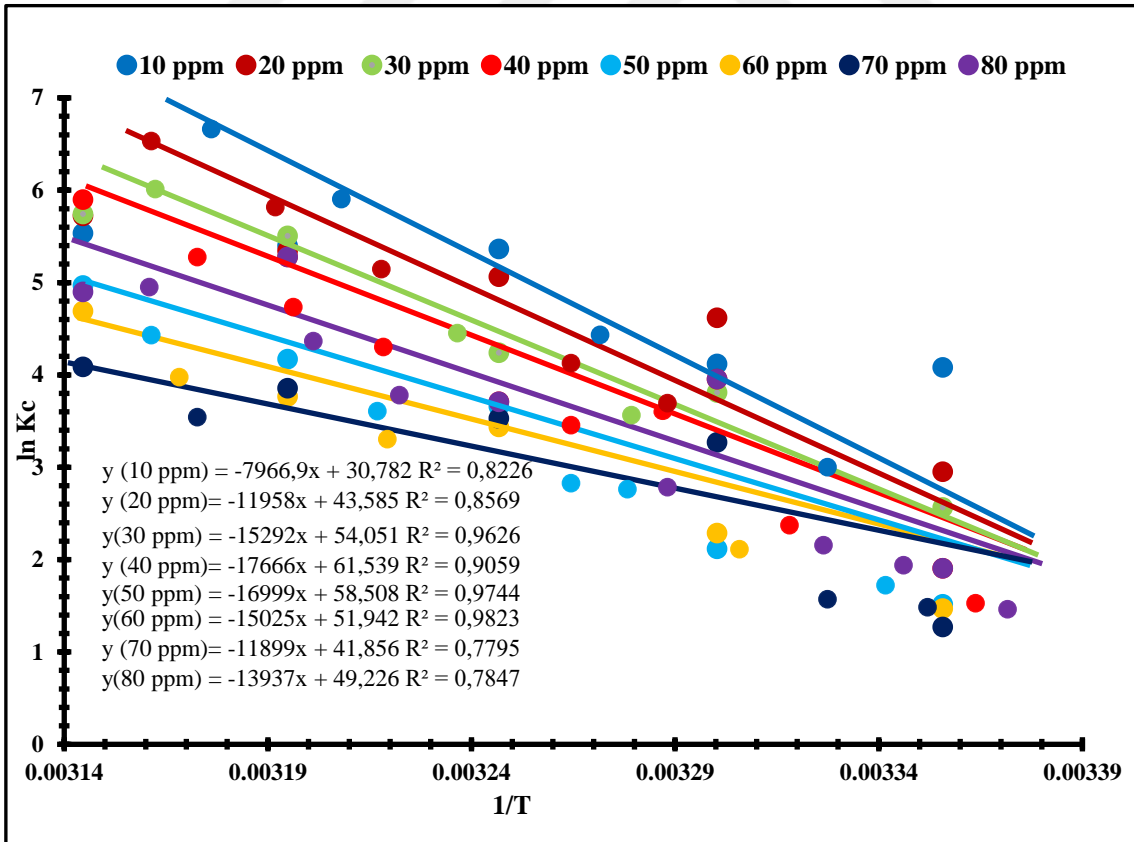
Derişim. (ppm)	T. (K)	Doğal Karababa/Malatya Kil		Aktif Karababa/Malatya Kil	
		ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° kJ/mol	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)
10	298	-159.7		-76.19	
	303	-162.3	0.1573	-77.47	0.662
	308	-165.06	0.5364	-78.75	0.2559
	313	-167.74		-80.037	
	318	-170.42		-81.316	
20	298	-177.35		-107.88	
	303	-180.33	0.1754	-109.69	0.099
	308	-183.31	0.5957	-111.5	0.3623
	313	-186.29		-113.32	
	318	-189.26		-115.13	
30	298	-187.61		-133.78	
	303	-190.76	0.1863	-136.03	0.1271
	308	-193.91	0.6301	-138.28	0.4493
	313	-197.06		-140.52	
	318	-200.21		-142.77	
40	298	-126.44		-152.32	
	303	-128.56	0.1249	-154.87	0.1468
	308	-130.69	0.4247	-157.43	0.5116
	313	-132.81		-159.99	
	318	-134.93		-162.55	

Çizelge 4.11 KV Boyar maddesinin KM Doğal Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan termodinamik parametreler (devam)

Derişim. (ppm)	T. (K)	Doğal Karababa/Malatya Kil		Aktif Karababa/Malatya Kil	
		ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° kJ/mol	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)
50	298	-128.04		-144.81	
	303	-130.19	0.1267	-147.24	0.1413
	308	-132.34	0.4301	-149.68	0.4864
	313	-134.49		-152.11	
	318	-136.64		-154.54	
60	298	-109.19		-128.56	
	303	-111.033	0.1082	-130.72	0.1249
	308	-112.86	0.3668	-132.88	0.4318
	313	-114.7		-135.04	
	318	-116.53		-137.2	
70	298	-109.59		-103.6	
	303	-111.43	0.1091	-105.34	0.098
	308	-113.27	0.3681	-107.08	0.3479
	313	-115.11		-108.82	
	318	-116.95		-110.56	
80	298	-80.52		-121.84	
	303	-81.88	0.079	-123.89	0.1158
	308	-83.23	0.27	-125.93	0.409
	313	-84.58		-127.98	
	318	-85.93		-130.03	



Şekil 4.42 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Termodinamik grafiği (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)



Şekil 4.43 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Termodinamik grafiği (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)

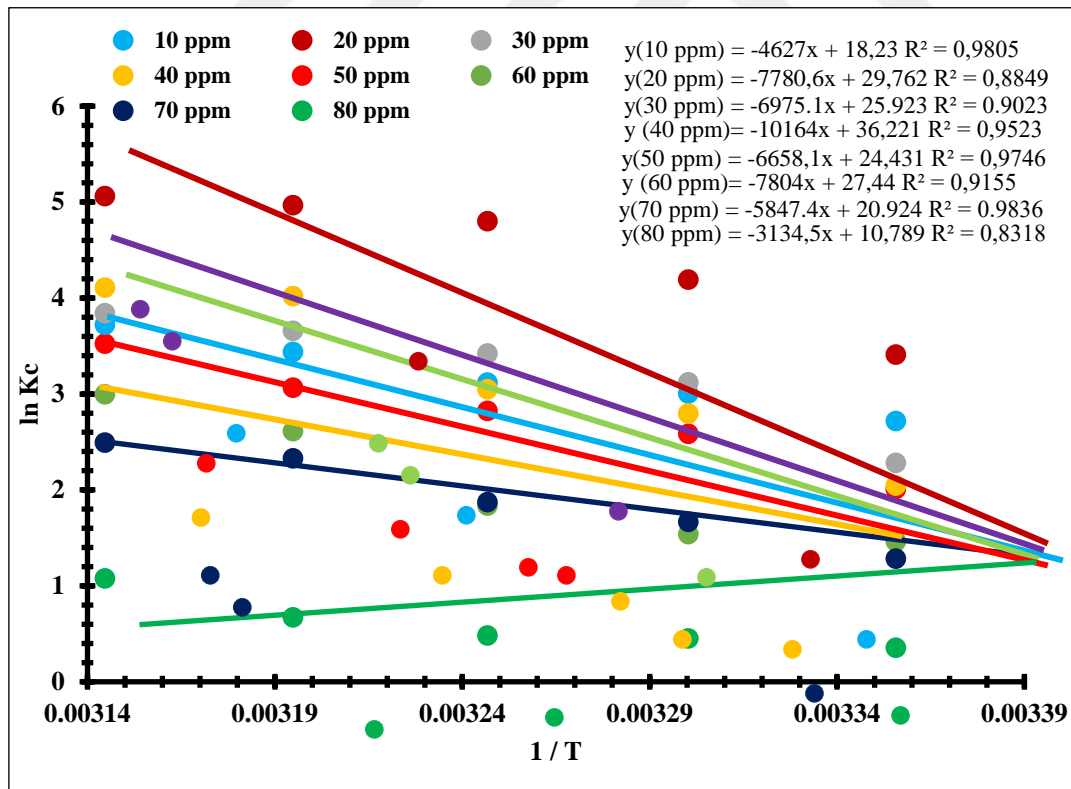
4.10.2 MM Boyar Maddesinin KM Doğal ve Aktif kili üzerine Adsorpsiyon için hesaplanan Termodinamik parametreler

Çizelge 4.12 MM Boyar maddesinin KM Doğal Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan termodinamik parametreler

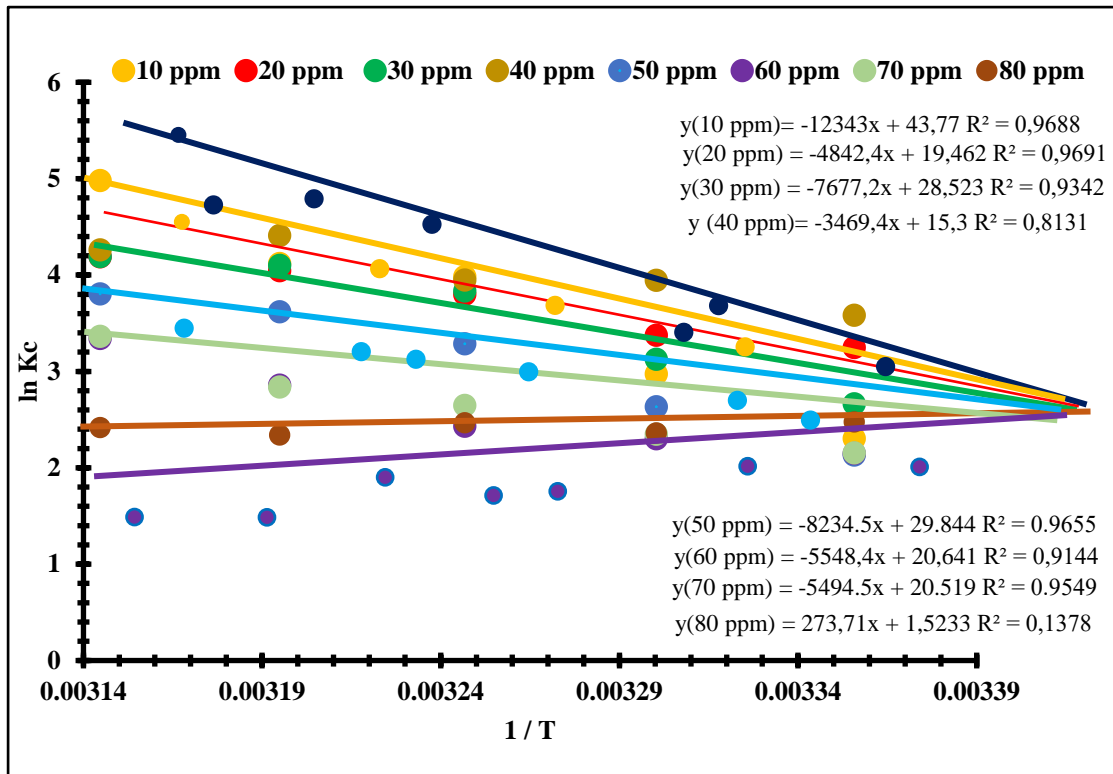
Derişim. (ppm)	T. (K)	Doğal Karababa/Malatya Kil		Aktif Karababa/Malatya Kil	
		ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/ mol.K)	ΔG° kJ/mol	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)
10	298	-6.697		-5.823	
	303	-7.455	38.4688	-7.643	10.619
	308	-8.212	0.1515	-9.462	0.3639
	313	-8.97		-11.282	
	318	-9.728		-13.101	
20	298	-9.049		-7.958	
	303	-10.286	64.6879	-8.767	40.2597
	308	-11.524	0.2474	-9.576	0.1618
	313	-12.761		-10.385	
	318	-13.998		-11.194	
30	298	-6.235		-6.839	
	303	-7.312	57.9909	-8.025	63.8282
	308	-8.39	0.2155	-9.21	0.2371
	313	-9.467		-10.396	
	318	-10.545		-11.582	
40	298	-5.236		-9.062	
	303	-6.742	84.5035	-9.698	28.844
	308	-8.248	0.3011	-10.334	0.127
	313	-9.753		-10.97	
	318	-11.259		-11.606	
50	298	-5.174		-5.479	
	303	-6.189	55.3544	-6.719	68.461
	308	-7.205	0.2031	-7.96	0.248
	313	-8.22		-9.2	
	318	-9.236		-10.441	
60	298	-3.102		-5.01	
	303	-4.242	64.8824	-5.868	46.129
	308	-5.383	0.2281	-6.726	0.171
	313	-6.524		-7.584	
	318	-7.664		-8.442	
	308	-1.567	0.0897	-1.625	0.012
	313	-2.015		-1.688	
	318	-2.464		-1.751	

Çizelge 4.12 MM Boyar maddesinin KM Doğal Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan termodinamik parametreler (devam)

Derişim. (ppm)	T. (K)	Doğal Karababa/Malatya Kil		Aktif Karababa/Malatya Kil	
		ΔG° . (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° . kJ/mol	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)
70	298	-3.225		-5.156	
	303	-4.095	48.6152	-6.009	45.681
	308	-4.965	0.1739	-6.861	0.17
	313	-5.834		-7.714	
	318	-6.704		-8.567	
80	298	-0.67		-1.498	
	303	-1.118	26.06	-1.561	2.275
	308	-1.567	0.0897	-1.625	0.012
	313	-2.015		-1.688	
	318	-2.464		-1.751	



Şekil 4.44 MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Termodinamik grafiği (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)



Şekil 4.45 MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Termodinamik grafiği (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)

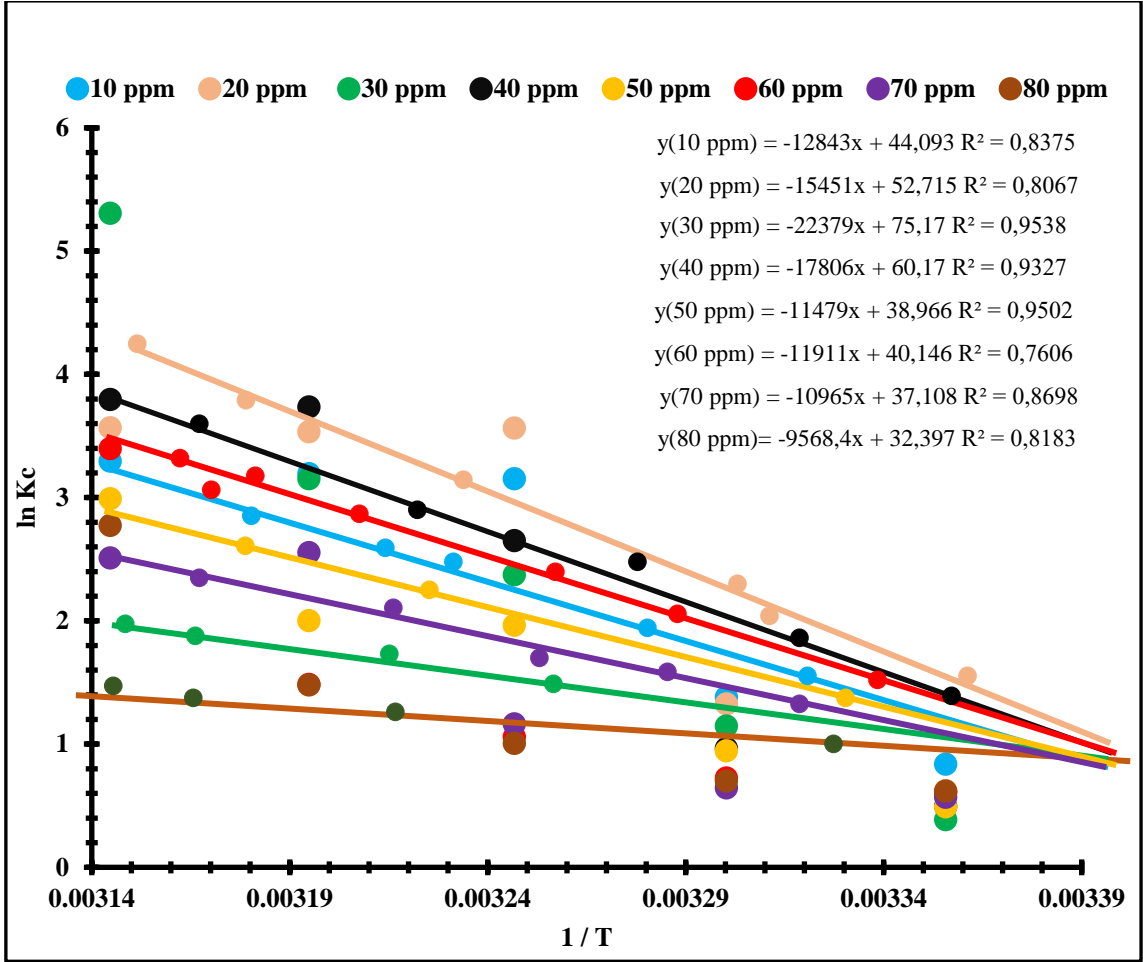
Çizelge 4.13 SQ Boyar maddesinin KM Doğal Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda Hesaplanan termodinamik parametreler

Derişim. (ppm)	T. (K)	Doğal Karababa/Malatya Kil		Aktif Karababa/Malatya Kil	
		ΔG° . (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° . kJ/mol	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)
10	298	-2.466		-5.139	
	303	-4.299	106.776	-6.458	73.4566
	308	-6.132	0.366	-7.776	0.263
	313	-7.965		-9.095	
	318	-9.798		-10.414	
20	298	-2.145		-0.179	
	303	-4.336	128.459	-2.441	134.6702
	308	-6.528	0.4382	-4.704	0.452
	313	-8.719		-6.966	
	318	-10.911		-9.229	

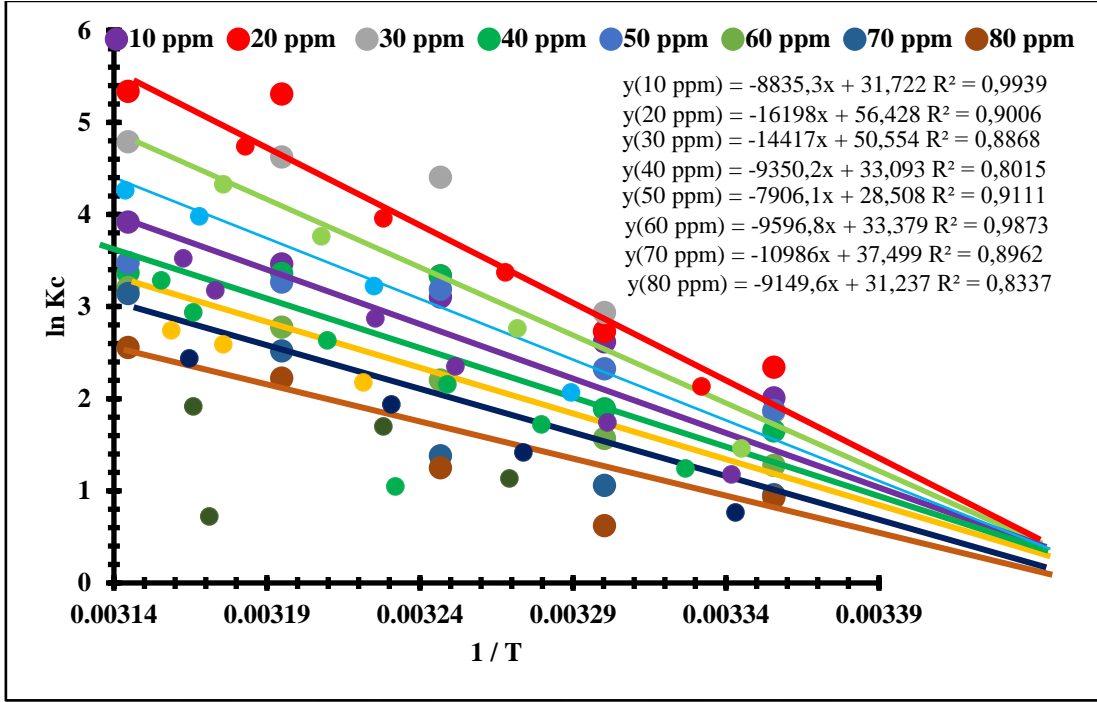
4.10.3 SQ Boyar Maddesinin KM Doğal ve Aktif kili üzerine Adsorpsiyon için hesaplanan Termodinamik parametreler

Çizelge 4.13 SQ Boyar maddesinin KM Doğal Aktif kili üzerine adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan termodinamik parametreler (devam)

Derişim. (ppm)	T. (K)	Doğal Karababa Kil		Aktif Karababa Kil	
		ΔG° . (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° . kJ/mol	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)
30	298	-0.18		-5.388	
	303	-3.304	186.059	-7.489	119.862
	308	-6.429	0.6249	-9.591	0.42
	313	-9.554		-11.692	
	318	-12.679		-13.794	
40	298	-1.036		-4.254	
	303	-3.537	148.0391	-5.63	77.737
	308	-6.038	0.50025	-7.005	0.275
	313	-8.54		-8.381	
	318	-11.041		-9.757	
50	298	-1.104		-4.899	
	303	-2.724	95.4364	-6.084	65.731
	308	-4.344	0.3239	-7.269	0.237
	313	-5.964		-8.454	
	318	-7.583		-9.639	
60	298	-0.436		-2.911	
	303	-2.105	99.028	-4.298	79.787
	308	-3.774	0.3337	-5.686	0.277
	313	-5.443		-7.073	
	318	-7.112		-8.461	
70	298	-0.774		-1.568	
	303	-2.317	91.163	-3.127	91.337
	308	-3.859	0.3085	-4.686	0.311
	313	-5.402		-6.245	
	318	-6.945		-7.804	
80	298	-0.717		-1.322	
	303	-2.064	79.548	-2.62	76.069
	308	-3.411	0.269	-3.919	0.259
	313	-4.757		-5.217	
	318	-6.104		-6.516	



Şekil 4.46 SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Termodinamik grafiği (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)



Şekil 4.47 SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Termodinamik grafiği (pH: 6. V: 0.5 L. m: 0.5 g)

4.11 Adsorpsiyon Kinetiği

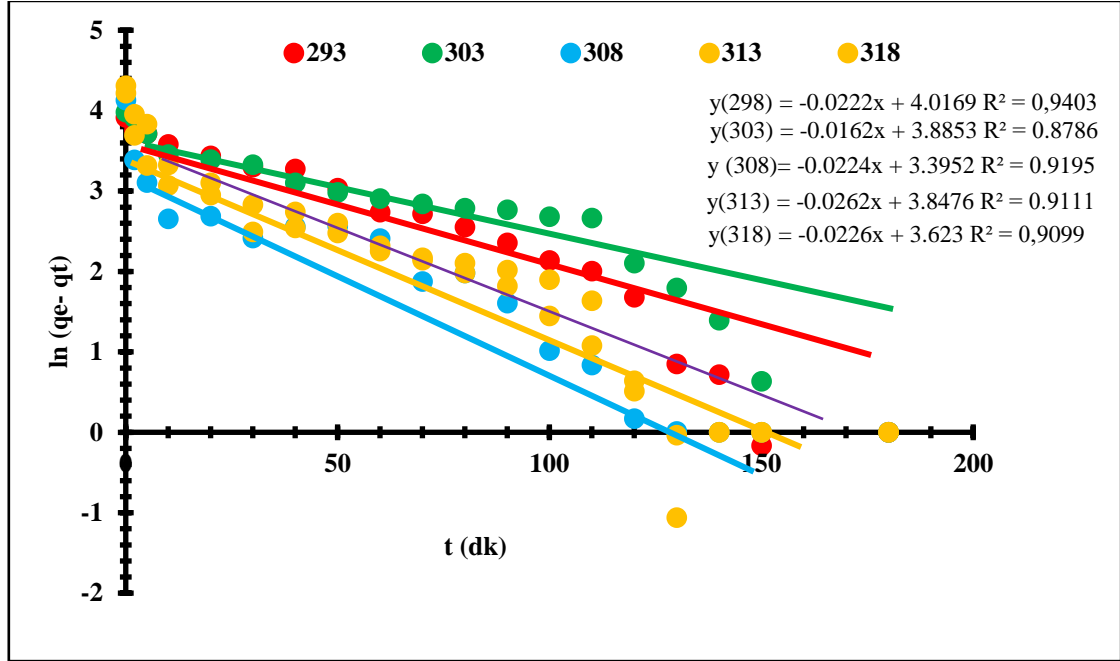
Kinetik süreçleri tanımlamak ve açıklamak için çeşitli kinetik modeller kullanılır. Buna birinci dereceden kinetik, birinci derece yakınlştırılmış kinetiği (PFO), ikincil dereceden kinetik, ikincil derece yakınlştırılmış kinetiği (PSO) ve parçacık içi difüzyon (ID) denir. Stok çözeltilerden (2 tane MM, 2 tane KV, 2 tane SQ) 80 ppm'lik ve 500 ml hacimli olarak 6 adet çözelti hazırlandı. ardından Karababa/Malatya doğal kili ve aktifleştirilmiş kil sırasıyla 6 adet 500 mg kil tartıldı. Sıcaklık 298 K'ya ayarlandı. Çözeltiler 600 dev/dk devirde su banyosuna bırakıldı ve sıcaklığın dengeye ulaşması beklendi. Sıcaklık dengeye ulaşınca killer sırasıyla çözeltiye bırakıldı. 2. 5. 10. 20. 30. 40. 50. 60. 70. 80. 90. 100. 110. 120. 130. 140. 150. 180. dakikalarda 5'er ml sıvı alındı. Alınan numuneler 3000 devirde 3 dakika boyunca santrifüj edilerek KV için 590 nm.

MM için 660 nm, Safran Q için 518 nm dalga boyunda okundu. Karababa/Malatya Doğal ve Aktif killeri üzerine MM, KV, SQ tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyon çalışmaları sonucunda hesaplanan kinetik veriler aşağıda gösterilmiştir.

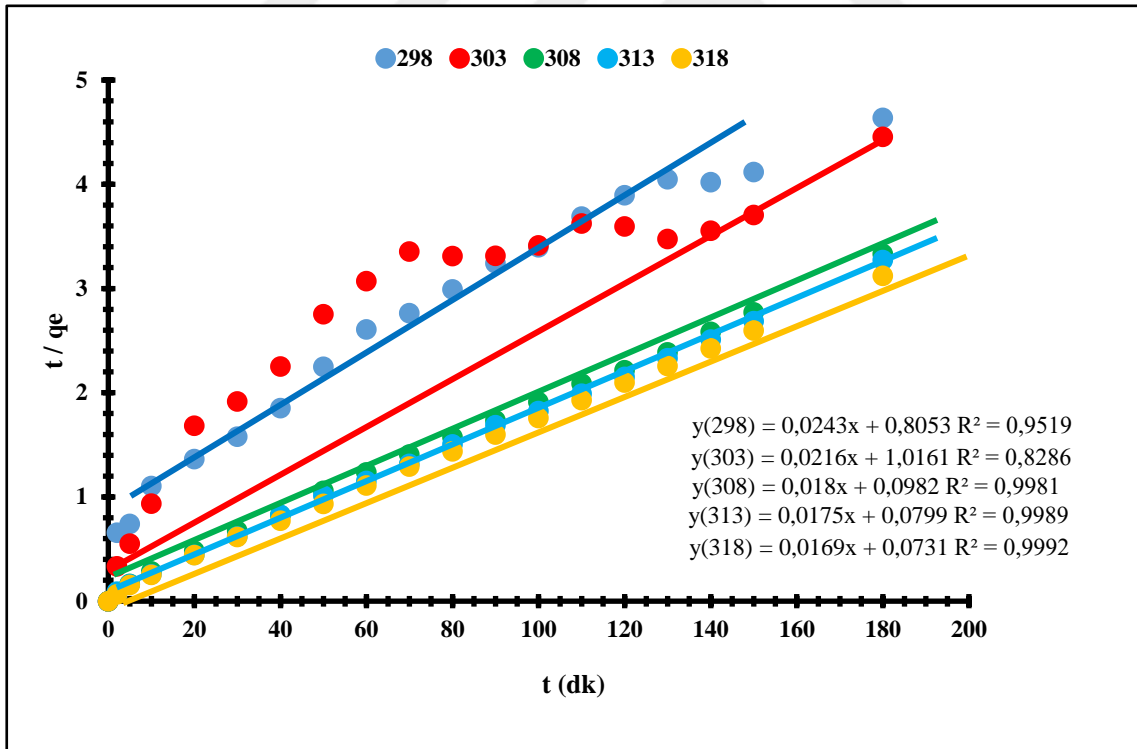
4.11.1 KM Doğal Kili Üzerine KV Boyar Maddesinin Kinetik hesaplamaları

Çizelge 4.14 KM Doğal kili üzerine KV boyar maddesinin Adsorpsiyonu ile hesaplanan kinetik sonuçlar (C_0 : 80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

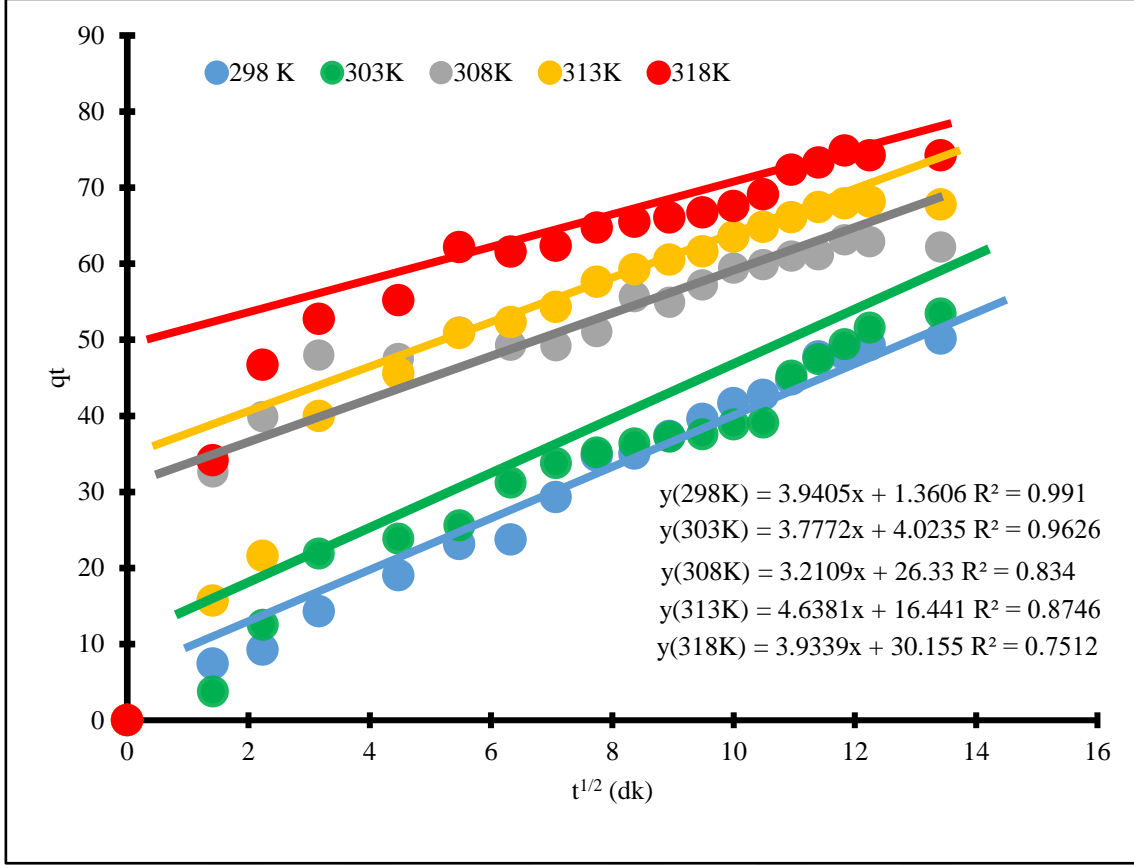
KRİSTAL VİYOLE KARABABA/MALATYA DOĞAL KİL						
T(K)		298	303	308	313	318
PFO	$q_{e.calc}$	55.357	48.682	29.821	46.88	39.083
	$q_{e.exp}$	50.1302	53.4651	62.1696	67.7624	74.2367
	R^2	0.9403	0.8786	0.9195	0.9111	0.9099
	k_2	0.0007	0.0004	0.0033	0.0013	0.0039
PSO	$q_{e.calc}$	41.1522	44.6428	55.5555	71.4285	59.1716
	$q_{e.exp}$	50.1302	53.4651	62.1696	67.7624	74.2367
	R^2	0.9519	0.8286	0.9981	0.9989	0.9992
	k	3.9405	3.7772	3.2109	4.6381	9.9339
ID	C	1.3606	4.0235	26.33	16.441	30.155
	R^2	0.991	0.9626	0.834	0.8746	0.7512



Şekil 4.48 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 1.Kinetik grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)



Şekil 4.49 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 2. Kinetik grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

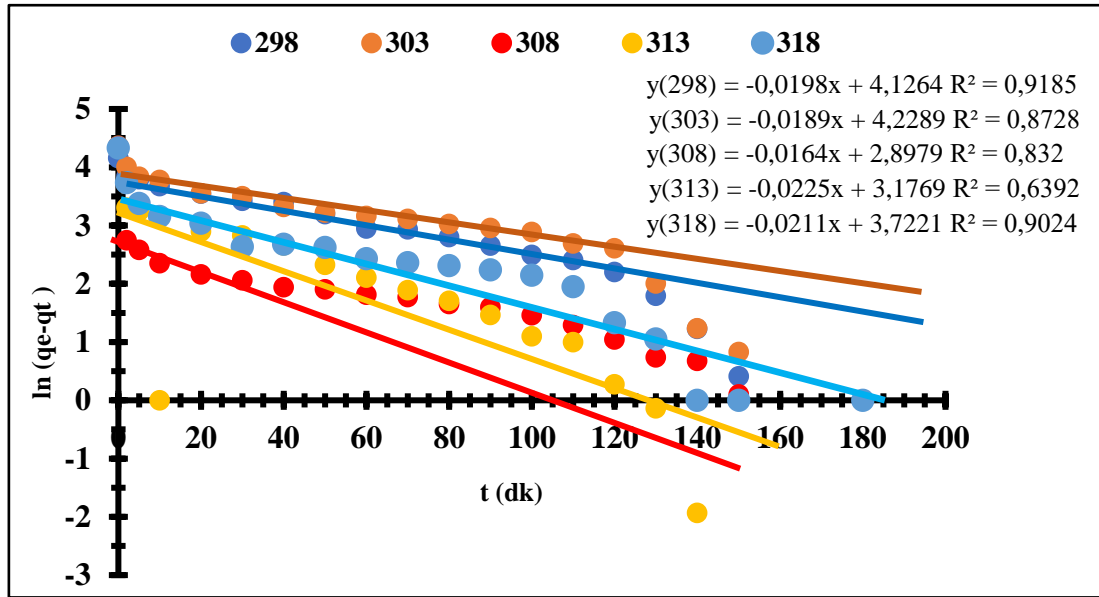


Şekil 4.50 KV Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Partikül İçi Diffüzyon grafiği (C₀:80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH=6)

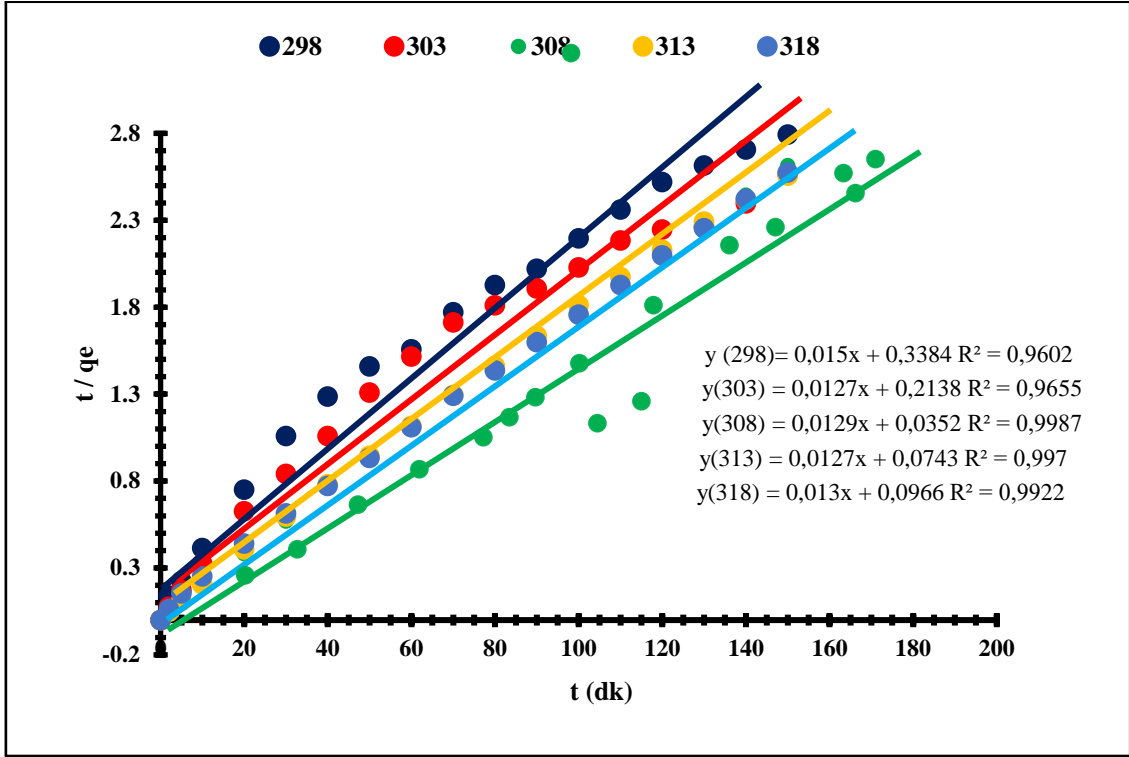
4.11.2 KM Aktif Kili Üzerine KV Boyar Maddesinin Kinetik hesaplamaları

Çizelge 4.15 KM Aktif kili üzerine KV boyar maddesinin Adsorpsiyonu ile hesaplanan kinetik sonuçlar (C_0 : 80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

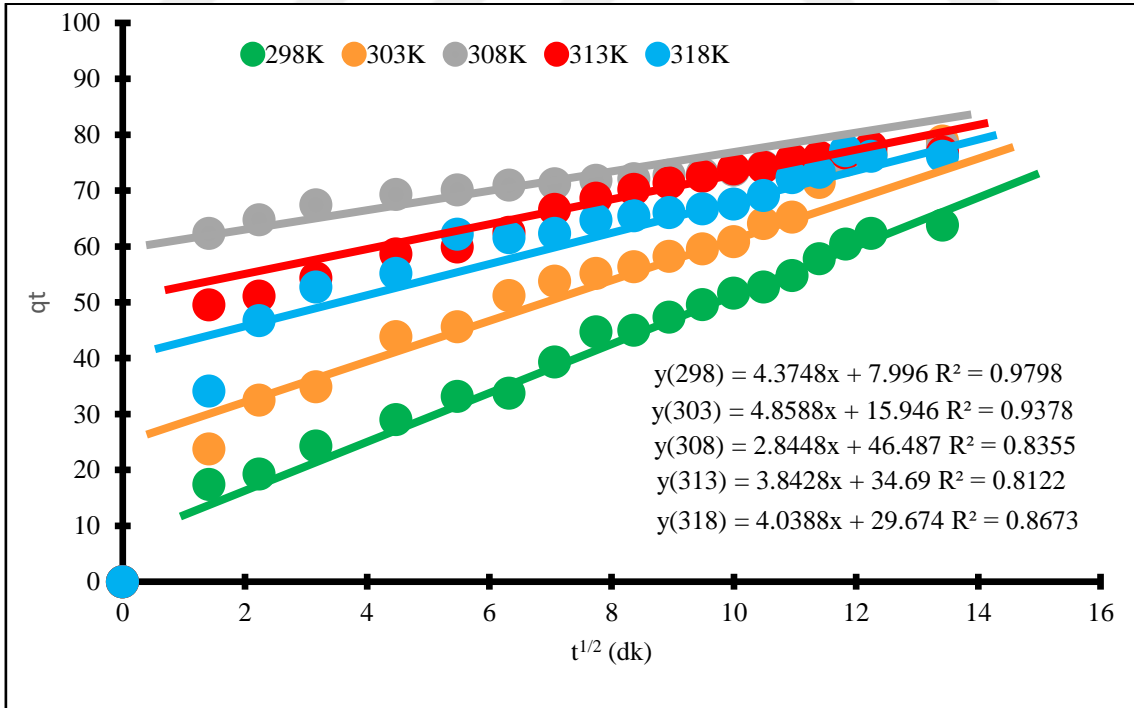
KRİSTAL VİYOLE KARABABA/MALATYA AKTİF KİL						Şekil	
T(K)	298	303	308	313	318		
PFO	$q_{e,calc}$	61.954	68.642	18.136	23.972	41.351	4
	$q_{e,exp}$	63.8302	78.8769	78.9813	76.8755	76.1436	
	R^2	0.9185	0.8728	0.832	0.6392	0.9024	
PSO	k_2	0.0006	0.2138	0.004	0.0021	0.0017	4
	$q_{e,calc}$	66.6666	78.7401	77.5193	78.739	76.923	
	$q_{e,exp}$	63.8302	78.8769	77.9813	76.875	76.1436	
ID	R^2	0.9602	0.9655	0.9987	0.997	0.9922	4
	k	4.3748	4.8588	2.8448	3.8428	4.039	
	C	7.996	15.946	46.487	34.69	29.674	
	R^2	0.9798	0.9378	0.8355	0.8122	0.867	



Şekil 4.51 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 1.Kinetik grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)



Şekil 4.52 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 2.Kinetik grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

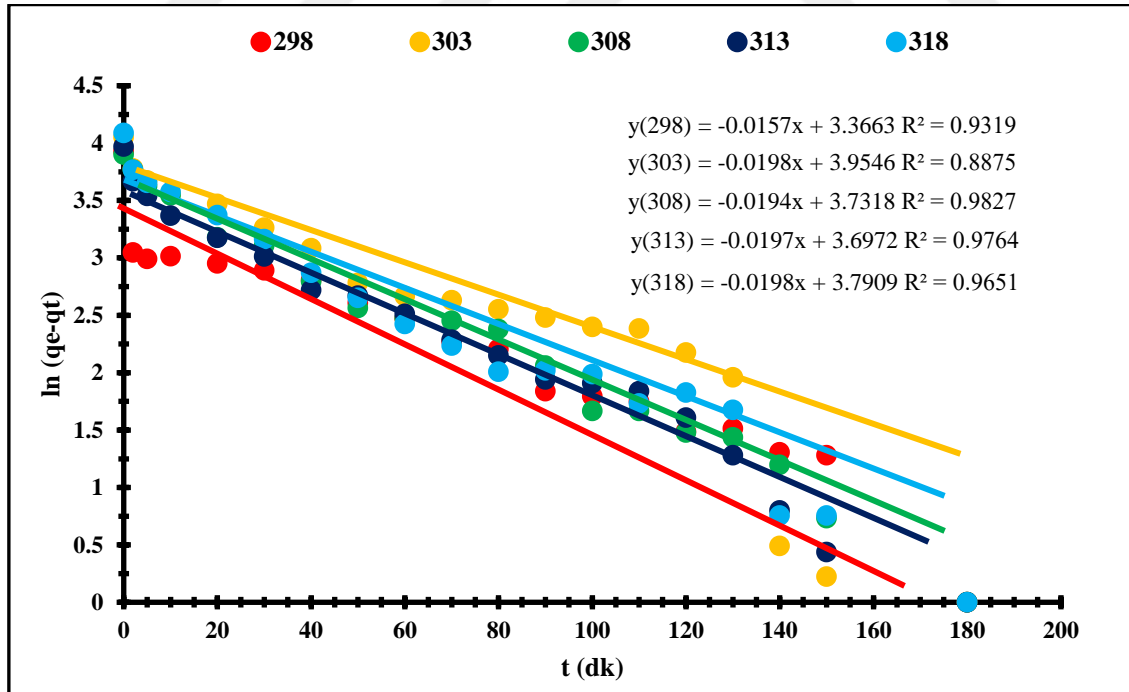


Şekil 4.53 KV Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Partikül İçi Diffüzyon grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

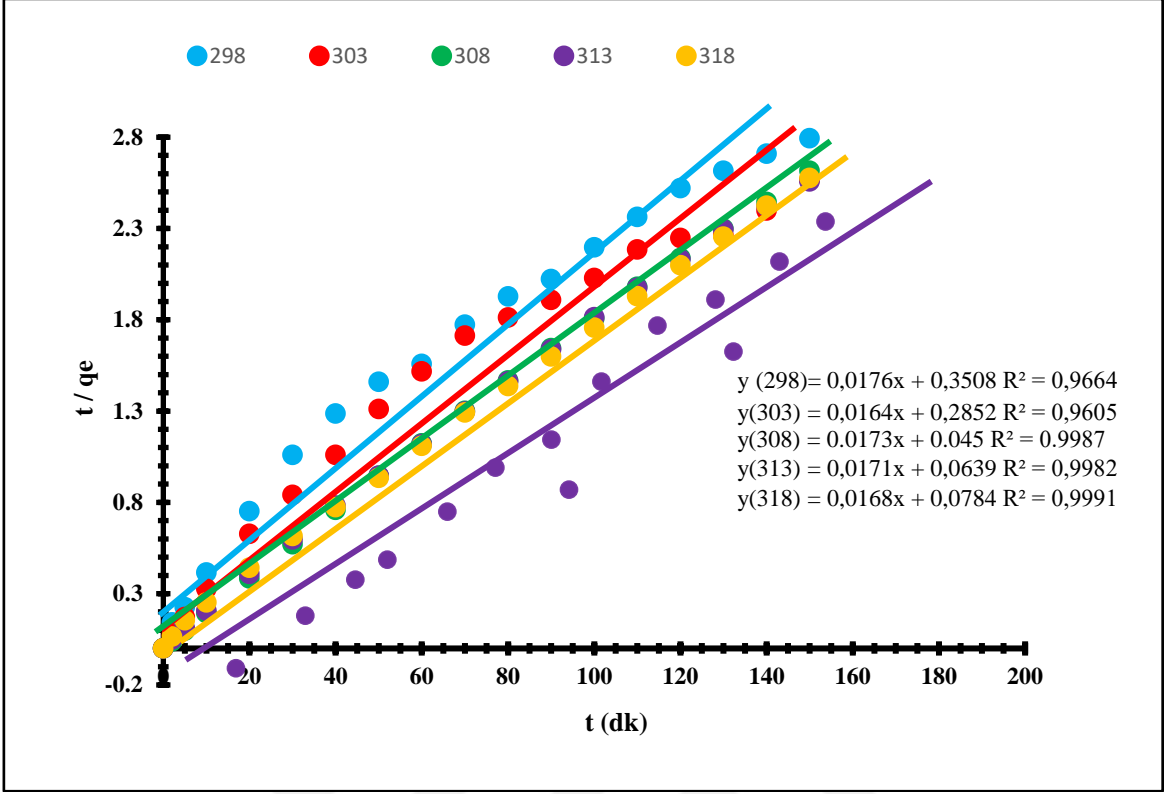
4.11.3 KM Doğal Kili Üzerine MM Boyar Maddesinin Kinetik hesaplamaları

Çizelge 4.16 KM Doğal kili üzerine MM boyar maddesinin Adsorpsiyonu ile hesaplanan kinetik sonuçlar (C_0 : 80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

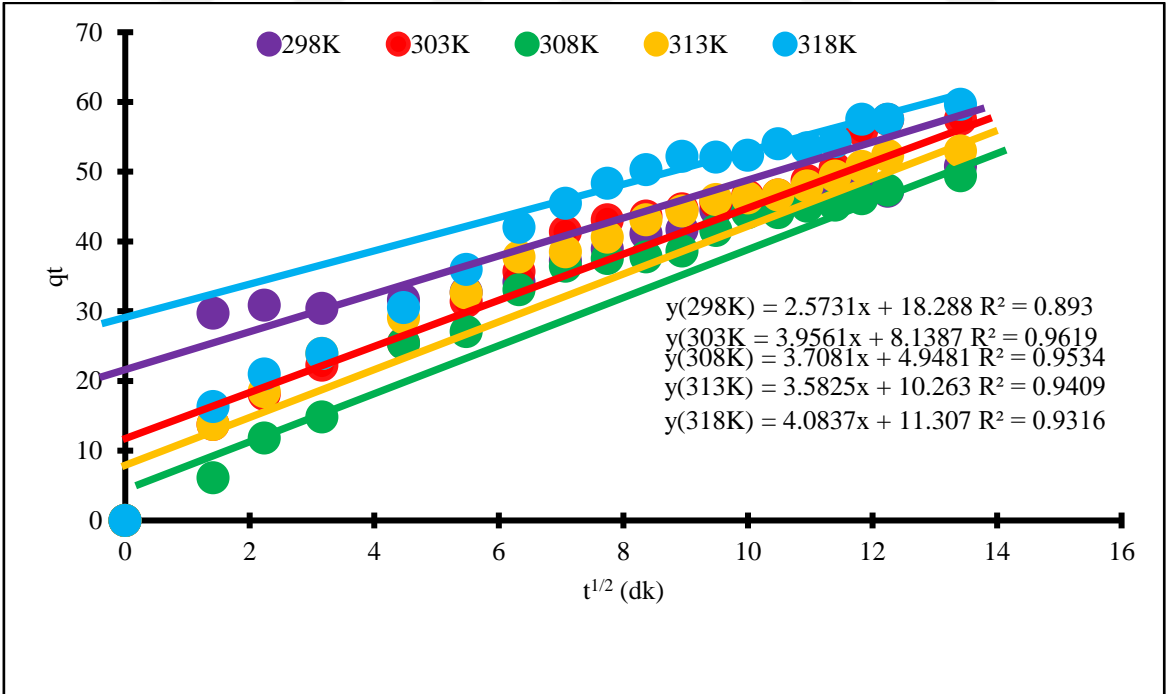
METİLEN MAVİSİ KARABABA/MALATYA DOĞAL KİL						
T(K)		298	303	308	313	318
PFO	$q_{e.calc}$	28.971	52.175	41.754	40.334	44.296
	$q_{e.exp}$	50.802	56.5437	49.4405	52.97	59.6632
	R^2	0.9319	0.8875	0.9827	0.9764	0.9651
	k_2	0.00088	0.00094	0.0066	0.0045	0.0036
PSO	$q_{e.calc}$	56.8181	60.9756	57.8034	54.6448	59.5238
	$q_{e.exp}$	50.802	57.5437	49.4405	52.97	59.6632
	R^2	0.9664	0.9605	0.9987	0.9982	0.9991
	k	2.573	3.9561	3.7081	3.5825	4.0837
ID	C	18.288	8.1387	4.9481	10.263	11.307
	R^2	0.893	0.9619	0.9534	0.9409	0.9316



Şekil 4.54 MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 1.Kinetik grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)



Şekil 4.55 MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 2. Kinetik grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

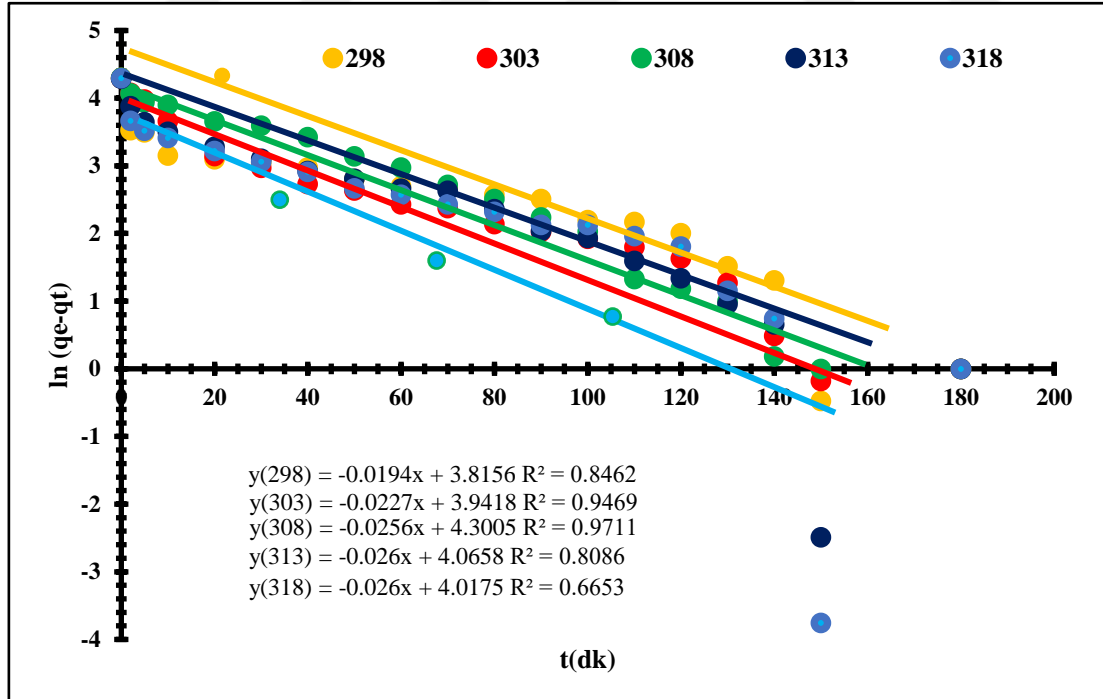


Şekil 4.56 MM Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan partikül çii diffüzyon grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

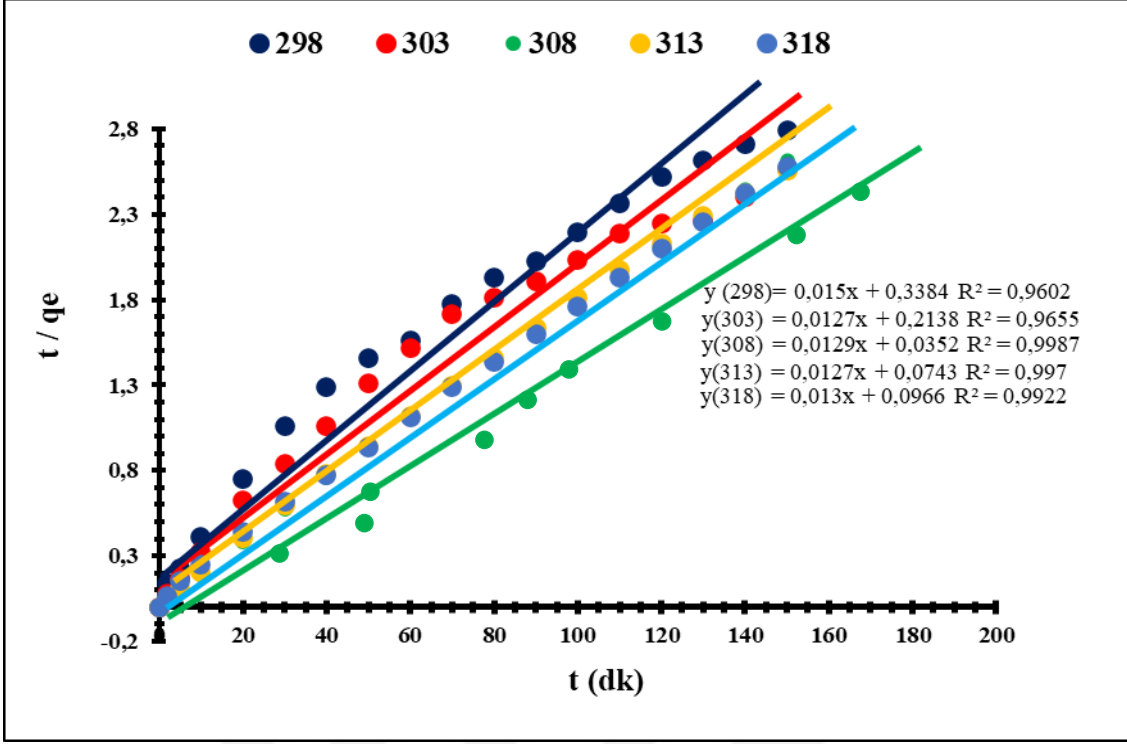
4.11.4 KM Aktif Kili Üzerine MM Boyar Maddesinin Kinetik hesaplamaları

Çizelge 4.17 KM Aktif kili üzerine MM boyar maddesinin Adsorpsiyonu ile hesaplanan kinetik sonuçlar (C_0 : 80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

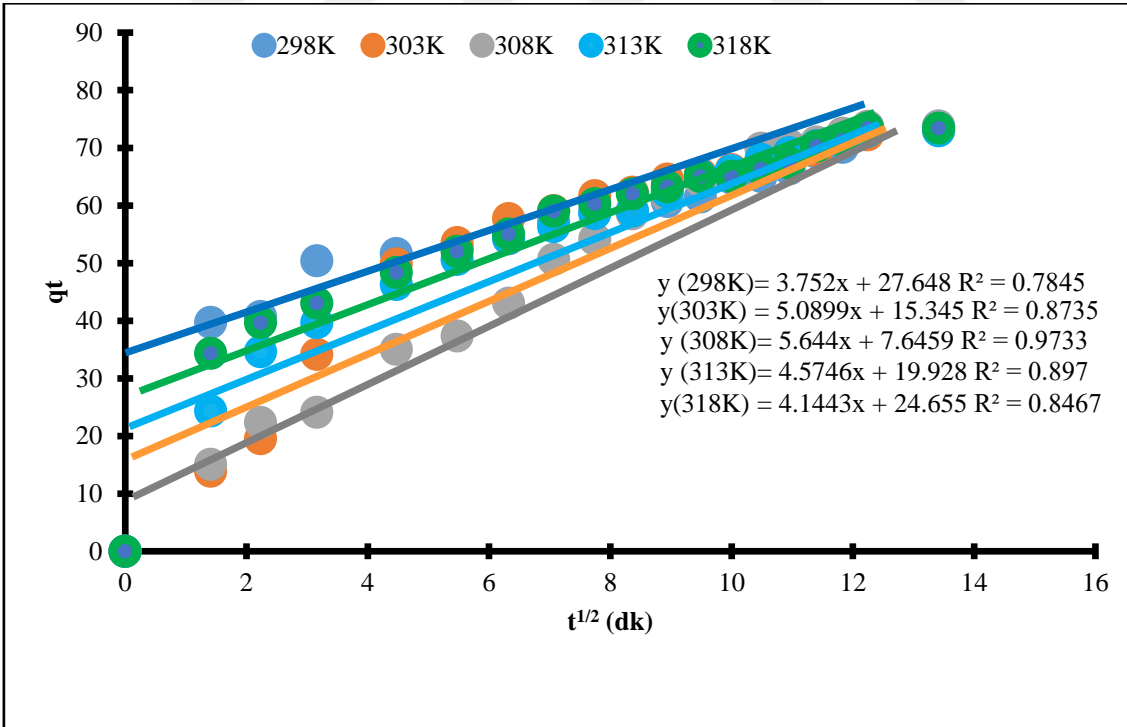
	T(K)	298	303	308	313	318
PFO	$q_{e.calc}$	45.404	51.511	73.737	58.312	55.562
	$q_{e.exp}$	73.8015	73.1054	73.7464	72.9695	73.4478
	R^2	0.8462	0.9469	0.9711	0.8086	0.6653
	k_2	0.0014	0.0015	0.0005	0.0012	0.0013
	$q_{e.calc}$	73.5294	75.7575	81.3	75.1879	88.4955
PSO	$q_{e.exp}$	73.8015	73.1054	73.7464	72.9695	73.4478
	R^2	0.9875	0.9953	0.9748	0.9911	0.9871
	k	3.752	5.0899	5.644	4.5746	4.1443
	C	27.648	15.345	7.6459	19.928	24.655
ID	R^2	0.7845	0.8735	0.9733	0.897	0.8467



Şekil 4.57 MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 1.Kinetik grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)



Şekil 4.58 MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 2.Kinetik grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

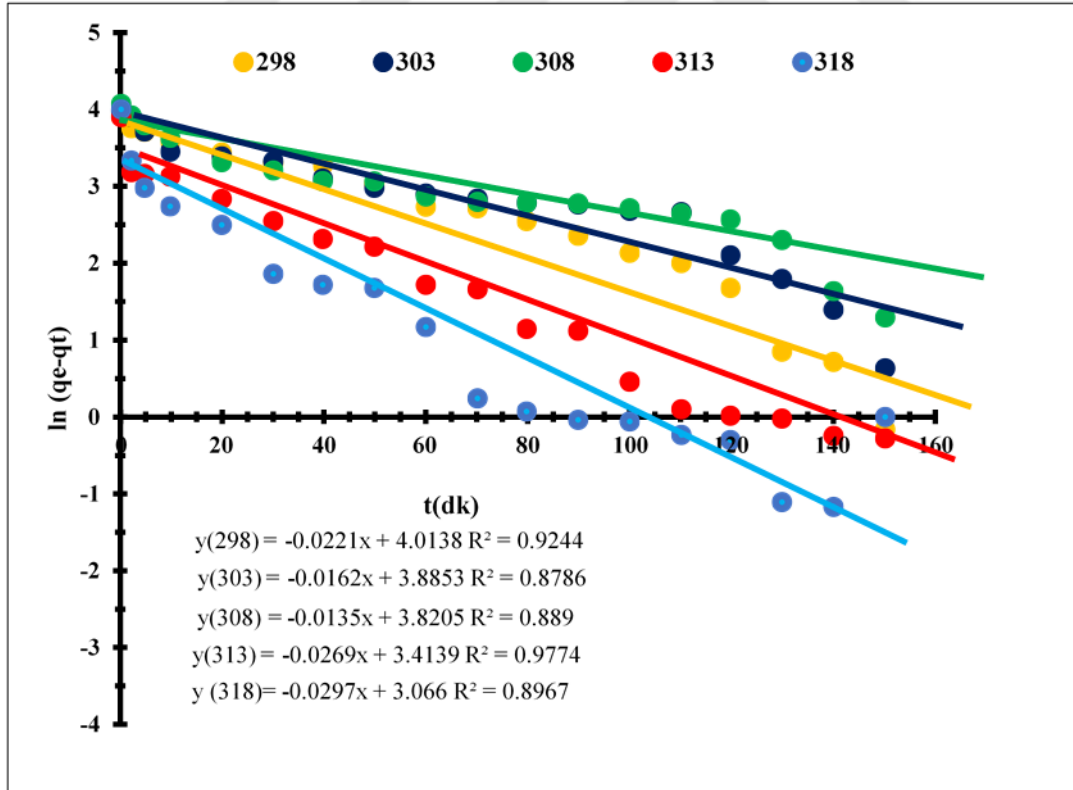


Şekil 4.59 MM Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan partikül içi diffüzyon grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

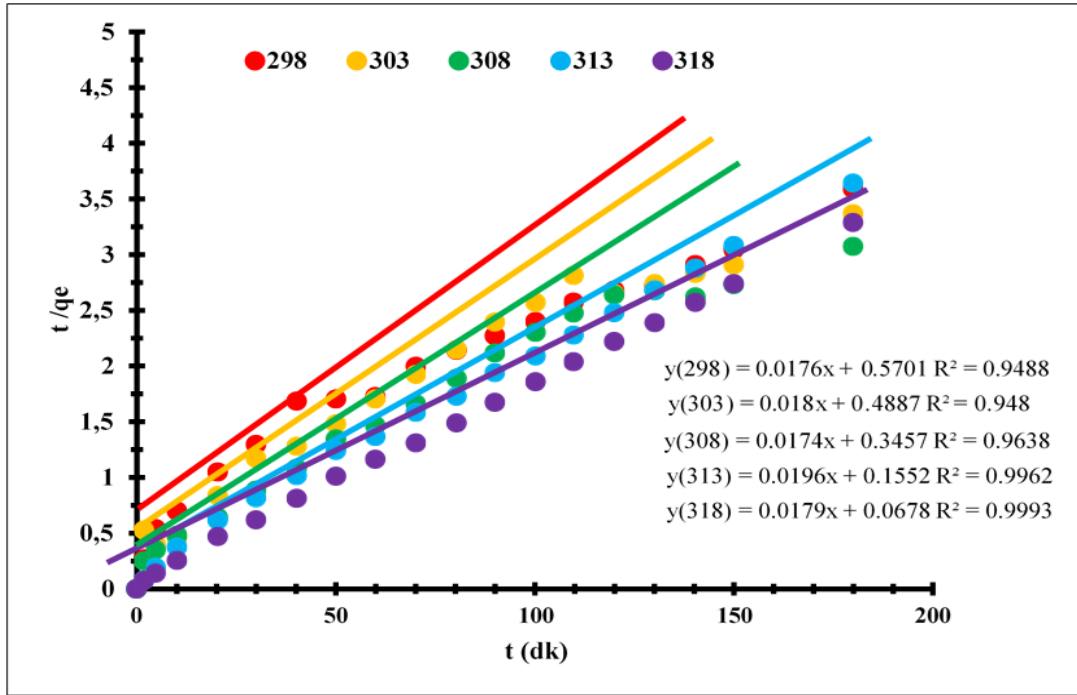
4.11.5 KM Doğal Kili Üzerine SQ Boyar Maddesinin Kinetik Verileri

Çizelge 4.18 KM Doğal kili üzerine SQ boyar maddesinin Adsorpsiyonu ile hesaplanan kinetik sonuçlar (C₀: 80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

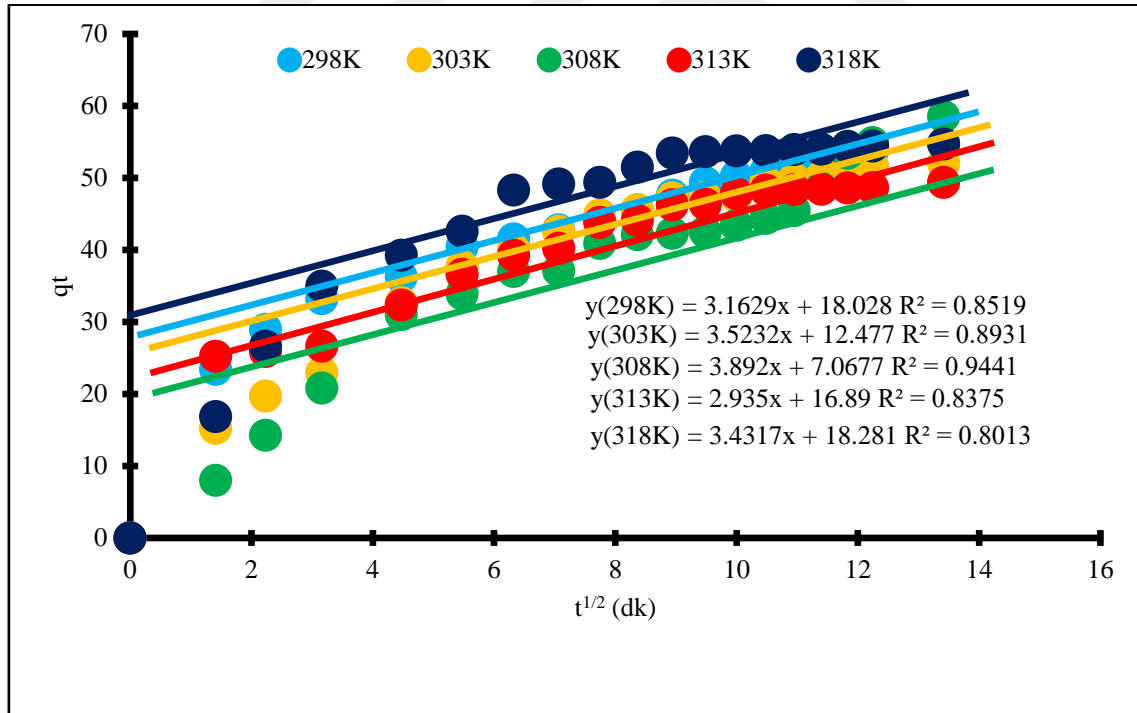
		SAFRAN-O KARABABA/MALATYA DOĞAL KİL				
T(K)		298	303	308	313	318
PFO	q _{e.calc}	55.357	48.682	45.627	30.384	21.456
	q _{e.exp}	50.1302	53.4651	58.5497	49.4105	54.74
	R ²	0.9244	0.8786	0.889	0.9774	0.8967
	k ₂	0.00017	0.00066	0.000876	0.00035	0.004726
PSO	q _{e.calc}	56.8181	55.5556	54.4712	51.02041	55.8659
	q _{e.exp}	50.1302	53.4651	58.5497	49.4105	54.74
	R ²	0.9488	0.948	0.9638	0.9962	0.9993
	k	3.9405	3.7772	3.892	2.935	2.9193
ID	C	18.028	12.477	7.0677	16.89	18.281
	R ²	0.8519	0.8931	0.9441	0.8375	0.8013



Şekil 4.60 SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 1.Kinetik grafiği (C₀:80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)



Şekil 4.61 SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 2. Kinetik grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

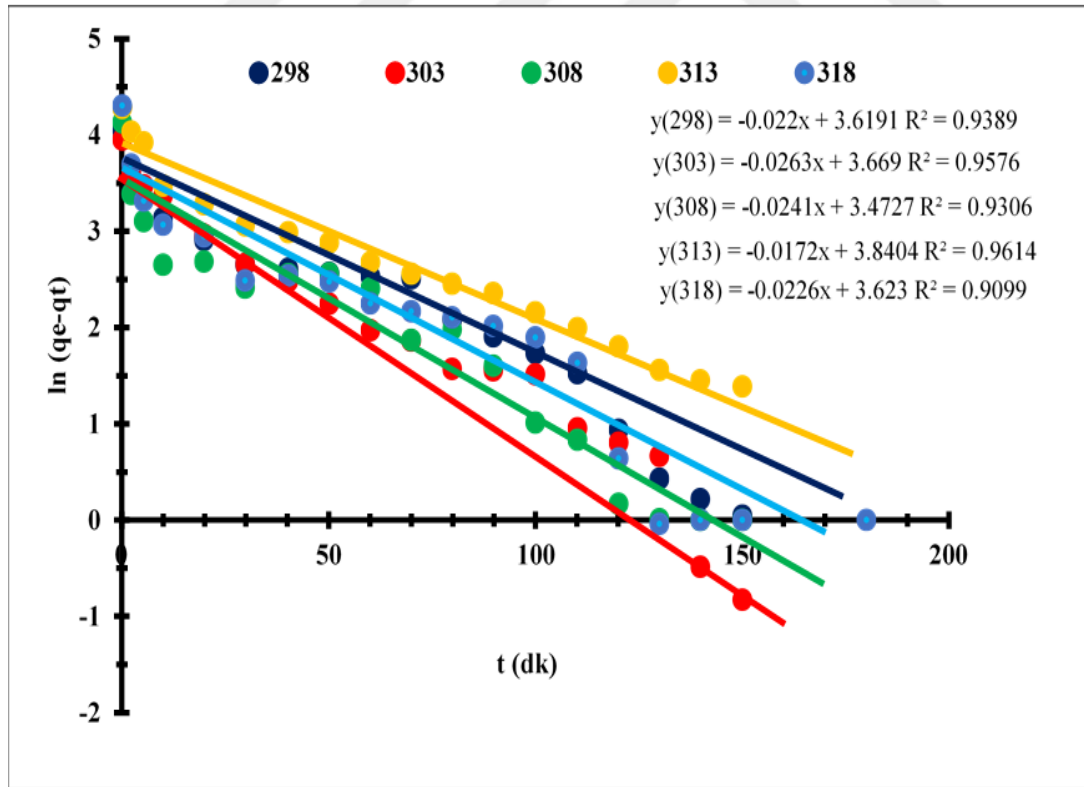


Şekil 4.62 SQ Boyar maddesinin KM Doğal kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan partikül içi diffüzyon grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

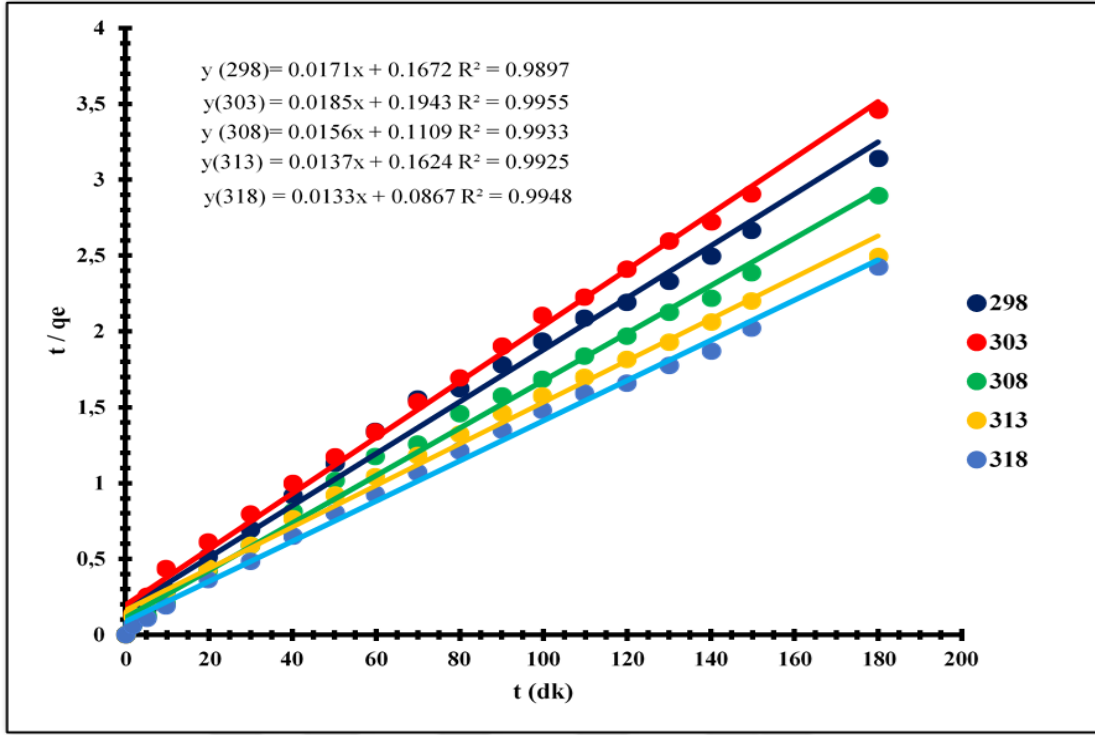
4.11.6 KM Aktif Kili Üzerine SQ Boyar Maddesinin Kinetik Verileri

Çizelge 4.19 KM Aktif kili üzerine SQ boyar maddesinin Adsorpsiyonu ile hesaplanan kinetik sonuçlar (C_0 : 80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)

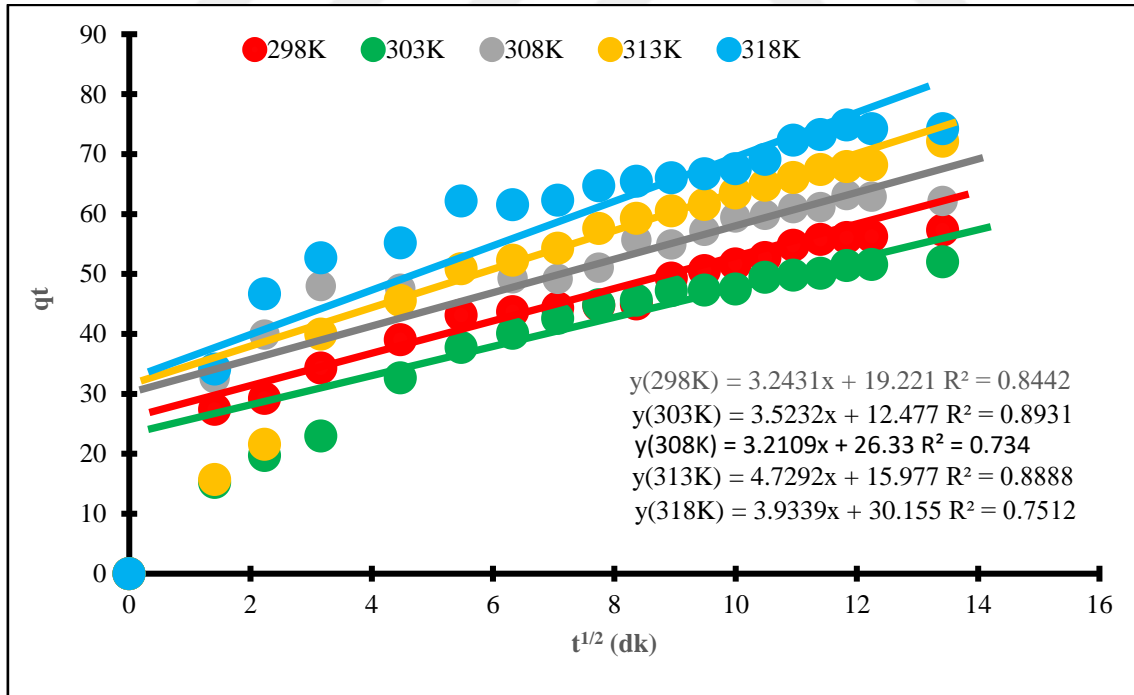
SAFRAN-Q KARABABA/MALATYA AKTİF KİL						
T(K)		298	303	308	313	318
PFO	$q_{e,calc}$	37.304	39.213	32.224	46.544	37.45
	$q_{e,exp}$	57.3302	52.0479	62.1696	72.1712	74.2367
	R^2	0.9389	0.9576	0.9306	0.9614	0.9099
	k_2	0.001749	0.001761	0.002194	0.00156	0.00204
PSO	$q_{e,calc}$	58.4795	54.054	64.1025	72.9927	75.1879
	$q_{e,exp}$	57.3302	52.0479	62.1696	72.1712	74.2367
	R^2	0.9897	0.9955	0.9933	0.9925	0.9948
	k	3.243	3.5232	3.2109	4.7292	3.9339
ID	C	19.221	12.477	26.33	15.977	30.155
	R^2	0.844	0.8931	0.734	0.8888	0.7512



Şekil 4.63 SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 1. Kinetik grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)



Şekil 4.64 SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan 2. Kinetik grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)



Şekil 4.65 SQ Boyar maddesinin KM Aktif kili üzerine Adsorpsiyonu sonucu hesaplanan Partikül içi Diffüzyon grafiği (C_0 :80 ppm. m: 0.5 g. V: 0.5 L. pH= 6)



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

İlk defa yapılan bu özgün doktora tezi çalışmasında kullanılan kil, Malatya ili sınırları içerisinde, Karababa yöresinden 10 kg alınmıştır. Bu killi toprak kullanılarak, kentsel kaynaklı veya tekstil fabrikaları atık sularında bulunan, KV, MM, SQ boyar maddelerinin uzaklaştırılması, yapılabilir mi? Malatya İli Karababa yöresinde bulunan doğal ve aktive edilmiş adsorbent toprak kil kullanılabilir mi? Sorularına cevap aradık. Bu soruların cevabını bulabilmek için, yaptığımız deneylerde doğal kili aktive etmek için Nitrik Asit (HNO_3), Sodyum Hidroksit (NaOH), İngiliz Sodası (NaHCO_3), Hidroklorik Asit (HCl), Sülfürik Asit (H_2SO_4), ile yaptığımız kil aktivasyonunda B.E.T (Brauner. Emmet. Teller) yüzey analizi sonucuna göre yeterli aktivasyon sağlanmadığı tesbit edilmiştir. Bu nedenle Na_2CO_3 (Sodyum Karbonat) aktivasyon için kullanılmıştır. Doğal kil ve Aktifleşmiş kilin B.E.T (Brauner. Emmet. Teller) yüzey analizi sonucuna göre spesifik yüzey alanı, sırasıyla $52.6838 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $71.9828 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur. Karababa/Malatya doğal kili mikro gözenek alanı ve mikro gözenek hacmi sırasıyla $0.4751 \text{ m}^2/\text{g}$, 0.00034 cc/g olduğu B.E.T yüzey analizi sonucunda bulunmuştur. Aktifleşmiş Karababa/Malatya kilinin mikro gözenek alanı $10.5099 \text{ m}^2/\text{g}$ ve mikro gözenek hacmi 0.004547 cc/g olarak B.E.T yüzey analizi sonucunda bulunmuştur. Doğal kilin aktifleştirildikten sonra mikro gözenek alanının ve mikro gözenek hacminin artması, kil gözenek yapısından uzaklaşan anyon ve katyonların boşalan yerlerinden kalan alan ve hacimden kaynaklanmıştır.

Adsorpsiyona farklı pH'ların etkisi, optimum çalışma koşulları belirlenirken, KV, MM, SQ boyar maddeleri için, ayrı ayrı pH değerleri 2 ile 10 arasında değişen 80 ppm, 500'er ml 5 farklı boyar madde çözeltisi hazırlanmış, 0.5 gr Karababa/Malatya doğal ve aktif kil miktarı, zaman ve sıcaklık altında KV, MM, SQ, boyar maddelerinin uzaklaştırma miktarları karşılaştırılmıştır. En iyi adsorpsiyonun pH 6'da gerçekleştiği tesbit edilmiştir. Bundan dolayı tüm deneyler pH 6'da yapılmıştır.

Adsorpsiyonun dengeye gelme süresini bulmak için, farklı derişimlerde (8 derişim) 500'er ml KV, MM, SQ çözeltileri alınmış içerisine 0.5 gr doğal kil ilave edilmiş, 180 dakikada dengeye geldiği tesbit edilmiştir. Aynı adsorpsiyon deneyleri aktive edilmiş kil ile yapılmış 180 dakika da dengeye ulaştığı görülmüştür.

Adsorpsiyona adsorbent miktarının etkisini ölçmek için deneysel araştırmalar yapılmıştır. Ölçümler sonucunda Karababa/Malatya doğal kilinin litrede 1 g adsorban madde miktarı ile 80 ppm 1 litre KV boyar maddesinde pH= 6 da % 66.92 Karababa/Malatya aktif kilinin ise yine litrede 1 gram adsorban miktarı ile 80 ppm 1 litre KV boyar maddesinde % 98.71 oranında giderim olduğu hesaplanmıştır. Adsorbent miktarları artırılarak 1200, 1400, 1600'er mg adsorbent kullanılmasına rağmen adsorbsiyonda büyük artış olmadığından KV boyar maddesi için litrede 1 gram adsorbent miktarı kullanılmıştır.

Aynı işlemler MM boyar maddesi için tekrarlanmıştır Araştırmalar sonucunda Karababa/Malatya doğal kilinde litrede 1 gram adsorban miktarı ile 80 ppm 1 litre MM boyar maddesinde pH= 6 da % 72.02 ve Karababa/Malatya aktif kilinde ise 91.58 oranında sonuç hesaplanmıştır. Adsorbent miktarları artırılarak 1200, 1400, 1600'er mg adsorbent kullanılmasına rağmen adsorbsiyonda büyük artış olmadığından MM boyar maddesi için litrede 1 gram adsorbent miktarı kullanılmıştır.

Yukarıdaki işlemler SQ boyar maddesi için tekrarlanmıştır. Araştırmalar sonucunda Karababa/Malatya doğal kilinde litrede 1 gram adsorban miktarı ile 80 ppm 1 litre SQ boyar maddesinde pH= 6 da % 69 ve Karababa/Malatya aktif kilinde ise % 91.35 oranında sonuç hesaplanmıştır. Daha yüksek miktarlarda bu oran biraz artmasına rağmen kayda değer bir yükseliş olmamıştır. Adsorbent miktarları artırılarak 1200, 1400, 1600'er mg adsorbent kullanılmasına rağmen adsorbsiyonda büyük artış olmadığından SQ boyar maddesi için de litrede, 1 gram adsorbent miktarı kullanılmıştır.

Karababa/Malatya doğal ve aktif kili üzerine KV, MM, SQ boyarmaddelerinin adsorpsiyon izoterm verilerine baktığımızda adsorpsiyon olayının Langmuir izoterminde tek tabaka halinde meydana geldiğini yüzeyin her tarafının örtülmeyip yer yer örtülmelerin olduğunu ve kimyasal tipte bir adsorpsiyon olduğunu gösterir.

Freundlich izotermi oluşturan parametreleri incelediğimizde yüzeyde tutunmanın çok tabakadan olduğunu ve heterojen bir yüzeyde meydana geldiği görülür. Bu tip izotermi moleküller arası van der waals çekim kuvvetlerine (Dipol-dipol, London, İyon-Dipol) bağlı, gerçekten bir fiziksel adsorpsiyon olduğunu gösterir. D-R izoterm modeli adsorpsiyon mekanizmasını ve doğasını (Özellikle gözenekli adsorbentlerde) yeterlidir. Farklı derişimlerde hesaplanan sabitler heterojen yüzeylerde Gauss enerji dağılımını göstermektedir.

Karababa/Malatya doğal kili üzerine KV boyar maddesi adsorpsiyonunda hesaplanan dört izoterm (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubunin Radushkevich) içerisinde R^2 korelasyon değerlerinde Freundlich izotermine daha iyi uyduğu tespit edilmiştir. Hesaplanan Freundlich izotermine sıcaklık arttıkça n değerleri ve R^2 korelasyon değerleri artmaktadır. Bu nedenle daha iyi adsorpsiyon yaptığı tespit edilmiştir. Karababa/Malatya Aktif kili üzerine KV boyar maddesi adsorpsiyonunda hesaplanan dört izoterm (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubunin Radushkevich) içerisinde R^2 korelasyon değerlerinde Langmuir izotermine daha iyi uyduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça R^2 korelasyon değerleri de artmıştır.

Karababa/Malatya doğal kili üzerine MM boyar maddesi adsorpsiyonunda hesaplanan dört izoterm (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubunin Radushkevich) içerisinde R^2 korelasyon değerlerinde Langmuir izotermine daha iyi uyduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça R^2 korelasyon değerleri de artmıştır.

Karababa/Malatya Aktif kili üzerine MM boyar maddesi adsorpsiyonunda hesaplanan dört izoterm (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubunin Radushkevich) içerisinde R^2 korelasyon değerlerinde Langmuir izotermine daha iyi uyduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça R^2 korelasyon değerleri de artmıştır.

Karababa/Malatya doğal kili üzerine SQ boyar maddesi adsorpsiyonunda hesaplanan dört izoterm (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubunin Radushkevich) içerisinde R^2 korelasyon değerlerinde Freundlich izotermine daha iyi uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon düzeyini gösteren n değeri sıcaklık arttıkça düzenli olarak artmıştır. Burada Sonuç olarak hesaplanan Freundlich izoterm değerinin (n) 1-10 aralığında, $1/n$ 'nin ise 0-1 aralığında olması tercih edilir.

Karababa/Malatya Aktif kili üzerine SQ boyar maddesi adsorpsiyonunda hesaplanan dört izoterm (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubunin Radushkevich) içerisinde R^2 korelasyon değerlerinin 0.95 ten büyük olduğu, Langmuir izotermine daha iyi uyduğu tespit edilmiştir.

Karababa/Malatya doğal ve aktif kil üzerine KV, MM, SQ boyar maddelerinin adsorpsiyon olayı termodinamik sonuçlarına baktığımızda hepsinde ΔG ((Gibbs serbest enerjisi) değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Pozitif ΔH (Entalpi) değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir.

ΔS (Entropi) değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyon ile düzensizliğin arttığını boyar madde derişimleri arttıca pozitif değerlerin azalması, boyar madde ve adsorbentin yapısal olarak, değişikliğe uğradığını göstermektedir.

Adsorpsiyon kinetik mekaniğinin ortaya çıkarılması için yalancı 1. Derecede kinetik ve 2. derecede kinetik hesaplamaları yapılmış ve oluőturulan çizelgeler de 4. (14-15-16-17-18-19) da sonuçlar gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Karababa/Malatya doğal ve aktif killeri üzerine 5 farklı sıcaklıkta her üç boyar madde (KV, MM, SQ) adsorpsiyonunun, yalancı 2. Derece kinetik modele daha iyi uyum sağladığı ortaya çıkmıştır.

Her üç boyar maddenin (KV, MM, SQ) Karababa /Malatya doğal ve aktif killeri üzerine adsorpsiyonu partikül içi difüzyon hesaplamalarında KV boyar maddesinin doğal ve aktif kili üzerinde R^2 korelasyon değerleri sıcaklık arttıca azalmaktadır. Partikül içi difüzyon C değerleri ise sıcaklık arttıca artmaktadır. Bu sonuçlar sıcaklığın artması ile sınır tabaka kalınlığının arttığını göstermektedir.

MM boyar maddesinin doğal ve aktif kili üzerinde partikül içi difüzyonunda R^2 korelasyon değerleri doğal kil üzerinde sıcaklık arttıca azalmaktadır. Aktifleşmiş kil üzerinde ise artmaktadır. Partikül içi difüzyon C değerleri ise doğal ve aktif kil üzerinde sıcaklık arttıca azalmaktadır. Bu sonuçlar sıcaklığın artması ile sınır tabaka kalınlığının azaldığını göstermektedir.

SQ boyar maddesinin doğal ve aktif kili üzerinde adsorpsiyon olayında partikül içi difüzyon R^2 korelasyon değerleri sıcaklık arttıca azalmaktadır. Partikül içi difüzyon C değerleri ise doğal ve aktif kil üzerinde sıcaklık arttıca artmaktadır. Bu sonuçlar sıcaklığın artması ile sınır tabaka kalınlığının arttığını göstermektedir.

Sonuç olarak, günümüzde ve gelecekte sürdürülebilir akıllı kentlerin inőa edilmesinde evre açısından, atık su kirliliğinin önlenmesi için ve tekstil fabrikaları atık sularının boyar maddelerden arıtılmasında, Karababa /Malatya kili, filtrasyon amaçlı olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Abd-Elhamid, A.A., El Fawwal, G., Akl, M.A.(2019). Methylene blue and crystal violet dyes removal (As a binary system) from aqueous solution using local soil clay: Kinetics study and equilibrium isotherms. *Egypt Journal. Chemistry.* 62. 3. Page:541-554. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2018.4113.1360>
- Abdolapour, S., Farrokhnia, A., Abbasi, Z.(2019) .Removal of Pb (II) ion and safranin dye from aqueous solution by sheep Wool. *Iran. Journal. Chemistry. Chemical Engineer.* cilt. 38.5.
- Adams, J.M., Evans, S. (1979). Determination of cation exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. *Clays and Clay Minerals.*27.137-139.
- Adıgüzel, M.(2018). Türkiye kağıt sektörü ve rekabet gücünün değerlendirilmesi. *İstanbul Ticaret Odası/İstanbul Düşünce Akademisi.* Yayın No: 2017 6.İstanbul. Türkiye.
- Akın, A.B. (2020). *Kil ve aktif çamur bir arada kullanılarak kompozit adsorbentlerin üretilmesi ve endüstriyel atıksulardaki çeşitli kirleticilerin gideriminde uygulamalarının araştırılması.* Doktora Tezi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. Türkiye.
- Alacabey, I. (2014). *Doğal ve aktive edilmiş van gölü sediment (dip çamuru) örneklerinin bazı ağır metallerle adsorpsiyonunun izoterm ve termodinamik analizi.* Doktora Tezi Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Van. Türkiye.
- Anonim. (2023a). Su kirliliğine neden olan kaynaklar. Erişim Tarihi: 17.04.2023 Erişim Adresi: <https://gr.onlinecheapdeals2023.com/category?name=su%20Kirlili%20%9Fini%20%C3%B6nlemek%20i%C3%A7in%20neler%20Yapmal%20%C4%B1y%C4%B1z%20maddeler%20halinde%20k%C4%B1saca>.
- Anonim. (2023b). Kilaşları (Claystone) Erişim Tarihi: 20.04.2023. Erişim Adresi: [https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/75245/mod_resource/content/0/Sed.Kay.%208.pdf#:~:text=3\)%C4%B0lit%20Grubu%3A%20T%20orta%20C%20Senozoikte%20az'd%C4%B1r](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/75245/mod_resource/content/0/Sed.Kay.%208.pdf#:~:text=3)%C4%B0lit%20Grubu%3A%20T%20orta%20C%20Senozoikte%20az'd%C4%B1r).
- Antonelli R., Malpass G.R.P., Silva M.G.C., Vieira M.G.A. (2020). Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering.*8. 104553.
- Avcı, S.B. (2009). *Soda ve MgO ile aktifleştirilmiş aratip bentonitlerin sondaj ve döküm bentoniti karakteristiklerinin incelenmesi.* Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul. Türkiye.
- Bağrıaçık, R., Budak, A., Oral, E.L., (2016). Türkiye çimento sektöründeki rekabet analizi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimar. Fakültesi Dergisi* 28. 89–100
- Bayar, S. (2018). Metilen mavisinin doğal kil üzerine adsorpsiyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 8. 264–272. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.344748>
- Bektaş, N. (2009). *Modifiye Montmorillonitlerin hazırlanması ve adsorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi.* Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul. Türkiye.

- Bendaho. D.. Driss. T.A.. Bassou. D. (2015). Removal of cationic dye methylene blue from aqueous solution by adsorption on algerian clay. *International Journal of Waste Resources* 5: 175. <https://doi.org/10.4303/2252-5211.1000175>
- Benek. V. (2022). *Bazı boyar maddelerin doğal ve modifiye edilmiş kil minerali (koçpınar/siirt) üzerindeki adsorpsiyonunun izoterm kinetik ve termodinamik analizi*. Doktora tezi. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Van. Türkiye.
- Bergaya F.. Lagaly G. (2013). Handbook of Clay Science (2nd ed.). Elsevier.Brindley. G.W.. Pedro. G. (1972). *Report of the aipea nomenclature committee. Aipea Newsletter*.4.3-4.
- Bergaya. F.. Aouad. A.. Mandalia. T. (2006). Pillared clays and clay minerals. In F. Bergaya. B.K.G. Theng. G. Lagaly (Eds.). *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. 1st Edition*. Amsterdam: Elsevier. 393-421.
- Beşergil. B.. (2023). Termal analiz yöntemleri. Erişim Tarihi: 15.06.2023 Erişim Adresi : http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_118.html
- Bilgiç. C.. Bilgiç. Ş.. (2019). Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to analysis of clays. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*. 8 (Imsmatec Özel Sayı) 37-46. <https://doi.org/10.17100/nevbiltek.632788>.
- Boukhemkhem. A.. Sekkouiti. A.O.B.. Bedia. J.. Belver. C. (2022). adsorption of crystal violet on kaolinite clay: kinetic and equilibrium study using non-linear models. *Clay Minerals* 57(1):1-37. <https://doi.org/10.1180/clm.2022.18>
- Brown. G.. Brindley. G.W. (1981). X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. *Acta Cryst.* B37. 1481-1482 <https://doi.org/10.1107/S0567740881006390>
- Brindley. G.W.. Pedro. G. (1972). Report of the AIPEA nomenclature committee. *AipeaNewsletter*. 4. 3-4.
- Brunader. S.. (1942). The Adsorption of gases and vapors.. *Vol. 1. Oxford University Press*. London.
- Bundy. W.M.. Ishley. J.N.. (1991). Kaolin in paper filling and coating. *Applied Clay Science*. 5. 397–420.
- Carretero. M.I.. 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science* 21. 155–163. [https://doi.org/10.1016/S01691317\(01\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S01691317(01)00085-0).
- Chaisena. A.. Rangariwatananon. K. (2005). Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite. *Mater. Lett.* 59. 1474–1479.
- Chakraborty. S.. Chowdhury. S.. Das Saha. P. (2011). Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto naoh-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*. 86.1533–1541. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.058>
- Cool. P.. Vansant. E.F. (1998). Pillared clays: preparation. characterization an applications. in: synthesis. *molecular sieves (Science and Technology)*. (2). Berlin: Springer. 265-286.
- Demir. E.. Yalçın. H. (2014). Adsorbentler: sınıflandırma. özellikler. kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*. 7 (2): 70-79.
- Demirçivi. P. (2018). Asit turuncu II boyasının kitosan ve zirkonyum(IV)-kitosan üzerine adsorpsiyonunun karşılaştırılması. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 24(7),1298-1303,

- Erdemir F. Hekimoğlu G.. (2022). Termal analizler deneyi. *Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvar Föyü*. 2-3. Trabzon. Türkiye.
- Erman. D.O.. (2012). Türk seramik sanatının gelişimi: toprağın ateşle dansı. *Acta Turcica*. 18-33.
- Espana. V.A.A.. Sarkar. B.. Biswas. B.. Rusmin. R.. & Naidu. R. (2016). Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. *Environmental Technology and Innovation*. Vol 13. 383-397.
- Farahani. M.. Abdullah. S.R.S. (2015). Adsorption of safranin o from aqueous phase using sugarcane bagasse. *International Journal of Ecological Science and Environmental Engineering* 2(3): 17-29.
- Garg. V. K.. Gupta. R.. Ya Dav. A.B.. Kumar. R.. (2003). *Bioresource Technology*. 89. 121-4.
- Gengeç. E. (2017). Bazik boyanın (Astrazon mavisi FGRL) iki farklı doğal kil üzerine adsorpsiyonu: Talc ve chrystoline. *Bülent Ecevit Üniversitesi Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi* cilt 7. sayı 2. 438-448.
- Giles. C. H.. Smith. D.. Hutson. A.. (1974). A. general treatment and lassification of the solute adsorption isotherm. *Vol. 47. Academic Press. Scotland*.
- Grim. R. E.. Güven. N. (1978). bentonites-geology. mineralogy. properties and uses. developments in sedimentology. 24. *Elsevier. New York*. p. 256.
- Grim. R.E. (1968). *Clay Minerology* (2nd ed.. pp. 31. 125). McGraw-Hill Book Company. New York.
- Gregg. J.. Sing. K.S.W. (1982). Adsorption surface area and porosity (2nd ed.) *London: Academic Press*.
- Greenwood. Norman N.. Earnshaw. A. (1997). *Chemistry of the elements (2nd ed.)*. Butterworth-Heinemann. Oxford. England.
- Günay. A.. Dikmen. S.. Ersoy.. B.. Evcin. A. (2014). Bazik mavi-16 boyar maddesinin kil üzerine adsorpsiyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* Cilt. 1. No. 2. S. 29-38.
- Güzel. F.. (1991). *Fındık ve badem kabuklarından çeşitli hazırlama koşullarında aktif karbon üretimi ve bunların adsorpsiyon karakteristiklerinin belirlenmesi*. Doktora Tezi. D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır. Türkiye.
- Hancıoğlu. Ç. (2015). *Kaolin ve bentonit türü killerde bulunan silikaların belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- Ho. Y.S.. McKay. G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 34.451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- Icyer. N.C.. Durak. M.Z. (2020). Bitkisel yağlarda taşıyıcı belirleme metotları: fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi. *Helal ve Etik Araştırmalar Dergisi*. Cilt no: (1). 137-148.
- Javed. S.H.. Zahir. A.. Khan. A.. Afzal. S.. Mansha. M. (2017). Adsorption of mordant red 73 dye on acid activated bentonite: Kinetics and thermodynamic study. *Journal of Molecular Liquids*. 254. 398-405.
- Kalpaklı. Y.. Topal. A.. Balkan. A. (2022). killer. modifikasyon yöntemleri ve asit aktivasyonu. *İksad yayınevi*, Ankara. Türkiye.

- Kanat. E.E. (2013). *Yeni organofilik montmorillonitlerin boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi. Dicle Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır. Türkiye.
- Karakaya. M. Ç. (2006). Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri. *Bizim Büro Basımevi*. Ankara. 435-443.
- Karaer. H.. (2010). *Modifiye edilmiş chitosan ile sulu çözeltilerden bazı boyarmaddelerin adsorpsiyonunun incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır. Türkiye.
- Kayacan. S. (2007). *Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. Türkiye.
- Khalifa. A.Z.. Cizer. Ö.. Pontikes. Y.. Heath. A.. Patureau. P.. Bernal. S.A.. Marsh. A. (2020). Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cement and Concrete Research*. Elsevier.
- Kılıç. M.. Çepelioğullar. Ö.. Kırbıyık. Ç.. Pütün. A.. Pütün. E. (2015). Utilization of coal fly ash as low-cost adsorbent material for nickel removal applications. *Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi - Uygulamalı Bilimleri ve Mühendislik cilt no:15*. 81–91. <https://doi.org/10.18038/btd-a.05276>.
- Kloprogge. J.T. (1998). Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: Review. *J. Porous Mater.* 5. 41.
- Kocataş. A. (1999). Ekoloji ve çevre biyolojisi. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları*. 51. 564 s.
- Kolancılar. H.(2016). The catalyst from the ground: Montmorillonite. *Trakya University Journal of Natural Sciences*. cilt no: 14. 43–59.
- Komadel. P.. Madejova. J. (2013). *Acid activation of clay minerals*. *Handbook of Clay Science (2nd ed.)*. Elsevier. Chapter 10.1. 385-409.
- Korkmaz. A.V.. (2019). Çimento üretiminde kil hammaddesine alternatif olarak çamurtaşının kullanılabilirliği. *Bilimsel Madencilik Dergisi*. 58. 7–15. <https://doi.org/10.30797/madencilik.537640>.
- Kooli. F.. Liu. Y.. Al-Faze. R.. Suhaimi. A.A. (2015). *Effect of acid activation of saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution*. *Applied Clay Science*. 116-117. 23-30
- Köylü. E.. Gonen. F. Önalın. F. (2015). Asidik boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularından adsorpsiyon yöntemiyle renk giderilmesi. *Anadolu University Journal Of Science And Technology-A Applied Sciences And Engineering* 16. 145.
- Kul. A.R.. Koyuncu. H. (2010). Adsorption of pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*. cilt no:179. 332-339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.009>.
- Kumari. N.. Mohan. C. (2021). *Clay and clay minerals*. 1-22. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.97672>.
- Loqman. A.. El Bali. B.. Lutzenkirchen. J.. Weidler. P.G.. Kherbeche. A. (2017). Adsorptive removal of crystal violet dye by a local clay and process optimization by response surface methodology. *Applied Water Science*. 7. 3649–3660. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0509-x>.
- Nascimento. G.M.D. (2021). Clay And clay minerals. *IntechOpen*. 222. <https://doi.org/10.5772/intechopen.95640>

- Nıgam. P., Armour. G., Banat. I.M., Singh. D., Marchant. R. (2000). *Bioresource Technology*. 72. 219-26.
- Noyan. H. (2007). *Sütunlanmış killerin hazırlanması ve bazı fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi*. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. Türkiye.
- Oğuz M. (1986). Fizikokimyasal arıtım. *TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizini*. s.13. 188-201. Ankara. Türkiye.
- Onay. M., Özdemir. Ç.S., (2022). Equilibrium studies for dye adsorption onto red clay. *naturengs. MTU Journal of Engineering and Natural Sciences* 3:2. 36-45 <https://doi.org/10.46572/naturengs.1120218>.
- Öden. M.K., Şahinkaya. S., Küçükçongar. S. (2017). Colour removal with adsorption process using pomace. *Cumhuriyet Science Journal* 38. 215–219. <https://doi.org/10.17776/csj.363686>.
- Özeken. A., (2012). Türkiye çimento sanayinin iktisadi ve mali bünyesi. *İstanbul Üniversitesi İktisat Fakültesi Mecmuası*. İstanbul. Türkiye.
- Parlayıcı. Ş. (2016). *Bazı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılacak yeni tabii ve sentetik kompozit adsorbanların geliştirilmesi*. Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya. Türkiye.
- Padmavathy. K.S., Madhu. G., Haseena. P.V. (2016). A study on effects of ph. adsorbent dosage. time. initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. *Procedia Technology. International Conference on Emerging Trends in Engineering, Science and Technology (ICETEST)* 24. 585–594. Kerala, India. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.127>
- Pumpel. T., Schinner. F. (1993). *Microbical. Rev.* 11. 159 -64. (20).
- Rai. M., Sayyed. H., Mohd. A.A.P., Mazahar. F. (2011). Adsorption studies of crystal violet on sand. *Asian Journal. Research Chem.* 4(6) Issn 0974-4169. 890-892.
- Ruitz-Hitzky. E. (2001). Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. *Journal of Materials Chemistry*. 11. 86-91.
- Rusmin. R., Sarkar. B., Biswas. B., Churchman. J., Liu. Y., Naidu. R. (2016). Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application. *Appl. Clay Sci.* 134. 95–102
- 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. 564–572. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.041>
- Salleh MAM, Mahmoud DK, Karim WA, Idris A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: *A Comprehensive Review. Desalination*. 280: 1-13.
- Sarıkaya. Y. (1987). Killerin önemi ve özellikleri. *III. Ulusal Kil Sempozyu Bildirileri. ODTÜ, Jeoloji Mühendisliği Bölümü*. Ankara.
- Sarıkaya. Y. (1993). Fizikokimya. 1. *Gazi Büro Kitapevi*. Ankara.
- Soltobaeva.G., (2011). *Zayıf asidik katyon değiştirici reçine ile atıksulardan pb²⁺ gideriminin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Şahne. B.S., Arslan. M., Şar. S. (2013). Geçmişten günümüze: sağlık alanında kil minerallerinin kullanımı. *Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi Lokman Hekim Tıp Tarihi ve Folklorik Tıp Dergisi* 3. 13–20.

- Şenol. Z.M. (2020). kitosan-vermikülit kompoziti kullanılarak sulu çözeltiden etkin kurşun giderimi: Denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*. 8. 15–21. <https://doi.org/10.21541/apjes.531737>.
- Sarma. GK., Sengupta. S., Bhattacharyya. K.G. (2011). Methylene blue adsorption natural and modified clays. *Separation Science and Technology* 46(10):1602 [https:// DOI:10.1080/01496395.2011.565012](https://doi.org/10.1080/01496395.2011.565012)
- Saygı. G. (2016). *The Interaction among the cationic and anionic surfactants on the acid activated clay surface*. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. İzmir. Türkiye.
- Tahberer. S. (2006). *Adana arkeoloji müzesi'ndeki helenistik ve roma dönemleri. terracotta figürinlerin yapım tekniklerinin araştırılması ve uygulanması*. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi. Sosyal Bilimler Enstitüsü. Adana. Türkiye.
- Torres- Luna. J. A., Carriazo. J. G. (2019). Porous aluminosilicic solids obtained by thermal-acid modification of a commercial kaolinite-type natural clay. *Solid State Sciences* 88. 29-35.
- Toprakezer. F. (2009). *Nanokompozit sentezinde kullanılacak na-bentonit kilinin saflaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana. Türkiye.
- Tsai. W.T., Hsien. K.J., Yang. J.M. (2004). Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application to removal of dye from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 275. 428–433.
- Uraz. E. (2015). *Çinkonun bentonit ile adsorbsiyon özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Van Olphen. H. (1970). Determination of surface areas of clays- evaluation of methods. *International Symposium on Surface Area Determination*. Elsevier. 251-271.
- Weber. Jr. (1972). Physicochemical process for water quality control. *Wiley*. New York. 199-219.
- Velde. B. (1992). Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance. Chapman and Hall Ltd., London. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2368-6>
- Vengris. T., Binkiene. R., Sveikauskaite. A. (2001). Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Appl. Clay Sci.* 18. 183– 190.
- Wikipedia.(2023a). Sem (scanning electron microscope). Erişim Tarihi: 15.06.2023 Erişim Adresi: https://tr.wikipedia.org/wiki/Taramal%C4%B1_elektron_mikroskobu.
- Wikipedia.(2023b).Ftır Erişim Tarihi: 15.06.2023 ErişimAdresi: https://tr.wikipedia.org/wiki/Fourier_D%C3%B6n%C3%BCml%C5%9f%C3%BCml%C3%BC_K%C4%B1z%C4%B1l%C3%B6tesi_Spektroskopisi
- Wikipedia. (2023c). X-ray fluorescence. Erişim Tarihi: 15.06.2023 Erişim Adresi: https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence.
- Wikipedia. (2023d). Kristal viyole. Erişim Tarihi: 15.06.2023 Erişim Adresi: https://tr.wikipedia.org/wiki/Kristal_viyole
- Wikipedia. (2023e). Safranine. Erişim Tarihi: 15.06.2023 Erişim Adresi: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Safranine>
- Yong. B.N., Warkentin. B.P. (1975). Soil properties and behaviours. *Elsevier Scientific Publishing Company*. New York. Usa.

Yucel. E., Kandir. S.Y. (2018). Çimento sektöründe rekabet ve firma performansı:
Türkiye örneği. *Verimlilik Dergisi*. 117–133.





ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Hasan ELİK

Eğitim Bilgileri

Lisans : Kimya
Üniversite : İnönü Üniversitesi
Fakülte : Fen Edebiyat Fakültesi
Bölüm : Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı : 1990

Yüksek Lisans : Kimya
Üniversite : Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Enstitü : Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı : Anorganik Kimya
Mezuniyet Yılı : 2008

Akademik Yayınlar

- Aldemir. A., Kul. A.R., Elik. H., Atasoy. N. (2018). Methylene Blue Adsorption on Salix Babylonica Shavings: Isotherm and Thermodynamics Studies. *In International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech)*. Ankara, Turkey. www.EurasianSciEnTech.org (p. 697). Gaziantep University.
- Elik. H., A., Kul., Atasoy. N., Aldemir. A. (2018). Van Akdamar Adasından Alınan Badem Kabuğu Üzerinde Kristal Viyole Adsorpsiyonu Çalışmasının Kinetik Hesaplamaları. *In Zeugma I. Uluslararası Multidisipliner Çalışmalar Kongresi. İksad Publications* (2nd ed., Vol. 2. p. 397). Gazi Antep.
- Elik. H., A., Kul., Atasoy. N., Aldemir. A. (2018). Van Akdamar Adasından Alınan Badem Kabuğu Üzerinde Kristal Viyole Adsorpsiyonu Çalışmasının Termodinamik Ve İzoterm Hesaplamaları. *In Zeugma I. Uluslararası Multidisipliner Çalışmalar Kongresi. İksad Yayınevi.* (2nd ed., Vol. 2. p. 998). Gazi Antep.
- Elik. H., Kul. A.R., Kaptanoğlu. S. (2022). Kimyevi tepkimeler ve su analizleri. H. Elik (Ed.). Peywend Yayıncılık: Van, Türkiye.
- Elik. H., Kul. A.R., Erge. H., Aldemir. A., Selçuk. A. (2019). Van Erçek Gölü'nden Soda Külü (Na_2CO_3) ve (NaHCO_3) Potansiyelinin Araştırılması. *Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 24(Özel sayı 1). 9–12.
- Kul. A.R., Elik. H., Benek. V. (2018). Thermodynamic And Isotherm Studies Of Rhodamine B Removal From Waste Water Using Van Pumice. *International Refereed and Indexed Journal On Mathematic, Engineering And Natural Sciences*. 2(4). 40.
- Kul. A.R., Elik. H., Aldemir. A., Erge. H. (2019). Van İlinde Yetişen Söğüt Ağacından Alınan Yapraklar Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Çalışmasının Termodinamik ve İzoterm Hesaplamaları. *In Umteb 6. Uluslararası Mesleki Ve Teknik Bilimler Kongresi* Iğdır Üniversitesi. Iğdır, Türkiye (1st ed., p. 544).

- Kul. A.R., Elik. H., Atasoy. N., Aldemir. A. (2018). Van İlinde Yetişen Söğüt Ağacından Alınan Talaş Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonu Çalışmasının Kinetik Hesaplamaları. *In 1.International Iğdır Congress On Multidisciplinary Studies*. Iğdır. Turkey (1st ed., Vol. 2. p. 804).Iğdır.Turkey: Institute of Economic Development and Social Researches Publications.
- Kul. A.R., Elik. H., Atasoy. N., Aldemir. A. (2018). Van İlinde Yetişen Söğüt Ağacından Alınan Talaş Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonu Çalışmasının Termodinamik ve İzoterm Hesaplamaları. *In 1.International Iğdır Congress On Multidisciplinary Studies*. Iğdır. (1st ed., Vol. 2. p. 1393). Iğdır.Turkey: Institute of Economic Development and Social Researches Publications.
- Kul. A.R., Elik. H., Aldemir. A. (2019). Badem (Almond) Kabuğunda Malahit Yeşili Adsorpsiyonu: İzoterm ve Termodinamik Çalışmaları. *In Uluslararası Bilim ve Mühendislik Sempozyumu*. Siirt Üniversitesi. Siirt. Turkey (1st ed., p. 103).
- Kul. A.R., Koyuncu. H., Aldemir. A., Elik. H. (2019). Removal of certain dyes in aqueous media by using Bardakçı clay. *In 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem Ankara*. Turkey (1st ed., Vol. 1. p. 509). www.EurasianBioChem.org.

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih 02/02/2024

Tez başlığı: Doğal Ve Aktive Edilmiş Kil Mineralleri. (Karababa /Malatya) Üzerine Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunun İzoterm. Kinetik Ve Termodinamik Analizi

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışmamın. kapak sayfası. giriş. ana bölümler ve sonuç bölümlerinden oluşan toplam 103 (Yüz üç) sayfalık kısmına ilişkin. 25/01/2024 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre tezimin benzerlik oranı % 19 (Ondokuz) 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 İmza

Adı soyadı: Hasan ELİK

02.02.2024

Öğrenci no: 17910002068

Anabilim dalı: Kimya

Programı: Fen Bilimleri Enstitüsü

Statüsü: () Yüksek lisans

(X) Doktora

DANIŞMAN : Ali Rıza KUL
Dr.Öğrt.Üyesi
UYGUNDUR

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR