

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

**DOĞAL KİL MİNERALİ (VAN/BAŞKALE) ÜZERİNE BAZI BOYAR
MADDELERİN ADSORPSİYON DENGİ ÇALIŞMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Neşegül AYBAR
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

VAN –2023

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

**DOĞAL KİL MİNERALİ (VAN/BAŞKALE) ÜZERİNE BAZI BOYAR
MADDELERİN ADSORPSİYON DENGİ ÇALIŞMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Neşegül AYBAR

VAN - 2023

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL danışmanlığında, Neşegül AYBAR tarafından sunulan “Doğal Kil Minerali (Van/Başkale) Üzerine Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Denge Çalışması” başlıklı bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 23/06/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Salih ALKAN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

İmza:

Üye: : Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

İmza:

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

İmza

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

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

İmza

Neşegül AYBAR



ÖZET

DOĞAL KİL MİNERALİ (VAN/BAŞKALE) ÜZERİNE BAZI BOYAR MADDELERİN ADSORPSİYON DENGESİ ÇALIŞMASI

AYBAR, Neşegül

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

Temmuz 2023, 71 sayfa

Bu çalışmada, adsorban materyal olarak Van-Başkale kili ve boyar madde olarak da Metilen Mavisi kullanılmıştır. Boyar maddenin atık sudan uzaklaştırılmasını ve çalışmada pH, sıcaklık, konsantrasyon ve zamanın Adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. BET yüzey alanı $11.9828 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca kilin kimyasal analizi yapılmış SEM görüntüleri ve kilin mineral analizi SEM-EDX ile gerçekleştirilmiştir. Adsorplanan maddenin kil yüzeyine tutunması UV spektrofotometresi ve FTIR yöntemi ile belirlenmiştir.

Adsorplanan boyar maddenin kil yüzeyine tutunması, elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uygulanmış ancak termodinamik hesaplamaların da yapıldığı çalışmamızda Van-Başkale kili ve Metilen Mavisi boyalarının Freundlich izotermal modele diğer izotermal modellere göre daha iyi uyduğu görülmüştür ve bu korelasyon katsayısı değerinin 0.97'den büyük olduğu hesaplanmıştır. Freundlich izoterm sabitlerinin n değerleri 1 ile 10 ve $1/n$ değerleri ise 0 ile 1 arasında değiştiği belirlenmiştir. Termodinamik hesaplamalardan elde edilen negatif Gibbs serbest enerji değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. D-R izoterm modeli kullanılarak hesaplanan D-R adsorpsiyonunun serbest enerjisinin 8 kJ/mol 'den az olması, adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin ise yakınlştırılmış ikinci mertebe kinetiği (PSO) kinetik modeline uygunluğu tayin edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Boyar madde, Kil, Metilen mavisi, Termodinamik



ABSTRACT

NATURAL CLAY MINERAL (VAN/BAŞKALE) ADSORPTION BALANCE STUDY OF SOME DYEING SUBSTANCES

AYBAR, Neşegül

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ali Rıza KUL

June 2023, 71 pages

In this study, Van-Başkale clay was used as adsorbent material and Methylene Blue was used as dyestuff. The effects of dye removal from wastewater and pH, temperature, concentration and time on Adsorption were investigated in the study. The BET surface area was measured as 11.9828 m²/g. In addition, the chemical analysis of the clay was made by SEM images and the mineral analysis of the clay was carried out with SEM-EDX. The adhesion of the adsorbed material to the clay surface was determined by UV spectrophotometer and FTIR method.

Adhesion of the adsorbed dyestuff on the clay surface, the obtained data were applied to Langmuir, Freundlich and D-R isothermal models, but in our study where thermodynamic calculations were made, it was seen that Van-Başkale clay and Methylene Blue dyes fit the Freundlich isothermal model better than other isothermal models, and this correlation coefficient value was 0.97. was calculated to be greater than. It was determined that n values of Freundlich isotherm constants vary between 1 and 10 and 1/n values vary between 0 and 1. Negative Gibbs free energy values obtained from thermodynamic calculations show that adsorption occurs spontaneously. The free energy of D-R adsorption calculated using the D-R isotherm model was less than 8 kJ/mol, indicating that the adsorption was physical. Adsorption kinetics were determined to fit the approximated second order kinetic (PSO) kinetic model.

Keywords: Adsorption, Clay, Dye, Methylene blue, Thermodynamics



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL'a teşekkürlerimi sunarım. Tezimin oluşmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Salih ALKAN ve Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK'a çok teşekkür ederim. Tez yazım aşamasında bana desteklerini sunan Veysel BENEK, Münür YEŞİLTAAŞ ve İlyas GENEL'e teşekkür ederim. Ayrıca desteğini eksik etmeyen kardeşim Zehra AYBAR ve arkadaşlarıma da teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca yanımda olan, maddi ve manevi her türlü fedakarlığı yapan ve destek veren annem, babam, ve tüm aileme sonsuz tesekkürlerimi sunarım.

Yıl 2023
Neşegül AYBAR



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Adsorpsiyon	1
1.1.1 Kapsam	1
1.1.2 Adsorpsiyon Türleri	3
1.1.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon	4
1.1.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon	6
1.1.2.3 İyonik Adsorpsiyon	7
1.1.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	7
1.1.3.1 Adsorban	7
1.1.3.2 pH	8
1.1.3.3 Sıcaklık	9
1.1.3.4 Adsorbat Özellikleri	10
1.1.3.5 Adsorbat Değişimi	11
1.1.3.6 Karıştırma Hızı	11
1.1.3.7 Parçacık Boyutu	12
1.1.4 Düşük Maliyetli Adsorbanlar	13
1.1.4.1 Tarımsal Atıklar	14
1.1.4.2 Endüstriyel Yan Ürünler ve Atıklar	14
1.1.4.3 Doğal Atıklar	15
1.1.5 Adsorpsiyon Mekanizması	16
1.1.6 Adsorpsiyonun Modellenmesi	17
1.2 Boyarmadde	19
1.2.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	20
1.2.2 Boyar Maddelerin Etkileri	21
1.2.3 Boyar Maddelerin Tarihçesi	22
1.2.4 Doğal Boyar Madde Çeşitleri	23
1.2.5 Doğal Boyar Maddeler İle İlgili Güncel Yaklaşımlar	25
1.2.6 Atıkların Doğal Boyar Madde Kaynağı Olarak Kullanımı	26
1.2.7 Doğal Boyama Yöntemleri	28

1.3	Doğal Boyama ve Doğal Boya Elde Etme Yöntemleri	29
1.3.1	Doğal Boyamacılıkta Boyama Sonuçlarını Belirleyen Etkenler.....	30
1.3.2	Mordanlanma Yöntemleri	31
1.3.2.1	Ön Mordanlama	33
1.3.2.2	Birlikte Mordanlama	33
1.3.2.3	Sonradan (Art) Mordanlama	33
1.3.2.4	Killer Ve Bileşenleri	34
1.3.3	Killeri Tanıma Aracı	34
1.3.3.1	X Işınları Kırınımı.....	34
1.3.3.1.1	Diferansiyel Termik Analiz (DTA).....	34
1.3.3.1.2	Elektron Mikrografları	35
1.3.3.2	Killere Etki Eden Faktörler	35
1.3.4	Kil Türleri	35
1.3.4.1	Kaba Seramik Killer	35
1.3.4.2	İnce Seramik Killer	35
1.3.4.3	Bağlayıcı Killer	36
1.3.4.4	Tuğla-Kiremit Killer	36
1.3.4.5	Çimento killer	36
1.3.5	Türkiye’de ve Dünyada Kil Yatakları.....	36
1.3.6	Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	37
1.3.6.1	Klorit	37
1.3.6.2	Montmorillonit	37
1.3.6.3	İllit Kil Mineralleri.....	38
2.	KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	39
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
3.1	Materyal.....	43
3.1.1	Van-Başkale Kili.....	43
3.1.2	Deneylerde Kullanılan Boyarmadde ve Cihazlar.....	43
3.1.3	Kullanılan Cihazlar	43
3.1.4	Metilen Mavisi	44
3.1.5	Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	44
3.1.6	Yöntem.....	44
4.	BULGULAR.....	47
4.1	Yüzey Morfolojisi (SEM)	47
4.2	SEM-EDX Ölçümü	47
4.3	Yüzey Alanı Ölçümleri	48
4.4	FTIR Ölçümleri	49
4.5	Adsorpsiyon Denge Noktası Çalışması	50
4.5.1	VB Kili Üzerine MM Adsorpsiyon Denge Çalışması	50

4.6	Adsorban Miktarının Adsorpsiyon İşlemine Etkisi.....	51
4.6.1	VB Kili Üzerine MM Boyar Maddesinin Adsorpsiyonunda Adsorban Miktarının Etkisi	51
4.7	Başlangıç pH'ının Adsorpsiyon İşlemine Etkisi	52
4.7.1	VB Kili Üzerine MM Tekstil Boyar Maddesi Adsorpsiyonunda pH Çalışması.....	52
4.8	Adsorpsiyon İzotermi.....	53
4.9	Adsorpsiyon Termodinamiği.....	55
4.10	Adsorpsiyon Kinetiği	56
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	59
	KAYNAKLAR.....	63
	ÖZ GEÇMİŞ.....	71





ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1 Atık kökenli doğal boya kaynakları kullanılarak yapılmış çalışmalar	27
Çizelge 4.1 VB kilinin EDX tablosu (bileşenlerin % değerleri)	48
Çizelge 4.2 VB adsorbentine ait BET analizleri.....	48
Çizelge 4.3 VB kili üzerine MM boyar maddesi adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 3, V: 0.1 L, m: 0.4 g)	54
Çizelge 4.4 VB killeri üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyon için hesaplanan termodinamik parametre	56
Çizelge 4.5 VB killeri üzerine MM boyar maddesinin kinetik verileri (C_0 : 100 ppm, m: 0.4 g, V: 0.1 L).....	57



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Düşük maliyetli adsorbanlar.....	13
Şekil 1.2 Adsorpsiyon mekanizması (Ruthven, 1984).	17
Şekil 1.3 Çok karşılaşılan adsorpsiyon izotermi (Sarıkaya, 2005)	19
Şekil 3.1 Başkale kili.....	43
Şekil 3.2 Metilen mavisi.....	44
Şekil 4.1 VB SEM görüntüleri (Solda: Doğal VB, Sağda: MM ile muamele edilmiş VB)	47
Şekil 4.2 VB kilinin EDX tablosu (bileşenlerin % değerleri)	48
Şekil 4.3 VB adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği	49
Şekil 4.4 VB kiline ait FTIR spektrum grafiği	50
Şekil 4.5 VB kili üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyon denge noktası çalışması (C_0 : 10 ppm, V: 0.5 L, m: 3 g, T: 308 K)	51
Şekil 4.6 VB kili üzerine MM boyar maddesinin adsorban miktarı çalışması (V: 0.1 L, C_0 : 10 ppm, T: 308 K, t: 75 dk.)	52
Şekil 4.7 VB kili üzerine MM boyar maddesinin pH çalışması (V: 0.1 L, T: 308 K, m: 0.4 g, t: 75 dk.).....	53
Şekil 4.8 VB kili üzerine MM boyar maddesine ait çizilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 3, m: 0.4 g, V: 0.1 L)	54
Şekil 4.9 VB kili üzerine MM boyar maddesine ait çizilen Freundlich izoterm grafikleri (pH: 3, m: 0.4 g, V: 0.1 L)	55
Şekil 4.10 VB kili üzerine MM boyar maddesine ait çizilen D-R izoterm grafikleri (pH: 3, m: 0.4 g, V: 0.1 L)	55
Şekil 4.11 VB kili üzerine MM boyar maddesine ait çizilen termodinamik grafikleri (pH: 3, m: 0.4 g, V: 0.1 L)	56
Şekil 4.12 MM nin VB kili üzerindeki adsorpsiyon ikinci dereceden kinetik modeli (C_0 : 100 ppm, m: 0.4 g, V: 0.1 L).....	57
Şekil 4.13 MM nin VB kili üzerindeki adsorpsiyon birinci dereceden kinetik modeli (C_0 : 100 ppm, m: 0.4 g, V: 0.1 L).....	58



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Standart entropi değişimi (kJ/mol K)
$\text{\AA}$	Ångström (10^{-10} m)
B	Desorption sabiti (g/mg)
C_a	Adsorbanın birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg/g)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan ağır metal derişimi (ppm)
C_o	Başlangıç derişimi (ppm)
C_t	t anında çözeltide kalan maddenin derişimi (ppm)
Dk	Dakika
Dt	Zaman değişimi
E	Adsorpsiyon Enerjisi
G	Gram
K	Kelvin (sıcaklık)
k D-R	Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabiti
Ka	Adsorpsiyon sabitleri
Kc	Adsorpsiyon denge sabiti
Kd	Desorpsiyon sabitleri
Kf	Freundlich denklem sabiti
K_L	Langmuir sabitini (L/mg)
k_p	Eğim hız sabiti (Fractional Power)
m^2	Metrekare
Mg	Miligram
N	Adsorpsiyon yoğunluğu, sabit
Nm	Nanometre

Simgeler	Açıklama
Ph	Hidrojen iyonu konsantrasyonun eksi logaritması
Ppm	1 litre çözeltideki çözünen maddenin mg cinsinden miktarı, (mg/L)
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
R	İdeal Gaz sabiti
R_L	Langmuir izoterminde boyutsuz sabit ayırma faktörü
T	Zaman (dk.)
T	Mutlak sıcaklık (K)

Kısaltmalar	Açıklama
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
BET	Yüzey Alanı Ölçümü
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
MM	Metilen Mavisi
SEM-EDX	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TÜDAV	Türk Deniz Araştırmaları Vakfı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-ışını Kırınım Analizi
XRF	X-ışınları Floresans Analizi

1. GİRİŞ

1.1 Adsorpsiyon

1.1.1 Kapsam

Adsorpsiyon, bir katı adsorbana çözülmüş parçacıkların difüzyon yoluyla transfer edilmesidir. Bu işlemde, çözülmüş parçacıklar adsorbana yapışır ve yüzeyde birikir. Bu süreç, parçacıkların moleküler seviyede bir katı yüzey ile etkileşimine dayanır ve genellikle saflık veya arıtma gibi amaçlar için kullanılır. Adsorpsiyon, adsorbana yapışan parçacıkların yüzeyde birikmesi olarak da tanımlanır. Adsorbana yapışma işlemi, adsorbana geniş bir iç yüzey alanı sunması nedeniyle gerçekleşir. Bu geniş iç yüzey, adsorbana yapışan parçacıkların miktarını artırır ve dolayısıyla adsorpsiyon işlemi için daha etkili hale getirir. Adsorbat, adsorpsiyon işlemi sırasında yüzeye çekilen bileşen olarak tanımlanır. Adsorban ise bu bileşenleri çeken katı materyal olarak tanımlanır. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olarak tanımlanır. Bu işlem parçacıkların katı yüzeyi ile etkileşimine dayanır ve parçacıkların yüzeye yapışması sonucunda gerçekleşir. Adsorban yüzeyinde bulunan gözenekler veya kristal yapının büyüklüğü gibi faktörler, adsorpsiyon işlemi için önemlidir. Bu yüzden adsorbanın özellikleri adsorpsiyon işlemi sonucunu etkilemektedir (Weber, 1972). Adsorpsiyonda, bir gaz veya sıvı içinde çözülmüş maddelerin katı bir adsorbana yapışarak yüzeyde birikmesi olarak tanımlanır. Bu işlemde; çözülmüş maddeler, adsorbana difüzyon yoluyla transfer edilir ve moleküler seviyede bir katı yüzeyle etkileşir. Bu etkileşim sonucunda, çözülmüş maddeler, adsorbana yapışarak yüzeyde birikir. Bu süreç, genellikle saflık veya arıtma gibi amaçlar için kullanılır. Bunun nedeni; katı yüzey üzerindeki moleküller arası kuvvetlerin dengesiz olmasıdır. Adsorpsiyon, sıvı moleküllerin katı yüzeyler üzerindeki moleküllerle etkileşiminden meydana gelir. Katı fazdan sıvı veya gaz fazına kütle transferinin gerçekleştiği yer. Bu etkinlikten ayrılmak denir (Erkut, 2008).

Adsorpsiyon sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı veya gaz-katı gibi örneklendirilebilen iki faz arasındaki ara yüzeyde belirli bileşenlerin tutunarak konsantrasyonun artmasıyla oluşur. Yüzeyde toplanan bileşenlerin ayrılmasına ise desorpsiyon denir. Adsorpsiyon işlemindeki iki fazdan biri adsorplayıcı faz (adsorban) diğeri de adsorplanan faz (adsorbat) olur.

Çözünenlerin adsorpsiyonu için. Çözünen çözeltilerden uzaklaştırılmalı, çözücü yüzeye yakın olmalı ve çözünen madde bu yüzeye bağlı olmalıdır. Çözünenlerin hidrofilikliği ve çözünen maddeler ile adsorban yüzeyler arasındaki çekim, çözeltilerin yüzeylere yapışması için en önemli iki kuvvettir. Çözünmüş maddenin hidrofilik özelliği ile yüzeye tutunma eğilimi ters orantılıdır. Hidrofilik özellik ise çözünmüş maddenin çözücü sistemine bağlanmasını sağlayan kuvvettir (Walter, 1985).

Adsorpsiyon teknikleri özellikle ucuz ve etkili metodlar içerdiklerinden, oldukça fazla ilgi görmektedir. Atık sulardan boyar madde gibi kirleticilerin giderilmesinde ekonomik yönden ucuz bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanı sıra içtiğimiz sulardaki renk, koku, tat gibi unsurları gidermek için de tercih edilmektedir.

Adsorpsiyon boyar madde gideriminde diğer metodlardan çok daha avantajlı olduğundan dolayı son zamanlarda adsorpsiyon ile boyar madde giderimi üzerine yapılan çalışmalar giderek artmakta ve yaygınlaşmaktadır. Adsorpsiyon büyük teknolojik bir öneme sahiptir ve çeşitli teknolojik araçlar kullanılır (Walter, 1985). Kanalizasyon ve su arıtmada kullanılan adsorbanların performansı yüzeyin yapı ve kimyasal özelliklerinden etkilenir. Adsorbanlar, atık su da bulunan kirleticileri yüzeyine bağlanmak için kullanılan malzemelerdir ve yüzeyin yapısal özellikleri, kirleticilerin yüzeye bağlanmasını etkiler. Örneğin, yüzey alanı geniş olan adsorbentler, daha fazla kirletici bağlayabilir ve daha yüksek performans gösterebilir. Ayrıca yüzeyin poro yapısı da önemlidir. Daha büyük poralar daha büyük molekül bağlayabilirken, daha küçük poralar daha küçük molekülleri bağlayabilir. Bu nedenle, yüzey yapısal özellikleri, atık su arıtımında adsorbentlerin performansını etkileyebilir. Atık su ve su arıtımında adsorbanların kimyasal özellikleri performansını etkiler. Örneğin, adsorbenlerin yüzeylerinde bulunan aktif gruplar, kirleticilerin yüzeye bağlanmasını etkiler. Kimyasal olarak aktif gruplar, kirleticilerin yüzeye bağlanmasına olanak tanırken, kimyasal pasif gruplar, kirleticilerin yüzeye bağlanmasını engeller. Adsorbanın fizikokimyasal özellikleri, uygun sentez ölçüsüyle belirlenir ve uyarlanabilir. Örneğin, bir adsorbanın su arıtıcısı için kullanılması için su da çözünen maddeleri tutması gerekirken, bir diğer uygulama için gazı tutması gerekir. Adsorbent özellikleri, sentez yöntemi ve kullanılan ham maddeler ile belirlenir. Adsorban yüzey kimyası. Adsorbanların yüzey özellikleri, asitler, bazlar, reaktif gazlar, yüzey aktif maddeler, organik ve inorganik maddeler ile ısı ve kimyasal işlemler, biyotransformasyon, plazma ve mikrodalga işlemleri ve emprenye işlemleri ile

değiştirilebilir (Bhatnagar vd., 2013). Mikrodalga ve ultrason teknolojileri, adsorbanların kullanımında kullanılmaktadır. Bu teknolojiler, adsorbanların hızlı ve verimli bir şekilde elde edilmesini sağlar (Jamshidi vd., 2016). Uygun yüzey modifikasyon seçimi, maliyet uygunluk açısından kritik bir öneme sahiptir. Bu nedenle maliyet etkili ve verimli yüzey tekniklerin seçimi ve uygulanması önemlidir. Bu adsorbanların etkili bir şekilde kullanılması ve kirlilik kontrolü için daha yüksek verimliliği sağlaması mümkün kılar. Bu tür yüzey modifikasyon çalışmaları, aynı zamanda katı-sıvı arayüzlerini anlamayı da mümkün kılar. Bu anlamda, yüzey modifikasyon teknikleri, katı-sıvı ara yüzlerindeki ilişkileri ve etkileşimleri daha iyi anlamamıza olanak sağlar (Dotto vd., 2013).

Adsorpsiyon, katı bir yüzey üzerine transfer edilen sıvı veya gaz fazındaki atomlar, iyonlar veya moleküllerin bir reaksiyonudur. Bu transfer, yüzeyin elektriksel yükü, yapısı veya yüzey enerjisi gibi özelliklerinden kaynaklanan bir atraksiyon sonucu gerçekleşir. Adsorpsiyon, birçok endüstriyel uygulamada kullanılan bir kirlilik kontrol yöntemidir; özellikle gaz temizleme, su arıtma ve katı atıkların geri dönüşümü gibi alanlarda etkilidir. Katı (tutucu) bir madde olarak kullanılan adsorbent (adsorplayan), yüzeyine bağlı olarak tutulan maddeye ise adsorbat (adsorplanan) denir. Adsorbent, katı bir yüzey olarak kullanılan bir madde olabilir, örneğin, karbon, zeolit, silika gibi, adsorbat ise sıvı veya gaz halinde olan madde olabilir. Örneğin, su arıtma için kullanılan bir adsorbent, suda bulunan kirli maddeleri adsorbe eder ve su arıtılmış haliyle geri verir. Adsorbat ise suda bulunan kirli maddelerdir. Adsorban maddenin yüzey özelliklerine bağlı olarak prosesinin hızı ve adsorplanan madde miktarı değişmektedir. Aktif karbon benzeri yüzey alanı büyük olan adsorban maddeleri, herhangi bir maddenin adsorpsiyon ile gideriminde tercih edilmektedir. Gazların veya çözeltilerin adsorpsiyonu sırasında basınç ile adsorblanan madde miktarı doğru orantılıdır. Bir çözeltiden adsorpsiyon prosesi gerçekleştiğinde ise adsorblanan maddenin konsantrasyonu önemli bir parametre olacaktır (Dotto vd., 2013).

1.1.2 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işlemi sırasında ortaya çıkan kuvvetleri düşünün. Üç tür adsorpsiyon vardır: fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve değişim adsorpsiyonu (Bergmann ve Machado, 2015).

1.1.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbanın yüzeyi ile adsorbat maddenin moleküllerinin arasında bir kuvvet oluşmaktadır bu kuvvet Van der Waals çekim kuvvetleri ile gerçekleştiğinde fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyon, yüzey alanı ve yüzey enerjisi gibi yüzey özelliklerinden kaynaklanan bir atraksiyon sonucu gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon, Buna moleküller arası kuvvetler (Vander Waals) ve adsorbat molekülleri ile adsorpsiyon yüzeyini oluşturan atomlar arasındaki elektrostatik kuvvetler neden olur. Bu kuvvetler, adsorbanlar molekülünün yüzeyine bağlanmasını sağlar. Bu tip adsorpsiyon, adsorban molekülünün yüzey alanı ve yüzey enerjisi gibi yüzey özelliklerinden kaynaklanır. Bu yüzden yüzey alanı büyük olan adsorbanlar arasında seçilir çünkü fazlaca yüzey alanlarına sahip olduğundan fazla madde adsorbe edebilir. Bir adsorbent ile bir adsorbat arasındaki moleküller arası çekim, adsorban kendi molekülünden daha büyük olduğunda meydana gelir (Paçacı, 2017). Bu adsorban ve adsorbat arasındaki çekim kuvvetinin miktarına bağlı olarak gerçekleşebilir ve adsorpsiyon işlemi sırasında etkili olan kuvvetlerin biridir. Bu tip adsorpsiyon, yüzey alanı ve yüzey enerjisi gibi yüzey özelliklerinden kaynaklanan bir atraksiyon sonucu gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorban madde, adsorplanan maddeyi katının yapısını bozmadan yüzeyine veya gözeneklerine bağlar. Fiziksel adsorpsiyon işlemi geri döndürülebilir olduğu için adsorban madde kullanıldıktan sonra tekrar kullanılabilir. Fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile, gaz veya sıvı çözeltilerin bileşenleri birbirinden ayrılabilir. Bu adsorban madde kullanılarak çözeltildeki bileşenler arasındaki farklı çekim kuvvetlerini kullanarak gerçekleşir. Örneğin, su arıtma için kullanılan bir adsorbent, suda bulunan kirli maddeleri adsorbe eder ve su arıtılmış haliyle geri verir. Aynı şekilde, gaz temizleme için kullanılan bir adsorbent, havada bulunan kirli maddeleri adsorbe eder ve temiz hava geri döner (Ruthven, 1984).

Fiziksel adsorpsiyonlar, adsorpsiyon enerjileri düşüktür (5-40 kJ/mol). Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon işlemi sıcaklık, basınç gibi çevresel faktörlerin etkisi altında kolayca gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyon işlemi sıcaklık ve basınç değişimlerine dayanıklıdır ve geri dönüşümlüdür. Bu nedenle özellikle endüstriyel uygulamalar için tercih edilir. Fiziksel desorpsiyon geri dönüşümlü bir proses olması nedeniyle, adsorbentlerin çok katmanlı adsorpsiyon ile kullanılması mümkündür. Bu adsorbentlerin

yüzeyine adsorplanan maddelerin uzun vadeli ve etkili bir şekilde tutulmasını sağlar. Bu yöntem, özellikle su arıtma, gaz temizleme ve katı atıkların geri dönüşümü gibi alanlarda kullanılır. Bu teknikte adsorbentler sürekli olarak yenilenir ve tekrar kullanılabilir olduğu için maliyet etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında etkileşimler elektrostatik, hidrojen bağı, van der Waals bağı veya dipol-dipol bağı olabilir. Elektrostatik etkileşimler, yüzeyler arasındaki elektrik yüklerden kaynaklanır, Hidrojen bağı etkileşimleri, yüzeyler arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklanır. Van der wals etkileşimleri, yüzeyler arasındaki moleküler çekim kuvvetlerinden kaynaklanır. Dipol-dipol etkileşimleri ise yüzeyler arasındaki dipol momentlerinden kaynaklanır (Bergmann ve Machado, 2015). Adsorpsiyon oluşumu sırasında ortamdaki kuvvetler iki kategoriye ayrılır: fiziksel adsorpsiyon ve elektrostatik adsorpsiyon, Fiziksel adsorpsiyon, yüzey alanı ve yüzey enerjisi gibi yüzey özelliklerinden kaynaklanan bir atraksiyon sonucu gerçekleşir. Elektrostatik adsorpsiyon ise elektrik yükler aracılığıyla gerçekleşir. Bu kuvvetler ile adsorban ve adsorpsiyonun bir arada olduğu durumlar da vardır ve o zaman dispersiyon adsorpsiyonu olarak adlandırılır. Elektrostatik çekim durumunda, iki farklı faz temas ettiğinde bu iki faz arasında potansiyel bir fark oluşur. Bu elektrik potansiyeli farkı, adsorban ve adsorbat arasındaki elektrik yüklerin farkından kaynaklanır. Adsorban yüzeyindeki pozitif veya negatif yükler, adsorbat molekülünün yüzeyindeki pozitif veya negatif yüklerle etkileşir. Bu etkileşim, elektrik potansiyel farkına yol açar ve adsorpsiyon işlemi gerçekleşir. Fazlardan biri katı, diğeri sıvı ise çeşitli yapıda çift katman oluşabilir. Bu durumda, sıvı fazda olan adsorbat katı yüzeyinde adsorbe edilir ve çift katman oluşur. Bu çift katman, adsorban ve adsorbat arasındaki elektrik potansiyel farkından kaynaklanır. Bu yapı, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimlerin önemli olduğu uygulamalar için kullanılabilir. Örneğin su arıtma, gaz temizleme ve katı atıkların geri dönüşümü gibi alanlarda kullanılabilir. Aglomerasyon yoğunluğu, adsorbatın moleküler yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlıdır ve tek katmanlı veya çift katmanlı adsorpsiyon modelleri oluşturabilir.Örneğin, yüksek agregasyon yoğunluğu olan adsorban maddeler, daha yüksek yoğunlaşma derecesine sahip olabilir ve daha fazla maddeyi yüzeyine adsorbe edebilir.Ayrıca çok katmanlı adsorpsiyon modelleri oluşturulduğunda, adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesi arttıkça, adsorpsiyon kapasitesi de arttırır.Ancak ‘agregasyon’ terimi genellikle iki veya daha fazla parçacığın

bir araya gelerek oluşturduğu yapıları ifade eder. Belki ‘adsorpsiyon yoğunluğunu’ kullanmak daha doğru olacaktır (Petriciolet vd., 2017).

1.1.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Bağlar arasında etkileşim ile kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir. Bu adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre çok daha etkili gerçekleşmektedir. Eğer bir yüzeyde kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yalnızca bir tabaka varsa, bundan sonra gerçekleşecek adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon olacaktır. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Eğer sıcaklık artışı olursa fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona çevrilebilir (Berkem ve Baykut, 1980).

Kemisorpsiyon (kemisorpsiyon), adsorbe edilmiş moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri veya atomları arasında kimyasal bağların (çoğunlukla kovalent bağlar) oluşumunu içerir. Bu kimyasal olan bağlar adsorbant yüzeyindeki aktif siteler ile oluşur. Bu aktif siteler, adsorbant yüzeyindeki boş elektron çiftleri veya metal atomlarından oluşur. Kimyasal adsorpsiyon işlemi sıcaklık, basınç gibi çevresel faktörlerin etkisi altında gerçekleşmez ve geri dönüşümlü değildir. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda sıklıkla tercih edilmez. Kemisorpsiyona neden olan kuvvetler, fizisorpsiyona neden olan kuvvetlerden daha büyüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon, kovalent bağlar oluşumu ile gerçekleşir ve bu bağlar fiziksel adsorpsiyona neden olan kuvvetlerden daha güçlüdür. Bu nedenle, kimyasal adsorpsiyon işlemi geri dönüşümsüzdür ve geri dönüşümlü değildir. Çünkü kimyasal adsorpsiyonlarda, kovalent bağlar oluşumu ile gerçekleşir ve bu bağların oluşması için gerekli olan enerji miktarı yüksektir. Çoğu durumlarda, kimyasal adsorpsiyon, katının yüzeyindeki aktif bölgelerde meydana gelirler, yalnız katının bütün yüzeylerinde olmaz. Kimyasal adsorpsiyon işlemi genellikle tek katmanlı ve geri dönüşümsüzdür. Kimyasal adsorpsiyon örnekleri arasında gümüş, altın, platin ve karbonun oksijen adsorpsiyonu meydana gelebilir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fizisorpsiyon ve yüksek sıcaklıklarda kemisorpsiyon sergiler. Bu adsorban yüzeyindeki aktif sitelerin sıcaklık değişimine göre aktif olmasına bağlıdır. Bu nedenle, sistemlerin sıcaklık değişimine göre adsorpsiyon işlemleri değişebilir. Bu durumda örnek olarak, nikel üzerinde hidrojen adsorpsiyonları verilebilirler. Nikel yüzeyindeki aktif siteler düşük sıcaklıklarda hidrojen moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonunu sağlarken, yüksek

sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon oluşur ve hidrojen molekülleri nikel yüzeyinde kovalent bağlar oluşması ile adsorbe edilir. Bu nedenle nikel üzerinden hidrojen adsorpsiyonu sıcaklık değişimine göre değişebilir. Kemisorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu ve kırılmasını içerdiğinden, adsorpsiyon reaksiyonunun ısısı, 200 kJ/mol'ün üzerindeki kimyasal reaksiyon ısısına eşdeğerdir. Kimyasal adsorpsiyon işlemi, geri dönüşümsüzdür. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda sıklıkla tercih edilmez (Berkem ve Baykut, 1980).

1.1.2.3 İyonik Adsorpsiyon

İyon adsorpsiyon, bir yüzey üzerinden yerleşen adsorban madde ile iyonlar arasında oluşan elektrostatik çekim etkisi sonucu veya iyonların yüklü bölümlerine bağlanma sonucu oluşan bir elektrostatik çekim etkisi ile gerçekleşir. Bu süreçte, iyonlar adsorban yüzeyinin yüklü hatlarına davranışları ve bu sayede iyonlar adsorban yüzeyinden ayrılır. Zıt yüklü iyonlar arasındaki etkileşimler için, daha yüksek yüklü ve daha küçük iyon çaplarına sahip iyonlar, adsorban tarafından daha iyi adsorbe edilir. Bu, iyonların yüzeyinde daha iyi tutunabildiği ve daha az enerji gerektirerek adsorbe edildiği anlamlandırılır. Eşit yüklü iyonlar arasında, daha küçük iyonik çapa sahip olan parçacıklar yüzey alanı tarafından tercih edilirler (Yuan vd., 2009).

Adsorbanın yüzeyi ile adsorbat maddenin moleküllerinin arasında elektrostatik çekim kuvveti oluşarak yüzeydeki yüklü bölgelere bu moleküllerin tutunması sonucu iyonik adsorpsiyon gerçekleşmiş olacaktır. İyonik adsorpsiyon esnasında adsorban ve adsorbatın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri etkili unsurlardır. Bu adsorpsiyonu etkileyen diğer parametreler ise ortamın iyonik şiddeti ve pH'ıdır. Bu üç farklı adsorpsiyon aynı anda veya peş peşe de oluşabilir (Yuan vd., 2009).

1.1.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

1.1.3.1 Adsorban

Adsorpsiyon verimi için adsorban maddenin özgül yüzey alanı önemli bir etkidir. Dolayısıyla geniş bir yüzey alanı bulunan adsorban, adsorpsiyon için tercih edilmektedir.

Adsorpsiyon, maddenin fiziksel ve kimyasal bileşenlerin etkisi altında gerçekleşen olaydır. Adsorbanların fizikokimyasal yapısı, adsorpsiyonun hızını ve etkinliğini doğrudan etkiler. Adsorpsiyon işlem gözenek hacim dağılım, inorganik içerik ve aktif yüzey konumu gibi faktörlerin etkisi altında gerçekleşir. Gözenek hacmi, adsorbentin yüzey alanını ve kapasitesini belirler. İnorganik içerik, adsorbabentin yapısını ve yüzey enerjisini etkiler. Aktif yüzey konumu, adsorbentin yüzey alanının kullanılabilirliğini ve adsorbentin yüzeyinde tutunma süresini belirler. Bu faktörler, adsorpsiyon yüzeylerinin nasıl birleştirildiğini ve adsorpsiyon yüzeyinde nasıl dağıldığını belirler. Bu etkiler adsorpsiyon hızını, verimini ve adsorbentin kapasitesini etkileyebilir (Bektaş vd., 2004). Adsorpsiyon işlemi sırasında, adsorplanan madde miktarı, adsorbentin spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Bu, adsorbentin yüzey alanının büyüklüğü ile doğru orantılı olarak adsorbana bağlana bilecek miktarı belirler. Örneğin, yüksek spesifik yüzey alanlı bir adsorbent daha fazla adsorbana bağlana bilecektir ve dolayısıyla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Gözenekli, ince taneli sorbentler, adsorpsiyon kapasitelerini artıran geniş bir yüzey alanına sahiptir. Adsorbanın yüzey yükü de adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi tipik olarak güçlü asitler veya güçlü bazlarla aktivasyonla artırılır. Adsorbe edilen malzemenin moleküler boyutu adsorpsiyon kinetiğini etkileyebilir. Büyük moleküllerin daha az yüzeye yapışma eğilimi vardır ve dolayısıyla daha yavaş adsorbe olabilirler. Aynı zamanda, adsorbanın gözenek boyutu da adsorplanan maddenin boyutu da adsorplanan maddenin boyutuna uygun olmalıdır, aksi taktirde adsorpsiyon hızı düşebilir. Molekül boyutu, adsorbat molekül ağırlığı ile ilgili bir faktördür. Daha büyük moleküller daha ağır olduğu için daha az hareketli ve dolayısıyla daha yavaş adsorbe olabilir. Aynı zamanda, adsorbanın gözenek boyutu da adsorplanan maddenin boyutuna uygun olmalıdır. Aksi taktirde adsorpsiyon hızı düşebilir. Bir maddenin adsorplama verimi, adsorbanın kimyasal yapısı ve yüzey yükleri gibi diğer faktörlere de bağlıdır (Karadağ, 2007).

1.1.3.2 pH

Adsorpsiyon denge kapasitesinin, çözelti pH'ıyla ters orantılı olduğu yapılan reaktif boyar madde çalışmaları ile kanıtlanmıştır. Hidroksil ve hidronyum iyonları

kuvvetli bir şekilde adsorbe olabilirler ve diğer iyonların adsorpsiyonunu etkileyebilir. Çözeltin pH değeri, hidroksil ve hidronyum iyonlarının hidrolizi ve aktivasyonunu kontrol eder ve bu da adsorpsiyon verimini etkiler. Diğer birçok iyon, belirli pH değerlerinde en iyi şekilde adsorbe olabilir, bu yüzden pH optimizasyonu, adsorplama verimini arttırmak için önemlidir. Genel olarak sulu çözeltilerin pH değerinin azalması, organik maddelerin adsorpsiyonunun artmasına neden olabilir. Bu, çözeltideki hidronyum iyonlarının sayısının artmasına bağlıdır ve hidronyum iyonları, organik maddeleri kuvvetli bir şekilde adsorbe edebilir. Bununla birlikte, her zaman geçerli olmayabilir ve başka faktörler de adsorpsiyon verimini etkileyebilir, bu yüzden pH optimizasyonu, örnek olarak madde spesifik ve adsorban tipine bağlıdır (Erkut, 2008; Li vd., 2008).

pH ortamda hidronyum ($[H_3O]^+$) ve hidroksil ($[OH]^-$) iyonların oranını belirler ve bu oran, bir çözeltinin asidik ve bazik olduğunu gösterir. PH değerinin artması, çözeltinin hidroksil iyonlarının sayısının artmasına ve hidronyum iyonlarının sayısının azalmasına işaret eder, böylece çözelti bazik hale gelir. PH değerinin azalması ise çözeltinin hidronyum iyonlarının sayısının artmasına ve hidroksil iyonlarının sayısının azalmasına işaret eder ve çözelti asit hale gelir. $[H_3O]^+$ ve $[OH]^-$ iyonları, kuvvetli şekilde adsorbe edildiğinde, çözeltinin pH'sı diğer iyonların adsorpsiyonunu etkiler. Adsorbanın yüzey yükleri $[H_3O]^+$ ve $[OH]^-$ iyonlarının adsorplaması ile bağlı olarak çözeltideki diğer iyonlar adsorpsiyonunu engelleyebilir. Asidik pH ortamlarında, adsorbanın yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimalinin artması, yüzeyin negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmesine neden olabilir. Yüksek pH ortamlarında pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonlarının artması beklenir. Adsorpsiyon asidik veya bazik bileşikler iyonizasyon derecesi tarafından etkilenir. Ayrıca, adsorbanın izoelektrik pH'si, ortamın pH değişimi ile doğrudan bağlantılıdır (Erkut, 2008; Li vd., 2008).

1.1.3.3 Sıcaklık

Sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun gerçekleşeceği adsorban maddenin gözeneklerine doğru difüzyonu artırarak oluşan bu sıcaklık farkı adsorplanma prosesinin denge kapasitesini etkileyecektir. Adsorpsiyon prosesi genellikle ekzotermik gerçekleşir bu sebeple azalan sıcaklık sonucu adsorpsiyon kapasitesi artar (Kroschwitz, 1992).

Adsorpsiyon da giderim yüzdeleri sıcaklıkla büyük oranda ilişkilidir. Sıcaklığın adsorpsiyon proseslerinin üzerindeki etkisinin belirlenmesi adsorpsiyon veriminin optimizasyonu açısından önemlidir. Sıcaklığın, adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olup olmayacağına göre farklı şekillerde etkilenir. Endotermik reaksiyonlarda sıcaklık artınca adsorbanın adsorplama kapasitesi artar, ekzotermik reaksiyonlarda ise sıcaklık artınca adsorbanın adsorplama kapasitesi azalır (Kroschwitz, 1992).

1.1.3.4 Adsorbat Özellikleri

Adsorbantın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesinin kontrol edilmesinde önemli bir faktördür ve bu adsorpsiyon verimini etkiler. Genel olarak adsorpsiyon miktarı ve ortamdaki çözünürlük arasında ters ilişki vardır. Çözünürlükle adsorpsiyon arasındaki ilişki, adsorbantın çözelti içindeki konsantrasyonunu ve çözelti ile adsorbat arasındaki bağın enerjisini yansıtır. Adsorpsiyon oluşmadan önceki adsorbat ve çözelti arasındaki bağın kırılması gerekir. Çözünürlük arttıkça adsorbat ve çözelti arasındaki bağ güçlenir ve bu da adsorpsiyon miktarının düşmesine neden olur (Weber, 1972). Adsorbantın çözeltideki yüzey yapısı, adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Yan, aynı türdeki hidrofilik maddelerin adsorbe olma olasılığı, aynı ortamdaki hidrofobik maddelere göre daha düşüktür. Adsorbat büyüklüğü, adsorbe edilen madde molekülü büyüklüğüne göre değişebilir. Büyük moleküllerin, daha büyük bir yüzey alanına sahip olan adsorbantlar tarafından daha iyi adsorbe edildiği görülür. Adsorbat madde gruplarının boyutları seçilen adsorban madde geçitlerinden daha büyükse, adsorbanın aktif bölümlerinin adsorbanlarının aktifine muhafazaları ve orada taşınması daha zordur. Gözenek boyutu adsorbat parçacıklarının boyutuna göre belirlenirse, daha küçük parçacıklar adsorbe olan gözeneklerine daha kolay ulaşabilir ve daha kolay adsorbe olabilirler (Karadağ, 2007; Weber, 1972). Çok bileşenli ortamlarda, maddeler genellikle saf hallerinden daha az tutulur. Çok bileşenli ortamlarda, diğer maddelerin varlığı rakip iyonlar gibi adsorbanın aktif bölgelerine bağlanmasına engel olabilir ve bu da adsorpsiyon verimini düşürür. Ayrıca, çok bileşenli ortamlarda, adsorbanın aktif bölgelerinin diğer maddeler tarafından dolması veya tükenmesi de adsorpsiyon verimini düşürür. Dolayısıyla, bir maddeyi saf halde tutmak için daha yüksek bir adsorpsiyon verimi beklenebilir (Weber, 1972). Adsorpsiyon olarak kullanılan ortam ve adsorbanın önceden belirlenmesi ve uygun

seçilmesi, adsorpsiyon veriminin artırılmasına ve istenen sonuçların daha iyi elde edilmesine yardımcı olabilir. Böylece, ortamın ve adsorbanın doğru seçimi, adsorpsiyon verimini arttırabilir ve istenen sonuçların daha iyi elde edilmesine yardımcı olabilir (Weber, 1972).

1.1.3.5 Adsorbat Derişimi

Adsorpsiyon miktarı ve hızı, çözeltideki adsorbat konsantrasyonuna göre değişir. Yüksek konsantrasyonlu bir çözeltide, adsorbat maddelerinin adsorbanın aktif bölgelerine bağlanma hızı artar ve bu da daha fazla adsorpsiyon miktarına neden olabilir. Dolayısıyla, çözeltideki adsorbat madde konsantrasyonunun düzenli olarak kontrol edilmesi ve belirli bir seviyede tutulması, adsorpsiyon miktarı ve hızının optimize edilmesine yardımcı olabilir. Birim hacimdeki adsorbat madde konsantrasyonu artıkça, adsorban tarafından adsorbe edilen molekül miktarı da artar. Bununla birlikte, artan adsorbat madde konsantrasyonu, adsorbanın aktif bölgelerinin hızla tükenmesine de neden olabilir ve bu da adsorpsiyon verimini düşürür. Başlangıç konsantrasyon etkisi, kullanılan adsorbat ile adsorban maddelerine bağlıdır. Örneğin; yüksek konsantrasyonlu metal çözeltileri adsorpsiyonun veriminin düşmesine neden olabilir bu nedenle yüksek konsantrasyonlu metal çözeltileri, adsorpsiyon için uygun olmayabilir ve daha düşük konsantrasyondaki çözeltiler kullanılması önerilir (Erdem İşmal vd., 2011).

1.1.3.6 Karıştırma Hızı

Adsorpsiyonun hızı, adsorpsiyon ortamının karıştırılma hızına bağlı değişebilir. Karıştırma hızı artarsa, adsorbat madde molekülleri daha hızlı hareket ederek adsorbanın adsorbanın aktif bölgelerine ulaşılabilir ve adsorpsiyon hızı artar. Adsorpsiyon hızı, moleküllerin çözelti içindeki hareket veya difüzyon hızlarının ve moleküllerin adsorbanın gözeneklerine ulaşma hızlarının bir kombinasyonu ile belirlenir. Yüksek hızda sürekli karıştırılan çözeltilerde, moleküllerin adsorban madde yüzeyi ile fazla temas etme ve adsorbanın gözeneklerin daha hızlı girebilme olasılığını artar. Bu da adsorpsiyon verimini arttırabilir (Paul, 1999).

Adsorpsiyon süresinin uzatılması, adsorban madde yüzeyinin daha fazla adsorbat madde molekülüne maruz kalmasına ve dolayısıyla daha fazla adsorpsiyon miktarına neden olabilir. Adsorban ve temas süresi arasındaki ilişki, adsorplamanın miktarının artmasını beklediğimiz anlamında değerlendirilir. Başlangıçta mevcut olan geniş spesifik yüzey alanı, artan temas süresi ile daha fazla adsorbat molekülünün adsorban yüzeyine bağlanmasına ve böylece adsorplama miktarının artmasına neden olabilir. Adsorban madde yüzey alanının azalması nedeniyle zamanla adsorplama miktarı azalır ve adsorpsiyon hızı yavaşlamaya başlar. Doygunluk değerine ulaşıldığını, adsorbanın dış yüzey alanının azalması, adsorbanın iç yüzey alanının artmasına neden olur. Bu, daha temas süresine rağmen adsorplamanın azalmasına yol açar. Gözenekli olmayan yapıya sahip adsorbanlar için de kısa süre denge noktasına ulaşılır ve zamanla adsorpsiyon hızı hızlı şekilde düşer. Bu, adsorban yüzeyinin doymuşlaşması nedeniyle ve artan temas süresine bağlı olarak gerçekleşir (Yu vd., 2000).

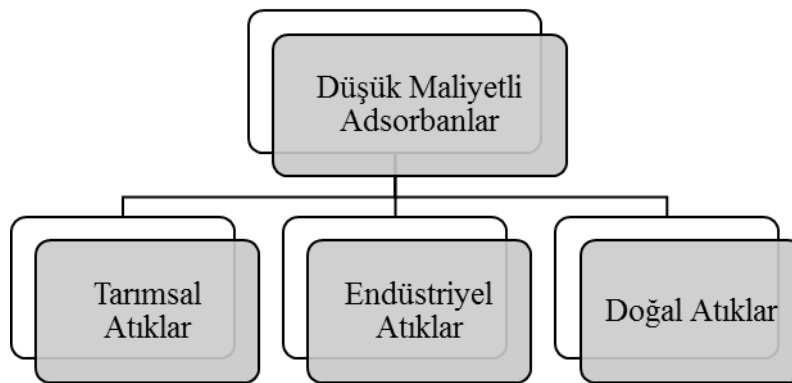
1.1.3.7 Parçacık Boyutu

Adsorban partikülünün boyutu, adsorpsiyon hızı üzerinde bir etkiye sahip olabilir. Genellikle küçük boyutlu adsorban partikülleri, daha yüksek bir spesifik yüzey alanına sahip olduğundan, daha yüksek bir spesifik yüzey alanına sahip olduğundan, daha fazla molekül adsorbe edebilir ve daha hızlı bir adsorpsiyon hızına sahip olabilirler. Adsorban partikül boyutunun değişmesi adsorpsiyon hızı ve miktarını etkileyebilir. Genellikle belirli bir boyut aralığında adsorban dozu arttıkça adsorpsiyon hızı ve miktarı da artar. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanın boyutunun küçülmesi, özgül yüzey alanını arttırarak adsorplama miktarının artmasına neden olabilir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan küçük boyuttadaki adsorbanın partiküllerinin yüzey alanı, büyük boyuttaki adsorbanın partiküllerine göre daha yüksektir. Bu onların daha fazla maddeyi adsorbe etme potansiyeline sahip olmalarına ve dolayısıyla daha hızlı bir adsorpsiyon hızına sahip olmalarına neden olabilir (Keskinler vd., 1998). Zeolitler killer gibi gözenekli yapıları sayesinde çok daha fazla alan sunarlar ve bu alanlar çok daha fazla molekülün adsorbe edilmesine olanak tanır. Küçük Adsorbat moleküllerinin adsorbe edilmesi daha kolay olabilir. Büyük parçacıklar, adsorpsiyon sürecini verimli ve tekdüze hale getirmek için küçük parçacıkların veya adsorbanların büyük gözenek yapılarına dönüştürülmesine

yardımcı olur. Örneğin, saf maddeler üzerinde adsorpsiyon yapılmadığında. Sıvı, yıkanması gereken farklı boyutlardaki bileşiklerin bir karışımından oluşuyorsa, sıvıdaki partikül boyutu, adsorpsiyon işleminde bir madde üzerinde gerçekleştirilmeyen karışımın özelliği ise, adsorpsiyon tehlikeye girer. Olasılık vardır. Büyük parçacıklar adsorbanın gözeneklerini tıkar ve küçük parçacıkların bu gözeneklere girmesi engellenir, bu da adsorpsiyon işleminin etkinliğini etkileyebilir. Bununla birlikte, daha küçük parçacıklar diğer parçacıklardan daha hızlı hareket ederek adsorbanın gözeneklerine girmelerini kolaylaştırarak daha hızlı adsorpsiyon oranları sağlar. Parçacık boyutundaki değişiklik, adsorpsiyon miktarını ve oranını etkileyebilir (Kumar and Porkodi, 2006).

1.1.4 Düşük Maliyetli Adsorbanlar

Adsorpsiyon işleminde çeşitli maddeler kullanılabilir. Aktif karbon, atık su arıtımında en yaygın kullanılan sorbentler den biridir (Babel ve Kurniawan, 2003). Adsorpsiyon işleminin maliyetini azaltmak için, özellikle aktif karbona kıyasla ucuz hammaddelerden yapılan ucuz adsorbanlar kullanılabilir. Örneğin, bu ucuz sorbentler, boya sıyırma işlemlerinde boya çıkarma için alternatifler olarak kabul edilir (Robinson vd., 2001). Son yıllarda, su bazlı boyaları çıkarmak için sadece az miktarda doğal ürün kullanılmıştır. Ucuz sorbentler, Şekil 1.1'de gösterildiği gibi üç gruba ayrılır.



Şekil 1.1 Düşük maliyetli adsorbanlar

1.1.4.1 Tarımsal Atıklar

Tarımsal atıklar genellikle bol, çevre dostu ve ekonomik bir sorbent kaynağı olarak kabul edilir. Çeşitli tarımsal atıklar kolayca katma değerli ürünlere dönüştürülebilir. Tarımsal atıklar, çeşitli kirletici türlerini atık sudan uzaklaştırmak için kullanılabilir. Tarımsal atıkların ana grupları, ağır metallerin adsorpsiyonunda potansiyel adsorbanlar olan hemiselülozlar, ligninler, lipidler, basit şekerler, proteinler, karbonhidratlar ve nişastalar gibi fonksiyonel gruplardır. Tarımsal atıklar olduğu gibi kullanılabilir veya işlenebilir. Tarımsal atıklar, adsorpsiyon testi için kullanılmadan önce yıkanır ve istenen parçacık boyutuna indirgenir. Tarımsal atıkları geri dönüştürmenin bir başka yolu da malzemeyi kullanmadan önce ön işleminden geçirmektir. Ön arıtma, malzemeleri fiziksel, kimyasal veya biyolojik olarak değiştirmek için gerçekleştirilir (Orlando vd., 2002; Karnitz vd., 2007).

Örneğin; Modifiye attığı ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkili olduğu bildirilmiştir (Orlando vd., 2002; Karnitz vd., 2007). Literatürde süksinat hidrit, üretilen atığın ön arıtımı için kullanılmaktadır. Bu boşlukta, karboksil grupları anhidritlere dahil edilir ve fonksiyonel amid grupları, poliaminlerin kimyasal ilavesiyle elde edilir. Literatür, poliaminlerin çinko, kadmiyum, kurşun ve bakır gibi metallere şelatlama özelliklerinden (iyonik ve moleküler bağlanma) dolayı nakliye atıklarından elde edilen modifiye süksinik anhidritin metalle kirlenmiş atık suyun arıtımı için uygun olduğunu göstermektedir (Bianchi vd., 1991).

1.1.4.2 Endüstriyel Yan Ürünler ve Atıklar

Endüstriyel yan ürünler, istenmeyen atık olarak kabul edilir ve atık bertarafı için önemli sorunlar oluşturabilir. Uçucu kül yakma sonucu oluşan atıktır. Şimdiye kadar uçucu kül esas olarak yol yapımında ve tuğla ve çimento şekillendirmede kullanılmıştır. Uçucu kül, yüksek düzeyde silika ve alümina içerdiğinden, zeolit tipi adsorbanlar için bir öncü olarak kullanılabilir (Bhatnagar ve Sillanpa, 2010). Atık su arıtımı için ucuz ve etkili bir sorbent üretmek için uçucu kül kullanmak, atığı arıtmak için atık kullanmak olarak bilinir (Shawabkeh vd., 2004; Belviso vd., 2010). Uçucu kül, atık su arıtımı için ham, modifiye edilmiş veya dağılmış TiO₂ olarak çeşitli şekillerde işlenmiştir ve ağır metal

giderimi için bir adsorban olarak test edilmiştir (Gupta ve Ali, 2004; Witek-Krowiak vd., 2011). Diğer birçok çalışma mevcuttur. Boksitten alüminyum üretimi sırasında çözünmeyen artık demir oksit salınarak ona kırmızı bir renk verdiği için kırmızı çamur olarak adlandırılır. Ortaya çıkan kırmızı çamur, çevresel sorunlara neden olabilir. Bu, çevre sorunlarını önlemek için endüstride kırmızı çamurun kullanılmasıyla değerlendirilir. Bayer işlemi veya sinterleme işlemi ile üretilen aktif alüminyum, geniş yüzey alanını ($155 \text{ m}^2/\text{g}$), gözenek hacmini ve gözenek boyutunu (5.8 nm) kapsar (Demir ve Yalçın, 2014). Kuru gazlarda su bazlı metaller için temizleme ve kurutma maddesi olarak kullanılır (Çengeloğlu, 1991).

1.1.4.3 Doğal Atıklar

Aljinat; 1883 yılında Stanford Üniversitesi tarafından kahverengi alglerden yapılmıştır. Aljinatlar, kahverengi alglerden (*Macrocystis*, *Eklonia*, *Ascophyllum*, *Laminaria*, *Fucus*, *Pelvetia*, vb.), mikroorganizmalardan (*Azotobacter vinaigrelandii*, vb.) ve bakterilerden (*Azotobacter crococom*, *Azotobacter vinaigrelandii*, vb.) elde edilir. Aljinatlar, alginik asit tuzlarıdır. Aljinatın kalsiyum, sodyum, potasyum ve amonyum tuzu formlarıdır. Aljinat monosakkaritlerden oluşurlar. Bu bileşenlerin oranı, alginik asit kaynağına bağlı olarak değişir. Aljinatların fiziko-kimyasal özellikleri, polisakkarit-monomer oranı, kopolimer-monomer dağılımı, başlangıç malzemelerinin dizisi ve tipi, hasat zamanı ve coğrafi faktörlere bağlı olarak değişir (Rioux vd., 2007, Torres vd., 2007). Adsorbanlar, toksik olmayan, tatsız ve kokusuz olan ve renk giderim sürecinde yaygın olarak kullanılan ucuz maddelerdir. Aljinatlar gibi doğal biyofilm oluşturunucular genellikle yüksek metal adsorpsiyon kapasitelerine sahiptir (Pathak vd., 2009). Aljinik asidin tüm tek değerlikli katyonları (Na^+ , K^+ , NH_4^+) suda çözünür. Kalsiyum aljinat suda çözünmez (Kadokawa vd., 2005). Başlıca özelliği, jel formunda oluşturulabilmesi ve emülsiyonlarda ve sulu ortamlarda kararlılık göstermesidir. Aljinat, Ca^{+2} , Ba^{+2} ve Sr^{+2} gibi çift değerlikli metal katyonları ile hidrojel oluşturur. Aljinat yapısındaki fonksiyonel gruplar (hidroksil, karboksil, amid, amin vb.) metal gruplarına bağlanabilir (Draget ve Taylor, 2011).

Selüloz; bitki hücre duvarlarında en bol bulunan polisakkarittir. Kapalı formül ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n veya ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3$)_n ile temsil edilir. Değeri 8000 ile 1000 arasındadır.

Selüloz, birbirine hidrojen bağları ile bağlı uzun, silindirik moleküllerden oluşan bir polisakkarittir. Yapısında bulunan hidroksil grupları sayesinde metaller ona bağlanabilir (Browning, 1963). Selüloz molekülünün yapısı incelendiğinde, dış tarafında hidroksil gruplarının bulunduğu düz bir bant olduğu görülmüştür. Bu nedenle, selüloz molekülleri içinde ve hücreler içinde hidrojen bağları oluşturabilirler. Bu selülozik yüzey, doğrudan karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları içerir, bu da onu çok hidrofobik yapar (Geyer vd., 1994). Selüloz kristal yapısı nedeniyle yavaş bozunabilir (Sun ve Jiang, 2010).

Kitin; selüloz benzeri ve selülozdan sonra doğada bol bulunan ikinci biyofilmolojik materyal ve ajan olarak kullanılır (Shahidi vd., 1999). Kitin, önemli bir bileşen olarak yengeç ve karides gibi kabuklularının önemli bir bileşenidir. Gıda ve ilaçların kıvamını artırmak ve korumanın sağlanması için temizlik sularında, kullanılan bir ajan kullanılır. Kitin, selüloz ile karşılaştırıldığında fonksiyonel gruplar nedeniyle kimyasal olarak farklılık gösterir. Selüloz, hidroksil grubu ile ikinci karbon atomuna sahiptir, ancak kitin, asetamid grubu aracılığıyla bağlanır (Demir ve Seventekin, 2009). Kit moleküler ağırlıkları, kullanılan yöntem ve başlangıç malzemelerine bağlı olarak değişebilir (Bough vd., 1978). Kitin, suda ve organik çözücülerde çözülmez, ancak tuzlu çözeltilerinde çözülebilir. Deniz organizmalarından kitin elde etmek için, kabuklarının demineralizasyon ve deproteinizasyon aşamaları gereklidir. Kitinin, asetil gruplarının indirgenmesi sonucu oksidasyon sonucu parçalanmasıyla kitosin oluşur ve kimyasal yapısındaki farklılıklardan kaynaklanır (Jiang vd., 2009).

1.1.5 Adsorpsiyon Mekanizması

Su ve atık su arıtıma da kullanılan adsorpsiyon çeşidi sıvı/katı faz adsorpsiyonudur ve süreç dört aşamada gerçekleşir. Adsorpsiyon verileri kinetik analizi, adsorpsiyon sistem modellemesi ve endüstriyel tasarım gibi önemli konularda gerekli bilgileri sağlar. Örneğin, adsorpsiyon mekanizmaları ve adsorpsiyon hız sabitleri gibi önemli bilgiler sağlar. Bir sonraki adım, çözünen maddenin adsorpsiyon yoluyla çözeltiden uzaklaştırılmasıdır.

1. Kademeli Yığın Çözelti Transferi: Bu aşamada adsorbe edilecek gaz veya sıvı fazdaki madde, yığın çözelti transferi ile adsorbanın dış yüzeyini kaplayan film tabakasına doğru difüze olur. Bu aşamada, malzeme sorbentin dış yüzeyine o kadar hızlı yayılır ki, genellikle gözden kaçırılır (Erdem, 2010; Prasad ve Srivastava, 2009).

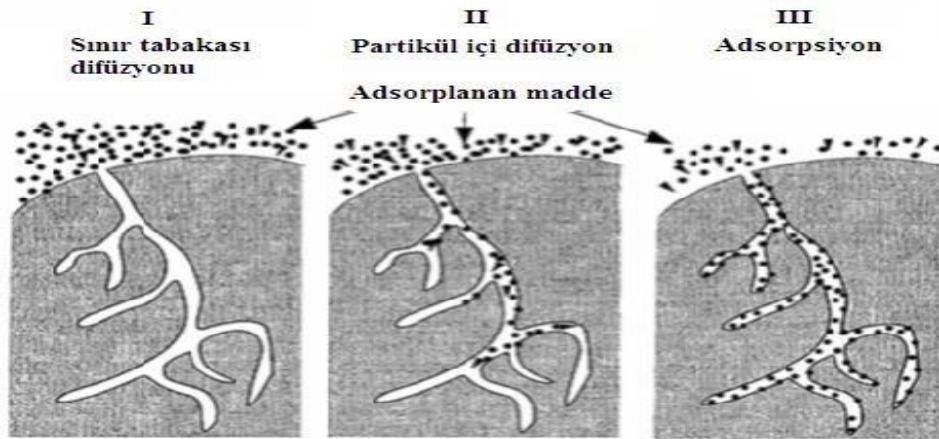
2. Membran taşıma/sınır tabakası difüzyon işlemi: Adsorbat, adsorbatın membran tabakasındaki durgun kısımdan adsorbatın gözeneklerine doğru hareket eder (Erdem, 2010; Prasad ve Srivastava, 2009).

3. Aşamalı Partikül İçi Difüzyon: Adsorbe edilen maddeler, adsorbanın boşluklarından adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği yüzeye geçer. Bu, adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında gerçekleşir. Adsorpsiyon kinetiği genellikle gözenek difüzyonu veya sınır tabakası difüzyon adımları ile belirlenir (Erdem, 2010; Prasad ve Srivastava, 2009).

4. Adsorpsiyon Aşaması: Bu aşamada adsorbe edilecek malzeme, adsorbanın gözenek yüzeylerine ve adsorban içindeki aktif merkezlere tutunur. Bu, adsorpsiyon sürecindeki en hızlı adımdır (Erdem, 2010; Prasad ve Srivastava, 2009).

Bir adsorpsiyon sürecinde, adsorbatın bulunduğu fazın durması, adım1 yavaş gitmesini ve hızının belirlenmesini içerir. Ancak adsorbatın bulunduğu faz yavaş değilse, yüzey tabakasının kalınlığı azaldıkça hız artar. Adım 3 adsorpsiyon kinetiğini etkiler, çünkü Adım 2 adsorpsiyonun ilk birkaç dakikasında gerçekleşir ve Adım 3 kalan dakikalarda gerçekleşir (Karakuş, 2011).

Şekil 1.2’de bu aşamaların adımları gösterilmiştir:



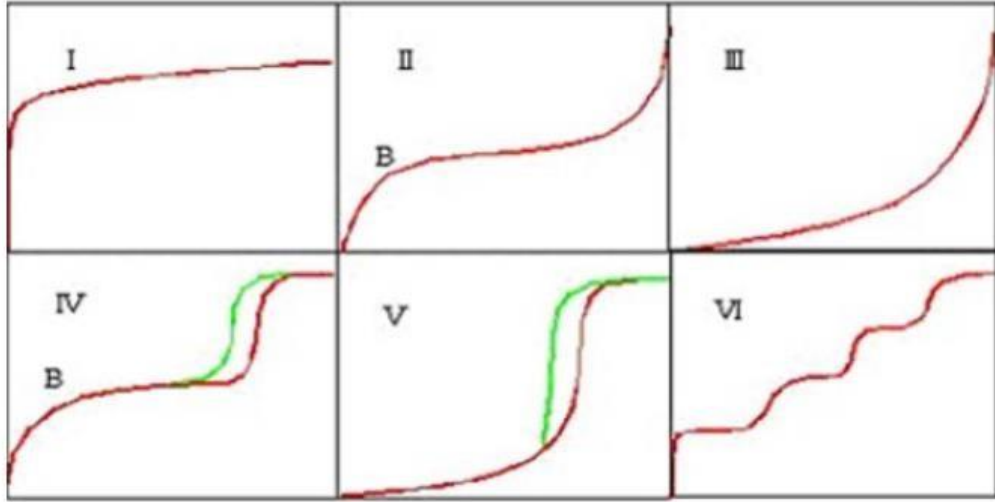
Şekil 1.2 Adsorpsiyon mekanizması (Ruthven, 1984).

1.1.6 Adsorpsiyonun Modellenmesi

Adsorpsiyon modelleri teorik, yarı deneysel ve deneysel modeller olarak sınıflandırılabilir. Kütle transfer bileşenlerinin dikkate alınması, basit analitik ifadeleri

veya çözülmüş diferansiyel denklemlerin karmaşık sistemlerini içerebilir (Tovar Gomez vd., 2013). Adsorpsiyon verileri, yapay sinir ağları gibi hesaplamalı veri işleme algoritmaları kullanılarak da modellenerek, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı, işletimi, optimizasyonu ve kontrolü için gerekli bilgiler elde edilebilir (Asl vd., 2017). Adsorpsiyon verilerinin modellenmesi zordur ve çok değişkenli olduğu için zor bir problem olarak kabul edilir. Adsorpsiyon veri modelleme zordur ve doğrusal olmayan bir veri regresyon prosedürü ve istatistiksel analiz gerekir. Model parametreleri için hata fonksiyonu belirlenmeli ve model performansı istatistiksel olarak değerlendirilmelidir (Dotto vd., 2013). Adsorpsiyon veri modelleme, karmaşıklığına bağlı olarak, kütle transfer modeli kullanılarak uygulanırken sayısal yöntemler veya diğer hesaplama stratejileri gerektirebilir. Bu verilerin uygun bir hata fonksiyonu ile belirlenen model parametrelerini ilişkilendirmek ve model performansını istatistiksel analiz yapmak için gereklidir. Adsorpsiyon modeli, yüksek doğruluk sağlamak için kapsamlı deneysel verilerin kullanımını ve uygun matematiksel karmaşıklığı gerektirmesine rağmen proses performansını güvenilir bir tahmini sağlamalıdır. Adsorpsiyon üzerindeki etkisi değerlendirmek için çalışma değişkenlerinin faydalı olması beklenir. Özet olarak, seçilen adsorpsiyon modeli, matematiksel karmaşıklığı ve doğruluğun dengeyi yansıtmak için süreci tanımlamalıdır. Adsorpsiyon modellerinin sayısal performansı tahmin edilemeyebilir ve çalışılan sistem ve koşullara göre veri analizinde sınırlamalar olabileceği unutulmamalıdır. Adsorpsiyon sisteminde en iyi seçeneği ve çalışma durumunu belirlemek için farklı adsorban/ adsorbat çeşitleri deneysel olarak test edilmeli (Petriciolet vd., 2017).

Adsorpsiyon sürecini verimli ve ucuza getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve tekrarlanabilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki çökeltinin konsantrasyonu ile solüsyondaki kalıntının konsantrasyonu arasında bir denge sağlanana kadar devam eder. Matematiksel olarak, bu denge izotermilerle tanımlanabilir. (Şekil 1.3) (Sarıkaya, 2005).



Şekil 1.3 Çok karşılaşılan adsorpsiyon izotermi (Sarıkaya, 2005)

1.2 Boyarmadde

Maddelerin çeşitli malzeme ve yöntemlerle renklendirilmesine renklendirme, renklendirme özelliği olan maddelere ise boya veya renklendirici denir. Ancak her madde renk verdiği için boya olarak tanımlanamaz. Renkler, bağlayıcıların çözülmeden karıştırılmasıyla elde edilen ve kumaşın yapısı değiştirilmeden kat kat uygulanan karışımlardır. Bu işlem yüzeysel olduğu için fiziksel yollarla eski haline dönebilir. Boyalar ise en uygun şekilde renk üreten ve kumaşların yapısında değişikliklere neden olan maddelerdir. Deri, medikal, gıda, kozmetik ve tekstil fabrikalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Calayır, 2021).

Boyaların temel yapısında bir oksokrom ve bir kromofor bulunur. Kromoforlar, karboksil, sülfonat, hidroksil ve renge neden olan aminler gibi yardımcı grupların yanı sıra kinitler, azo ($-N=N-$), nitro ($-N=O$) ve karbonil ($-C=O$) içerir. işlevsel bir grup. Antrakinon ve azo grupları önemli kromoforlardır. Aksokrom grupları, boyaların suda çözünürlüğü ve afinitesi gibi faktörleri etkileyen fonksiyonel gruplardır (Calayır, 2021).

Yüzlerce boyar madde bulunmaktadır ve bazılarının fonksiyonel grupları diğerlerine göre daha etkilidir. Bu durum, renk pigmentlerinin daha fazla bulunmasına ve dolayısıyla daha güçlü bir renk elde edilmesine olanak tanır. Endüstriyel uygulamalarda boyama kalitesi, renk gücü ve dayanıklılığı gibi faktörlere göre boyar madde seçimi yapılır ve bu faktörler arasında fonksiyel grupların etkisi de önemli bir yere sahiptir. Atık

sularda boyar madde giderimi esnasında genellikle ciddi bir kirlilik yaratılabilmektedir. Bu nedenle, atık sularındaki boyar madde giderimine özen gösterilmeli ve bu süreçte kirlilik yayan boyar maddelerin özellikle izlenmesi ve giderilmesi gerekir (Bıçakçı, 2021)

Bu kapsamda, yapılan çalışmalar neticesinde metilen mavisi ve metil turuncusu giderimi öncelikle olarak ele alınmıştır. Metilen mavisi ve metil turuncusu gideriminde, kimyasal formülleri araştırıldı ve fonksiyonel gruplar tespit edildi. Daha sonra giderimin sağlanması için adsorban modifikasyon işlemi başlatıldı.

Halk arasında çoğu kez boya ve boyarmadde terimlerinin aynı anlamda olduğu düşünülse de terminoloji olarak farklı anlamlar taşımaktalar. Bir maddenin tabakasını dış etkenlerden korumak veya renklendirmek amaçlı kullanılan maddelere boya; bu ortamlarda renklendirme amacıyla kullanılan araçlara belli bir renk veren doğal yada yapay renkli maddelere ise boyar madde denir (Erdem İşmal, 2011).

Boyar maddeler birçok yöntemle maddeye uygulanırlar. Boyar maddeler maddenin yüzeyi ile kimyasal yollarla etkileşime girdiğinden dolayı maddeyi değişikliğe uğratar. Uygulanan kimyasal işlem sonrasında oluşan yeni yüzey eski şekline döndürülemez. Bu sebeple boyar maddelerle daha kaliteli ve profesyonel sonuçlar doğuran bir renklendirme gerçekleştirilir.

Boyar maddeler metalleri bünyesine bağlayabilme ve metallerin miktar tayininde sensör görevi görebilme özellikleri mevcuttur. Boyalar, 400 ile 700 nm arasındaki görünür ışığı emerek renkli görünürler (Erdem İşmal, 2011).

Boyar maddeler kromofor ve fonksiyon gruplarına göre sınıflandırılmaktadır. Kromofor bir veya birden çok bağ içeren ve boyar maddenin rengi için önemli olan bir bileşiktir. Bu bağlar değişken olmakla birlikte ışığı absorplar (Erdem İşmal, 2011).

1.2.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler elde edilen kaynaklarına göre iki ayrı gruba ayrılır; doğal ve sentetik boyar maddeler. Doğal kaynaklardan elde edilen boyar maddeler çoğunlukla bitkisel kaynaklıdır. Fakat hayvansal kaynaklı boyar maddelerde bulunmaktadır, bu türdeki doğal boyar maddeler balık ve böcek türlerinden elde edilirken bitkisel kaynaklı boyar maddeler için fustik, sumak ve safran gibi hammadde kullanılır (Bıçakçı, 2021).

Kimyasal hammaddelerden elde edilen sentetik boyar maddeler ilk olarak kömür katranıyla elde edilmiştir. Günümüzde kimyasal hammadde çeşitliliğinin artmasıyla geliştirilebilen bu tip boyar maddeler tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır.

Daha da ayrıntılı olarak incelediğimizde boyar maddeler kimyasal yapılarına göre, çözünürlüklerine göre ve boyama özelliklerine göre de sınıflandırılabilir. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmak istediğimizde boyar maddenin yapısı incelenmektedir. Örnekler azo boyaları içerir. Nitro ve nitrozo boyalar. Örnekler arasında arilmetin boyaları ve polimetin boyaları yer alır. Çözünürlüklerine göre sınıflandırıldığında ise suda çözünüp çözünememelerine bakılarak, suda çözünen ve suda çözünemeyen olarak iki ayrı gruba ayrılır. Son olarak boyama özelliklerine göre ayırdığımızda boyar maddenin maddeyi hangi yöntemle boyadığı incelenir. Asit ve bazik boyalar, direk boyar maddeler ve küpe boyalar olarak dört farklı grupta incelenebilir (Bıçakçı, 2021).

1.2.2 Boyar Maddelerin Etkileri

Yaygın olarak tekstil alanlarında yanı sıra kozmetik, kağıt gibi birçok alanda kullanılan boyar maddelerin çevresel etkileri ciddi oranda önem arz etmektedir. Bu çevresel etkilerden en önemlisi, endüstri atık sularında ciddi oranda kirliliğe neden olmasıdır.

Boyar maddeler; ışığa, oksidasyona, sıcaklığa ve biyolojik girişimlere dirençli bir yapıya sahiptir. Biyolojik olarak bozunmadıklarından dolayı renkler, atık suların arıtımında sorunlar oluşturarak, çevre ile insan sağlığı üzerinde potansiyel zehirliliğe sebep olurlar (Karadağ, 2007; Tüm Cebeci, 2020).

Doğal suyun renkli oluşu estetik bozulma yaratır ve çözülmüş oksijenin geçirgenliğini engelleyebilir. Su kütlelerindeki çözülmüş oksijen oranının düşmesi ise sudaki hayatı ciddi seviyede etkilemektedir (Karadağ, 2007; Tüm Cebeci, 2020).

Doğada biyolojik olarak parçalanamayan bu maddeler canlılar için potansiyel zehirdir. Bazı boyar maddeler insan sağlığı açısından kanserojen özelliğe sahip olduğundan ötürü ciddi tehlikelere sebebiyet vermektedir (Karadağ, 2007; Tüm Cebeci, 2020).

1.2.3 Boyar Maddelerin Tarihçesi

Dokumanın M.Ö.5000'lerde başlamasıyla dokunan kumaşları boyama isteğinde ortaya çıkmıştır. Doğal boyamacılık gerçek anlamda M.Ö.2000 yıllarında Hindistan'da mordan boyama keşfi rastgele bir şekilde başlamıştır. Kısa bir süresonra Anadolu'da da mordan boyama uygulamalarına başlanmıştır ve doğal boyarmaddeler kullanılarak üretilen halı-kilim ve kumaş örnekleri günümüze kadar gelmiştir (Karadağ, 2001).

Arkeolojik kazılarda, MÖ 3500 yıllarına ait kazı alanı olan Moenjodaro Bölgesi'nin İndus Vadisi'nde az miktarda mavi boya bulunmuştur. Bugünkü Pakistan sınırları içerisinde bulunan bu arkeolojik yerleşimde bulunmuş olanin digo boyarmaddesi, dokumanın tarihi kadar eski olan doğal boyamacılık konusunda günümüzekadar ulaşan eski bir veridir. O dönemde bu bölge Hindistan'a ait olduğu için indigonun ilk olarak Hindistan'da kullanıldığı sanılmaktadır.

Dünyanın eski halısı olan materyal, MÖ 500 yıllık tarihine ait Pazırık halı ve aynı kurganda bulunan keçe örneği de kullanılan kırmızı rengini boyar madde analizleri sonucu Polonya keremesi (Porphyrhaporapolonica) ve kök boyanın kullanıldığı tespit edilmiştir. MÖ 13. yüzyıla ait Knosos'ta bulunan tablette ilk kez “Kraliyetmoru” ifadesine rastlanmıştır. MÖ 1. yüzyılda Orta Doğu'ya egemen olan Asur uygarlığı için deniz kabuklularından mor renk, önemli bir boyar maddesi olarak kabul edilmiştir. Morrenk Mısır'da ise Helenistik dönemde güç simgesi olarak benimsenmiştir (Karadağ, 2007; Tüm Cebeci, 2020).

İngiliz Sir William Henry Perkin, 1856 yılında sıtma hastalığının tedavisi içinin elde etmeye çalışırken tesadüfen ilk organik sentetik boyar maddeyi (mauveine)sentez yoluyla keşfedip üretmiştir. Doğal boyalara kıyasla sentetik boyalar daha iyihasslık, daha parlak renkler, maliyet ve zaman tasarrufu gibi avantajları olması nedeniyle bir endüstrinin doğmasına yol açmıştır (Erdem İşmal, 2011).

Doğal boyarmaddeler 19. Yüzyıl ortalarında kadar tekstil boya ve baskı işlemlerinde kullanılan başlıca renklendiricilerdi. Mauveine'nin rengi antik dönemdeki “Kraliyetmoru”na (TyrianPurple) benzemekteydi. Taş kömürü katranın boyarmadde elde edildiğini ilk keşfeden ve üreten sentetik boyar madde endüstrisinin öncüsüolan W.H. Perkin olmakla birlikte “mauveine” ilk sentetik boyar madde değildir (Erdem İşmal, 2011).

19. yüzyıla kadar olan dönemde tekstiller boya ve baskı teknikleri renklendirilmesi incelendiğinde doğal boyar maddelerin kullanıldıkları görülmektedir. Doğal kökenli boyar maddelerin elde edilmeleri güç ve pahalı olduğu ancak zengin kişiler tarafından kullanılabilirdi. Mor renk elde edebilmek için purpura adlı deniz hayvanının 8000 kadarından 1 gram boya çıkartılabilmesi örnek gösterilebilir. 19. yüzyılda anilin esaslı boyar maddelerin sentetik olarak elde edilmesiyle birlikte budurum değişmiştir. İlk sentetik boyar madde elde edilmiştir. 19. yüzyılın sonu organik kimya sentezin yarattığı bir gelişim dönemi, boyar madde kimyasya açısından ise yeni bir çağı başlattığı bir dönemdir (Erdem İşmal, 2011).

Perkin'in mirası olarak günlük yaşamın her alanında organik kimyasallardan kaynaklanan modern kimya endüstrisinin ürünleri kullanılmaktadır. Perkin'in öncü endüstriyel çabaları sayesinde sentetik organik boyalar ve pigmentler, parfümler, baskı mürekkep, polimer, yapıştırıcı, kaplama maddeler, vernikler, kozmetikler, deterjanlar, tarım ilaçları, eczacılık ürünleri, patlayıcılar modern yaşamda yer alan birçok ürün bunların başlıcalarıdır (Erdem İşmal, 2011).

19. yüzyılın ikinci yarısında teknolojik gelişmelerin de etkisiyle ilk sentetik boyar maddelerin bulunmasıyla birlikte doğal boyar maddelerin kullanımı azalmış 20. yüzyılın başında ise kullanımı neredeyse bitme noktasına gelmiştir. 1980'lerden sonra sentetik boyar maddelerin toksik ve kanserojen özellikleri nedeniyle çevre kirliliğine neden olduğunun farkına varılmakla, doğal boyar maddelerin kullanımları gündeme getirilmiştir. Doğal boyar maddelerin kullanımını desteklemek adına doğal boya projeleri başlamış ve sayıları artmaktadır (Karadağ, 2001; Karadağ, 2007).

Doğaya, çevreye ve insan sağlığına karşı duyarlı olan EkoTekstillerin öneminin artmasıyla birlikte doğal boyar maddelerin kullanımı yeniden gündeme getirilmiştir. Günümüzde birçok firma geri dönüşümü destekleyen kampanyalar başlatıp sürdürülebilir tekstil ürünlerine markalarında yer vererek çevreye zarar vermeyerek toplumsal bilincin de oluşmasına katkıda bulunmaktadır (Karadağ, 2001; Karadağ, 2007).

1.2.4 Doğal Boyar Madde Çeşitleri

Doğal boyalar genel olarak bitkisel, hayvansal, mineral esaslı olanlar ele alınırlar. Ancak yeni araştırmalar sayesinde artık bakteriler/mantarlar/likeler den elde edilen boyalar da doğal boyalara eklenmektedir. Mikro organizmalardan bakteriler daha

çok renk pigmenti üretmektedir ve bu yeşil boyalar veya biyorenkler başta tekstil endüstrisi olmak üzere gıda, ilaç ve kozmetik alanlarında da boyarmadde olarak kullanılmaktadır (Samanta ve Konar, 2011).

Doğal boyalar uygulanma şekilleri dikkate alındığında sabit boyalar ve sabitleştirici kullanılmasını gerektiren boyalar olarak iki sınıfa ayrılabilir. Sabit boyalar herhangi bir aracı gerektirmeyip kumaşa doğrudan uygulanabilen ve iyi haslık değeri sunan boyalardır. Sabitleştirici kullanılmasını gerektiren boyalar ise lif ve boya arasında bir bağ kurulabilmesi için mordan adı verilen bir aracıya ihtiyaç duymaktadır (Jordeva vd., 2020).

Azo boyalar, dünyada en çok kullanılan renklendiricilerin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Azo boyaların atık sulara bulunması ekosisteme zarar vermekte ve insan sağlığı için toksik etkiler oluşturmaktadır. Bu sebeple doğal boyar maddelerin tekstil endüstrisinde kullanımı daha güvenlidir. Bitkiler, algler ve bakteriler, ve potansiyel boyar madde kaynakları olarak görülen önemli organizmalardır. Biyoteknolojik ve endüstriyel alanda önemli bir doğal boya kaynağı olarak algler kullanılmaktadır (Kızılkaya ve Bayraktar, 2018).

Bitkisel esaslı doğal boyar madde kaynakları üç grupta incelenebilir (Erdem İşmal, 2019).

1) Tarım yoluyla elde edilen boyar maddeler, organik ve doğal kaynaklı olarak kabul edilen alternatif boyar madde (kök boya, indigo, muhabbet çiçeği vd.) maddelerdir (Erdem İşmal, 2019).

2) Tarım ve orman ürünlerin atıklar ve yan ürünler boyar madde kaynağı olarak potansiyel taşımaktadır. (keresteatıkları, ağaç kabukları, tarımsal hasat sonrası arta kalan kabuk ve sap gibi bitkisel kısımlar vd.) (Erdem İşmal, 2019)

3) Gıda ve içecek endüstrisinden gelen edilen atıklar ve yan ürünler, doğal boyar madde kaynakları olarak değerlendirilmekte ve kullanılmaktadır. (konserve, meyvesuyu üretimin den sebze ve meyve posaları, çekirdekler, zeytin yağı üretiminden gelen posalar, atık sular, vd.) (Erdem İşmal, 2019).

Ayrıca doğal boya kaynağı olarak çeşitli tıbbi özelliklere sahip olan mikrobiyalpigmentlerin tekstil boyamacılığında kullanımı ilgi çekici konular arasındadır (Tuli vd., 2015).

Doğal boyama sürecinin anabileşenlerini bitkisel renklendiricinin kaynağı (bitkiler, ağaçlar, meyveler, sebzeler ve tarım, yiyecek, içecek, kereste endüstrisinden gelen atıklar/yanürünler), özütleme (ekstraksiyon), boyama (özütlenmiş boya çözeltisinin kullanımı, doğal boyanın doğrudan kullanımı) oluşturmaktadır (Erdem İşmal, 2019).

1.2.5 Doğal Boyar Maddeler İle İlgili Güncel Yaklaşımlar

Doğal boyalar genel olarak bitkisel, hayvansal, mineral çeşitleri olarak ele alınmaktadır. Ancak yeni araştırmalar sayesinde artık bakteriler/mantarlar/likeler den elde edilen boyalar da doğal boyalara eklenmektedir. Mikro organizmalardan bakteriler daha çok renk pigmenti üretmektedir ve bu yeşil boyalar veya biyorenkler başta tekstil endüstrisi olmak üzere gıda, ilaç ve kozmetik alanlarında da boyarmadde olarak kullanılmaktadır (Samanta ve Konar, 2011).

Doğal boyalar uygulanma şekilleri dikkate alındığında sabit boyalar ve sabitleştirici kullanılması gerektiren boyalar olarak iki sınıfa ayrılabilir. Sabit boyalar herhangi bir aracı gerektirmeyip kumaşa doğrudan uygulanabilen ve iyi haslık değeri sunan boyalardır. Sabitleştirici kullanılması gerektiren boyalar ise lif ve boya arasında bir bağ kurulabilmesi için mordan adı verilen bir aracıya ihtiyaç duymaktadır (Jordeva vd., 2020).

Azo boyalar, dünya her yerinde kullanılan renklendiricilerin önemli bir kısmını oluştururlar. Bu bileşiklerin atık sularda bulunması ekosisteme zarar vermekte ve insan sağlığı için toksik etkiler oluşturmaktadır. Bu sebeple doğal boyar maddelerin tekstil endüstrisinde kullanımı daha güvenlidir. Bitkiler, algler ve bakteriler, ve potansiyel boyar madde kaynakları olarak görülen önemli organizmalardır. Biyoteknolojik ve endüstriyel alanda önemli bir doğal boya kaynağı olarak algler kullanılmaktadır. İçerdikleri biyo aktif bileşiklerin etkileri tıp ve farmakoloji gibi alanlarda aktif olarak incelenmekte ve uygulamaları genişlemektedir (Kızılkaya ve Bayraktar, 2018).

Bitkisel esaslı doğal boyar madde kaynakları üç grupta incelenebilir (Erdem İşmal, 2019).

1) Tarım yoluyla elde edilen boyar maddeler, organik ve doğal kaynaklı olarak kabul edilen alternatif boyar madde (kök boya, indigo, muhabbet çiçeği vd.) maddelerdir (Erdem İşmal, 2019).

2) Tarım ve orman ürünlerinden elde edilmiş atıklar ve yan ürünler boyar madde kaynağı olarak potansiyel taşımaktadır. (keresteatıkları, ağaç kabukları, tarımsal hasat sonrası arta kalan kabuk ve sap gibi bitkisel kısımlar vd.) (Erdem İşmal, 2019).

3) Gıda ve içecek endüstrisinden kaynaklanan atık ve yan ürünler değerlendirilmekte ve doğal renkler için hammadde olarak kullanılmaktadır. (Meyve suyu üretimi sırasında konserve posa ve çekirdekler, zeytinyağı üretimi sırasında posa, atık su vb.) (Erdem İşmal, 2019).

Ayrıca doğal boya kaynağı olarak çeşitli tıbbi özelliklere sahip olan mikrobiyalpigmentlerin tekstil boyamacılığında kullanımı ilgi çekici konular arasındadır (Tuli vd., 2015).

Doğal boyama sürecinin anabileşenlerini bitkisel renklendiricinin kaynağı (bitkiler, ağaçlar, meyveler, sebzeler ve tarım, yiyecek, içecek, kereste endüstrisinden gelen atıklar/yanürünler), özütleme (ekstraksiyon), boyama (özütlenmiş boya çözeltisinin kullanımı, doğal boyanın doğrudan kullanımı) oluşturmaktadır (Erdem İşmal, 2019).

1.2.6 Atıkların Doğal Boyar Madde Kaynağı Olarak Kullanımı

Günümüzde atıkların değerlendirilmesi ile gıda, içecek, ilaç ve tarım endüstrisinden çıkan bitkisel atıkların doğal boya kaynağı olarak geri kazanımı sözkonusudur. Sürdürülebilir temiz üretim ile endüstriyel atıklar yenilebilir hammadde kaynağı olarak doğal boya üretiminde kullanılmaktadır. Bu sayede atık yönetimi ve değerlendirilmesiyle ekonomiyede katkı sağlanmaktadır (Elsahida vd., 2020).

Yün liflerinin boyanmasında, şeker endüstri atığı melas şurubun ekstraksiyonu, katırtırnağı posası, lavanta yağı işletmelerinden çıkan lavanta posası veşarap tesislerin üzüm atıkları doğal boyar madde olarak kullanılmıştır (Kayahan ve Karaboyacı, 2014; Karaboyacı ve Uğur, 2014; Yıldırım ve Erdem İşmal, 2017). Yıldırım ve Erdem İşmal (2017) yılında yayınladıkları çalışmada atık olan bademin dış yeşil kabuklarıyla doğal boyama yöntemiyle boyanarak çocuk giysi koleksiyonu hazırlanmıştır. Ayrıca doğal boyama yapımında ahududu, vişne, karamürver, siyah frenk üzümü, siyah çay ve siyah havuç gibi gıda ve içecek endüstrisinin bitkisel atıklardan yararlanılarak doğal boyamalar yapılabileceğine değinilmiştir.

Çizelge 1. 1 Atık kökenli doğal boya kaynakları kullanılarak yapılmış çalışmalar

Çalışma	Kullanılan Atık Türü	Boyanan Lif
Bechtold vd., 2008	Tarımsal üretim, kereste ve gıda endüstrisi atıkları	Yün ve keten
Bechtold vd., 2006	Frambuaz, vişne, mürver, kuş üzümü, siyah çay	Yün
Bechtold vd., 2003	Karamuk, Canadian goldenrod, kök boya, gülhatmi, yabani leylak, ceviz, dişbudak ağacı, akçağaç	Yün ve keten
Erdem İşmal, 2011, Erdem İşmal, 2017	Zeytinyağı yan ürünü prina	Yün
Kanchana vd., 2013	Nar kabuğu	Pamuk
Wang vd., 2009	Kestane kabuğu	Keten
Kayahan vd., 2016	Siyah havuç ve yaban mersini posası	Yün, pamuk ve soya
Meksi vd., 2002	Zeytin atık suyu	Akrilik
Haddar vd., 2014	Zeytin atık suyu	Poliamid (nylon)
Haddar vd., 2015	Zeytin atık suyu	Yün, ipek, poliamid (nylon)
Moussa vd., 2018	Badem atıkları	Yün lifleri
Haji vd., 2018b	Ceviz ağacı kabukları	Pamuk
Haji vd., 2018a	<i>Berberis vulgaris</i> L. atıkları	
Kayahan ve Karaboyacı, 2014	Melas şurubu	Yün
Haji vd., 2016	Asma yaprakları	Yün
Uddin, 2015	Mango yaprakları	Ipek
Yin vd., 2017	Tatlı mor patates	Ipek
Tutak vd., 2014	Nar kabuğu	Yün
Önal ve Subasar, 2012	Kırmızı lahana	Yün, pamuk ve ipek
Etikan ve Kayabaşı, 2006	Okaliptüs yaprakları	Yün halı iplikleri
Başaran ve Aydın, 2019	Nar kabuğu, yaprağı ve çiçeği	Yün ve pamuk iplikleri
Yılmaz, 2020	Ebegümeci	Yünlü kumaş
Rusdi vd., 2020	Papaya yaprağı	Pamuk
Gong vd., 2020	Kafur ağacı yaprağı	Merinos yünü
Tayyab vd., 2020	Portakal kabuğu	Tensel kumaş
Davulcu vd., 2014	Kekik ve nar kabuğu	Pamuklu kumaş
Jordeva vd., 2020	Soğan kabuğu	Yün ve ipek kumaş
Eser, 2016	Kızılğaç	Yün ve pamuklu kumaş
Dutta vd., 2021	Soğan kabuğu	Pamuklu kumaş
Demir vd., 2017	Kızıl ağaç kabuğu	Merserize edilmiş pamuklu kumaş

Küresel ısınma, giderek artan hava ve su kaynağı kirlilikleri, temiz su kaynaklarının azalması, atık sorunları gibi etkenler pek çok sektörde olduğu gibi tekstilsektöründe de ekolojik etkileri daha az olan alternatif malzeme ve yöntemler arayışının yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Giysi üretiminin tüm aşamalarında su ve enerji kullanıldığı için tamamen çevre dostu üretilen bir ürün oluşturmak oldukça zordur. Çevre dostu şekilde üretilmesi için kullanılan materyalin organik şekilde üretilmiş olması ve renklendirmede ise doğal boyaların kullanılması gerekmektedir. Bu doğrultuda sürdürülebilir enerji kaynakları kullanımından sürdürülebilir lif tercihlerine, doğal boyalar seçmekten su kullanımının azaltılmasına ve liflerin geri dönüşümle yeniden kazanımın dan daha az atık ortaya çıkaran çevre dostu üretim yöntemlerine kadar pekçok yol kullanılmaktadır (Jena vd., 2015; Erdem İşmal, 2019).

Doğal boyalarla sentetik boyalara göre daha yumuşak tonlar üretilirken; sentetik boyaların ekonomik açıdan kullanımı daha yaygındır ve çok çeşitli renkler üretilir. Ancak bu sentetik boyalar cilt alerjisi, toksik atıklar ve insan vücuduna diğer zararları da beraberinde getirir (Rungruangkitkrai ve Mongkhorrattanasit, 2012).

Tekstil sektörü haricinde de pek çok sektörde kullanım alanı bulabilen doğal boyaların çeşitli avantaj ve dezavantajları söz konusu olabilmektedir. Dezavantaj olarak görülebilecek hususlar arasında doğal boyaların büyük miktarlarının sürekli bir şekilde elde edilmesindeki zorluklar, elde edilebilecek renk paletinin kısıtlı olması, renk paletive boya özelliklerinde standardizasyon sağlamanın zorlukları ile boya kaynağına bağlı olarak yüksek olabilen elde etme ve boyama maliyetleri sayılabilir. Ancak buna karşın artan sürdürülebilirlik beklentilerini karşılayabilecek şekilde yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmeleri, kirlilik ve atık su sorunlarına neden olmayarak doğaya daha az zarar vermeleri, kullanım sonunda atıkların daha kolay bozunabilmesi, toksik ve kanserojen olmamaları gibi önemli özelliklerin yanısıra kullanıcıya fayda sağlayan UV ışınlarından korunma ve antibakteriyel özellikler gibi nitelikleri de bu tarz boyaların kullanımını giderek daha fazla teşvik eden önemli avantajlar olarak görülmektedir (Samanta ve Konar, 2011).

1.2.7 Doğal Boyama Yöntemleri

Doğal boyamacılıkta; bitkilerin içerdikleri boyarmaddelerin sıcaklık ve zamana bağlı olarak life aktarıldığı doğrudan boyama, boyar maddenin life kalıcı bir şekilde

aktarılması için mordan maddelerinin kullanıldığı mordanlı boyama ve indigo içeren bitkilerle yapılan küp boyama olmak üzere üç yöntem vardır. Doğrudan boyama yönteminde boyanacak olan tekstil lifinin ağırlığı kadar boyar madde miktarı kullanılır. Öncelikle kullanılacak olan boyar madde bir saat kadar kaynatılarak özütlenme işlemi yapılır ve ardından eksilen su miktarı tamamlandıktan sonra tekstil lifi eklenerek boyama işlemi gerçekleştirilir (Karadağ, 2007).

Mordanlı boyamalarda mordanlama işleminde sırasıyla; boyanacak tekstil lifinin üzerini örtecek kadar su boyama banyosuna konulur. Mordan maddesinin miktarı tartılarak boyama banyosuna ilave edilerek karıştırılır. Mordanlama banyosu ısıtılmaya başlanır, ardından tekstil lifi eklenir ve 80-100°C sıcaklıkta bir saat kadar ısıtılır. Mordanlama banyosundan çıkartılan lif önce sıkılır, daha sonra açık havada kurumaya bırakılır (Karadağ, 2001; Karadağ, 2007).

1.3 Doğal Boyama ve Doğal Boya Elde Etme Yöntemleri

Direkt boyama, elyafın içerdiği boyanın, mordan kullanılmadan, sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak elyafa aktarıldığı bir boyama yöntemidir. Ülkemizde bu tür renklendirme sınıfına ait iki önemli bitki bulunmaktadır. Bunlardan biri, kahverengiler için kullanılan hafif asidik bir boya olan juglon içerir. Cevizin içerisinde bulunan juglon maddesi sayesinde, ceviz kabukları ve yaprakları ek bir kimyasal işleme ihtiyaç duymadan doğrudan liflerini renklendirebilmektedir. Diğeri ise zayıf bazik bir doğal boya olan ve sararma için kullanılan kızamik köküdür (Berberis vulgaris). Ayrıca dibromo indigo içeren kabuklu deniz hayvanları (Murex türleri) doğrudan liflere sürülür ve havada oksitlenmeye bırakılır (Karadağ, 2001; Karadağ, 2007).

Bunun dışında da birçok başka bitki ve hayvan kökenli boyar maddeler de bu yöntemle elde edilebilmesine rağmen, bunların haslık değerleri düşük olduğu için pek tercih edilmemektedir (Karadağ, 2001).

Bu yöntemde boyar madde içeren canlının life sürülmesi yoluyla renk transferide kullanılabilmektedir. Deniz kabuklu supurpur (Murex branderis) life sürme yöntemiyle kullanıldığında açık havada oksitlenerek indigo renk elde edilmesini sağlamaktadır (Karadağ, 2001).

1.3.1 Doğal Boyamacılıkta Boyama Sonuçlarını Belirleyen Etkenler

Doğal boya özellikleri, kurutma yöntemi, kullanılacak kısım, ekstraksiyon yöntemi ve koşulları (su kullanımı/kimyasal çözücü, nötr/asit/bazlı ortam (pH), sıcaklık, süre), boyama koşulları (nötr/asit/baz) ortam (pH, sıcaklık, zaman) elde edilen sonuçları etkileyen ana faktörlerdir (Erdem İşmal, 2019).

Doğal boya kaynağının özellikleri, kurutma yöntemi, kullanılan kısım, ekstraksiyon yöntemi ve koşulları (kullanılan su miktarı/kimyasal solvent, nötr/asit/bazik ortam (pH), sıcaklık, süre), boyama koşulları (nötr/asit/baz) ortam (pH değeri, sıcaklık, zaman vb.) elde edilen sonuçları etkileyen başlıca faktörlerdir (Erdem İşmal, 2019).

Mordanlar boyaalımınıve fiksajını iyileştiren, elde edilen rengi ve haslık özelliklerini belirleyen metal tuzları, metal iyonları içeren doğal bileşikler ve diğer kompleks oluşturunuc maddelerdir. Mordan cinsi ve mordanlama yöntemi renk veriminive koordinatlarını önemli derecede etkiler. Farklıboyar madde kompleksi meydana gelmesi sonucu farklı renkler ve haslık özellikleri elde edilebilir (Rungruangkitkrai ve Mongkholrattanasit, 2012; Erdem İşmal, 2019).

Alüminyum, demir, bakır, kalay ve krom gibi ağır metallerin tuzları geleneksel mordan maddeleridir. Bunların çevreye insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri eleştirilen konular arasındadır. Eski yıllarda bakır sülfat ve potasyum bikromat gibitoksik etkili metal tuzları yaygın şekilde kullanılmaktaydı. Bu gün ise ekolojikaçından bu mordan maddelerinden kaçınılmaktadır. Kalay kullanımına sınırlı şekilde izin verilmektedir. Ekolojik olarak daha güvenli olan potasyum alüminyum sülfat (şap) alüminyum sülfat, alüminyum asetat gibi alüminyum bileşikleri ve demir sülfat gibidemir içeren metal mordanların düşük oranlarda kullanımı tercih edilmektedir (Erdem İşmal, 2019).

Mordan miktarı arttığında renk koyuluğu ve haslık da doğru orantılı olarak yükselmediği için; farklı mordan konsantrasyonları denenerek boyama verimi ve haslıkkontrolünden sonra en düşük miktar kullanılmalıdır. Doğal boya miktarı için de benzer bir durum geçerlidir. Mordan ve doğal boya cinsine bağlı olarak tamterside olabilmektedir. Belirli bir konsantrasyon seviyesine kadar koyuluk arttıktan sonra hiçbirdeğişiklik olmadığı için en koyu rengi veren en düşük miktarı kullanmak ekolojik veekonomik açıdan önemlidir. Kullanılacak doğal boya kaynağı miktarına karar verirken genellikle boyanacak lif ağırlığı kadar doğal boya kullanıldığı, 1:1 (lif ağırlığı/bitki ağırlığı) oranına uyulduğu görülmektedir (Erdem İşmal, 2019).

Tekstil malzemesinin çözelti içinde rahat hareket etmesini sağlayacak boyama banyosunun üzerini örtecek miktarda banyo oranı hesaplaması yapılması gerekmektedir. 1kg kuru tekstil malzemesi için kullanılacak olan çözelti miktarını banyo oranı belirtmektedir. En uygun (optimum) banyo miktarını bulmak için, değişik oranlarda boyamalar yapılarak en yüksek renk verimini sağlayan banyo oranı seçilebilir. Doğal boyamacılıkta boyar madde ve mordan maddesi miktarı genellikle tekstil malzemesi ağırlığına göre yüzde olarak kullanılmakla birlikte, boya banyosu miktarına bağlı şekilde g/L olarak da hesaplanabilmektedir. Boyamalarda kullanılacak boya, mordan, tuz, kimyasallar ve yardımcı madde miktarları su miktarına bağlıdır. Hemekolojik açıdan hem maliyet açısından daha az miktarlarda su kullanılması için en uygun banyo oranının seçilmesi önemlidir (Erdem İşmal, 2019).

Boyanan kontrol numunesi (kör deneme) ile en uygun özütleme koşullarında (doğal boyamiktarı, sıcaklık, süre) hazırlanmış boya banyosuyla en uygun koşullarda (banyo oranı, sıcaklık, süre) boyama yapılması, doğal boyanın kendi rengi, haslık özellikleri ve kullanılacak olan mordan maddelerinin etkilerinin kıyaslanması açısından önemlidir. Doğal boyamanın maliyeti hesaplanırken boyar madde fiyatının yanı sıra boyama ve yıkama işlemlerinde tüketilen su, enerji, kimyasal maddelerde dikkate alınmalıdır (Erdem İşmal, 2019).

Zeytinyağı üretiminin ucuz yan ürünü olan prinayla yünün boyama maliyeti hesaplandığında sentetik boyar madde ile boyamadan daha düşük olduğu belirlenmiştir (Erdem İşmal, 2019; Erdem İşmal, 2017).

1.3.2 Mordanlanma Yöntemleri

Boyar maddelerin life daha kuvvetli bir şekilde bağlanmasını sağlamak için kullanılan aracı maddelere “mordan” adı verilir. Tekstil lifini doğal boyar maddeler ile boyamak için yapılan ön işleme ise “mordanlama” denir (Karadağ, 2007; Jordeva vd., 2020).

Boyar maddelerin life daha iyi nüfuz ederek kalıcılığının yüksek olması için kullanılan yaklaşımların en yaygını mordanlama yöntemidir. Mordan maddesi olarak genellikle suda çözülebilen metal tuzları, zayıf asit ve baz özelliği gösteren maddeler kullanılır (Karadağ, 2001; Karadağ, 2007; Jordeva vd., 2020).

Bu metal tuzlarıyla birlikte mordan maddesi olarak sitrikasit, asetikasit, amonyak ve gallis asidi de kullanılabilir (Karadağ, 2001).

Boyama işleminde sırasıyla; mordanlı veya mordansız boyanacak tekstil lifi belirlenir ve üstünü örtecek miktar da su boyama banyosuna eklenilir. Kullanılacak boyar madde miktarı tartılarak belirlenir ve boyama banyosuna eklenerek karıştırılır. Boyama banyosu ısıtılmaya başlanır ve ardından boyanacak olan tekstil lifi ilave edilir. Boyama işlemi 80-100 °C sıcaklıkta 10 ile 60 dakika sürede gerçekleştirilir. Boyama banyosundan alınan lif durulanırlar, sıkılır ve gölgede kurutulur (Karadağ, 2007).

Doğal boyaların bir kısmı demir, alüminyum, bakır, kalay ve kromun metal tuzları ile metal bileşikleri oluşturabilirler. Mordanlar kalıcılık (sabitlik) özellikleri katabilir ve mordanın türüne bağlı olarak renk gamını genişletebilir. Yalnızca mordan türünün değiştirilmesiyle, aynı doğal boyar madde kullanılarak büyük renk değişiklikleri elde edilebilir. Doğal boya ve mordanın türü ve derişimi (konsantrasyonu) ile mordanlama yöntemine bağlı olarak farklı ton, koyuluk ve sabitlik değerlerine sahip geniş çeşitlilikte renkler elde edilebilir. Metal mordanlar: Çoğu mordanlama aracı krom, kalay, demir, bakır ve alüminyumun metalik tuzlarıdır. Bakır ve krom içeren bileşikler (bakır sülfat ve potasyum dikromat gibi) mordan olarak yaygın şekilde kullanılmış, fakat toksik etki kaygıları nedeniyle kullanımları azalmıştır. Benzer bir şekilde demir ve kalay mordanları (demir sülfat ve kalay diklorit gibi) da boyanmış kumaşın renk ve doku özelliklerini etkileyebilir. Alüminyum mordanlama aracı yaygın olarak kullanılmakta ve selülozik kumaşlara doğal boyaların uygulanmasında en güvenli mordanlardan olarak görülmektedir. Alüminyum içeren mordanlama aracı olan alüminyum potasyum sülfat (APS) ve alüminyum asetat (AA) pamuğun doğal boyalarla boyanmasında en geniş kullanımı olanlardır. Genel olarak metalik mordanların çevreye zararlı olduğu düşünülmektedir. Fakat mordanın derişimi (konsantrasyonu) ve tepkime sırasında tüketilen miktarı ile atık su içerisinde kalan miktarı, ekolojik ölçütün üst sınırları dikkate alınarak değerlendirilmelidir. Yağ mordanlar: Bunlar ana itibarıyla kök boyadan Türk Kırmızısı renginin boyanmasında kullanılmaktadır. Yağ mordanının ana işlevi, ana mordan olarak kullanılan bir bileşik oluşturmaktır. Biyo mordanlar: Bunlar tanen, tannikasit, tartarik asit ve metal içeren bitkilerdir. Mirabolan (kiraz eriği) (Terminalia chebula), narkabuğu, tanen, tannik asit, tartarik asit, guava, muz yaprağı külü, valeks (palamutözü), biberiye, nar kabuğu ve mazının boyamada tatmin edici kalıcılık (sabitlik) özellikleri

sağlayan biyolojik ve çevre dostu mordanlar olduğu raporlanmıştır. Doğal boyamalar ön, eşzamanlı/meta ve sonrasında mordanlama yöntemleri kullanılarak yapılabilir. Mordan ve mordanlama yöntem seçimi elde edilecek renk tonlarını ve kalıcılık (sabitlik) özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Mordanlama yöntemleri kesin kurallar ve yönergeler ortaya koymak mümkün değildir, çünkü elde edilen sonuçlar bitki ve mordan tipine göre çeşitlenmektedir. Ön ve sonrasında mordanlama yöntemleri, kullanılan bitki ve mordan türüne bağlı olarak daha koyu tonlar ortaya çıkar. Mordan derişimi (konsantrasyonu) da koyuluk üzerinde etkili olantemel bir etkindir. Mordanlı boyamayı; önce mordanlama sonra boyama, birlikte boyama ve önce boyama sonra mordanlama olarak üçe ayırmak mümkündür (Erdem İşmal, 2016).

1.3.2.1 Ön Mordanlama

Mordanlama maddeleriyle hazırlanmış olan karışıma kullanılacak olan lif ilave edilerek belirli bir süre ve sıcaklıkta mordanlama işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra açık havada kurumaya bırakılır. Mordanlanmış lif önce yıkanır daha sonra boyar madde olarak bitki veya böcek kullanarak boyama işlemi gerçekleştirilir (Karadağ, 2001; Karadağ, 2007).

1.3.2.2 Birlikte Mordanlama

Boyar madde içeren bitki veya böceklerin mordan maddeleri ile birlikte boyandığı yöntemdir. Mordan metali boyar madde ile birlikte life tamamen bağlanamaz. Mordan maddesi ve boyar maddenin bir miktarı life bağlanma öncesi kompleks yapı oluşturarak boyama banyosunda kalır. Bunun sonucunda boyar maddelerin ve mordan maddesinin birkısmı life tamamen bağlanamadığı için çok fazla tercih edilen bir yöntem değildir (Karadağ, 2001; Karadağ, 2007).

1.3.2.3 Sonradan (Art) Mordanlama

Bu, boyama işlemini canlı organizmalara, genellikle renklendirme için tanenler (gallik asit) içeren bitkilerle uygulamanın bir yoludur. Anadolu'da önce tanenli meşe

palamudu ve tuya gomalak ile daha sonra demir şap ile boyanarak siyah renk elde edilirdi (Karadağ, 2001; Karadağ, 2007).

1.3.2.4 Killer ve Bileşenleri

Kil, yeterli su eklendiğinde daha plastik hale gelen kristal yapıya sahip, ince taneli, toprak benzeri doğal bir malzemedir. Kil mineralleri esasen alüminyum hidrosilikatlardır. Bazı minerallerde alüminyum tamamen veya kısmen demir veya magnezyum ile değiştirilir. Doğada, alkali mineraller alkali kil minerallerinin bileşenleridir. Bazı killer tek bir kil mineralinden oluşur. Bununla birlikte, genellikle birden çok mineralin bir karışımıdır. Kil minerallerinin yanı sıra kuvars, kalsit, feldispat ve pirit gibi mineraller de kil içerisinde bulunur. "Kil olmayan malzemeler" olarak bulunurlar. Birçok kil malzemesi aynı zamanda organik maddeler ve suda çözünür tuzlar içerir. Sesin oluşum aşamalarını anlamaya yönelik kapsamlı araştırmalar aşağıdaki gibidir. a) Karışık oksitler ve hidroksitlerle yüksek sıcaklık ve basınçta sentez. b) Kristal mineraller ve kimyasal izolasyon yöntemleri ile sentez. c) Normal sıcaklık ve basınçta karışık oksitler ve hidroksitlerle sentez. Bazen kil minerallerinin türlerini ayırt etmek için kullanılan killerin kimyasal analizi, X-ışını kırınımı ve diferansiyel taramalı kalorimetri gibi tanımlama yöntemlerine yardımcı olmak için çok uygundur (Karadağ, 2001; Karadağ, 2007).

1.3.3 Killeri Tanıma Aracı

Killerin tanınmasında aşağıdaki araç ve yöntemler kullanılmaktadır.

1.3.3.1 X Işınları Kırınımı

Bu yöntemle kilin yapısındaki kil mineraller ve kuars, kalsit, pirit, feldspat gibi diğer maddeler de tespiti yapılabilir (Yıldırım ve Erdem İşmal, 2019).

1.3.3.1.1 Diferansiyel Termik Analiz (DTA)

Maddedeki termal değişimlerin saptanmasına dayanır. Kil malzeme, üniform bir sıcaklık artışı ile 1000 dereceye kadar ısıtılır. Isıtma işlemi sırasında meydana gelen

buharlaşma, kristalleşme, denatürasyon, ayrırşma ve erime gibi dehidrasyon ve oksidasyon reaksiyonlarını işler (Yıldırım ve Erdem İşmal, 2019).

1.3.3.1.2 Elektron Mikrografları

Elektron mikroskobu, kil minerallerinin genellikle tanımlama için yararlı olan morfolojilere sahip olduğunu göstermiştir. Bu morfolojiler yardımıyla kil minerallerinin türleri elektron mikrograflarından belirlenir (Bıçakçı, 2021).

1.3.3.2 Killere Etki Eden Faktörler

Kil minerali bileşimi, kil olmayan mineraller, organik bileşimler, çözünebilen tuzlar ve dokusu gibi föktörlerdir. Killerin bileşiminde yer alan bazı bileşiklerin ve kirleticilerin etkileri vardır. Serbest silis; plastiği azaltır, kuruma ve pişme sırasında küçülmeyi azaltır. Alkali bileşikler; kilin kuruma küçülmesini azaltır ve kolaylaştırır. Kalsiyum bileşikleri; düşük sıcaklıklarda kilin küçülmesini azaltabilir ve kurumayı kolaylaştırır (Bıçakçı, 2021).

1.3.4 Kil Türleri

1.3.4.1 Kaba Seramik Killer

Bu killerin Fe_2O_3 içeriği yaklaşık %1, kuruma çekmesi 110°C'de %6, pişme çekmesi 1350°C'de %5-6, plastisite 30-40 olmalı ve deformasyon olmamalıdır. En az 1250 °C'ye kadar oluşum gözlenir. Kuvars çok ince taneli olmalıdır. Al_2O_3 içeriği tipik olarak %25-35'tir ve yangın kayıplarının sayısı %10-13 olmalıdır (Bıçakçı, 2021).

1.3.4.2 İnce Seramik Killer

Fe_2O_3 'ün kalitesi 110°C'de %5 kuruma çekmesi, %5-6 pişme çekmesi, %3-4 pişme çekmesi, pişme rengi beyaz ve plastisite 20-30 olmalıdır. Al_2O_3 kalitesi %20-30 ve yangın dayanımı en az 1500°C olmalıdır. Yangın nedeniyle can kaybının %10 civarında olduğu tahmin ediliyor. 1.3.3 Fireclay Yangın direnci 1580°C veya daha yüksek

olmalıdır. Fe_2O_3 içeriği %3'ten az olmalıdır. Al_2O_3 içeriği en az %35 olmalıdır. Kuruma ve pişme çekmesi %12'den az olmalıdır. Bu tip kildeki suyun plastikliği tipik olarak %35-40'tır. Yangın kayıpları %15'i geçmemelidir (Bıçakçı, 2021).

1.3.4.3 Bağlayıcı Killer

Bu killerin Al_2O_3 kalitesi tipik olarak %32-35'tir. Fe_2O_3 içeriği %1-2'dir. En az 1500°C'ye kadar yangına dayanıklılık gereklidir. Suyun plastisitesi %35-45 arasında değişir (Bıçakçı, 2021).

1.3.4.4 Tuğla-Kiremit Killer

Kuvars, alkali, kalker, demir bileşiklerin, montmorillonit, mika, feldispat benzer çok fazla fluks içerir, 950–1050° C arasında sinterlenir, kırmızı yanık rengi vardır, ateş zayıfatı genellikle yangın kaybı bitmiştir (Akıncı, 1967).

1.3.4.5 Çimento Killer

Çimento sanayisinde yaygın olarak kullanılan killer çoğunlukla denizel ve karbonat içeriği yüksek killerdir. Pişme ve kuruma büzülmesi, pişme ve kuru bağ mukavameti gibi özelliklerde yukarıda belirtilen plastisiteden aranmaz. Bu killerin jeolojik ve teknolojik çalışmaları özelliklerini göstermektedir, ancak seramik killer kadar detaylı çalışmalara gerek yoktur; kullanımlarına veya teknik özelliklerine göre sınıflandırmak için özel bir standart olmamasına rağmen, yurtdışında bulunan standartlar daha çok mineralojik bileşime dayanmaktadır (Bıçakçı, 2021)

1.3.5 Türkiye’de ve Dünyada Kil Yatakları

M.T. A. Enstitü’nün 1968 yılı envanterine göre devletimizde 44 tane kil ruhsat sahası olmakla beraber linyit ve alüminyum adıları altında kömür ve boksitlerle beraber kullanılan oldukça sayıda kil yatakları bulunmaktadır ve bu maden ruhsatı kapsamındadır. bu tip yatakların en oldukça olduğu bölge İstanbul, Kilyos, Sarıyer, Kısırkaya, Ağaçlı bölgesi ile Beykoz-Şile içinde yer almaktadır. Şiferton yataklarımız

Zonguldak bölgesinde yer almakta olup, üretimi 20 bin tona yakındır. İnataç killeri çoğu zaman Zonguldak-İstanbul içinde kullanılır. Seramik killeri çoğu zaman Bilecik-Söğüt yöresinde işlenir. Bilinen yataklarla ölçülebilen refakter ve seramik kil rezervimiz 7' dir. Ancak hiç bir alanda bu mevzuda görünür ve kullanılabilir biriki araştırması yapılmamıştır. Sondajlı çalışmalarında yılda 50.000 ton olarak tahmin edilen iç tüketime mukabil gelen yüksek kaliteli yataklar bulmak mümkündür. Birçok yerde kil kömür ve boksit yatakları ortaya çıkar (Akıncı, 1967).

1.3.6 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Killer, kristalin kimyasal bileşimine, kilin oluştuğu ortama ve kristal yapısına göre sınıflandırılır.

1.3.6.1 Klorit

Bu gruptaki kil minerallerinin yapısal birimi mikamsı bir katman (2:1) ve brüst katmanından oluşur ve yapısal birim 2:1:1 veya 2.2 oranında sunulur. Sedimenter, bazaltik, serpantin kayaların parçalanması sonucu toprakta bol miktarda bulunan klorit mineralleri, anlaşıldığına göre toprakta da bulunabilmektedir (Akıncı, 1967).

1.3.6.2 Montmorillonit

Bu minerallerin yapısal birimi üç katmandan oluşur. İki silikon tetrahedral tabaka arasında bir alüminyum oktahedral tabaka vardır. Bu nedenle montmorillonite grubuna ait kil mineralleri de 2.1 olarak adlandırılır. Tüm tetrahedral kenarlar, birimin merkezine doğru aynı yönü gösterir. Her silikon tetrahedronun uç atomları ve oktahedral katmanların hidroksil grupları ortak bir katman oluşturur. Oktahedral ve tetrahedral katmanların ortak atomu oksijendir. Ayrılmayı kolaylaştırır. Su, polar moleküller ve katyonik kristal birimler aralarında kolayca ulaşılabilir, ancak aralarındaki mesafe katyonun veya organik molekülün tipine bağlıdır. Örneğin, katmanlar arasındaki boşluk Mg doygunluğu için 14 Å, Mg-gliseron doygunluğu için 18 Å ve K doygunluğu için 12.5 Å'dur (Akıncı, 1967).

1.3.6.3 İllit Kil Mineralleri

İllit terimi mika tipi kil minerallerini ifade eden bir terimdir. Hidratlı mika terimi illitten daha geniş bir anlama sahiptir. Ana mineral olan muskovitte Si iyonlarının %25'i Al ile yer değiştirmiştir. İllit minerallerinde 28 oktahedral tabakadaki Al'in bir kısmı Mg ile yer değiştirebilir. Illite, Muscovite'den daha az K^+ içeriğine sahiptir. Bu mineral grubunun temel yapısı, montmorillite benzer silikon tetrahedral tabakalardan oluşur. Bu, Si atomlarının Al atomları ile yer değiştirmesinden kaynaklanan negatif yükün K^+ iyonları tarafından doyurulması bakımından montmorillonit biriminden farklıdır. İllit-Si plaka tetrahedronlarının merkezinde, mevcut Si atomlarının yaklaşık %15'i Al ile yer değiştirmiştir. Yapısal birimler arasında yer alan K atomlarının eşleşme etkisinden dolayı illit minerallerinin birimlerini genişletmek oldukça zordur. İllit tabakaları arasındaki mesafe, doymuş katyonların yapısından bağımsız olarak her zaman 10 Å'dir. Mineral orta derecede katyon değişim kapasitesine sahiptir. İllit mineralleri K ve NH_4 fiksasyonunda önemli rol oynar. İllit, mikalı ve illitsiz olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Mika illit olmayan. Birincil minerallerin kolloidlere parçalanmasından elde edilen ürünlerin rekombinasyonu ve ürünlerin iyonlara ayrışmasıyla oluşurlar. İllit veya mika, mika tabakaları arasındaki K iyonlarının indirgenmesiyle oluşur. İllit mineralleri zamanla toprakta çürür. Bu durumda, K^+ iyonlarının yerini H iyonları alabilir, bu da bağları zayıflatır ve kristali şişirir. Bu mineraller topraktaki K kaynakları kadar önemlidir (Bıçakçı, 2021).

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Başıbüyük ve Forster (2003), bir birincil boyanın (Maxilon Red BL-N) canlı bir aktif çamur sisteminde adsorpsiyon özelliklerini incelediler ve adsorpsiyon sürecinin en iyi sözde ikinci derece hız modeline uyduğunu buldular.

Turabik ve Kumbur (2003), bazı temel boyaların doğal ve aktif killer üzerinde adsorpsiyon yoluyla giderimini araştırmışlardır. İki temel boyanın (Basic Red 46 ve Basic Blue 41) sulu çözeltilerden doğal ve aktif kil numunelerine adsorpsiyonu, bu bazik boyaların adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için incelenmiştir. Basic Red 46'nın doğal ve aktif killer üzerindeki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 312.12 mg/g ve 130.21 mg/g olarak belirlenmiştir. Basic Blue 41'in doğal ve aktif killerden adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 476.45 mg/g ve 143.01 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, doğal killerin bazik boyaları asitle aktive olan killerden daha hızlı adsorbe ettiğini göstermektedir.

Xin vd. (2011), yaptıkları çalışmada mikroelektron emisyonu ile montmorillonit içeren heksadesiltrimetilamonyum organokil elde edilmiş ve bu organokil ovobenzoik asit içeren sulu çözeltiler için adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon hızı izotermi, adsorbent miktarı, pH ve iyonik şiddet gibi parametreler incelenmiştir. Test sonuçlarına göre optimal koşul adsorban miktarıdır. 0.5 g'de ölçülmüştür, pH 6, dengeleme süresi 6 saat. Test sonuçları, montmorillonit heksadesiltrimetilamonyum kilinin ovobenzoik asit için çok iyi adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir ki bu çok iyidir.

Keskinkan vd. (2004), *Ceratophyllum demersum* biyokütlesinde kurşun, çinko ve bakırın adsorpsiyonunu inceledi ve sonuçları diğer su bitkileri ile karşılaştırdı. Toplu çalışmalardan elde edilen verileri kullanarak, sonuçların Langmuir modeline uygun olduğunu bulduk. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}), Pb (II) için 44.8 mg/g, Zn (II) için 13.98 mg/g ve Cu (II) için 6.17 mg/g idi.

Aksu vd. (2005), *Rhizopus arrhizus* biyokütlesi ve ferrik siyanür bileşiklerinin biyosorpsiyonunu inceledi. Biyosorbent demir (III) siyanürün bağlama kapasitesi. İlk pH, başlangıçtaki ferrik siyanür bileşiğinin ve biyosorbent konsantrasyonlarının bir fonksiyonudur. Sonuç olarak, ferrik siyanür bileşiklerinin güçlü alkali koşullar altında pH 13'te önemli ölçüde azaldığı bulundu. pH 3.0, 7.0 ve 13.0'da veriler, dengede Freundlich, Langmuir ve Redrich-Peterson adsorpsiyon modelleriyle tutarlıydı.

Kul ve Koyuncu (2010), "Doğal ve aktif bentonitler tarafından sulu çözeltilerden Pb (II) iyonlarının adsorpsiyonu: kinetik, denge ve termodinamik çalışmalar" başlıklı bir çalışmada, Pb (II) iyonlarını çıkarmak için bentonit kili kullandığımızı bildirdiler. Langmuir, Freundlich, D-R izoterm modeli ve termodinamik hesaplamalar ile denge süresi etüdü sonuçlarının (100 dakika olarak belirlenen) uyumunu incelediler. Çalışma sonucunda veriler Langmuir izoterm modeline uydu ve adsorpsiyon endotermik olarak hesaplandı. Termodinamik veriler ışığında adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğunu bulmuşlardır.

Çiftçi (2018), "hidroksiapatit kullanılarak adsorpsiyon işlemi ile alizarin kırmızısı pigmentinin giderimi" başlıklı çalışmasında hidroksiapatit kullanılarak alizarin kırmızısının uzaklaştırılmasını araştırmıştır. Çiftçi ayrıca bu çalışmada çalkalama hızı, pH değeri, başlangıç konsantrasyonları gibi değişkenlerin boyar maddenin uzaklaştırılmasındaki etkisini de araştırmış ve elde ettiği verilerin kinetik ve izoterm uygunluğuna bakmıştır. Çalkalama hızının etkisi incelenirken en iyi verimin 150 devir/dk hızında olduğunu görmüş, daha yüksek devir hızlarının adsorpsiyona pek etki etmediğini ifade etmiştir. Bununla beraber adsorpsiyon miktarının adsorbent miktarına bağlı olarak nasıl değiştiğini de inceleyen Çiftçi, adsorbent miktarının 0.5 g'a ulaşıncaya kadar adsorpsiyon miktarında bir artış görürken, bu miktarın üzerine çıkıldığında kayda 38 değer bir yükselmenin olmadığını bildirmiştir fakat benzer çalışmayı pH üzerinde tekrarladığında ise en yüksek giderimin pH 6-8 aralığında olduğunu, pH 8'den yüksek değerlerde ise adsorpsiyon miktarının azaldığını kaydetmiştir. Çiftçi, çalışmanın sonucunda adsorpsiyon verilerini kinetik modeller ile adsorpsiyon izotermine uygunluğunu araştırmış, verilerin yakınlştırılmış ikinci mertebe hız denklemine ve freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğunu hesaplamıştır böylece hidroksiapatitin sözü edilen boyar maddenin gideriminde kullanılabilecek bir materyal olabileceği sonucuna ulaşmıştır.

Şentürk ve Yıldız (2020), "Doğal Ve Aktive Edilen Çam Talaşı ile Sucul Çözeltilerden Adsorpsiyonla Bazik Sarı 28 Giderimi" isimli çalışmalarında kimyasal aktivasyon uygulanan ve ham çam talaşı ile Bazik Sarı 28 tekstil boyar maddesini uzaklaştırmayı incelemişler ve çalışma sırasında başlangıç konsantrasyonu, adsorbent dozajı, temas süresi gibi etmenlerin adsorpsiyon verimliliği üzerine araştırmalar yapmışlardır. Şentürk ve Yıldız adsorbent karakterizasyonu için SEM, FTIR ve

izoelektrik nokta ölçümlerini kullanmışlar ancak Basic Yellow 28 boyası için hesaplanan adsorpsiyon izotermi Langmuir izotermine daha uygun bulunmuş ve hesaplanan Q_0 değeri 62,89 mg olarak bulunmuştur. /g hesaplandı. Genişletilmiş ikinci dereceden denkleme eşdeğer olduğu bildirilen bu çalışma, Basic Yellow 28 boyasının H_2SO_4 ile aktifleştirilmiş çam talaşı ve ham talaş kullanılarak giderilebileceğini göstermiştir.

Tağaç ve Yurdakoç (2018), "Remazol Mavisi (RB)'nin Sulu Çözeltilerden Kitosan/SEP Biyokompozitlerine Adsorpsiyonu" çalışmasında kitosan/sepiyolit (CS/SEP) biyokompozitlerinin remazol mavisi (RB) giderimi üzerine olduğunu rapor etmişlerdir. malzemelerin etkisi. tekstil boyaları". Farklı sepiyolit oranlarına sahip SEP1, SEP2 ve SEP5 adsorbanlarını kullanan araştırmacılar, artan sepiyolit oranı ile adsorpsiyon hızının düştüğünü ve bu üç adsorbanın 318 K sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 256, 256 ve 256 olduğunu bulmuşlardır. 126 ve 23 mg/g. pH 5'te %99'luk bir uzaklaştırma oranı gözlemlenildi. Bu çalışmada elde edilen veriler kinetik çalışmalara ve termodinamik verilere de uygulanmış ve çalışmanın genişletilmiş ikinci mertebe dinamiklere uygulanabilir olduğu bildirilmiştir. Termodinamik hesaplamalar, adsorpsiyonun fizisorpsiyon olduğu sonucuna varmıştır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Van-Başkale Kili

Çalışmalarda kullanılan kil (VB) Van Başkale'den teymin edilmiştir. Killer kullanılmadan önce havan da öğütülerek toz haline getirilmiş ve oda sıcaklığında bir hafta süre ile bekletilerek neminden arındırılmıştır. Kuruyan kil 230 mesh elekten geçirilmiş ve herhangi bir aktivasyon işlemine tabi tutulmadan deneylerde kullanılmak üzere bir desikatörde muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1 Başkale kili

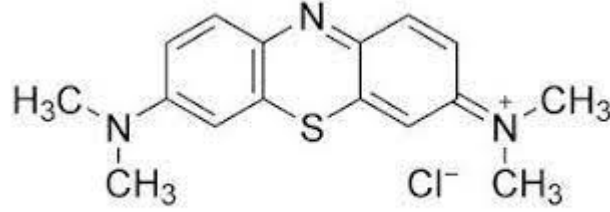
3.1.2 Deneylerde Kullanılan Boyarmadde ve Cihazlar

3.1.3 Kullanılan Cihazlar

- Saf Su Cihazı
- Hassas Terazı
- UV Spektrokopisi
- ETÜV
- Sıcaklık Kontrollü Çalkalamalı Su Banyosu
- Santrifüj
- Cam Malzemeler (Erlenmayer, beherglas, balon joje, baget, deney tüpü, mezür)
- Otomatik Pipet
- Magnet Karıştırıcı
- pH metre

3.1.4 Metilen Mavisi

Molekül ağırlığı 319.85 g/mol. Kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ dir.



Şekil 3.2 Metilen mavisi

3.1.5 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılmış olan Metilen Mavisi boyar maddesinden önce 1000 ppm lik bir stok çözelti hazırlanmış ve bu stok çözeltilerden seyreltmeler yapılarak farklı konsantrasyonlarda (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 mg/L) çözeltiler hazırlanmıştır.

3.1.6 Yöntem

Adsorpsiyon çalışmaları; 400 mg VB kili ile farklı konsantrasyonlardaki boyarmaddelerin her biri için hazırlanan 1000 ml lik boyarmadde çözeltilerinin 400 devir/dakika karıştırılma hızında üç farklı sıcaklıkta (298K, 308K ve 318K) kontrollü olarak çalacak malı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarımız farklı zaman periyotlarında, bu karışımlardan 10'ar mililitrelik numuneler alınarak 2000 rpm' 2 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuş ve alınan numunelerin maksimum adsorbansları, UV-visible spektrofotometre cihazında Metilen mavisi derişimleri 660 nm dalga boyunda ölçülmüştür. VB kili üzerine adsorplanan boyar madde miktarları, boyar maddenin başlangıç konsantrasyonunda çözelti ortamındaki dengeye geldiği son çözelti ortamındaki konsantrasyonu çıkarılarak hesaplanmıştır. Metilen mavisinin Başkale kili üzerindeki adsorpsiyon üzerine konsantrasyon, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

Konsantrasyonun sorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek üzere yapılan deneyler, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 mg/L)

boyarmadde çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PH'ın adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek için Metilen Mavisi çözeltileri ile HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak (2, 3, 4, 5, 6 ve 7) farklı pH larda çözeltilerin adsorpsiyonu incelenmiş ve en uygun pH 3'te maksimum adsorpsiyon sergilendiği belirlenmiştir. Bu nedenle diğer deneysel çalışmalar pH 3' te gerçekleştirilmiştir.

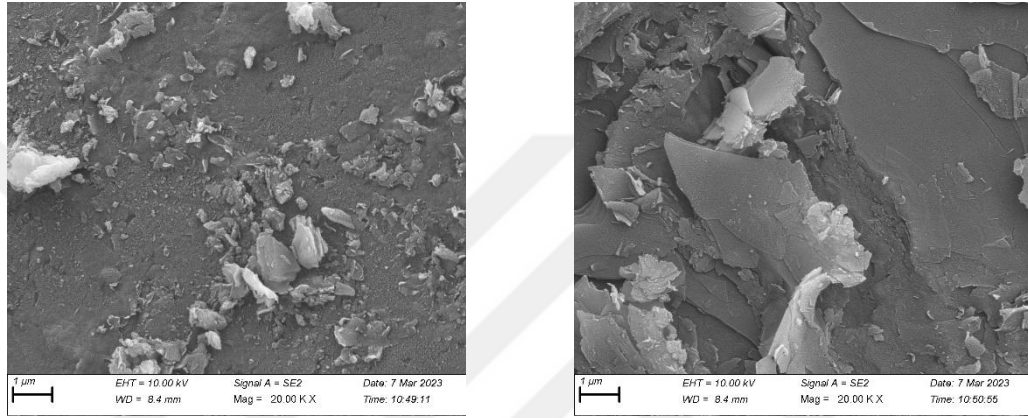




4. BULGULAR

4.1 Yüzey Morfolojisi (SEM)

VB'nin kesit yapısı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. VB etüvde 3 gün süre ile (Sıcaklık, 378 K) kurumaya bırakılmıştır. VB numuneleri ince bir altın tabakasıyla kaplanmış ve SEM görüntüleri alınmıştır.



Şekil 4.1 VB SEM görüntüleri (Solda: Doğal VB, Sağda: MM ile muamele edilmiş VB)

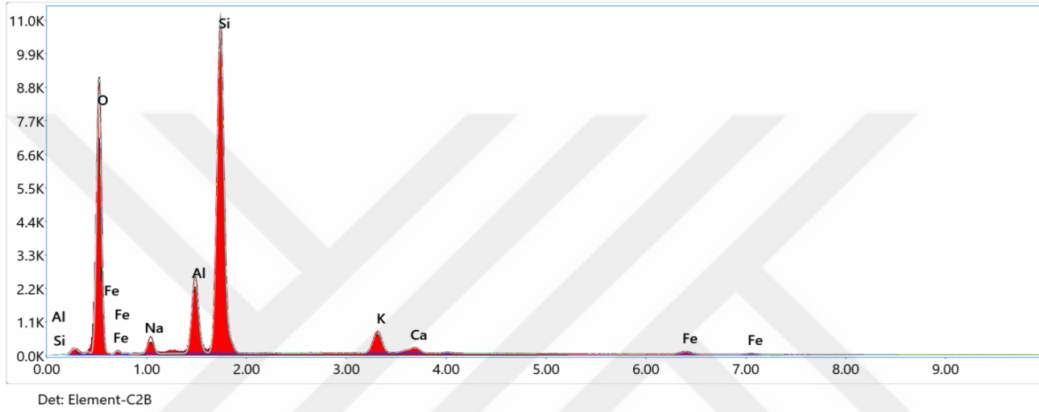
Şekil 4.1'e bakıldığında, adsorpsiyondan önceki heterojen yüzeyin esas olarak kısmen küresel gözeneklere ve kısmen silindirik yoğun yapılar sahip olduğunu görebiliriz. Adsorpsiyon sonrası uzaklaştırılan malzeme ile gözeneklerin kapatıldığı, bu sayede heterojenliğin kısmen ortadan kaldırıldığı ve yüzey özelliklerinin üniform hale getirildiği söylenebilir.

4.2 SEM-EDX Ölçümü

VB kilinin bileşenleri Şekil 4.2'deki gibidir. EDX analizler neticesinde alınan veriler incelendiğinde adsorpsiyon işleminde kullandığımız VB kilinin saf olmadığı farklı kil mineralleri içerdiği görülmüştür. EDX analiz sonucunda VB kilini meydana getiren mineraller aşağıdaki gibidir. Kalsit, Dolomit, Kuvars, Plajiyoklas, Mika mineralleri, İllit, klorit, koalinit, Paligorskit dir.

Çizelge 4.1 VB kilinin EDX tablosu (bileşenlerin % değerleri)

Element	Weight %	Atomic %	NetInt.	Error %	R	A	F
OK	46.46	61.45	1840.34	9.12	0.9098	0.2502	1.0000
NaK	2.47	2.28	128.70	9.53	0.9235	0.4177	1.0066
AlK	7.51	5.89	678.16	5.48	0.9317	0.6784	1.0177
SiK	34.10	25.70	3080.21	4.41	0.9354	0.7265	1.0037
KK	5.21	2.82	256.34	5.24	0.9521	0.8886	1.0166
CaK	1.68	0.89	69.00	11.21	0.9551	0.9040	1.0176
FeK	2.57	0.97	45.75	11.73	0.9728	0.9814	1.0622



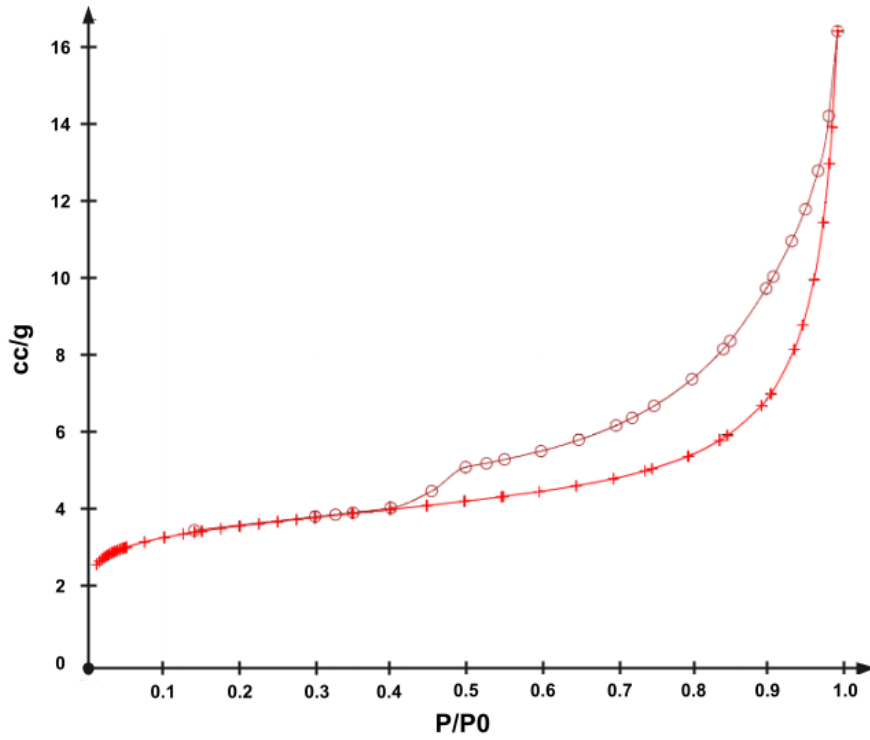
Şekil 4.2 VB kilinin EDX tablosu (bileşenlerin % değerleri)

4.3 Yüzey Alanı Ölçümleri

Çizelge 4.2 VB adsorbentine ait BET analizleri

VB	
Gözenek hacmi (cc/g) 17.000 Å ile 3000.000 Å arası genişlik:	0.018838 cm ³ /g
BET Yüzey Alanı:	11.9828 m ² /g
BJH Adsorpsiyon gözeneklerin kümülatif yüzey alanı 17.000 Å ile 3000.000 Å arası genişlik:	6.208 m ² /g
BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A):	121.388 Å 12,1388nm

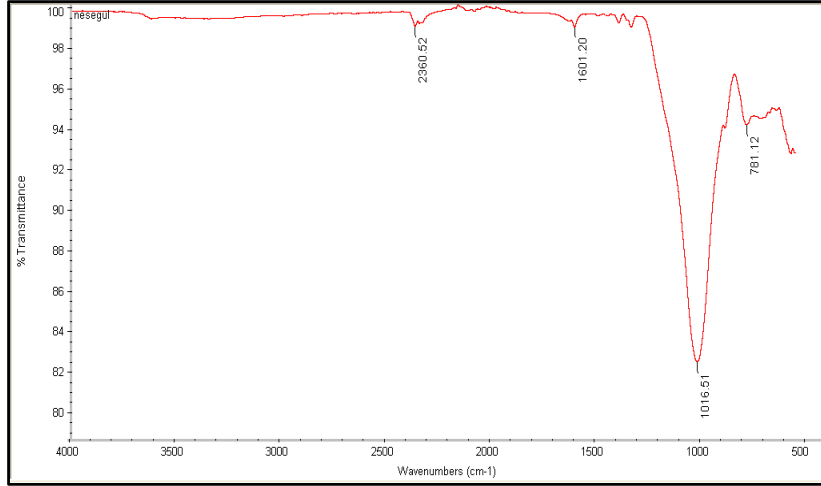
VB kilinin yüzey alanı nitrojen (N₂) gazı ortamında BET yöntemi ile ölçülmüş ve hesaplama sonucunda özgül yüzey alanı 11.7828 m²/g olarak bulunmuştur. Şekil 4.4'te gösterilen adsorpsiyon ve desorpsiyon diyagramlarına bakıldığında, adsorban izotermelerinin tip 3 izoterm tipinde olduğunu görebiliriz. Kilin ortalama gözenek çapı 12.13 nm'dir (121.38 Å), bu adsorbanın bir mezogözenekli adsorban olduğunu gösterir. VB kilinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3 VB adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği

4.4 FTIR Ölçümleri

VB'nin yapısal analizi, bir FTIR cihazı kullanılarak yapıldı. FT-IR spektrumu 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında çekilmiştir. VB materyallerin FTIR spektrumu şekil 4.5'te verilmiştir. Tablodan da anlaşıldığı gibi 2960 cm⁻¹ dalga boyunda Si-H bağı olduğu görülmektedir. N-O bağı 1300-160 cm⁻¹ dalga boyu arasındadır. 1601 deki dalga boyu N-H bağı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4 VB kiline ait FTIR spektrum grafiği

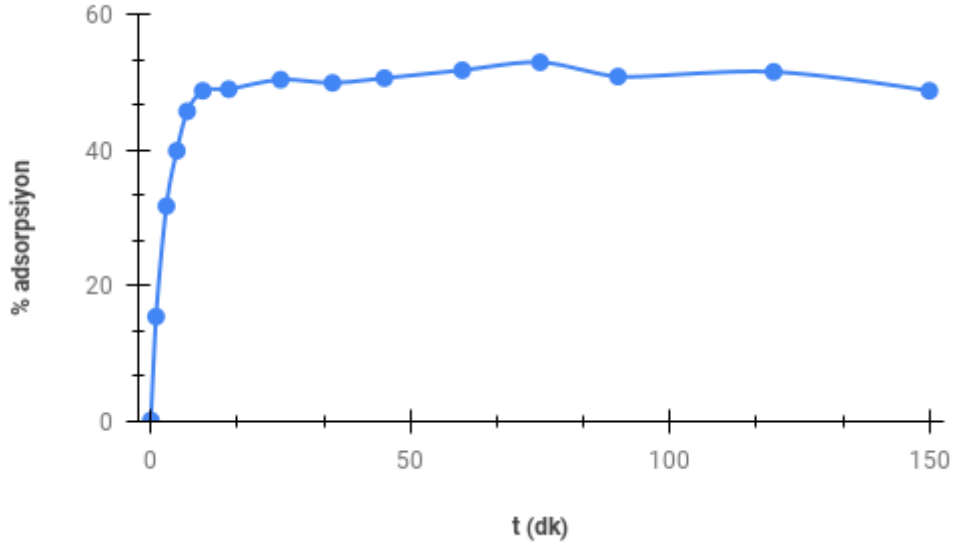
4.5 Adsorpsiyon Denge Noktası Çalışması

Adsorpsiyon zamanla değişen bir süreçtir. Adsorpsiyon işlemi sırasında başlangıçta maddelerin adsorban yüzeyine hızlı bir şekilde yapışması gözlenir ancak bu yapışma hızı zamanla azalır. Denge noktaları, zamana karşı adsorpsiyon oranının grafiğinin bir sonucu olarak belirlenir (Alacabey, 2014).

4.5.1 VB Kili Üzerine MM Adsorpsiyon Denge Çalışması

Denge noktası çalışmasını gerçekleştirmek için 500 ml MM çözeltisi ile 3 g kil kullanılmıştır. İlk başta kil yüzeyinde hızlı şekilde madde tutunmasının olduğu ve zamanla bu hızın azaldığı ve yaklaşık 75. dakikadan sonra bu tutunmanın yatay bir pozisyon seyrettiği görülmüştür. Bu yatay izlenim 75. dakikaya kadar biraz artsada o dakikadan sonra ciddi bir artış olmamıştır. Bu nedenle sonraki çalışmalarda MM boya gideriminde kullanılan VB kili için 75. dakika denge noktası olarak belirlenmiştir.

Çalışma sonunda VB kili ile MM tekstil boyar maddesinin uzaklaştırılmasında sırasıyla % 52.88 oranında giderim sağlanmıştır.



Şekil 4.5 VB kili üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyon denge noktası çalışması (C^0 : 10 ppm, V: 0.5 L, m: 3 g, T: 308 K)

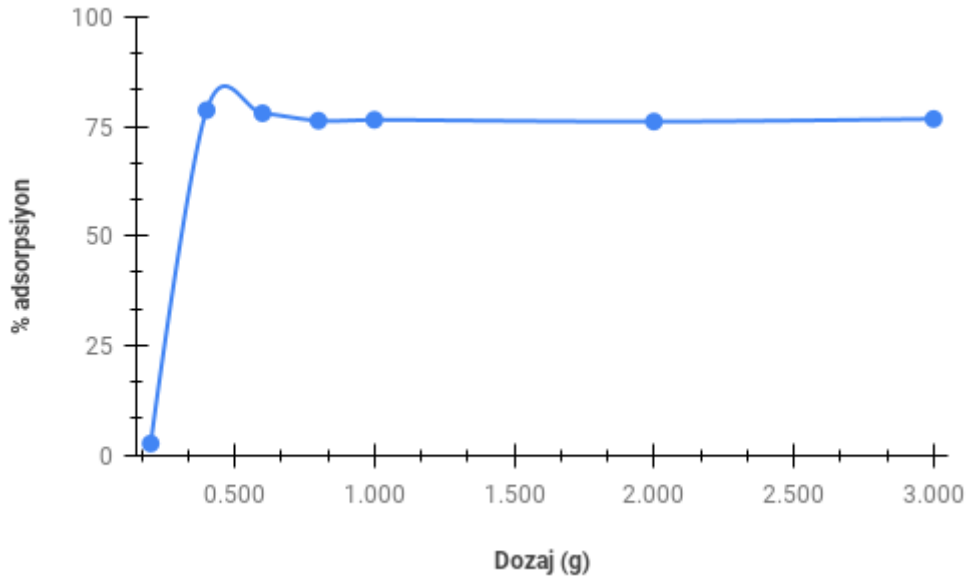
4.6 Adsorban Miktarının Adsorpsiyon İşlemine Etkisi

Adsorban miktarı adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörlerden biridir. Adsorban miktarının arttırılması adsorpsiyonu bir noktaya kadar artırır, ancak bu noktadan sonra daha fazla adsorban eklenmesi adsorpsiyonu artırmaz. Bunun nedeni muhtemelen aktif bölge çakışması ve yüksek dozlarda artan partikül agregasyonudur (Kılıç vd., 2015; Padmavathy vd., 2016).

4.6.1 VB Kili Üzerine MM Boyar Maddesinin Adsorpsiyonunda Adsorban Miktarının Etkisi

MM elyaf boyasının VB kilinden uzaklaştırılmasını daha iyi anlamak için, adsorban miktarı ile çıkarılan miktar arasındaki ilişkiyi incelenmiştir. Stok çözeltiden gerekli seyreltmelerle 10 ppm konsantrasyonlu yedi çözelti hazırlanmış ve 308 K sıcaklıkta bir su banyosun da 400 rpm karıştırma hızı ile 200, 400, 600, 800, 1000, 2000, 3000 ve 4000 mg VB kili ile adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. 75. dakika dan sonra (denge noktası) bu çözeltilerden 10 ml örnekler alınmış santrifüj edildikten sonra çözeltilerin derişimleri 660 nm dalga boyunda UV spektrokopisinde okunmuştur. Elde edilen veriler den oluşturulan grafik Şekil 4.6'de verilmiştir. Çalışma sonunda 0.4 g adsorban içeren VB kili kullanılarak MM elyaf boyasının %78.70 oarında giderimi

sağlanmıştır. Miktar arttıkça bu oran biraz arttı, ancak artış anlamlı olmadığından sonraki çalışmalarda VB kili için 0.4 g sorbent miktarı kullanılmıştır.



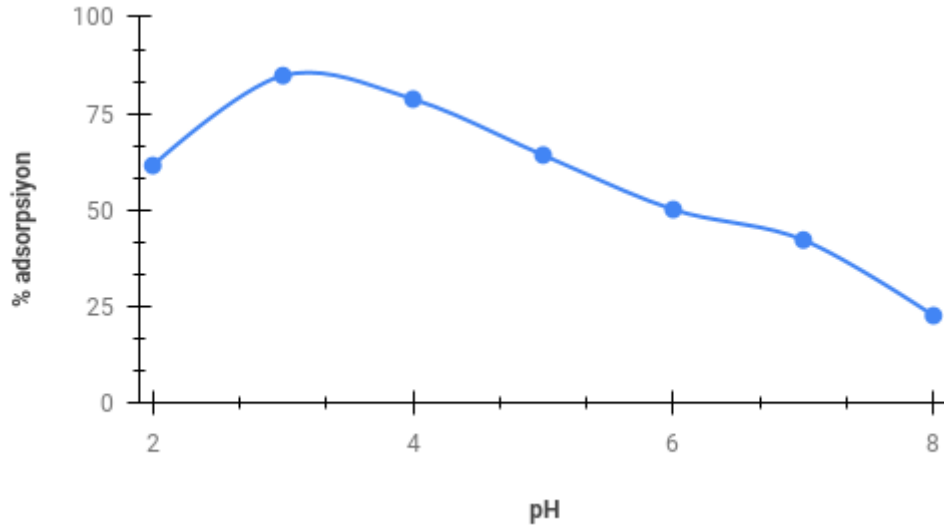
Şekil 4.6 VB kili üzerine MM boyar maddesinin adsorban miktarı çalışması (V: 0.1 L, C₀: 10 ppm, T: 308 K, t: 75 dk.)

4.7 Başlangıç pH'nın Adsorpsiyon İşlemine Etkisi

Sorbentin adsorpsiyon bölgelerini etkileyen bir diğer önemli faktör pH'dır. pH, aktif bölgelerin yük dağılımını değiştirerek adsorban-adsorbent etkileşimlerinde büyük değişikliklere neden olabilir (Alacabey, 2014).

4.7.1 VB Kili Üzerine MM Tekstil Boyar Maddesi Adsorpsiyonunda pH Çalışması

Bu çalışmada MM boyasını atık su dan uzaklaştırmak için kullanılmış olan VB kilinin etkisini araştırmak için başlangıç pH değerleri 2-8 arasında değişen çalışmalar yapılmıştır. 8'in üzerindeki pH değerlerinde boyanın yapısı bozulduğu için bu pH değerlerinde herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Çalışmada MM tekstil boyası olarak 0.4 g VB kili ve 10 ppm konsantrasyonlu boya çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de gösterilmektedir. Grafiğe bakacak olursak MM, VB kili üzerindeki adsorpsiyonu için pH 3' te en yüksek adsorpsiyon sergilediği görülmüştür.



Şekil 4.7 VB kili üzerine MM boyar maddesinin pH çalışması (V: 0.1 L, T: 308 K, m: 0.4 g, t: 75 dk.)

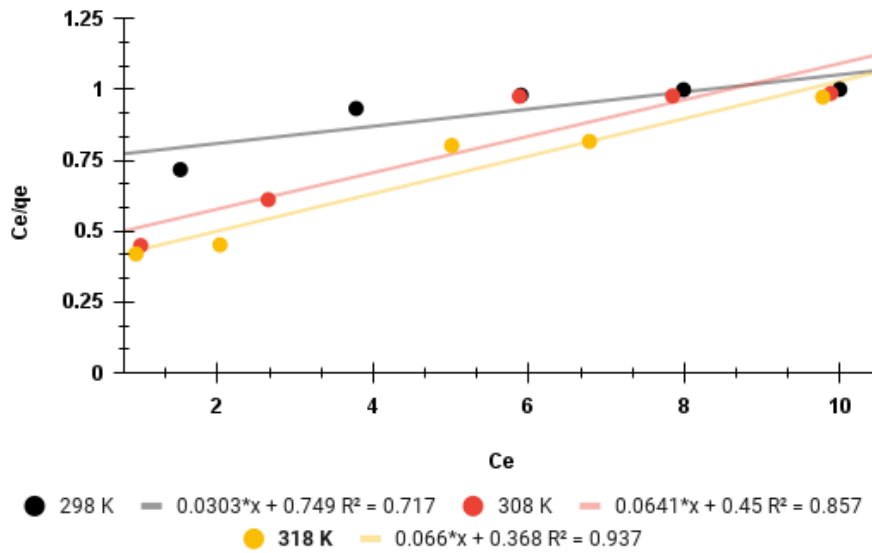
4.8 Adsorpsiyon İzotermi

Dengede, madde farklı sıvı ve katı fazlara ayrılır. Katı ve sıvı fazdaki maddelerin oranı, adsorpsiyonun denge durumunu gösterir. Bir adsorpsiyon dengesi, sabit bir sıcaklıkta çözeltide kalan denge adsorpsiyon konsantrasyonuna karşı adsorbat birim miktarının adsorpsiyonunun bir grafiğidir. Bu doğrusal olmayan eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Deneysel izotermi, adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanlar ve yüklemelerin yanı sıra işlemin etkinliğinin ve uygulanabilirliğinin tahmin edilmesi için çok önemlidir. Ayrıca, bu tür izotermi, adsorpsiyon ısıları gibi termodinamik parametrelerin teorik modellenmesi için önemlidir. Bu amaçla, adsorpsiyon izotermi açıklamak için çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir (Benek, 2022). Bu çalışmada; VB kilini kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki MM çözeltilerinin adsorpsiyonu farklı sıcaklıklarda (298 K, 308 K ve 318 K) ayrı ayrı incelenmiştir. Deneylerde kullanılan kil miktarları için optimum sorbent miktarının 0.4 g olduğu bulunmuştur. Adsorbanın kapasitesinin belirlenmesinde özellikle adsorbanın yüzey özelliklerinin aydınlatılmasında önemli olan adsorpsiyon izotermi sabitlerinin belirlenmesi için denge çalışmalarına ihtiyaç vardır. 1000 ppm'lik stok çözeltilerde gerekli seyreltmeler yapılarak 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 ppm'lik altı farklı MM çözeltisi hazırlanmış ve ardından MM çözeltilerinin pH değerleri 3'e ayarlanmıştır. Daha sonra 298 K sıcaklıkta 0.4 g kil 100 ml'lik

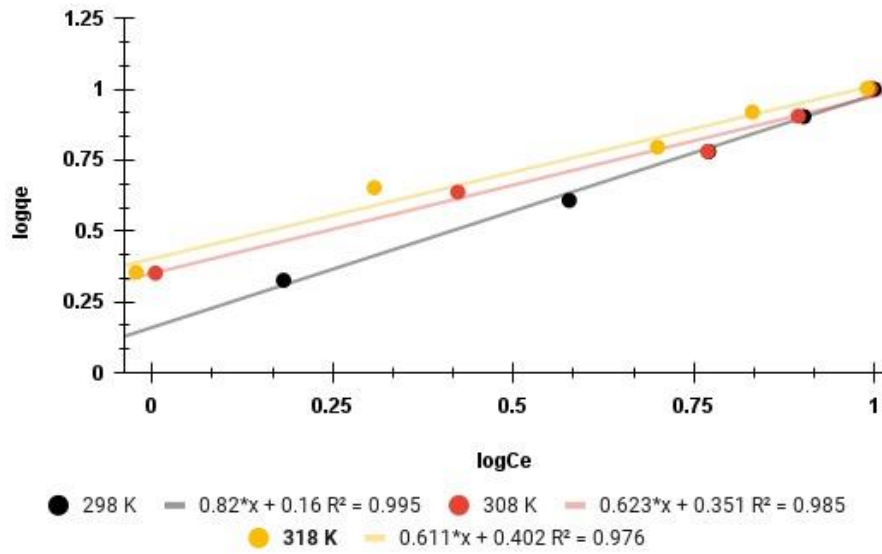
çözeltilerle yukarda belirtilen altı farklı konsantrasyonlarda bir su banyosunda ve 400 rpm karıştırma hızında muamele edilmiştir. Bu işlem denge süresi olan 75 dakika sonunda her bir çözeltiden 5 ml numune alınarak santrüfjlenmiş ve ardından çözelti absorbanları 660 nm dalga boyunda UV spektrokopisinde okunmuştur. Bu çalışma benzer şekilde 308 K ve 318 K sıcaklık değerlerinde tekrarlanmıştır. Çalışmadan elde edilen veriler aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3 VB kili üzerine MM boyar maddesi adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 3, V: 0.1 L, m: 0.4 g)

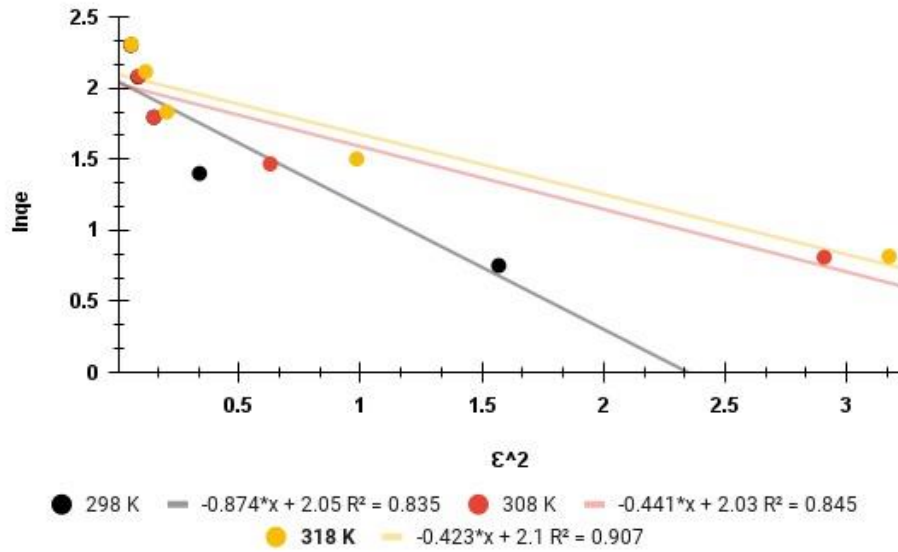
T(K)		298	308	318
Langmuir	K_L	0.0404	0.1425	0.1791
	Q_m	33.0544	15.5971	15.1502
	R^2	0.7165	0.8570	0.9372
Freundlich	N	1.2194	1.6060	1.6380
	$1/n$	0.8201	0.6227	0.6105
	K_F	1.4471	2.2425	2.5247
D-R	R^2	0.9947	0.9847	0.9757
	q_m	7.7684	7.6223	8.1597
	E	0.7058	0.9929	1.0140
D-R	D	1.0038	0.5072	0.4863
	R^2	0.8350	0.8453	0.9073



Şekil 4.8 VB kili üzerine MM boyar maddesine ait çizilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 3, m: 0.4 g, V: 0.1 L)



Şekil 4.9 VB kili üzerine MM boyar maddesine ait çizilen Freundlich izoterm grafikleri (pH: 3, m: 0.4 g, V: 0.1 L)



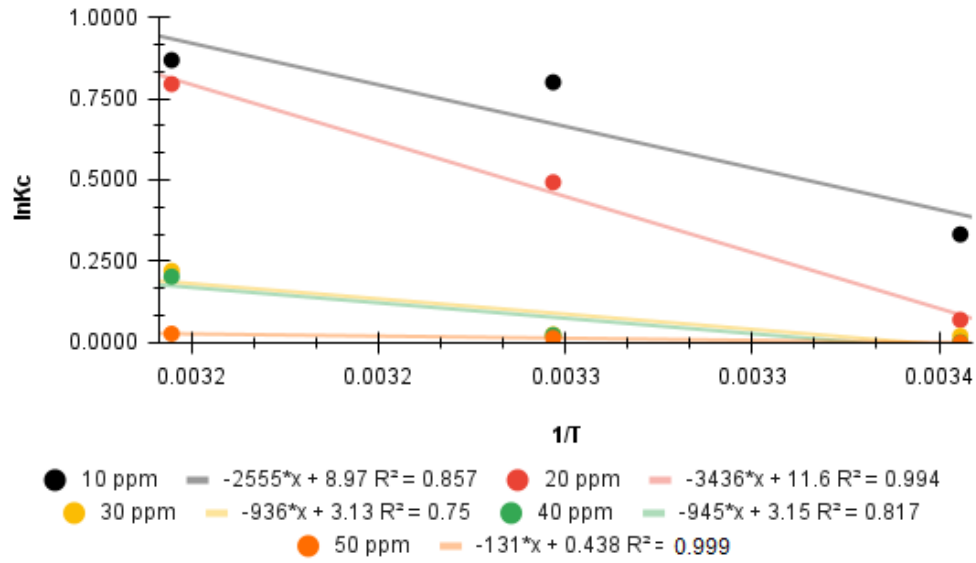
Şekil 4.10 VB kili üzerine MM boyar maddesine ait çizilen D-R izoterm grafikleri (pH: 3, m: 0.4 g, V: 0.1 L)

4.9 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işlemin kendiliğinden olup olmadığını, işlemin endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu ve işlemten sonraki entropi durumu belirlemek için termodinamik veriler hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4 VB killeri üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyon için hesaplanan termodinamik parametre

T (K)	Kc	LnKc	ΔG° , KJ/mol	ΔH° , KJ/mol	ΔS° , KJ/mol.K
278	1.3947	0.3327	-0.7690		
308	2.2252	0.7999	-1.8487	10.1543	0.0394
318	2.3816	0.8678	-2.0057		
278	1.0728	0.0702	-0.1623		
308	1.6368	0.4927	-1.1389	12.4616	0.0453
318	2.2131	0.7944	-1.8360		
278	1.0212	0.0210	-0.0485		
308	1.0255	0.0252	-0.0582	2.7517	0.0099
318	1.2470	0.2207	-0.5102		
278	1.0016	0.0016	-0.0036		
308	1.0239	0.0236	-0.0546	2.8815	0.0102
318	1.2249	0.2029	-0.4689		
278	1.0002	0.0002	-0.0004		
308	1.0145	0.0144	-0.0334	0.4629	0.0017
318	1.0281	0.0277	-0.0641		



Şekil 4.11 VB kili üzerine MM boyar maddesine ait çizilen termodinamik grafikleri (pH: 3, m: 0.4 g, V: 0.1 L)

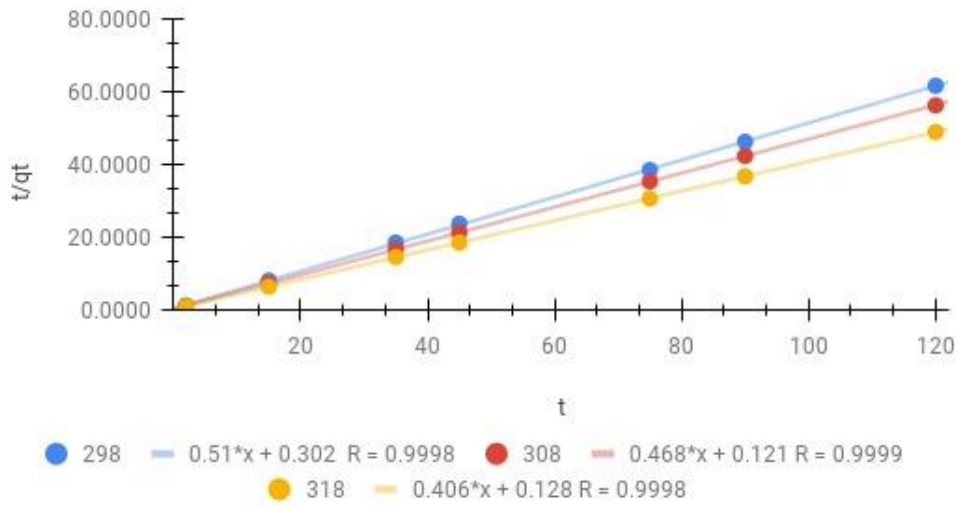
4.10 Adsorpsiyon Kinetiği

Bilindiği üzere adsorpsiyon kinetiği birim zamanda kil yüzeyinde tutunan madde miktarıdır. Bu amaçla adsorpsiyon kinetiğini incelemek üzere bu çalışmalara iki farklı adsorpsiyon kinetik modeli uygulanmıştır.

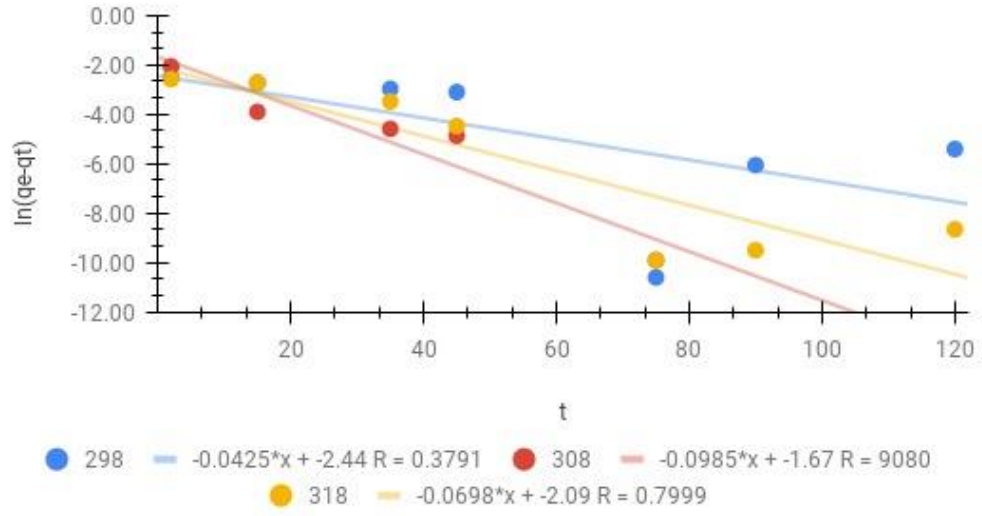
Kinetik çalışmaları hesaplamak için 0.4 g kil örneği ve derişimi 100 ppm olan, 100 ml si ile 298 K sıcaklıkta muamele edilmiş ve 2, 15, 25, 35, 45, 75, 90 ve 120 dakikalarda örneklerden 0.5 ml alınmış ve konsantrasyon değeri 660 nm dalga boyunda okunmuştur. Aynı işlemler 308 K ve 318 K sıcaklıklar içinde tekrarlanmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak birinci ve ikinci derecede adsorpsiyon kinetikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu verilerden hesaplanan değerler Çizelge 4.5’de ve çizilen grafikler Şekil 4.12 ve 4.13’te verilmiştir.

Çizelge 4.5 VB killeri üzerine MM boyar maddesinin kinetik verileri (C_0 : 100 ppm, m: 0.4 g, V: 0.1 L)

T(K)		298	308	318
Pseudo-Birinci Derece	k_{1p}	0.043	0.099	0.070
	$q_{e,hes.}$	0.087	0.188	0.124
	$q_{e,den.}$	1.955	2.129	2.458
	R^2	0.3791	0.9080	0.7999
Pseudo-İkinci Derece	k_{2p}	0.86069	1.80622	1.28221
	$q_{e,hes.}$	1.960	2.139	2.464
	$q_{e,den.}$	1.955	2.129	2.458
	R^2	0.9998	0.9999	0.9998



Şekil 4.12 MM nin VB kili üzerindeki adsorpsiyon ikinci dereceden kinetik modeli (C_0 : 100 ppm, m: 0.4 g, V: 0.1 L)



Şekil 4.13 MM nin VB kili üzerindeki adsorpsiyon birinci dereceden kinetik modeli (C_0 : 100 ppm, m: 0.4 g, V: 0.1 L)

Yukarıdaki çizelge ve şekillerden görüleceği üzere MM nin VB kili üzerindeki adsorpsiyon kinetiğinin korulasyon değerlerine bakıldığında ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ve korulasyon değerinin her üç sıcaklıkta korulasyon değerinin ($R^2=0.99$) üzerinde olduğu görülmüştür.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

MM boyar maddenin VB kili üzerinde 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıklardaki adsorpsiyonu altı farklı konsantrasyonda (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 ppm), 0.4 g adsorbent miktarı ve pH 3'te incelenmiştir. MM boyasının VB kili üzerine adsorpsiyonun zamanın bir fonksiyonu olarak değerlendirilerek denge süresinin adsorbe edilen boyar miktarının sabit bir değere ulaşması için geçen süre olduğunu ve adsorpsiyonun 75 dakika da dengeye ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu çalışma da MM 'nin VB kilinin üzerindeki en yüksek verimine 0.4 g miktarla ve pH 3' te ulaşıldığı görülmüş ve bu değer %78.70 olarak belirlenmiştir. MM sulu çözeltilerden VB kili üzerine adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Adsorpsiyon etkinliğinin çözelti pH'ı, boya konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklık ile değiştiği bulunmuştur. VB kil örneklerinin farklı renk giderme verimlerini ve dağılıma katsayıları karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan VB kilinin kimyasal analizi yapılmıştır. SEM görüntüleri ve kilin mineral analizi SEM-EDX ile gerçekleştirilmiştir. Mineral analiz sonuçlarına bakıldığında kilimizin saf olmadığı ve farklı kil minerallerini içerdiği görülmüş ve bu mineraller Kalsit, Dolomit, Kuvars, Plajiyoklas, Mika mineralleri, İllit, Kolorit, Koalinit, Poligorskit dir. VB kilinin gözenek boyut dağılımı BET cihazı ile tayin edilmiştir. BET yüzey alanı 11.9828 m²/g ve BJH adsorpsiyon gözenegın toplam yüzey alanı 6.208 m²/g olarak ölçülmüştür. VB kilinin mezo gözenekli yüzey çapı 12.13 nm veya 121.38Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Daha sonra adsorplanan boyar maddenin kil yüzeyine tutunması UV spektrofotometresi ve FTIR yöntemi ile belirlenmiştir.

Bu çalışmamızda kullanılan MM elyaf boyasının VB kili ile uzaklaştırılmasını daha iyi anlamak için, adsorban miktarı 0.1 g ile 0.4 g arasında farklı miktarlarda VB kilinden örnekler alınmıştır. Bu örnekler altı farklı derişimde (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 ppm) çözeltilerin 100 ml ile muamele edilmiş ve bunlar üç farklı sıcaklıkta (298 K, 308K ve 318 K), altı farklı pH (2, 3,4, 5, 6 ve 7) yapılmıştır. Optimum koşullar için VB kil miktarının 0.4 g ve pH 3'te olduğu tespit edilmiştir. Denge süresinin 75. dakika olduğu belirlenmiştir. Sonraki deneysel çalışmalarda kil miktarı 0.4 g, pH 3' te çalışılmış ve altı farklı konsantrasyon (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 mg/L) kullanılmıştır. 10 ml numuneler

alınarak 2000 rpm, 2 dakika santrüfuj işlemine tabi tutulmuş ve numuneler UV spektrofotometre cihazında metilen mavisi derişimleri 660 nm dalga boyunda ölçölmüştür.

Bir izoterm çalışması, zaman içinde sıcaklık ve konsantrasyon arasındaki ilişkiyi anlamamızı sağlar. İzoterm modelleri Lngmuir, Freundlich ve D-R (Radushkevich) çalışmamıza uygulanmıştır. Set başlangıç pH değeri, adsorbent miktarı, zaman ve izoterm verileri ve gerekli parametreler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon çalışmasının uygulanabilirliğini karşılaştırmamıza yardımcı olan korelasyon katsayısı (R^2) çizelge 4.2. değerlerine baktığımızda tüm çalışma sonunda Langmuir izoterm modeli değerlerin 0.71'den büyük olduğunu görölmüştür. Tüm bu değerler Freundlich izoterm modelinde 0.97'den büyük olmasına rağmen, D-R izoterm modelinde ise 0.83'ten yüksek olduğu hesaplanmıştır. Veriler sonucunda çalışmamızın heterojen ve çok tabakalı olduğu tespit edilmiştir. Çalışmamızın Freundlich izoterm modeline iyi uyum sağlandığı gösterilmektedir. Bununla beraber Freundlich izoterm modeline ait hesaplanan n değerlerinin 1-10 arasında olması ve $1/n$ değerlerinin 0-1 arasında olması istenen durumdur. Çalışmamızın verilerinin istenen değerlere uyum sağlanması adsorpsiyon işlemlerimizin Freundlich modeline uyduğunu gösteren başka bir yöntemdir. Bu durum adsorpsiyon işlemlerimizin heterojen bir yüzeyde meydana geldiğini ve tutunmanın ise çok tabakalı olduğu kabulü ile açıklanmıştır. 8 kJ/molün altındaki D-R izotermal model sabitleri kullanılarak D-R adsorpsiyon enerjisinin (E) hesaplanması, adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğunu göstermiştir. Termodinamik verilerin hesaplanması sonucunda elde edilen değerler çizelge 4.3'te verilmiştir. Çalışma sonucunda hesaplanan tüm ΔG° değerlerinin negatif olduğu tespit edilmiştir. Bu sabitin negatif değerleri adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmemize yardımcı olmuştur. Bu durumda adsorpsiyon süreçlerimizin kendiliğinden gerçekleştiği söylenebilir. Artan sıcaklıkla beraber ΔG° değerlerinin azalması adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıklarda daha kolay gerçekleştiğini göstermiştir. Aynı şey ΔH° değeri için de söylenebilir. Negatif veya pozitif olması adsorpsiyon işleminin ekzotermik veya endotermik olduğunu gösterir. Çizelge 4.4'ten de görölebileceği gibi hesaplanan tüm ΔH° değerleri pozitifdir. Bu da çalışmamızın endotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔS° değerleri adsorpsiyon sırasında MM çözeltisi ile VB kil arayüzündeki bozukluğu arttığından boya konsantrasyon maddesinde artmasıyla entropinin bir önceki konsantrasyona göre daha az arttığı ve boya iyonları, adsorbanın bazı yapısal değişikliklerini göstermiştir. Bilindiği

üzere adsorpsiyon kinetiği birim zamanda kil yüzeyin de tutunan madde miktarındaki değişimdir. Bu amaçla adsorpsiyon kinetiğini incelemek üzere bu çalışmaya iki farklı adsorpsiyon kinetik modeli uygulanmıştır. Bunlardan birinci yalancı kinetik model (PFO) ve ikinci yalancı kinetik model (PSO) modelleri kullanılmıştır. Çalışma sonunda elde edilen veriler kullanılarak, birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon hesaplanmış ve hesaplanan değerler Çizelge 4.5 ve çizilen grafikler Şekil 4.12 ve 4.13'te verilmiştir. Çizelge ve şekillerden görüleceği üzere MM nin VB kili üzerindeki adsorpsiyon kinetiğinin korelasyon değerine bakıldığında ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ve korelasyon değerinin her üç sıcaklıkta korelasyon değerinin ($R^2 = 0.99$) üzerinde olduğu görülmüştür.

MM boyar maddesinin VB kili üzerinde adsorpsiyona farklı aktivasyon yöntemleri uygulanarak ve deneysel parametrelere ayrı ayrı genişletilebilir. Çalışmamızda kullanılan adsorban madde, boyar madde kirliliğinin giderilmesinde sahip olduğu yüzey alanı ve gözenekli yapısıyla etkin olarak kullanılan orjinal bir maddedir. Ayrıca kullanılan adsorbanın çevresel kirlilik oluşturan organik ve inorganik maddelerin adsorpsiyon çalışmalarında kullanılması önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Akıncı, Ö. (1967). Eskişehir 124-C1 paftasının jeolojisi ve tabakalı lüle taşı zuhurları. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 68(68), 82-97.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Chemistry*, 40, 997- 1026.
- Alacabey, İ. (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.
- Asl, S. M. H., Masomi, M., Hosseini, M., Javadian, H., Ruiz, M., Sastre, A. M. (2017). Synthesis of hydrous iron oxide/aluminum hydroxide composite loaded on coal fly ash as an effective mesoporous and low-cost sorbent for Cr (VI) sorption: fuzzy logic modeling. *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 153-167.
- Babel S., Kurniawan T. A. (2003). Low- cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 9, 219-243.
- Başaran, F. N., Aydın, Ş. (2019). Nar (*Punica granatum L.*) bitkisinin doğal mordanlarla boyama ve haslık değerleri. *IBAD Sosyal Bilimler Dergisi*, 5, 397-406.
- Başbüyük, M., Forster, C. F. (2003). An examination of adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red BL-N) on to live activate sludge system. *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316.
- Bechtold, T., Mahmud-Ali, A., Ganglberger, E., Geissler, S. (2008). Efficient processing of raw material defines the ecological position of natural dyes in textile production. *International Journal of Environment and Waste Management*, 2(3), 215-232.
- Bechtold, T., Mussak, R., Mahmud-Ali, A., Ganglberger, E., Geissler, S. (2006). Extraction of natural dyes for textile dyeing from coloured plant wastes released from the food and beverage industry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(2), 233-242.
- Bechtold, T., Turcanu, A., Ganglberger, E., Geissler, S. (2003). Modern tekstil boyahanelerinde doğal boyalar – geleceğin taleplerini karşılamak için iki asırlık tecrübe nasıl birleştirilir? *Temiz Üretim Dergisi*, 11(5), 499-509.
- Bektaş, N., Ağım, B. A., Kara, S. (2004). Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 112(1-2), 115-122.
- Belviso, C., Cavalcante, F., Fiore, S. (2010). İtalyan kömür uçucu külünden zeolit sentezi: damıtılmış su yerine deniz suyu kullanılarak kristalizasyon sıcaklığındaki farklılıklar. *Atık yönetimi*, 30(5), 839-847.
- Benek, V. (2022). *Bazı boyar maddelerinin 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.
- Bergmann, C. P., Machado, F. M. (2015). *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications* (pp. 1-105), Springer International Publishing.
- Berkem, A. R., Baykut, S., (1980). *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 2735, Fatih Yayınevi: İstanbul, Türkiye.
- Bhatnagar, A., Sillanpa, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 277-296.

- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M. (2013). Su arıtma uygulamaları için aktif karbonun modifikasyon yöntemlerine genel bir bakış. *Kimya Mühendisliği Dergisi*, 219, 499-511.
- Bıçakçı, T. (2021). *Bazı boyarmaddelerin sulu çözelti ortamından fizikokimyasal yöntemlerle giderilmesi*, Yüksek lisans tezi. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Bianchi, A., Micheloni, M., Paoletti, P. (1991). Thermodynamic aspects of the polyazacycloalkane complexes with cations and anions. *Coordination Chemistry Reviews*, 110(1), 17-113.
- Browning, B. L. (1963). *The Chemistry of Wood*. Interscience Publishers.
- Bough, W. A., Salter, W. L., Wu, A. C. M., Perkins, B. E. (1978). Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products. I. Chemical composition, viscosity, and molecular-weight distribution of chitosan products. *Biotechnology and Bioengineering*, 20 (12), 1931-1943.
- Calayır, F. (2021). *Meşe palamutundan elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltiden bazı boyar maddelerin uzaklaştırılması*, Yüksek lisans tezi. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Çengeloğlu, Y. (1991). *Kırmızı çamurun değerlendirilmesi*, Doktora tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Türkiye.
- Çiftçi, D. İ. (2018). Alizarin Kırmızı Boyasının Hidroksiapatit Kullanılarak Adsorpsiyon Prosesi ile Giderimi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7, 58–66. doi.org/10.28948/ngumuh.384840
- Davulcu, A., Benli, H., Şen, Y., Bahtiyari, M. İ. (2014). Dyeing of cotton with thyme and pomegranate peel. *Cellulose*, 21, 4671-4680.
- Demir, A., Seventekin, N. (2009). Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(2), 92-103.
- Demir, E., Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2), 70-79.
- Demir, B., Yıldız, F., Merdan, N., Koçak, D. (2017). “İpek Kumaşın Kızılağaç Kabuğundan Ekstrakte Edilen Doğal Boya İle Boyanması”, **2. Uluslararası Akdeniz Sanat Sempozyumu**, Akdeniz Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Antalya, Türkiye.
- Dotto, G. L., Costa, J. A. V., Pinto, L. A. D. A. (2013). Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1137-1143.
- Draget, K. I., Taylor, C. (2011). Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. *Food Hydrocolloids*, 25(2), 251-256.
- Dutta, P., Mahjabin, S., Abu Sufian, M., Rabbi, R., Chowdhury, S., Imran, I. H. (2021). Impacts of natural and synthetic mordants on cotton knit fabric dyed with natural dye from onion skin in perspective of eco-friendly textile process. *Materials Today: Proceedings*, 47, 2633- 2640.
- Elsahida, K., Fauzi, A. M., Sailah, I., Siregar, I. Z. (2020). Sustainable production of natural textile dyes industry. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 472, 1-10.
- Erdem, B. (2010). *Hetero halkalı aromatik bileşiklerin doğal killere adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek lisans tezi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.

- Erdem İşmal, Ö. (2011). Boyarmadde endüstrisinin öncüsü: bir bilim adamı ve entelektüel olarak Sir William Henry Perkin. Yedi, *DEÜ GSF Dergisi*, 6, 23-30.
- Erdem İşmal, Ö. (2017). Greener natural dyeing pathway using a by-product of olive oil: prina and biomordants. *Fibers and Polymers*, 18(4), ss. 773-785.
- Erdem İşmal, Ö. (2019). Doğal boya uygulamalarının değişen yüzü ve yenilikçi yaklaşımlar. *Yedi: Sanat, Tasarım ve Bilim Dergisi*, 22, 41-58.
- Erkut, E., (2008). *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi*, Yüksek lisans tezi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Eser, F. (2016). Kızılağaç yapaklarının tekstil endüstrisinde boyarmadde kaynağı olarak değerlendirilmesi. Anadolu Üniversitesi, *Bilim ve Teknoloji Dergisi* 17(1), 199-207.
- Etikan, S., Kayabaşı, N. (2006). Okaliptüs (*Eucalyptus camaldulensis* Dehnhardt) ağacının yapraklarından elde edilen renkler ve bu renklerin bazı haslıkları üzerine bir araştırma. Süleyman Demirel Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(2), 153-161.
- Geyer, U., Heinze, T., Stein, A., Klemm, D., Marsch, S., Schumann, D., Schmauder, H. P. (1994). Formation, derivatization and applications of bacterial cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 16(6), 343-347.
- Gong, K., Rather, L. J., Zhou, Q., Wang, W., Li, Q., (2020). Natural dyeing of merino wool fibers with *Cinnamomum camphora* leaves extract with mordants of biological origin: a greener approach of textile coloration. *The Journal of The Textile Institute*, 111(7), 1038-1046.
- Gupta, V. K., Ali, I. (2004). Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Journal of colloid and interface science*, 271(2), 321-328.
- Haddar, W., Baaka, N., Meksi, N., Elksıbı, I., Mhenni, M. F. (2014). Optimization of an ecofriendly dyeing process using the wastewater of the olive oil industry as natural dyes for acrylic fibres. *Journal of Cleaner Production*, 66, 546-554.
- Haddar, W., Baaka, N., Meksi, N., Tıcha, M. B., Guesmi, A., Mhenni, M. F. (2015). Use of ultrasonic energy for enhancing the dyeing performances of polyamide fibers with olive vegetable water. *Fibers and Polymers*, 16(7), 1506-1511.
- Hajı, A., Qavamnia, S. S., Bızhaem, F. K. (2016). Optimization of oxygen plasma treatment to improve the dyeing of wool with grape leaves. *Industria Textila*, 67(4), 244-249.
- Hajı, A., Nasırboroumand, M., Qavamnia S. S. (2018a). Cotton dyeing and antibacterial finishing using agricultural waste by an eco-friendly process optimized by response surface methodology. *Fibers and Polymers*, 19(11), 2359-2364.
- Hajı, A., Nasırboroumand, M., Qavamnia S. S. (2018b). The use of D-optimal design in optimization of wool dyeing with *Juglansregia* bark. *Industria Textila*, 69(2), 104-110.
- Jamshidi, M., Ghaedi, M., Dashtian, K., Hajati, S., Bazrafshan, A. A. (2016). ZnO'nun sonokimyasal destekli hidrotermal sentezi: Üçlü toksik organik boyanın eş zamanlı ultrason destekli adsorpsiyonu için Cr nanoparçacıkları yüklü aktif karbon: türev spektrofotometrik, optimizasyon, kinetik ve izoterm çalışması. *Ultrasonik sonokimya*, 32, 119-131.
- Jena, B., Das, B. P., Khandual, A., Sahu, S., Behera, L. (2015). Ecofriendly processing of textiles. 4th International Conference on Materials Processing and Characterization, Materials Today: *Proceedings* 2, 1776- 1791.

- Jiang, M. Q., Wang, Q. P., Jin, X. Y., Chen, Z. L. (2009). Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 332-339.
- Jordeva, S., Kertakova, M., Zhezhova, S., Golomeova-Longurova, S., Mojsov, K. (2020). Dyeing of textiles with natural dyes. *Tekstilna industrija*, 68(4), 12-21.
- Kadokawa, J. I., Saitou, S., Shoda, S. I. (2005). Preparation of alginate-polymethacrylate hybrid material by radical polymerization of cationic methacrylate monomer in the presence of sodium alginate. *Carbohydrate polymers*, 60(2), 253-258.
- Kanchana, R., Fernandes, A., Bhat, B., Budkule, S., Dessai, S., Mohan, R., (2013). Dyeing of textiles with natural dyes-an eco-friendly approach. *International Journal of ChemTech Research*, 5(5), 2102-2109.
- Karaboyacı, M., Uğur, Ş. S. (2014). "Ecological wool dyeing with pulps of lavender, broom, and red wine", *The Journal of The Textile Institute*, 105(8), 821-827.
- Karadağ, R. (2001). Doğal boyamacılıkta kullanılan boyarmadde kaynakları ve mordan maddelerinin boyamaya etkisi. *Öneri*, 4(16), 145-150.
- Karadağ, R. (2007). *Doğal Boyamacılık*. T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı Geleneksel El Sanatları ve Mağazalar İşletme Müdürlüğü, Ankara, Türkiye.
- Karakuş, S. (2011). *Farklı boyar maddelerin özel hazırlanmış adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiğinin incelenmesi*, Doktora tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Karnitz Jr, O., Gurgel, L. V. A., De Melo, J. C. P., Botaro, V. R., Melo, T. M. S., Freitas Gil, R. P., Gil, L. F. (2007). Kimyasal olarak modifiye edilmiş şeker kamışı küspesi ile sulu tek metal çözeltisinden ağır metal iyonunun adsorpsiyonu. *Biyolojik Kaynak Teknolojisi*, 98(6), 1291-1297.
- Kayahan, E., Karaboyacı, M. (2014). Melastan elde edilen boyarmadde ile ekolojik yün boyama. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8(1), 8-22.
- Kayahan E., Karaboyacı, M., Dayık, M. (2016). Bitkisel atıklar kullanılarak yün, pamuk ve rejenere soya lifleri için ekolojik boyama. *Tekstil ve Mühendis*, 23(102), 112-125.
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E. (1998). *Çevre mühendisliği temel işlemler ve prosesler ders notları*. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Ders Notları, 35, 148-175.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Basıbuyuk, M., Forster, C. F. (2004). Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). *Bioresource Technology*, 92(2), 197-200.
- 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*, 15, 81-91. doi.org/10.18038/btd-a.05276
- Kızılkaya, İ. T., Bayraktar, E. (2018). Alg pigmentlerinin tekstilde doğal boyar madde olarak kullanımı. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22, 50-57.
- Kroschwitz, J. I., (1992). *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, John Wiley&Sons, Fourth Edition, 4, 1015-1035.
- 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*, 179(1-3), 332-339.

- Kumar, K. V., Porkodi, K. (2006). Relation between some two-and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel. *Journal of Hazardous Materials*, 138(3), 633-635.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., Guo, S. (2008). Tütün, atık sudan Pb (II)'nin uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorbandır: Denge ve kinetik çalışmalar. *Sanayi Bitkileri ve Ürünleri*, 28 (3), 294-302.
- Meksi, N., Haddar, W., Hammami, S., Mhenni, M. F. (2002). Olive mill wastewater: A potential source of natural dyes for textile dyeing. *Industrial Crops and Products*, 40, 103-109.
- Moussa, I., Baaka, N., Khari, R., Moussa, A., Mortha, G., Mhenni, M. F. (2018). Application of Prunus amygdalus by-products in eco-friendly dyeing of textile fabrics. *Journal of Renewable Materials*, 1, ss. 55-67.
- Orlando, A. B. D., Baes, A. U., Nishijima, W., Okada, M. (2002). Tarımsal atık maddelerden lignoselülozik anyon değiştiriciler üretmek için yeni bir prosedür. *Biyokaynak Teknolojisi*, 83(3), 195-198.
- Önal, A., Subasar, F. D. (2012). Kırmızı lahana'dan (Brassica oleracea var. capitata f.rubra) elde edilen doğal boya ile yün, pamuk ve keten kumaşların boyanması. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 1, ss. 35-41.
- Paçacı, T. (2017). *Aktive edilmiş doğal adsorbanlar ile sulu çözeltilerden boyar maddelerin giderilmesi*, Yüksek lisans tezi. Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat, Türkiye.
- Pathak, T. S., Yun, J. H., Lee, S. J., Baek, D. J., Paeng, K. J. (2009). Effect of cross-linker and cross-linker concentration on porosity, surface morphology and thermal behavior of metal alginates prepared from algae (Undaria pinnatifida). *Carbohydrate polymers*, 78(4), 717-724.
- Paul, J., C., H. (1999). *Technische Universiteit Eindhoven, Proefschrift*. - ISBN 90- 386-0970- 1. Cools – Eindhoven s.813
- Petriciolet, A.B., Castillo, D.I., Avila, H. E. R. (2017). Adsorption processes for water treatment and purification. *Springer International Publishing AG*, 256, Hardback.
- Rioux, J. D., Xavier, R. J., Taylor, K. D., Silverberg, M. S., Goyette, P., Huett, A., Brant, S. R. (2007). Genome-wide association study identifies new susceptibility loci for Crohn disease and implicates autophagy in disease pathogenesis. *Nature Genetics*, 39(5), 596- 604.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Tekstil atık suyundaki boyaların iyileştirilmesi: Önerilen bir alternatifle mevcut arıtma teknolojileri hakkında eleştirel bir inceleme. *Biyokaynak teknolojisi*, 77 (3), 247-255.
- 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*, 24, 585– 594. doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.127.
- Prasad, R. K., Srivastava, S. N. (2009). Sorption of distillery spent wash onto fly ash: kinetics and mass transfer studies. *Chemical Engineering Journal*, 146(1), 90-97.
- Rungruangkittkrai, N., Mongkholrattanasit, R. (2012). “Eco-Friendly of Textiles Dyeing and Printing with Natural Dyes”, *RMUTP International Conference: Textiles & Fashion 2012*, Bangkok, Thailand.

- Rusdi, S., Maulana, H. F., Samudro, N. L., Chafidz, A. (2020). Investigating the potential use of papaya leaf extract as natural dyes in the textile industry. *Materials Science Forum*, 991, 129-134.
- Ruthven, D. M. (1984). *Adsorpsiyon ve adsorpsiyon işlemlerinin prensibi*. John Wiley Sons.
- Samanta, A. K., Konar, A. (2011). Dyeing of textiles with natural dyes. *Natural Dyes* (ed. Emriye Akçakoca Kumbasar), 29-56
- Sarıkaya, Y., 2005, *Fizikokimya* 6. Baskı, 633-653, Gazi Kitabevi: Ankara, Türkiye.
- Shahidi, F., Arachchi, J. K. V., Jeon, Y. J. (1999). Food applications of chitin and chitosans. *Trends in food science technology*, 10(2), 37-51
- Shawabkeh, R., Al-Harashsheh, A., Al-Otoom, A. (2004). Ürdün petrolü şeyl külünden zeolit üretimi ve atık sudan çinko giderimi için uygulama. *Petrol Şeyli*, 21 (2), 125-136.
- Sun, K., Jiang, J. (2010). Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam. *Biomass and Bioenergy*, 34(4), 539-544.
- Şentürk, İ., Yıldız, M. R. (2020). Doğal ve aktive edilen çam talaşı ile sucul çözeltiden adsorpsiyonla Bazik Sarı 28 giderimi. *Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9, 746–759.
- Tağaç, A. A., Yurdakoç, M. K. (2018). Sulu çözeltideki Remazol Mavisi (RB)'nin kitosan/sep biyokompoziti üzerine adsorpsiyonu. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 20, 286–298.
- Tayyab, N., Sayed, R. Y., Faisal, R., Wang, W., Javeed, A. A., Mudassar, A., Ahmad, F., Muhammad, A. (2020). Dyeing and colour fastness of natural dye from Citrus aurantium on Lyocell fabric. *Industria Textilă*, 71(4), ss. 350-356.
- Torres, M. R., Sousa, A. P., Silva Filho, E. A., Melo, D. F., Feitosa, J. P., de Paula, R. C., Lima, M. G. (2007). Extraction and physicochemical characterization of Sargassum vulgare alginate from Brazil. *Carbohydrate research*, 342(14), 2067-2074.
- Tovar-Gómez, R., del Rosario Moreno-Virgen, M., Moreno-Pérez, J., Bonilla-Petriciolet, A., Hernández-Montoya, V., Durán-Valle, C. J. (2015). Analysis of synergistic and antagonistic adsorption of heavy metals and acid blue 25 on activated carbon from ternary systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 93, 755-772.
- Tuli, H. S., Chaudhary, P., Beniwal, V., Sharma, A. K. (2015). Microbial pigments as natural color sources: current trends and future perspectives. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 4669-4678.
- Turabik, M., Kumbur H. (2003). Bazı bazik boyar maddelerin doğal ve aktive edilmiş kil üzerine adsorpsiyonu ile giderilmesi. **V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi**, Ankara, Türkiye.
- Tutak, M., Acar, G., Akman, O. (2014). Natural Dyeing Properties of Wool Fabrics By Pomegranate (Punica granatum) Peel. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 24(1), 81-85.
- Tüm Cebeci, D. (2020). Dokumacılık sanatında kullanılan bazı doğal boyarmaddeler ve özellikleri. *İdil*, 68, 657–674.
- Uddin, M. G. (2015). Extraction of eco-friendly natural dyes from mango leaves and their application on silk fabric. *Textiles and Clothing Sustainability*, 1(7), 1-8.
- Walter, J., (1985). *Adsorption Theory: Concepts and Models*. Adsorption Technology (Ed:Slejko, T.), NewYork.
- Wang, L., Live, J., Feng, H. (2009). Dyeing of flax fabric with natural dye from chestnut shells. *Pigment Resin Technology*, 38(6), 347-352.

- Weber, W.J. (1972). *Adsorption, in physicochemical processes for water quality control* (eds: Weber, W.J.), 199-259, Wiley, New York.
- Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 265(1-3), 126-134.
- Xin, D. X., Wang, J., Yu, Q. H., Du, B., Wei, Q., Yan, L. G. (2011). Removal of onitrobenzoic acid by adsorption onto a new organoclay: Montmorillonite modified with HDTMA microemulsion. *Environmental Technology*, 32(4), 447- 454.
- Yılmaz, F. (2020). Ebegümeçi bitkisinin doğal boyarmadde olarak kullanılması. *Tekstil ve Mühendis*, 27(118), 84-90.
- Yıldırım, L., Erdem İşmal, Ö. (2017). Tasarıma ekolojik bir yaklaşım: atık biyomateryalle renklendirilmiş çocuk giysileri. **2. Uluslararası Akdeniz Sanat Sempozyumu**, Akdeniz Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Antalya, Türkiye.
- Yin, Y., Jia, J., Wang, T., Wang, C. (2017). Optimization of natural anthocyanin efficient extracting from purple sweet potato for silk fabric dyeing. *Journal of Cleaner Production*, 149, 673-679.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., Dorris, K. L. (2000). Ağır metalin sulu çözeltilerden talaş adsorpsiyonu ile uzaklaştırılması—bakırın uzaklaştırılması. *Tehlikeli Maddeler Dergisi*, 80 (1-3), 33-42
- Yuan, H. P., Zhang, J. H., Lu, Z. M., Min, H., Wu, C. (2009). Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd²⁺ by Streptomyces sp. K33 and HL-12. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 423-431.



ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Neşegül AYBAR

Eğitim Bilgileri

Lisans : Fen Bilimleri Öğretmenliği
Üniversite : Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fakülte : Eğitim Fakültesi
Bölüm : Fen Bilimleri Öğretmenliği
Mezuniyet Yılı : 2014

Yüksek Lisans : Fen Bilimleri
Üniversite : Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Enstitü : Fen Bilimleri
Anabilim Dalı : Kimya/ Fizikokimya
Mezuniyet Yılı : 2023

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih 14/06/2023

Tez Başlığı:

DOĞAL KİL MİNERALİ (VAN/BAŞKALE) ÜZERİNE BAZI BOYAR MADDELERİN
ADSORPSİYON DENGİ ÇALIŞMASI

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışmamın, kapak sayfası, giriş, ana bölümler ve sonuç bölümlerinden oluşan toplam 60 (Altmış) sayfalık kısmına ilişkin, 14/06/2023 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre tezimin benzerlik oranı % 20(yüzde yirmi) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkürhariç,
- 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: Neşegül AYBAR

Öğrenci No: 19910001218

Anabilim Dalı: Kimya

Programı; Fiziko kimya

Statüsü: () Yüksek lisans

() Doktora

DANIŞMAN

ENSTİTÜ ONAYI

Dr. Öğr.Ü Ali Rıza KUL

UYGUNDUR

UYGUNDUR