

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

**BAZI BOYAR MADDELERİNİN DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ KİL
MİNERALİ (KOÇPINAR/SİİRT) ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN
İZOTERM KİNETİK VE TERMODİNAMİK ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Veysel BENEK
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

VAN-2022

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

**BAZI BOYAR MADDELERİNİN DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ KİL
MİNERALİ (KOÇPINAR/SİİRT) ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN
İZOTERM KİNETİK VE TERMODİNAMİK ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Veysel BENEK

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2018-7334
No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2022

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL danışmanlığında, Veysel BENEK tarafından sunulan “**Bazı Boyar Maddelerinin Doğal ve Modifiye Edilmiş Kil Minerali (Koçpınar/Siirt) Üzerindeki Adsorpsiyonunun İzoterm Kinetik ve Termodinamik Analizi**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 18/05/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Salih ALKAN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ali SAVRAN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi İhsan ALACABEY

İmza:

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

imza

.....
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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.

Veysel BENEK

ÖZET

BAZI BOYAR MADDELERİNİN DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ KİL MİNERALİ (KOÇPINAR/SİİRT) ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN İZOTERM KİNETİK VE TERMODİNAMİK ANALİZİ

BENEK, Veysel
Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL
Haziran 2022, 90 sayfa

Bu araştırmada, Malahit Yeşili (MY) boyar maddesi ve Kristal Viyolet (KV) boyar maddesinin atık sulardan Koçpınar/Siirt kili ile uzaklaştırılması incelenmiştir. Başlangıçta Koçpınar/Siirt kili herhangi bir modifiye maruz bırakılmadan gerekli çalışmalar da kullanılmış ardından aynı işlemler, nitrik asit ile modifiye edilmiş kil ile tekrar edilmiştir. Çalışmada pH, sıcaklık, konsantrasyon ve zamanın etkisi araştırılmış, elde edilen veriler Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R izoterm modellerine uygulanmıştır. Bununla beraber termodinamik ve kinetik hesaplamaların da yapıldığı çalışmamızda iki kil ve iki boyar madde için Freundlich izoterm modeline diğer izoterm modellerinden daha fazla uyum sağladığı tespit edilmiştir. Korelasyon katsayısı malahit yeşili boyar maddesi için her iki kil ve boyar madde de dört farklı sıcaklık değerleri için 0.98, kristal viyolet boyar maddesi için 0.96'dan büyük hesaplanmıştır. Freundlich izoterm sabitleri olan n değerleri 1-10 arasında, $1/n$ değerleri ise 0-1 arasında bulunmuştur. Termodinamik hesaplamalar neticesinde bulunan Gibbs serbest enerjisinin negatif değerlerinden, adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiği anlaşılmıştır. D-R izoterm modeli yardımıyla hesaplanan D-R adsorpsiyon serbest enerjisinin 8 kJ/mol'dan küçük bulunması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiştir. Kinetik hesaplamalar sonucunda çalışmamızın yakınlaştırılmış ikinci mertebe kinetik (PSO) kinetik modeline uygunluğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Boyar madde, Kil, Kinetik, Kristal viyolet, Malahit yeşili, Termodinamik.

ABSTRACT

ISOTHERM KINETIC AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE ADSORPTION OF SOME DYEING MATERIALS ON NATURAL AND MODIFIED CLAY MINERAL (KOÇPINAR/SİİRT)

BENEK, Veysel

Ph.D. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ali Rıza KUL

June 2022, 90 pages

In this study, the removal of Malachite Green (MY) dyestuff and Crystal Violet (KV) dyestuff from wastewater with Koçpınar/Siirt clay was investigated. In the beginning, Koçpınar/Siirt clay was used without any modification, and then the same processes were repeated with clay modified with nitric acid. In the study, the effectiveness of pH, temperature, concentration and time were also investigated, and the data obtained were applied to the Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R isotherm models. In addition, in our study, in which thermodynamic and kinetic calculations were made, it was determined that the Freundlich isotherm model for two clays and two dyestuffs was more compatible than the other isotherm models. While the correlation coefficient was calculated to be greater than 0.98 for the four temperature values for the whole clay and dyestuff for MY dyestuff, these values were calculated to be greater than 0.96 for the KV dyestuff. The n values, which are Freundlich isotherm constants, were found between 1-10 and $1/n$ values between 0-1. From the negative values of Gibbs free energy found as a result of thermodynamic calculations, it was understood that adsorption occurred spontaneously. The fact that the D-R adsorption free energy calculated with the help of the D-R isotherm model was less than 8 kJ/mol showed that the adsorption was physical. As a result of the kinetic calculations, it was determined that our study was suitable for the pseudo-second order kinetic (PSO) kinetic model.

Keywords: Adsorption, Clay, Crystal violet, Dye, Kinetic, Malachite green, Thermodynamic.

ÖNSÖZ

Bu tezin oluşmasında ve çalışmalarımın her anında yanımda bulunan, tezimin oluşum aşamasının her basamağında ve çalışma süresince bana yardımlarını ve desteklerini hiç esirgemeyen danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tezimin oluşmasında titizlikle çalışan ve bu konuda yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Salih ALKAN, Dr. Öğr. Üyesi Ali SAVRAN, Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK ve Dr. Öğr. Üyesi İhsan ALACABEY'e çok teşekkür ederim. Okul hayatım boyunca hep yanımda olan sevgili Anneme, Babama ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Her an benimle olan eşime herşey için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez yazma sırasında bana desteklerini sunan arkadaşlarımın hepsine ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım. Bu tez çalışması Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FDK-2018-7334 nolu proje ile desteklenmiştir, finansal yönden destekleyen Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

2022

Veysel BENEK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Killer	1
1.1.1. Kıl nedir ve özellikleri nelerdir	1
1.1.2. Kılın yapısı nasıldır	2
1.1.3. Kıl mineralleri	3
1.1.4. Killer nerelerde kullanılır	7
1.1.5. Killerin aktifleştirilmesi	10
1.2. Adsorpsiyon	12
1.2.1. Adsorpsiyon nedir	12
1.2.2. Adsorpsiyonun kullanım alanları	13
1.2.3. Adsorpsiyon türleri	13
1.2.4. Adsorpsiyonu etkileyen etmenler	15
1.2.5. Adsorpsiyonun kinetiği ve kinetik modelleri	19
1.2.6. Adsorpsiyon izotermi	24
1.2.7. Adsorpsiyon termodinamiği	29
1.3. Kullanılan Aletsel Yöntemler	32
1.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	32
1.3.2. Gözenek dağılımı ve yüzey alanının belirlenmesi	32
1.3.3. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)	32
1.3.4. Termal (ısı) analiz yöntemi	33
1.3.5. X-ışınları floresans analizi (XRF) ve x-ışını difraksiyon analizi (XRD) ..	34
1.4. Boyar maddeler	34

	Sayfa
1.4.1. Malahit yeşili	35
1.4.2. Kristal viyoleto	36
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1. Kullanılan Kimyasallar	41
3.2. Koçpınar/Siirt Kilinin Tedarik Edilmesi.....	41
3.3. Kilin Asit ile Aktivasyonu	41
3.4. Adsorpsiyon Deneyleri	42
4. BULGULAR	45
4.1. Yüzey Morfolojisi.....	45
4.2. Yüzey Alanı Ölçümleri	47
4.3. XRF Analizleri.....	48
4.4. DTA – TGA Çalışmaları.....	49
4.5. FTIR Ölçümleri.....	51
4.6. Adsorpsiyon Denge Noktası Çalışması	53
4.6.1. KO ve KA killeri üzerine MY adsorpsiyon denge çalışması.....	53
4.6.2. KO ve KA killeri üzerine KV adsorpsiyon denge çalışması	54
4.7. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon İşlemine Etkisi	55
4.8. Başlangıç pH'ının Adsorpsiyon İşlemine Etkisi.....	57
4.9. Adsorpsiyon İzotermi	59
4.10. Adsorpsiyon Termodinamiği	71
4.11. Adsorpsiyon Kinetiği	75
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	81
KAYNAKLAR.....	85
ÖZ GEÇMİŞ	91

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Dünya kaolin rezervleri (İpekoğlu ve ark., 1997)	4
Çizelge 1.2. İllit killerine ait olası kimyasal bileşenler (Özmetin, 2007)	5
Çizelge 1.3. Bazı killerin içerikleri minerallere göre sahip oldukları spesifik yüzey alanları (Çankaya, 2017)	6
Çizelge 1.4. Seramik kaplama tesislerin bulunduğu bölgelerin dağılımı (Şahin, 2017) ..	8
Çizelge 1.5. 2011-2013 yılları arasında bazı dünya ülkelerinin seramik kaplama malzemeleri üretim oranları (Şahin, 2017)	8
Çizelge 1.6. Sütunlama sonrasında kilde meydana gelen değişimler (Uraz, 2015)	12
Çizelge 1.7. Killerin gözenek boyutları	12
Çizelge 1.8. Ortamdan uzaklaştırılan bazı kirleticiler	13
Çizelge 1.9. pH değişiminin uzaklaştırılan bazı boya türleri üzerindeki etkisi (Salleh ve ark., 2011)	16
Çizelge 1.10. Başlangıç derişiminin adsorpsiyon giderimi üzerine etkisi	17
Çizelge 1. 11. Boyutsuz ayırma sabiti (RL) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki (Alacabey, 2014)	26
Çizelge 1.12. Fonksiyonel gruplara göre bağ yapılarının parmak izi bölgeleri (İcyer ve Durak, 2020)	33
Çizelge 4.1. KO ve KA adsorbentlerine ait BET analizleri	47
Çizelge 4.2. KO kilinin XRF tablosu (bileşenlerin % değerleri)	49
Çizelge 4.3. KO kili üzerine MY boyar maddesi adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 5, V: 0.1 L, m: 0.2 g)	61
Çizelge 4.4. KA kili üzerine MY boyar maddesi adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 5, V: 0.1 L, m: 0.2 g)	61
Çizelge 4.5. KO kili üzerine KV boyar maddesi adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 5, V: 0.1 L, m: 0.4 g)	62
Çizelge 4.6. KA kili üzerine KV boyar maddesi adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 5, V: 0.1 L, m: 0.4 g)	62

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.7. KO ve KA killeri üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler	71
Çizelge 4.8. KO ve KA killeri üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler	72
Çizelge 4.9. KO ve KA killeri üzerine MY boyar maddesinin kinetik verileri (C0: 100 ppm, m: 0.1 g, V: 0.1 L)	76
Çizelge 4.10. KO ve KA killeri üzerine KV boyar maddesinin kinetik verileri (C0: 100 ppm, m: 0.1 g, V: 0.1 L)	77

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Silika tetrahedral yapıları. a. silika tetrahedral yapısı, b. silika tetrahedral yapıların bir araya gelerek oluşturdukları tanecikler (Şengöz, 2019).....	2
Şekil 1.2. Alüminyum veya magnezyum oktahedral yapılar (Şengöz, 2019).	2
Şekil 1.3. İçerdikleri tetrahedral oranına göre killeri (Şengöz, 2019).	3
Şekil 1.4. Killerin asit aktivasyonunu gösteren bir şekil (Kolancılar, 2016).....	10
Şekil 1.5. Sütunlama yönteminin şematik gösterimi (Uraz, 2015; Kolancılar, 2016)....	11
Şekil 1.6. Adsorpsiyon işleminde tutunma olayı (a. fiziksel adsorpsiyon, b. kimyasal adsorpsiyon).....	14
Şekil 1.7. Adsorpsiyon mekanizması (Balcı, 2007, değiştirilerek alınmıştır).	19
Şekil 1.8. Entropi, maddenin katı halinden gaz haline doğru artmaktadır.	30
Şekil 1.9. Malahit yeşilinin formül yapısının gösterimi (Malachite green oxalate (C.I. 42000) CAS 2437-29-8 115942, n.d.).	36
Şekil 1.10. Kristal viyoletin formül yapısının gösterimi (Mittal et al., 2010).	36
Şekil 4.1. KO kiline ait SEM görüntüsü (a. orjinal KO kili, b. MY ile muamele edilmiş, c. KV ile muamele edilmiş).	45
Şekil 4.2. KA kiline ait SEM görüntüsü (a. orjinal KA kili, b. MY ile muamele edilmiş, c. KV ile muamele edilmiş).	46
Şekil 4.3. KO kilinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 4.4. KA kiline ait adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği.	48
Şekil 4.5. KO kili için TGA-DTA grafiği.	50
Şekil 4.6. KA kili için TGA-DTA grafiği.	51
Şekil 4.7. KO kiline ait FTIR spektrum grafiği.	52
Şekil 4.8. KA kiline ait FTIR spektrum grafiği.	52
Şekil 4.9. KO ve KA kili üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyon denge noktası çalışması (C ₀ : 100 ppm, V: 0.25 L, m: 0.5 g, T: 303 K).	54

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. KO ve KA kili üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyon denge noktası çalışması (C_0 : 100 ppm, V: 0.25 L, m: 0.5 g, T: 303 K).	55
Şekil 4.11. KO ve KA kili üzerine MY boyar maddesinin adsorban miktarı çalışması (V: 0.1 L, C_0 : 100 ppm, T: 303 K, t: 60 dk).	56
Şekil 4.12. KO ve KA kili üzerine KV boyar maddesinin adsorban miktarı çalışması (V: 0.1 L, C_0 : 100 ppm, T: 303 K, t: 60 dk.).....	57
Şekil 4.13. KO ve KA killeri üzerine MY boyar maddesinin pH çalışması (C_0 : 100 ppm, V: 0.1 L, T: 303 K, m: 0.2 g, t: 60 dk.).....	58
Şekil 4.14. KO ve KA killeri üzerine KV boyar maddesinin pH çalışması (V: 0.1 L, T: 303 K, m: 0.4 g, t: 60 dk.).....	59
Şekil 4.15. KO kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).	63
Şekil 4.16. KO kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen Freundlich izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).	63
Şekil 4.17. KO kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen Temkin izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).	64
Şekil 4.18. KO kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen D-R izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).	64
Şekil 4.19. KA kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).	65
Şekil 4.20. KA kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen Freundlich izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).	65
Şekil 4.21. KA kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen Temkin izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).	66
Şekil 4.22. KA kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen D-R izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).	66
Şekil 4.23. KO kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).	67
Şekil 4.24. KO kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen Freundlich izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).	67
Şekil 4.25. KO kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen Temkin izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).	68

Şekil	Sayfa
Şekil 4.26. KO kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen D-R izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).	68
Şekil 4.27. KA kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).	69
Şekil 4.28. KA kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen Freundlich izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).	69
Şekil 4.29. KA kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen Temkin izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).	70
Şekil 4.30. KA kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen D-R izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).	70
Şekil 4.31. KO kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen termodinamik grafiği (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).	73
Şekil 4.32. KO kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen termodinamik grafiği (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).	73
Şekil 4.33. KA kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen termodinamik grafiği (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).	74
Şekil 4.34. KA kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen termodinamik grafiği (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).	74
Şekil 4.35. KO kili üzerine MY boyar maddesine ait kinetik grafikleri (C_0 : 100 ppm, m: 0.1 g, V: 0.1 L).	78
Şekil 4.36. KA kili üzerine MY boyar maddesine ait kinetik grafikleri (C_0 : 100 ppm, m: 0.1 g, V: 0.1 L).	78
Şekil 4.37. KO kili üzerine KV boyar maddesine ait kinetik grafikleri (C_0 : 100 ppm, m: 0.1 g, V: 0.1 L).	79
Şekil 4.38. KA kili üzerine KV boyar maddesine ait kinetik grafikleri (C_0 : 100 ppm, m: 0.1 g, V: 0.1 L).	79

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
ΔG°	Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi değişimi (kJ/mol K)
$\text{\AA}^\circ$	Ångström (10^{-10} m)
b	Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabiti (kJ/mol)
C_a	Adsorbanın birim kütlesinde 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	Fractional power sabiti
K	Kelvin (sıcaklık)
k_{D-R}	Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabiti
k_{1p}	Birinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik sabiti ($1/dk$)
k_{2p}	İkinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik modeli sabiti ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$)
ka	Adsorpsiyon sabitleri
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
k_d	Desorpsiyon sabitleri
K_f	Freundlich denklem sabiti
K_L	Langmuir sabiti (L/mg)
k_p	Eğim hız sabiti (Fractional Power)
k_p	Partikül içi difüzyon hız sabiti

Simgeler	Açıklama
Kt	Temkin izoterm sabiti (L/mg)
m²	Metrekare
mg	Miligram
n	Adsorpsiyon yoğunluğu, sabiti
nm	Nanometre
°C	Sıcaklık (Celcius)
pH	Hidrojen iyonu konsantrasyonunun 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 izoterm inde boyutsuz sabit ayırma faktörü
t	Zaman (dk.)
T	Mutlak sıcaklık (K)
v	Fractional power sabiti
α	Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
B	Desorption sabiti (g/mg)
ε	Polanyi potansiyeli

Kısaltmalar	Açıklama
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
BET	Yüzey Alanı Ölçümü
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EL	Elovich Kinetik Modeli
FP	Kademeli Güç Modeli
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

Kısaltmalar	Açıklama
ID	Partikül İçi Difüzyon Modeli
KA	Aktifleştirilmiş Koçpınar/Siirt Kili
KO	Doğal Koçpınar/Siirt Kili
KV	Kristal Violet
MY	Malahit Yeşili
PFO	Yakınlaştırılmış Birinci Dereceden Kinetik Modeli
PSO	Yakınlaştırılmış İkinci Dereceden Kinetik Modeli
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TÜDAV	Türk Deniz Araştırmaları Vakfı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-ışını Difraksiyon Analizi
XRF	X-ışınları Floresans Analizi

1. GİRİŞ

1.1. Killer

1.1.1. Kil nedir ve özellikleri nelerdir

Killer, tanecik boyutuna göre 1/256 mm den daha küçük taneciklere sahip toprak çeşitleridir fakat kil olmadığı halde bu boyuttan daha küçük taneciklere sahip maddelerin varlığı da bilindiği için, kili sadece boyutuna göre tarif etmek zordur (Alacabey, 2014).

Killeri diğer maddelerden ayıran birçok özelliği mevcuttur. Mesela bu yapının su içinde çamurlaşması, su ile temasında şişmesi veya pilastiksi özellik göstermesi ya da kohezyon özelliğe sahip olması kili diğer maddelerden ayıran bazı özellikleridir (Ural, 2019).

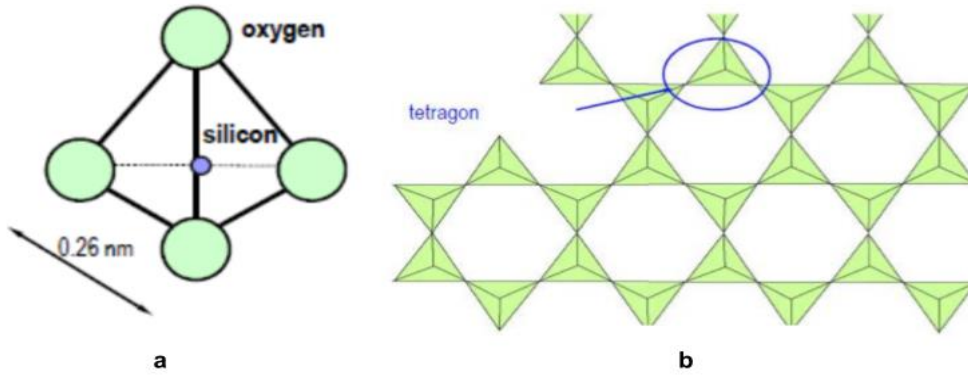
Plastisite özellik, kilin su ile temasında yapısının esnek bir özelliğe bürünmesi olarak tarif edilebilir. Bu özelliği sayesinde kolayca şekil alabilen killer, çeşitli sanat dallarında veya çanak, çömlek gibi ev eşyalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Kilin bu özelliğinin yalnızca su ile temas etmesi ile ortaya çıktığı ve bazı çalışmalarda farklı sıvıların kullanıldığı halde plastisite özelliğinin görülmediği bildirilmiştir. Bu özellik kilin sıcaklığı arttıkça azalmaktadır (yaklaşık 373 K) çünkü sıcaklığı artan kilin içindeki su buharlaşmakta böylece sert bir yapıya bürünmektedir.

Şekil alan kilin yapısındaki su sıcaklık arttıkça uzaklaşır fakat bu durumda kil şeklini yine de kaybetmez kohezyon etkisi olarak da bilinen bu özellik, daha önce değindiğimiz gibi onu çeşitli alanlarda kullanılmakta başarılı kılar (Greenwood ve Earnshaw, 1997; Uraz, 2015).

Genellikle killer doğada saf halde bulunmazlar, başka mineraller ile beraber bulunurlar. Bu durum killerin farklı renkte olmasına sebep olabilmektedir. Sarı, beyaz, kahverengi gibi farklı renkleri bulunan killerin bu renklere sahip olması içerdiği minerallerin farklı olmasından veya saf olup olmamasından kaynaklanmaktadır. Örneğin bir kilin aldığı renk, yapılarında Fe_2O_3 veya TiO_2 gibi mineralleri içermelerine göre değişiklik göstermektedir (Yıldız ve Kuşcu, 2017).

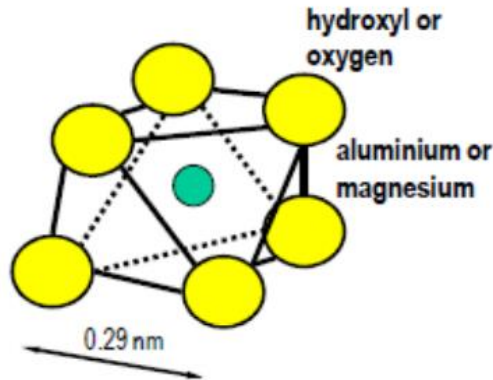
1.1.2. Kilin yapısı nasıldır

Killer yapısal olarak silika tetrahedral veya alüminyum oktahedral şeklinde iki farklı grupta görünürler. Silika tetrahedral, Silisyum atomuna bağlı oksijen veya hidroksil iyonlarından meydana gelir. Diğer bir ifade ile merkezde silisyum, köşelerde ise oksijen veya hidroksil iyonları yer alır (Şekil 1.1).



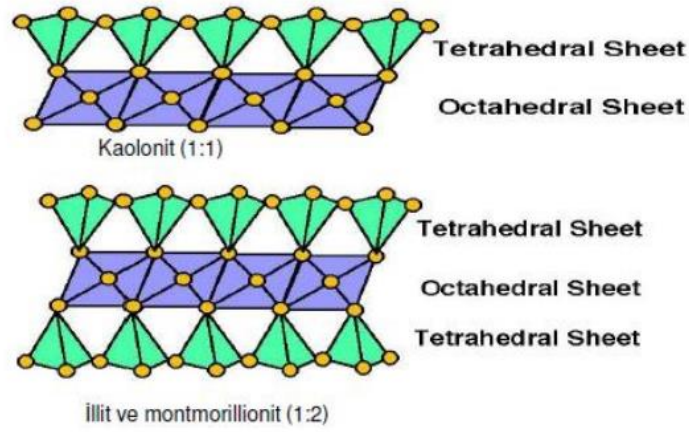
Şekil 1.1. Silika tetrahedral yapıları. a. silika tetrahedral yapısı, b. silika tetrahedral yapıların bir araya gelerek oluşturdukları tanecikler (Şengöz, 2019).

Alüminyum oktahedral yapılar ise merkezde alüminyum veya magnezyum, köşelerde ise hidroksil veya oksijen iyonun yer aldığı kilerdir. Bu yapılar sekiz köşeli bir görünüm arz ederler (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Alüminyum veya magnezyum oktahedral yapılar (Şengöz, 2019).

Çoğu zaman bu iki yapı bir arada bulunurlar ve farklı şekiller oluştururlar. Silisyum tetrahedral üst ve altta, alüminyum oktahedral ise ortada yer aldığı bu yapılar birçok kil bileşimini meydana getirmektedir (Şekil 1.3). Bunlar içerdikleri silisyum tetrahedral oranına göre 1:1 ya da 2:1 şeklinde gösterilir. 1:1 oranına sahip kil tanecikleri (örneğin kaolinler) arasındaki bağlar güçlü olduğundan bunları ayırmak zordur bu nedenle bunlar su içinde çok fazla şişmezler fakat 2:1 oranına sahip kil tanecikleri (örneğin montmorillonitler) arasında zayıf hidrojen bağları bulunduğundan buraya su kolaylıkla girmekte ve bu tür killerin hacmi çok fazla artmaktadır (Şengöz, 2019; Taner, 2019).



Şekil 1.3. İçerdikleri tetrahedral oranına göre killeri (Şengöz, 2019).

1.1.3. Kil mineralleri

Kaolin grubu killeri

Kaolin çok sık bulunabilen, alüminosilikat ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) mineralleri ile oluşmuş 1:1 tipi kil çeşididir. 1:1 tipi olduğu için yapısına fazla su alamaz bu nedenle şişme oranı yüksek değildir (Koyuncu ve ark., 2005).

Işığ yansıtma özelliğinden dolayı kâğıt veya aspirin gibi maddeler için beyazlatıcı olarak kullanılan kaolinin en iyi bilinen minerali kaolinit mineralidir. Bununla beraber kuvars, demir, hematit gibi mineralleri de içermektedir. Ayrıca kaolinin içerdiği $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı kilin kalitesini belirleme yönünden oldukça önem arz etmektedir.

Bu oranın 2/1 düzeyinde olması aranan ve istenen bir özelliktir çünkü bu oran kaolinin kalitesini göstermektedir. Diğer killeri de ise $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı yaklaşık 3/1 şeklindedir.

Kaolinler, birçok farklı şekilde sınıflandırılabilir. Örneğin fiziksel olarak sınıflandırılan kaolinler; sert, döküm veya yağlı olabildiği gibi, kullanım alanına göre de çimento, fayans, kâğıt şeklinde sınıflandırmak mümkündür. Bunlara ek olarak kaolin killeri içerdikleri minerallere göre de gruplandırabiliriz. Bunlar; demirli, alüminli veya silisli kaolinlerdir (İpekoğlu ve ark., 1997; Alacabey, 2014; Taner, 2019; Tefek, 2016).

Kaolinin kullanım alanının fazla olmasına karşın ülkemizde kaolin üretimi halen yeterli düzeyde değildir. Yaklaşık olarak 65 ya da 70 işletmeden yılda aşağı yukarı 110.000 ton kaolin üretilmektedir (Seyhan, 1978). Bu oranın ABD'nin yılda ürettiği 8.5 milyon ton kaolin ile karşılaştırıldığında oldukça az olduğu açıkça görülmektedir (Mathur, 2002). Bunun nedenleri arasında Türkiye'de kaolin yataklarının diğer ülkelere göre çok fazla olmaması olabilir. Örneğin aşağıdaki Çizelgede bazı ülkelerin kaolin rezervleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Dünya kaolin rezervleri (İpekoğlu ve ark., 1997)

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

Ayrıca arz-talep ilişkisi de bu durumu belirleyen etmenler arasında sayılabilir (İpekoğlu ve ark., 1997).

İllit grubu killeri

Yapı olarak montmorillonite benzemekle beraber illitler, kimyasal olarak olanlardan ayrılırlar. Molekül formülü $(\text{OH})_4\text{K}_y(\text{Al}_4.\text{Fe}_4.\text{Mg}_4.\text{Mg}_6) (\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y)\text{O}_{20}$

şeklindedir. Eğer y değeri 2'ye eşit ise ayrıca magnezyum ve demir içermiyorsa bu formül muskovitin formülü olur. Tabakaları arasında bulunan potasyum iyonu sayesinde sağlam bir yapıya sahiptir bu nedenle su alma kapasitesi azdır ve çok fazla şişmezler yapı olarak da diğer killere göre daha ince ve karmaşık bir görünüm arz ederler (Grim, 1939; Uraz, 2015).

Toplam killerin yarısına yakınıni oluşturan illitler bu yönüyle büyük bir öneme sahiptirler örneğin ülkemizin toplam kil rezervinin yaklaşık üçte birini illitler meydana getirir.

Sahip oldukları yapısal özellikler nedeniyle ağır metal gibi kirleticileri veya atık sulardan besin uzaklaştırmada kullanılırlar. Yapısında daha çok SiO_2 (ortalama %49.51), Al_2O_3 (ortalama %26.58), Fe_2O_3 (ortalama %4.41), K_2O (ortalama %7.75) gibi bileşikler bulunur bunların dışında FeO , MgO , CaO , Na_2O , TiO_2 , H_2O^+ ve H_2O^- gibi bileşikler de yer alabilir. Aşağıda illit kilinin olası bileşimi Çizelge halinde verilmiştir (Özmetin, 2007).

Çizelge 1.2. İllit killerine ait olası kimyasal bileşenler (Özmetin, 2007)

Bileşen	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	51.22	49.26	50.20	53.6	47.4	45.7	49.2
Al_2O_3	25.91	28.97	7.80	27.0	35.6	35.1	25.7
Fe_2O_3	4.59	2.27	17.90	0.96	1.50	1.14	2.49
FeO	1.70	0.57	1.80				
MgO	2.84	1.32	3.23	2.75	0.30	0.35	2.73
CaO	0.16	0.67	0.81	0.24	0.02	0.06	0.25
K_2O	6.09	7.47	6.42	8.47	9.12	7.95	8.73
Na_2O	0.17	0.13		0.05	0.53	0.24	0.29
TiO_2	0.53	0.05		0.33	0.23	0.69	0.20
H_2O^+	7.14	3.22	11.27				
H_2O^-		6.03					

Montmorillonit grubu killeri

Ampirik formülü $\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ şeklinde olan montmorillonit, üç tabakalı kil minerali grubunda yer almaktadır fakat kimyasal yapısı yönüyle bakıldığında bu kil, silikat içerikli killer grubunda bulunmaktadır.

Gözenek yapısı yüksek, şekillendirilebilir ve yumuşak bir yapıya sahip montmorillonitin molekül ağırlığı ve yoğunluğu sırasıyla 549.07 g/mol ve 2.35 g/cm³'dür.

Birçok farklı renklerde bulunabilen bu kil, diğer simektit killeri gibi 2:1 tabakalı bir yapı arz eder bu yapıda iki silika grubu arasına bir alüminyum oktahedral grubu sıkışmıştır.

SEM görüntülerinde düzensiz şekilli veya çubuk şeklinde bir görünüm gösteren montmorillonitler bentonit killерinin yapısını meydana getirdiklerinden bentonit yataklarında bolca bulunabilirler.

Montmorillonit grubu killeri yüksek değıştirilebilir katyonik türlere sahiptir. Bunun nedeni ise Si atomları ile Al atomlarının yer değıştirilebilir bir yapıda olmasından kaynaklanır (Uraz, 2015; Taner, 2019; Bucak, 2020).

Montmorillonit killeri yapısında yer alan su nedeniyle şişme özelliğine sahiptir, tabaklar arasında bulunan Na^+ ve Ca^{2+} iyonları su alma sırasında katyon değışimine maruz bırakılabileceğı için aktifleştirmede sıklıkla kullanılmaktadır. Bu durum zaten diğеr killere göre daha fazla yüzey alanına sahip olan kilin yüzey alanını daha fazla arttırmaktadır (Çankaya, 2017).

Çizelge 1.3. Bazı killerin içerikleri minerallere göre sahip oldukları spesifik yüzey alanları (Çankaya, 2017)

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

Klorit grubu killeri

Silikat tabakalar arasındaki etkileşimi güçlü olan kloritler, üç tabakadan meydana gelmiş yapılardır. Bu güçlü etkileşimleri nedeniyle suda şişme özelliğı çok kısıtlıdır (Bal, 2019).

İlk dönemlerde içeriğinde bol miktarda demir ihtiva etmeleri ile beraber, oluştuğı yerin derinlik ve diyajenez-metamorfizma değеrlerinin artması ile beraber yapısında magnezyum miktarında da artış görölmektedir (Akman, 2018).

Sepiyolit grubu killeri

Lifli bir yapıya ve düşük iyon değıştirme kapasitesine sahip sepiyolitler, içerdikleri magnezyum silikat ile beraber su barındıran yüksek yüzey alanlarına sahiptir. Ortorombik

kristal yapılı ve mikroskobik bir yapıdadır bununla beraber içeriğinde Fe, Ni, Al, Cu ve Mg iyonları bulunmaktadır.

$\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ şeklinde formülize edilen sepiolitler, MgO veya $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ile çevrili iki tane tetrahedral silika tabakadan meydana gelirler. Doğada iki farklı şekilde çökelme gösteren bu killer, amorf yapıda bir görünüm arz ederek yumruğa benzeyen türlerine α -sepiyolit denir. Görünümü yassı veya yuvarlak partiküller biçiminde olanları ise β -sepiyolit olarak adlandırılmaktadır. Lületaşı olarak da isimlendirilen α -sepiolitler işlenmeye en uygun sepiolit kil türüdür buna karşın β -sepiolitler ise yataklar halinde sıralanır.

Lületaşları, ticari bir değere sahip beyaz-gri renklerde bir sepiyolittir. Saflık derecesine göre beyazlığı da artmaktadır. İçerdiği su nedeniyle kolay işlenebilir olması onu kullanılabilir duruma getirmiştir. Bununla beraber endüstriyel sepioliteler de lületaşları arasındaki bazı yapısal farklar ile beraber çokça kullanılmaktadır (Suna, 2019).

1.1.4. Killer nerelerde kullanılır

Killer, sahip oldukları yapılar nedeniyle oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Kozmetikten, seramik üretimine; sağlıktan inşaata kadar oldukça geniş bir yelpazeye dağılan kullanım alanları nedeniyle ülke ekonomisine katkısı çok büyüktür.

Seramik alanında kullanımı

Seramik, pişmiş toprak adı ile de anılan ve ana malzemesi kil olan bir üründür. Bazı kaynaklarda insan tarihi ile eşdeğer tutulan kilden sanat oluşturma; bir toplumun kültürünü, dini yaşayışını veya tarihini simgelemekte kullanılır.

Dünyada ve ülkemizde çok eski zamanlardan beri kullanılan seramik sanata ait bulgular Anadolu'da yaklaşık 8000 yıl öncesine uzanmaktadır (Erman, 2012).

Dünya ülkeleri sıralamasında Çin, diğer ülkelere göre en büyük seramik üretici konumunda olmasına karşın Brezilya, Hindistan ve İran gibi ülkelere de üretim oldukça büyük rakamlara ulaşmaktadır. Türkiye'de ise seramik sektöründeki yükselişi özellikle 1950'li yıllarda başlayarak günümüze kadar artarak devam etmektedir (Çizelge 1.5). İstanbul, Eskişehir, Uşak, İzmir, Çanakkale, Bilecik, Kütahya, Yozgat ve Aydın gibi

şehirlerin liderliğini yaptığı seramik üretimi ile beraber bu sektöre yönelik işletmelerin de en fazla bulunduğu bölgeler buralardır (Çizelge 1.4) (Şahin, 2017).

Çizelge 1.4. Seramik kaplama tesislerin bulunduğu bölgelerin dağılımı (Şahin, 2017)

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

Çizelge 1.5. 2011-2013 yılları arasında bazı dünya ülkelerinin seramik kaplama malzemeleri üretim oranları (Şahin, 2017)

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

Kâğıt üretiminde kullanımı

Tarih içinde kâğıt üretimi ile ilgili çok fazla farklı yöntemler denenmesi ile beraber günümüzde bu üretim için killeri tercih edilmektedir. Örneğin, kâğıt üretiminde kullanılan toplam malzemenin yaklaşık %85'ini bir kil minerali olan kaolinler oluşturmaktadır. Bunun nedenleri arasında kaolinin iyi bir beyazlatıcı olması, ince bir film oluşturmaya elverişli olması sayılabilir.

Şu anda en büyük kaolin üreticileri arasında sayılan, Gürcistan, ABD ve Birleşik Krallık gibi ülkelerin yanında Türkiye, 2011 ile 2015 yılları arasında yıllık yaklaşık 700 milyon dolarlık ithalat verileri ile dünyada 13. sırada yer alırken, yıllık yaklaşık 40 milyon dolarlık ihracat hacmi ile 28. sırada bulunmaktadır (Bundy ve Ishley, 1991; Adıgüzel, 2018).

İnşaat alanında kullanılması

İnşaat sektöründe sıklıkla kullanılan çimentonun hammaddesi arasında kil önemli bir yer işgal etmektedir. Ayrıca hâlihazırda kullanılan kil minerallerine ek olarak da

çamur taşı veya kil taşı denilen yapıların alternatif olarak kullanılması üzerinde çalışmalar da yapılmaktadır (Korkmaz, 2019).

Elde edilen kilin bir miktarının çimento sanayinde kullanılması hem ekonomik olarak hem de inşaat sektörünün gelişmesi açısından olumlu bir olaydır. Örneğin 1939 yılında yıllık toplamda dört şirket ile 5.5 milyon türk lirası değerinde 300.000 ton çimento üretilmiş iken, bu rakam 2000’li yıllarda 49 entegre tesis ve 18 işletme ile yıllık 70 milyon tonu aşan bir seviyeye ulaşarak Avrupa’da birinci, dünyada ise dördüncü sıraya yükselmiştir (Özeken, 2012; Bağrıaçık ve ark., 2016; Yücel ve Kandir, 2018).

Sağlık alanında kullanılması

Kilin sağlık alanında kullanılması neredeyse insanlık tarihi kadar eskilere dayanmaktadır. Çok eski tarihlerde bile insanlar, kili bazı yaraları iyileştirmek için veya cildi temizlemek için kullanmışlardır. Mısır, Mezopotamya ve Eski Yunan uygarlıkları üzerinde yapılan araştırmalarda killerin sağlık alanında kullanıldığını gösteren birçok keşif elde edilmiştir. Örneğin Eski Mısır Kraliçesi Kleopatra, ölü denizden temin ettiği killeri kozmetik amaçlı olarak kullanmış, buna ek olarak Marco Polo seyahatleri sırasında müslüman hacıların ateşi düşürmek amacıyla killeri kullandıklarını gördüğünü aktarmıştır (Carretero, 2002).

Günümüzde killerin sağlık alanında kullanılması halen devam edilen bir uygulamadır. Halk arasında ciltteki yaraların iyileştirilmesi amacıyla lapa şekline getirilen kil, deriye sürmek suretiyle kullanılmasına ek olarak, tıp alanında Gastrointestinal koruyucu olarak oral veya toz halinde de alınabilmektedir. Yüksek adsorplama kapasitesi ve iyon değiştirme özelliği nedeniyle killer belki de en fazla kozmetik alanında kullanılmaktadır. Ciltteki fazla yağın alınması, akne tedavisi, nemlendirme ve selülit tedavisi killerin kozmetikte kullanıldığı uygulamalardan bazılarıdır (Şahne ve ark., 2013).

Adsorpsiyon alanında kullanılması

Adsorpsiyon, ortamda bulunan kirleticilerin bir adsorbent yardımı ile uzaklaştırılması işlemidir. Killer, gözenekli yapıya sahip malzemeler oldukları için

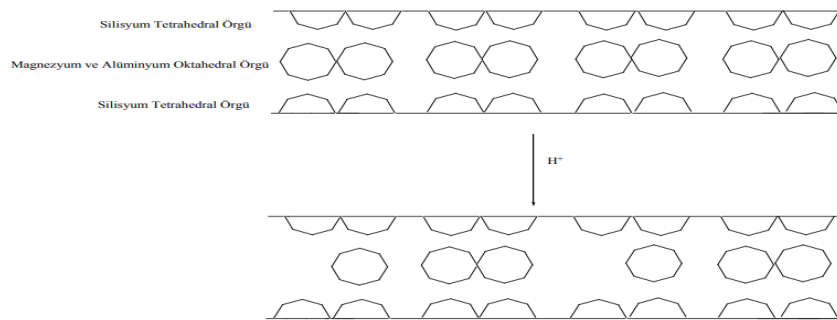
adsorpsiyon işleminde sıkça kullanılmaktadır. Örneğin, Alacabey (Alacabey, 2014) doktora tez çalışmasında Cr, Co, Cd gibi bazı ağır metallerin uzaklaştırılmasını incelemiştir; Özmetin (Özmetin, 2007), yine kendi doktora tez çalışmasında boyar maddelerden biri olan Metilen mavisinin uzaklaştırılmasını işlemiştir. Bunların dışında, CO₂ uzaklaştırma (Hashemifard ve ark., 2011), aromatik hidrokarbonların uzaklaştırılması (Ugochukwu ve Fialips, 2017) killerin adsorpsiyon alanında kullanıldığı diğer uygulamalardır.

1.1.5. Killerin aktifleştirilmesi

Killer sahip oldukları gözenek yapılarından dolayı çokça kullanılırlar. Fakat, onların bu gözenek miktarı çoğu durumlardan arttırılmak istenmektedir. Bu amaçla kullanılan yöntemlere aktifleştirme (activation) denilmektedir. Aktifleştirmede kullanılan yöntemleri şu şekilde sıralamak mümkündür.

Asit ile aktivasyon yöntemi

Asit ile aktivasyon yöntemi killerin aktivasyonunda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde belirli bir sıcaklık ve konsantrasyonda asit ile karıştırılan killedeki Fe, Al, Mg gibi metalik iyonlar, H ile yer değiştirir böylece yüzey alanı arttırılmış kil elde edilir fakat kilin iyon değiştirme kapasitesinde azalma meydana gelir. Bu işlemde; asit konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi gibi etkenler işlemin sonucu üzerinde etkilidirler (Kolancılar, 2016).



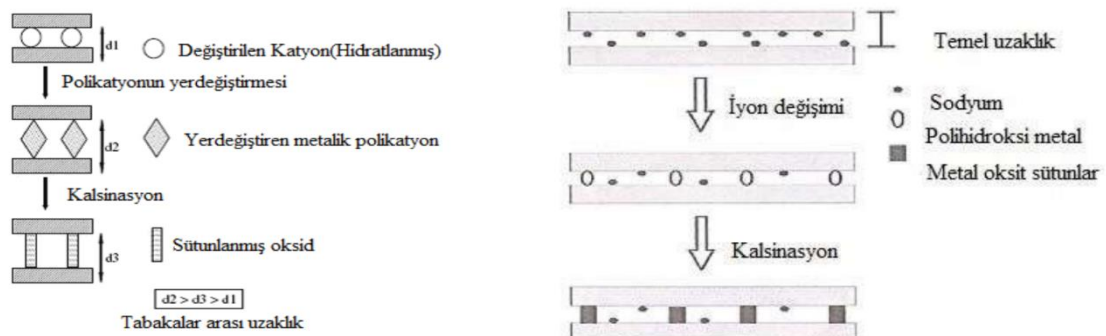
Şekil 1.4. Killerin asit aktivasyonunu gösteren bir şekil (Kolancılar, 2016).

İyon yükleme yöntemi

Kilin yapısında yer alan Ca^{+2} , K^+ , Na^+ gibi katyonları Fe^{+3} , Al^{+3} , Zn^{+2} gibi katyonlar ile değiştirdiğimizde yüzey alanının asitliğini arttırmış modifiye kil elde ederiz. Bu işlem genellikle belirli sıcaklık aralığında (373 - 473 K) yapılmaktadır. Böylece kilin yapısındaki suyun büyük bir kısmı (yaklaşık %95) uzaklaştırılmış olunur. Fakat, daha yüksek sıcaklıklarda suyun tamamı uzaklaşacağından kil içinde çökme meydana gelebilir bu durum Bronsted asitliğinin azalmasına, Lewis asitliliğinin maksimum seviyeye çıkmasına yol açar. Yalnız ısıtma işlemindeki maksimum nokta yükleme yapılacak katyonun cinsine göre değişebilmektedir. Bazı katyonlarda daha fazla ısıtma gerekebilir (Kolancılar, 2016).

Sütunlama yöntemi

Sütunlama yöntemi, kilde bulunan Ca ve Na iyonları gibi alkali iyonlar ile Zr, Ga, Fe, Cr ve Ti gibi iyonların yer değiştirilmesi işlemine dayanmaktadır. Hidroksimetal iyonlar genelde $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gibi tuzların NaOH ile karıştırılması ile elde edilirler ve bu metaller Na, Ca gibi alkali metallere göre daha büyük oldukları için kilin gözenek yapısında artışa neden olurlar (Çizelge 1.6). Tabakalar arasına girmiş hidroksimetal katyonlar, kilin 673 - 773 K sıcaklığa kadar ısıtılıp yapısındaki suyun uzaklaştırılması (kalsinasyon) sonucunda kararlı metal oksitler şeklinde tabakalar arasına yerleşir bu işlem Şekil 1.5’de şematize edilmiştir (Uraz, 2015; Kolancılar, 2016).



Şekil 1.5. Sütunlama yönteminin şematik gösterimi (Uraz, 2015; Kolancılar, 2016).

Çizelge 1.6. Sütunlama sonrasında kilde meydana gelen değişimler (Uraz, 2015)

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

1.2. Adsorpsiyon

1.2.1. Adsorpsiyon nedir

Adsorpsiyon, sulu çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan ekonomik bir yöntemdir. Bu işlem iki türlü olabilmektedir. Bunlardan biri fiziksel adsorpsiyon denilen ve van der Waals kuvvetlerin etkisi altında gerçekleşen adsorpsiyon iken, diğeri ise ortamdaki madde ile yüzey arasındaki kimyasal bağ sonucu oluşan kimyasal adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon işlem basamaklarında katı madde (adsorbent) yüzeyinde bulunan gözenekler sayesinde ortamdaki uzaklaştırılmak istenen madde yüzeye tutunur. Maddelerin yüzeye tutunması işlemine adsorpsiyon, yüzeye tutunan maddenin yüzeyden ayrılması işlemine ise desorpsiyon denilmektedir.

Adsorpsiyon işlemi yüzey ile ortam arasındaki dengesizlikten ileri gelmektedir. Bu dengesizlik; derişim, basınç veya elektrostatik kuvvetlerin etkisi ile ilişkilidir. Bu nedenle her madde az veya çok adsorplama özelliğine sahiptir fakat maddenin adsorplama kapasitesi maddenin yüzey alanı ve yüzey özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, bu ilişki adsorbentin sahip olduğu gözenek sayısına ve gözenek boyutuna da bağlıdır. Makro gözenekler, mezo gözenekler ve mikro gözenekler olarak adlandırılan bu gözeneklerin boyutları şu şekilde belirlenmiştir.

Çizelge 1.7. Killerin gözenek boyutları

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

Adsorpsiyon işlemi kendiliğinden meydana gelen bir işlem olduğundan Gibbs serbest entalpisi (ΔG^0) daima negatiftir (Alacabey, 2014; Atkins ve Paula, 2006).

1.2.2. Adsorpsiyonun kullanım alanları

Adsorpsiyon, çözeltilerdeki veya ortamdaki kirleticilerin uzaklaştırılması işlemi olduğu için kullanım alanı oldukça fazla olan bir işlemdir. Bu doğrultuda adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırmada kullanılan bazı kirleticileri şu şekilde sıralamak mümkündür.

Çizelge 1.8. Ortamdan uzaklaştırılan bazı kirleticiler

Uzaklaştırılan kirletici	Kaynak
Tekstil boyaları	(Çalışkan, 2018) - Basic blue ve Neutral red
	(Ersoy ve ark., 2014) - Bazik mavi -16
	(Polat ve Orhan, 2019) - Metilen mavisi
	(Datta ve ark., 2016) - Malahit yeşili ve Rhodamine B
	(Acemioğlu ve ark., 2018) - Safranin-O
Ağır metaller	(Mahramanlıoğlu ve ark., 2002) - Cr(III)
	(Alacabey, 2014) - Cr, Co, Cd
	(Gök ve Mesutoğlu, 2018) - Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II)
Gazlar	(Yılmaz, 2017) - CO ₂
	(Alver ve ark., 2014) - SO ₂
	(Gottfried ve ark., 2003) - CO
İyonlar	(Erçetin ve Yalçın, 2002) - Fosfat
	(Akosman ve Özdemir, 2018) - Nitrat

Adsorpsiyon işleminin bu kadar fazla kullanılmasının temelinde onun ekonomik bir yöntem olması yatar ayrıca bu yöntemin uzaklaştırmada oldukça verimli olması adsorpsiyonun tercih sebepleri arasında bulunmaktadır.

1.2.3. Adsorpsiyon türleri

Fiziksel adsorpsiyon

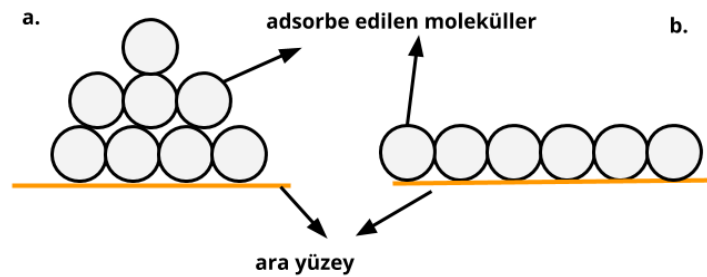
Fiziksel adsorpsiyon, van der Waals kuvvetleri etkisinde meydana gelen ve denge süresi genellikle küçük bir adsorpsiyondur. Bu adsorpsiyonda çözelti içindeki veya ortamdaki madde ile yüzey arasında zayıf bir bağ oluşur. Bu tıpkı basınç nedeniyle sıvılaştıran gaz molekülleri arasında meydana gelen bağ gibidir. Düşük adsorpsiyon ısınasına sahip (yaklaşık 20 kJ mol⁻¹) bu bağ nedeniyle yüzeyde herhangi bir bozunma meydana

gelmez ve genellikle tersinir bir durum yaşanır. Birden fazla katman oluşumu gözlemlenen fiziksel adsorpsiyonun hızı, sıcaklığın değişmesi, ortama eklenen maddenin derişiminin azaltılması veya artırılması, basınç gibi etmenlerden etkilenerek artabilir ya da azalabilir. Fiziksel adsorpsiyonda aradaki bağlar zayıf olduğu için moleküller ara yüzey üzerinde yer değiştirebilir (Atkins ve Paula, 2006; Alacabey, 2014; Uraz, 2015).

Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak absorbe edilen madde ile yüzey arasında elektron alışverişi sonucu bir kimyasal bağ meydana gelmesi ile oluşur. Hâlbuki fiziksel adsorpsiyonda elektron alışverişi gözlenmemektedir. Bundan ötürü bu tür adsorpsiyon çeşidinde adsorpsiyon ısısı yüksektir (yaklaşık 200 kJ/mol) ve yine fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak tek tabakalı bir tutunma gözlenmekte böylece yüzeyin adsorpsiyon kapasitesi bitmiş olmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyonların büyük çoğunluğu tersinmezdir yani geri dönüştürülebilir değildir. Tutunan maddelerin uzaklaştırılması (rejenerasyon) genellikle çok yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması ile sağlanmaktadır. Ayrıca uzaklaştırılan maddeler yüzeydeki sıkı bağlanma nedeniyle ara yüzey üzerinde hareket etmezler. Bu sıkı bağlar genellikle sıcaklık artışıyla daha fazla kuvvetlenmektedirler (Şahan, 2007; Alacabey, 2014; Uraz, 2015).



Şekil 1.6. Adsorpsiyon işleminde tutunma olayı (a. fiziksel adsorpsiyon, b. kimyasal adsorpsiyon).

Yer değiştirme adsorpsiyonu

Kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan başka bir yöntem de iyon değiştirme yöntemi olarak da adlandırılan yer değiştirme adsorpsiyonudur. İyon değiştirme adsorpsiyonu, uzaklaştırılmak istenen ağır metaller gibi iyonlar ile genellikle daha küçük iyon yüküne sahip katyonların yer değiştirmesi prensibine dayanmaktadır. Bununla beraber bu yöntem suların dezenfeksiyonunda ya da yumuşatılmasında da kullanılır. Bu amaçla iyon değiştirici reçinelerin kullanıldığđ işlemin kullanım alanı sınırlıdır (Kayman, 2009; Alacabey, 2014).

1.2.4. Adsorpsiyonu etkileyen etmenler

Başlangıç pH değerlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi

pH, adsorpsiyona etki eden önemli etkenlerden biridir. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında pH etkisini de test etmek gerekmektedir. pH değerinin artması veya azalması, uzaklaştırılacak maddeye bağlı olarak adsorpsiyon miktarının artmasına ya da azalmasına neden olmaktadır. pH değişimi sırasında ortamdaki hidronyum (H_3O^+) veya hidroksil (OH^-) iyonları adsorban tarafından tercih edilebilir ve bu durum diğer maddelerin uzaklaştırılmasını azaltabilir örneğin uzaklaştırılacak madde anyonik bir madde ise, ortamın pH değerinin artırılması adsorban üzerindeki negatif bölgelerin artmasına neden olacağından genellikle daha az adsorpsiyona uğrayacaktır. Benzer durum uzaklaştırılacak boyar maddenin ya da iyonun katyonik olmasında da geçerlidir. Çizelge 1.9 uzaklaştırılan bazı kirleticilerin ortamın pH değerinden nasıl etkilendiği hakkında bizlere fikir vermektedir (Karaer, 2010; Alacabey, 2014).

Çizelge 1.9. pH değişiminin uzaklaştırılan bazı boya türleri üzerindeki etkisi (Salleh ve ark., 2011)

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

Adsorbanın cinsinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Adsorpsiyon işleminde genellikle aktif karbon, kil, pomza gibi gözenekli yapılar kullanılır. Her adsorban cinsinin sahip olduğu farklı özellikler (toplam yüzey alanı, gözenek sayısı, yüzeyin yapısı gibi) adsorpsiyon oranını etkilemektedir.

Yüzeyin yapısı ve yüzey alanının adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Tüm katı maddelerin az veya çok adsorplama özelliği vardır fakat, bir maddenin adsorplama özelliğinin fazla olması adsorbanın toplam yüzey alanı ile ilişkilidir. Toplam yüzey alanı, maddede bulunan gözenek sayısı ve gözenek yapısı ile belirlenir. Makro, mezo ve mikro olarak gruplandırılan bu gözenekler, madde üzerindeki oyuklardır ve bunların toplam hacmi, toplam yüzey alanını gösterir. Adsorpsiyon işleminde genellikle 100 m²/g ile 3000 m²/g arasında yüzey alanına sahip mikro veya mezo gözenekli adsorbanlar tercih edilirler. Makro gözenekli yapılar ise asit gibi maddeler ile aktive edilmek suretiyle mezo ya da mikro gözenek yapısına çevrildikten sonra kullanılırlar (Uraz, 2015).

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Adsorpsiyon işlemini etkileyen başka bir değişken ise sıcaklıktır. Genellikle sıcaklık artışı, iyon ya da maddelerin hareket hızını arttırdığı için adsorpsiyonun artmasına neden olur. Fakat adsorpsiyon ekzotermik bir olay ise bu durumda sıcaklık artışı tutunma miktarını azaltma eğilimi gösterecektir. Literatürde yapılan adsorpsiyon işlemlerinin genellikle ekzotermik işlemleri olduğu söylenebilir (Parlayıcı, 2016).

Derişimin adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Derişim miktarının artması, ortamdaki madde miktarının artmasına neden olur. Genel itibari ile derişimin artması giderimin azalmasına neden olmaktadır. Bunun nedeni ortamdaki uzaklaştırılacak madde miktarının artması adsorban yüzeyinin daha çabuk doyuma ulaşmasına ve zamanla azalması olduğu söylenebilir (Şenol, 2020).

Çizelge 1.10'da uzaklaştırılan maddenin başlangıç derişiminin artması ile uzaklaştırılma oranını göstermektedir.

Çizelge 1.10. Başlangıç derişiminin adsorpsiyon giderimi üzerine etkisi

Uzaklaştırılan madde	Başlangıç derişimi (ppm)	Uzaklaştırılma oranı (%)
Pb ²⁺	25 - 800	99-89 (Şenol, 2020)
DR 80 boyası	50-150	94 - 83.9 (Doulati Ardejani ve ark., 2008)
Nikel ağır metali	100-1000	65-19 (Yürekli, 2019)
Gümüş ağır metali	400-800	65-61 (Yürekli, 2019)
Metilen Mavisi	10-60	90-33 (Salisu ve ark., 2016)

Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Adsorban miktarı adsorpsiyon olayını etkileyen başka bir etmendir. Adsorban miktarının arttırılması bir noktaya kadar adsorpsiyon miktarının da artmasına neden olur fakat belirli bir noktadan sonra eklenen adsorban miktarı adsorpsiyonda herhangi bir artışa neden olmamaktadır bunun nedeni daha yüksek bir dozda aktif bölgelerin üst üste binmesinden ve partiküllerin agregasyonun artmasından kaynaklanıyor olabilir (Kılıç ve ark., 2015; Padmavathy ve ark., 2016).

Karıştırma hızının adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban miktarı, dozaj gibi parametrelere ek olarak karışımın karıştırma hızının da adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi araştırılmaktadır. Karıştırma, adsorban yüzeyinde adsorpsiyon verimliliğini etkileyen kaygan film tabakasının azalmasına olanak sağladığı için verimliliği arttırır. Yapılan farklı çalışmalar bu verimliliğin karıştırma hızı ile arttığını göstermiştir (Öden ve ark., 2017; Bayar, 2018).

Temas süresinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Kullanılan farklı adsorbentlerin farklı adsorpsiyon kapasitesi vardır bununla beraber her adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşması için gerekli süre de farklıdır bu nedenle maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmak için temas süresini araştırmak elzemdir.

Temas süresi araştırılırken, sabit parametreler altında karışımdan belirli zamanlarda örnek alınarak adsorpsiyon miktarı hesaplanır ve bu işlem grafik yatay bir seyir gösterinceye kadar devam edilir. Böylece maksimum adsorpsiyon kapasitesine hangi süre içinde ulaştığı belirlenir.

Ortamdaki yabancı maddelerin adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Uzaklaştırılacak maddenin yüzeye tutunması gibi ortamda bulunan yabancı maddeler de yüzeye tutunurlar. Bu durum adsorbentin gözeneklerinin, yabancı maddelerin etkisiyle daha hızlı kapanmasına ve uzaklaştırılacak maddenin daha az adsorpsiyona uğramasına neden olur.

Adsorbent ile beraber karışıma eklenen bazı yabancı maddeler de tıpkı adsorbent gibi uzaklaştırma görevi görebilmektedir çünkü gözenekli yapıya sahip tüm maddelerin az veya çok adsorplama özelliği bulunmaktadır. Bu nedenle yapısındaki yabancı maddelerden arındırılmamış bir adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi de hatalı hesaplanacaktır.

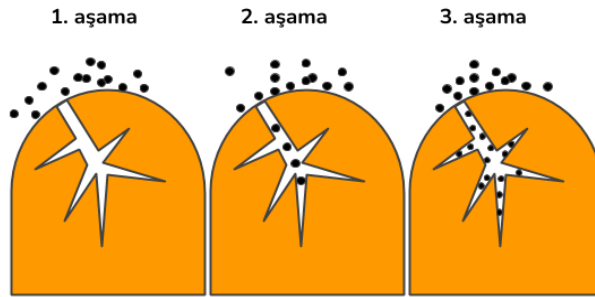
Uzaklaştırılacak maddenin cinsinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Adsorpsiyon olayının meydana gelmesi, uzaklaştırılacak maddenin adsorbentin yüzeyine tutunması ve gözeneklerine girmesiyle olmaktadır. Çözelti ortamından uzaklaştırılmak istenen maddenin iyon ya da moleküler boyutu, iyon veya molekül yapısı gibi etmenler adsorpsiyon işlemini etkilemektedir.

1.2.5. Adsorpsiyonun kinetiği ve kinetik modelleri

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması ve tanımlanmasına yardımcı olması amacıyla büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon işleminde çözelti ortamında bulunan maddelerin adsorbentin yüzeyine tutunma işlemi dört basamakta meydana gelmektedir.

1. İlk aşamada uzaklaştırılacak madde adsorbentin etrafını saran film tabakasına doğru difüzyona uğrar. Bu basamak sırasında çözeltinin karıştırılması film tabakasının incelmesine neden olduğu için genellikle birinci basamak ihmal edilmektedir.
2. Sınır tabaka difüzyonu veya Film kütle difüzyonu da denilen bu aşamada, madde film tabakasına ulaşarak buradaki durgun kısımdan adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler.
3. Gözeneklerde hareket eden madde adsorbentin tutunacağı yerine doğru ilerler. Bu basamak parçacık içi difüzyon şeklinde adlandırılır.



Şekil 1.7. Adsorpsiyon mekanizması (Balcı, 2007, değiştirilerek alınmıştır).

4. Karıştırma işleminin uygulanmadığı durumlarda ilk faz hareketsiz olacağından, adsorpsiyon hızını belirleyen faz bu faz olacaktır. Fakat çözelti karıştırılırsa, yüzey tabakasının kalınlığı artacağından adsorpsiyon hızı da artacaktır bu nedenle ilk ve son basamakların hızı ölçülemeyecek kadar kısa olacaktır böylece adsorpsiyon hızına bir etkide bulunmayacaklardır. Bu durumda hızı belirleyen basamak 2. ve 3. basamaklar olacaktır.

Adsorpsiyonun ilk 5-10 dakikalarında sınır tabakası difüzyonun etkisini araştırmak için $-\log C_t/C_0$ değerinin zamana karşı grafiği çıkartılır. Grafikten elde ettiğimiz eğrinin 1'e yakınlık durumuna göre film difüzyonunun etkisi ölçülebilir.

Parçacık içi difüzyonun etkisini araştırmak için ise q_t değerinin zamanın kareköküne göre grafiğine bakılır burada elde ettiğimiz eğim hız sabitini verir (Balcı, 2007).

Sınır tabakasının etkisi:

$$-\log C_t/C_0 \rightarrow t \quad (1.1)$$

Burada;

C_t : t anında çözeltide kalan maddenin derişimi (ppm),

C_0 : Başlangıç derişimi (ppm),

t : Zaman (dk.)

Grafikten elde edilen eğimin 1'e yakınlık derecesi bu fazın etkisini gösterir.

Parçacık içi difüzyonun etkisi:

$$q_t \rightarrow \sqrt{t} \quad (1.2)$$

Burada;

q_t : t zamanında birim adsorbent üzerine adsorplanan miktar (mg/g)

t : zaman (dk.)

Grafikten elde edilen eğim hız sabitini (k_p) verir.

Fractional power (Kademeli güç veya Kesirli güç)

Fractional Power (FP) kinetik modeli, yapılan çalışmalarda deneysel verilerin karşılaştırılmasına olanak sağlayarak bizlere uygun metod önerir. Fractional power eşitliğindeki ayarlama katsayısı denilen v değerinin 1'den küçük olması adsorpsiyon prosesinin zamana bağlılığını ifade eder. v değerini bulmak için $\ln q_t$ değerinin $\ln t$ değerine göre grafiği çizilir elde edilen eğim bize v değerini verir (Zeki, 2012). Bununla beraber Freundlich denkleminin başka bir şekilde yazılmış biçimi olarak da ifade edilen (Zeylan, 2011) bu modelin lineer olmayan biçimde gösterimi aşağıdaki gibidir;

$$q_t = kt^v \quad (1.3)$$

Lineer biçimi ise şu şekildedir;

$$\ln q_t = \ln k + v \ln t \quad (1.4)$$

Burada;

q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g),
 k ve v : Fractional Power sabitleridir.

$\ln q_t$ 'e karşı $\ln t$ grafiğe geçirilmesi sonucunda elde edilen denklem k ve v değerleri hesaplanabilir.

Birinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik

Adsorpsiyon işlemine ait veriler kullanılarak, bu işlemin hız basamaklarını aydınlatmada kullanılan diğer bir eşitlik ise Lagergren tarafından geliştirilen yakınlştırılmış birinci mertebeden kinetik (PFO) modeldir (Baytar, 2017).

Birinci mertebeden yakınlştırılmış kinetiği hesaplamak için kullanılan lineer formül şu şekildedir:

PFO lineer denklemleri (Lin ve Wang, 2009)

$$\log(q_{e,exp} - q_t) = \log(q_{e,calc}) - k_{1p}t/2.303; \quad \log(q_{e,exp} - q_t) \rightarrow t \quad (1.5)$$

Burada;

$q_{e, exp}$: Deneysel q_e değeri (mg/g).
 $q_{e, calc}$: Hesaplanan q_e değeri (mg/g).
 q_t : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),
 k_{1p} : Birinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik sabiti (1/dk)
 t : Zaman (dk)
 C_0 : Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)
 C_t : t anında çözeltide kalan madde miktarı (ppm)
 m : Kullanılan adsorbentin kütlesi (g)

Adsorpsiyon işleminin birinci merteye kinetik modeline uygunluğunu sağlamak amacıyla R^2 ve $q_{e, \text{calc}}$ değerleri hesaplanır. R^2 değerinin 1'e yakın olması ayrıca $q_{e, \text{calc}}$ değeri ile $q_{e, \text{exp}}$ değerlerinin bir birilerine yakın olması prosesin birinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik modeline uygun olduğunu gösterir.

İkinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik

1995 yılında Ho tarafından geliştirilmiş olan yakınlştırılmış ikinci mertebeden kinetik modeli (PSO), adsorpsiyonun zamana ve adsorpsiyon kapasitesine bağlı olduğunu göstermiş ayrıca bunun adsorbent miktarından bağımsız olduğunu ortaya koymuştur (Balcı, 2014).

İkinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik modelinin lineer olmayan denklemi aşağıdaki gibidir (Behnamfard ve Salarirad, 2009).

$$q_t = k_{2p} q_e^2 t / (1 + q_e k_{2p} t) \quad (1.6)$$

Bu bağıntının doğrusallaştırılması sonucunda aşağıdaki bağıntılara ulaşılır (Behnamfard ve Salarirad, 2009).

$$t/q_t = 1/k_{2p} q_{e, \text{calc}}^2 + t/q_{e, \text{calc}} \quad t/q_t \rightarrow t \quad \begin{matrix} q_{e, \text{calc}} = \text{eğim}^{-1}, \\ k_{2p} = (\text{eğim}^2)/\text{kesme noktası} \end{matrix} \quad (1.7)$$

Burada;

k_{2p} : İkinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik modeli sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$),

q_t : t anında adsorbent tarafından tutunan madde miktarı (mg/g),

$q_{e, \text{calc}}$: Hesaplanan q_e değeri (mg/g),

$q_{e, \text{exp}}$: Deneysel q_e değeri (mg/g),

t : Zaman (dk).

Elovich

Elovich modeli (EL) ile katı yüzeyler üzerinde adsorplanan ve desorpsiyona uğrayan maddelerin kinetiğini açıklamak hedeflenmiştir. Bu model katının yüzeyinin her

yerinde enerjinin aynı olmadığını yani heterojen bir yapıya sahip olduğunu varsayarak kirletici moleküllerin yüzeye kimyasal olarak bağlandığını ifade etmektedir ayrıca desorpsiyonun ya da adsorbentler arasındaki etkileşimin adsorpsiyon prosesini etkilemediğini söyler (Erkurt ve Balci, 2016; Bozkurt ve ark., 2020).

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

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad q_t \rightarrow \ln t \quad \beta = \text{eğim} \quad (1.8)$$

$$\alpha = (\text{eğim})^{-1} \exp(\text{kesme noktası/eğim})$$

Burada;

- α : Başlangıç adsorpsiyon hızı ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$),
- q_t : t anında adsorbent tarafından tutunan madde miktarı (mg/g),
- t : Zaman (dk),
- β : Desorption sabiti (g/mg)'dir.

Bağıntı kullanılarak q_t değerlerine karşı $\ln t$ değerleri grafiğe geçirilirse eğimden β sabitinin değerini, kesme noktasından ise α değeri bulunabilir.

Partikül içi difüzyon

Adsorpsiyon işleminde difüzyonun etkisini belirlemek amacıyla ortaya çıkan bir modeldir. Adsorpsiyon prosesinde hatırlanacağı gibi dört basamaktan oluştuğuna değinilmişti. Bu basamaklardan üçüncü basamak parçacık içi difüzyon (ID) olarak adlandırılmaktadır. Bu modelde çizilen grafikte elde edilen doğrunun doğrusallığa yakın olması parçacık içi difüzyonun adsorpsiyonda hız belirleyici olduğunu göstermektedir (Bozkurt ve ark., 2020).

Parçacık içi difüzyonun lineer bağıntısını şu şekilde gösterebiliriz (Behnamfard ve Salarirad, 2009).

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (1.9)$$

Burada k_p parçacık içi difüzyon hız sabiti ($(\text{mg g}^{-1} \text{ dak}^{-1/2})$), C ise sınır tabaka kalınlığı olarak adlandırılır.

q_t değerlerine karşılık $t^{0.5}$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilecek denklemin eğimi bize k_p değerini, kesim noktası ise C değerini verecektir.

1.2.6. Adsorpsiyon izotermi

Adsorbentin yüzeyinde tutunan madde, tutunma boyunca çözeltide kalan madde miktarı ile yüzeye tutunma arasında dengede kalmaya çalışır. Bu durum adsorpsiyon işleminin bir denge olayı olmasından ötürüdür. Bu denge olayını belirlemenin bir ölçüsü de katı ve sıvı gazlar arasındaki dağılım oranıdır. Bu dengeyi bulmanın bir yolu da dengelenmiş sıcaklık ve çözeltide, çözelti içinde kalan madde miktarına (C_e) karşın adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentin birim ağırlığının yüzeyinde tutunan madde miktarı (q_e) grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Birim ağırlıkta adsorplanan madde miktarı genellikle derişimle artmasına rağmen bu artış doğrusal olmamaktadır.

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tarif edilmesinde büyük öneme sahiptirler. Örneğin adsorplanan madde ile adsorbent arasında nasıl bir etkileşim olduğunu öğrenmek istiyorsak adsorpsiyon izotermi kullanmamız elzemdir.

Denge şartlarını göstermek amacıyla yapılan adsorpsiyon izotermi, adsorplanan maddenin miktarı ile henüz adsorplanmamış maddenin derişimi arasındaki kompleks fonksiyonu göstermek bakımından gayet kullanışlıdır. Bunun için sabit sıcaklıklarda derişimin değiştirilerek çözeltilerin dengeye ulaştırılması gerekir. Farklı kaynaklarda sabit derişim altında sıcaklık değiştirilerek de aynı proses uygulanmıştır.

Çalışma sonucunda çözeltide kalan maddenin derişimi (C_e) ile yüzeyde tutunan maddenin miktarı (C_{ads}) arasında matematiksel bir bağıntı elde edilir böylece elde edilen bu denge denklemi adsorpsiyon izotermi verir.

Jaeger ve Erdös tarafından tanımlanan bu genel formülden hareketle zaman içinde farklı araştırmacılar değişik denklemler oluşturmuşlardır. Bundan dolayı çalışmanın tarif edilen hangi izoterm modeline daha iyi uyum sağladığını belirlemek için tüm izoterm modelinin ayrı ayrı grafiği çizilir. Grafik denklemi ile çizilen doğrunun korelasyon katsayısı (R^2) modelin uygunluğu hakkında bize yol gösterir. Korelasyon katsayısının

0.95'den büyük olması, çalışmanın ilgili izoterm modeline uyumlu olduğunu gösterir bununla beraber çalışmanın birden fazla modele uygunluğu da vakidir (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyon işlemi petrol ürünleri gibi sıvıların renklerinin giderilmesi ya da aromatik karışımların ayrıştırılmasında kullanılmaktadır. Kullanılacak adsorpsiyon işleminde sürekli veya kesikli yöntemlerden biri kullanılabilir. Eğer kesikli yöntem kullanılacaksa çözelti sürekli karıştırmak suretiyle dengeye ulaştırılır.

Adsorpsiyon işleminin nasıl meydana geldiğini anlamak için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi izoterm modelleri geliştirilmiştir. Bu modeller adsorpsiyonda en fazla kullanılan modellerdir.

Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modelinde, yüzeyin homojen olduğu kabul edilerek adsorbent yüzeyinin her tarafının eşit enerjiye sahip olduğu düşünülür. Birden fazla aktif bölgelerin bulunduğu bu yüzeylerde tutunmalar tek tabakalı olarak meydana gelmektedir.

Başlangıç derişiminin artmasına paralel olarak adsorpsiyon işleminin de arttığını öne süren Langmuir izoterm modeli, yüzeyin en fazla doyma noktasına ulaşınca kadar düzenli bir biçimde tutunmayı sağladığını ve doyma noktasından sonra tek tabaka ile kaplanmış yüzeyde adsorpsiyonun da sabit kaldığını söyler. Buna ek olarak adsorpsiyon yüzeydeki aktif bölgelerin sayısı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış madde miktarı ile doğru orantılıdır (Kayacan, 2007; Alacabey, 2014).

Langmuir modelinin ifade ediliş şekli şöyledir;

$$q_e = \left[\frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right] \quad (1.10)$$

Bu denklemin doğrusallaştırılması ile aşağıdaki bağıntı elde edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad (1.11)$$

Denklemden;

K_L : Langmuir sabitini (L/mg),

q_m : Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

C_e : Denge anında çözeltide kalan maddenin derişimini (ppm),

q_e : Denge anında adsorbent yüzeyinde tutunan madde miktarını (mg/g) ifade

etmektedir.

C_e/q_e değerlerine karşı C_e değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile bir denklem elde edilir. Bu denklemin kesme noktası bize $1/K_L q_m$ değerini verirken, eğimden de $1/q_m$ değeri hesaplanabilir.

Langmuir izoterm modelini boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile de açıklanabilir. R_L sabiti adsorpsiyonun elverişliliği hakkında bize ipucu verebilir. Bu sabitin 0-1 arasında bir değer alması adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterdiği gibi R_L değerinin 1'den büyük bir değer alması adsorpsiyonun geçerli olmadığını ifade etmektedir. Adsorpsiyonun elverişlilik durumunu gösteren R_L değeri Çizelge 1.11.'de verilmiştir.

$$R_L = 1/(1 + bC_0) \quad (1.12)$$

C_0 : Başlangıç Konsantrasyonu (mg/g).

Çizelge 1. 11. Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki (Alacabey, 2014)

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

Freundlich izoterm modeli

1926 yılında Freundlich, Langmuir denkleminde yola çıkarak farklı bir bağıntı tanımlamıştır. Langmuir'den farklı olarak adsorbent yüzeyinin homojen bir enerjiye sahip olmadığını, her tarafın farklı bir enerjiye sahip olduğu için heterojen bir yüzey olduğunu bu nedenle tutunmanın tek tabakalı değil, çok tabakalı olarak meydana geldiğini ileri

sürmüştür. Bu da yüzeyin farklı adsorpsiyon alanlarından meydana geldiğini göstermektedir (Alacabey, 2014).

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi şu şekildedir;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.13)$$

q_e : birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan ağır metal derişimi (ppm)

K_F : Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorplanan ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir $[(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}]$.

Hesaplamadan elde edilen K_F değerinin yüksek olması adsorbent ile adsorbanın birbirleri ile yakın olduğunun bir göstergesidir.

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

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.14)$$

$\log q_e$ 'nin, $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Bu eğrinin kesim noktası $\log K_F$ değerini verirken, eğimi de $1/n$ değerini verecektir. Böylece adsorpsiyonun doğasını bu sabitlere göre daha iyi anlayabiliriz (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Kayacan, 2007).

Temkin izoterm modeli

Adsorpsiyon ısısı ile adsorbent-adsorban ilişkisi, Temkin ve Pyzhev tarafından 1941 yılında incelenerek ve farklı bir izoterm modeli oluşturulmuştur. Temkin izoterm

modelinde adsorplayıcı maddenin yüzeyindeki aktif merkezlere madde tutundukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir.

Bu model, adsorbent yüzeyinin bir biri ile etkileşim içinde bulunan çok sayıda parçadan olduğunu ve bu parçaların ise kendi aralarında homojen bir yapıya sahip olduğunu belirtir. Langmuir izoterm modelinden farklı olarak her bir parçacığın farklı adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu ileri sürülmektedir. Bu kabul, Temkin izoterm modelinin katı elektrolit yüzeylerde meydana gelen adsorpsiyon olayını daha iyi açıklamasına olanak sağlar (Alacabey, 2014).

$$q_e = \left[\frac{RT}{b} \right] \ln K_T C_e \quad (1.15)$$

Eşitlikte;

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

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

R : İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol),

T : Sıcaklık (K),

K_T : Temkin izoterm sabiti (L/mg)

Temkin izoterm model denklemi lineer hale getirdiğimizde aşağıdaki denklem elde edilmektedir.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e, B = (RT)/b \quad (1.16)$$

Deneyssel çalışmalarda çizilen $q_e - \ln C_e$ grafiği ile K_T ve b Temkin izoterm sabitleri hesaplanabilmektedir (Alacabey, 2014).

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

D-R adsorpsiyon izoterm modeli bize adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığı hakkında fikir verir.

D-R izoterm modeline ait sabitlerin ve ortalama adsorpsiyon enerjisinin hesaplanması için kullanılan bağıntı aşağıdaki gibidir:

$$\ln q_e = \ln q_m - D\varepsilon^2 \quad (1.17)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (1.18)$$

$$E = \sqrt{\frac{1}{2D}} \quad (1.19)$$

Denklemdaki;

C_e = Adsorplama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (ppm).

q_e = Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

ε = Polanyi potansiyeli

q_m = Adsorbentin maksimum kapasitesi (mg/g)

D = D-R izotermi sabiti (mol^2/J^2)

E = Ortalama adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)

R = Evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol.K)

T = Sıcaklık (K)

ifade etmektedir (Okumuş ve Doğan, 2019).

1.2.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Sıcaklık anlamına gelen “thermo” ve değişim manasında kullanılan “dynamic” kelimelerinin birleştirilmesinden elde edilen termodinamik, doğadaki enerji değişimlerini gösteren bir kavramdır.

Kâinata meydana gelen her oluşum ya da hareket sırasında veya sonrasında enerji kullanılır. Bu devinim ile enerji bir türden başka türe evrilmektedir. Enerjinin değişimi termodinamik konusunu ilgilendirmektedir.

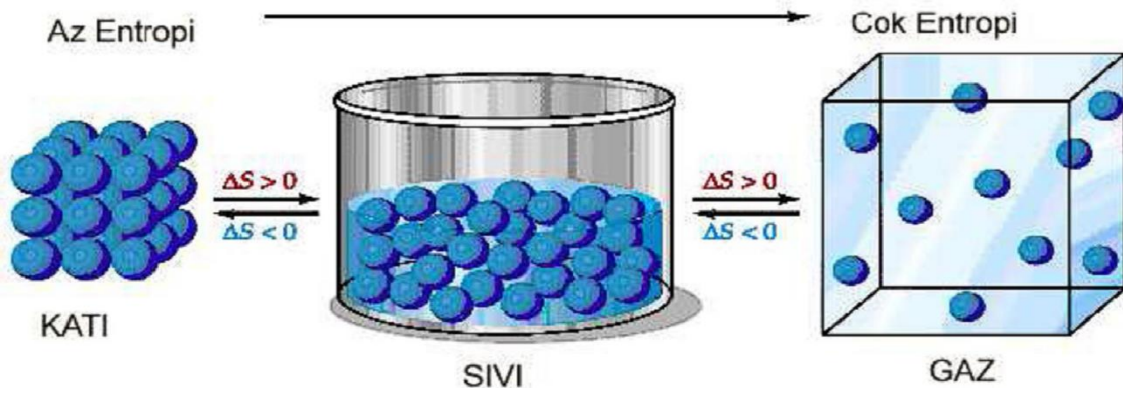
Termodinamikte, bir biri ile tepkimeye giren en küçük yapı sistem olarak isimlendirilir. Sistem, çevre içinde yer almakta ve onunla etkileşim halinde bulunmaktadır. Sonuç olarak sistem ve çevre beraber evreni meydana getirmektedir.

Termodinamik denge halindeki sistemlerle ilgilenmektedir yani sistemin nasıl işlediği değil, ilk ve son hali arasındaki farka bakarak bu bilgiye ulaşmaktadır. Termodinamik verilerden ilki H sembolü ile gösterilen ve “ısı kapsamı” olarak adlandırılan, maddenin içinde depoladığı enerji toplamıdır. “Entalpi” olarak da bilinen ısı

kapsamı, doğrudan ölçülemez fakat biz bunu tepkimede kullanılan girenler ve ürünler arasındaki farka göre belirleriz.

Kimyasal tepkimelerde giren ürünlerin entalpi toplamı ile ürünlerin toplam entalpisi arasındaki fark, entalpi değişimi olarak adlandırılır. Entalpi değişimi ΔH_o simgesiyle gösterilir. Bu değer negatif veya pozitif değerleri tepkime hakkında bize ısıtılan ya da ısıveren tepkime olduğu hakkında bilgi verir.

Termodinamikte değineceğimiz bir diğer kavram ise “entropi” dir. Sistemin düzen veya düzensizliğinin bir göstergesi olan entropi, sistemde işe dönüştürülemeyen enerjiyi ifade eder. Şekil 1.8’te de görüleceği üzere, maddelerin düzensizliği arttıkça entropi de artmaktadır. Bununla beraber adsorpsiyon işlemlerinde maddeler daha düzenli hale geçtiği için entropi azalma eğiliminde olmaktadır.



Şekil 1.8. Entropi, maddenin katı halinden gaz haline doğru artmaktadır.

Entalpi ve entropi kavramlarının yanı sıra tepkimenin işleyişi hakkında bize daha net bilgi veren diğer bir kavram da Gibbs serbest enerjisidir. Sabit sıcaklık ve sabit hacim altında tepkimenin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirlemek amacıyla yararlanılmaktadır. ΔG° sembolü ile gösterilen serbest enerji, aldığı değerlere göre sistemin işleyişi hakkında bize bilgi vermektedir. Serbest enerjinin aldığı değerler ve bu değerlerin sistemin işleyişi ile ilgili bilgiler şu şekilde gösterilebilir;

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

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

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

ΔG° değerinin pozitif olması sistemin kendiliğinden meydana gelmediğini göstermektedir. Diğer bir deyişle sistem istemsiz işlemektedir.

Termodinamik kavramların hesaplanması amacıyla geliştirilen bağıntı şöyle gösterilebilir;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.20)$$

Burada;

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

ΔH° : Standart entalpi değişimi (kJ/mol)

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

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti (J/mol K)

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

$$K_c = q_e / C_e \quad (1.21)$$

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

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

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (ppm)

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

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_c \quad (1.22)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff Eşitliği) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası da ΔS° 'yi verecektir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.23)$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Alacabey, 2014).

1.3. Kullanılan Aletsel Yöntemler

1.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), görüntü elde etmek amacıyla elektron ve fotonların kullanıldığı aletlerdir. Daha yüksek ve ayrıntılı görüntüler elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. SEM mikroskoplarında taranacak yüzeye bir demet elektron gönderilir. Saçılmaya uğrayan elektronlar mikroskobun yazılımı tarafından görüntüye dönüştürülür. Böylece daha ayrıntılı görüntüler meydana getirilir.

1.3.2. Gözenek dağılımı ve yüzey alanının belirlenmesi

Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentlerin yüzey alanını belirlemek amacıyla N_2 gazının adsorpsiyonuna dayanan BET izotermi kullanılmaktadır.

Öncelikle katı yüzeyine N_2 gazı gönderilerek gazın sıcaklığı yoğuşma sıcaklığına kadar düşürülür böylece mikro gözenekler N_2 gazı ile doldurulur. Sonuçta adsorpsiyona uğrayan gazın miktarına bakılarak adsorbentin yüzey alanı belirlenir (Alacabey, 2014).

1.3.3. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

Organik ya da inorganik bileşiklerin karakterizasyonlarında kullanılmaktadır. FT-IR analizlerinde bileşikler arasındaki bağlar, 4000 ile 1/400 arasında yer alan kızılötesi bölgelerinde titreşime uğratılır. İlgili spektrumlarda elde edilen frekanslar bizlere bileşiğin oluşturan atomlar hakkında bilgi verir çünkü her bileşiğin farklı parmak izi bölgesi vardır.

Fonksiyonel gruplara göre bağ yapılarının parmak izi bölgeleri Çizelge 1.12’de sıralanmıştır (İçyer ve Durak, 2020).

Çizelge 1.12. Fonksiyonel gruplara göre bağ yapılarının parmak izi bölgeleri (İçyer ve Durak, 2020)

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

1.3.4. Termal (ısı) analiz yöntemi

Isıtma ve soğutma sırasında maddelerde ya da minerallerde meydana gelen kütle veya enerji değişimlerinin bulunmasına dayanan analiz yöntemine ısı analiz yöntemi denir.

TGA (termogravimetrik) analiz

TGA, bir maddenin kütlesinde sıcaklığa bağlı olarak zamanla meydana gelen değişmeyi ifade eder. Kütle değişimi, yüksek sıcaklıklarda maddenin yapısındaki bağların kopmasından meydana gelmektedir.

TGA işlemi sırasında yükseltgenmenin önlenmesi amacıyla argon ya da azot gazı kullanılmaktadır. Analiz edilecek maddeden 5-20 mg arasında numune alınarak fırına konulur ve ilgili sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu ısıtma işleminin her basamağında kütle sürekli kayıt edilir.

DTA (diferansiyel termal analiz)

DTA yönteminde analiz edilecek madde ve referans olarak kullanılacak maddeye aynı ısıtma programı uygulanarak bu iki numune arasındaki fark ısıtmanın bir fonksiyonu olarak hesaplanır. Bu işlem sırasında her iki madde beraber ısıtılır ve sıcaklık artışı düzgün yapılır.

DTA; killerin, seramiklerin ya da camların ilgili özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu işlem sırasında maddenin işleme karşı gösterdiği endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar tespit edilerek bir grafiğe geçirilir.

1.3.5. X-ışınları floresans analizi (XRF) ve x-ışını difraksiyon analizi (XRD)

X-ışınları floresans analizi (XRF)

X-ışınları floresans (XRF) spektroskopisi, elementlerin bileşim yapılarını belirlemede kullanılan başka bir yöntemdir. Uygun fiyatlı ve etkili olması yönüyle çokça tercih edilmektedir. XRF malzemenin bütün kimyasal kompozisyonunu tanımlayan analitik bir metottur. Malzemeler katı, sıvı, toz veya diğer biçimlerde olabilir. Bazı durumlarda XRF, kaplamaların tabaka kompozisyonu ve kalınlıklarını belirlemede kullanılır.

X-ışını difraksiyon analizi (XRD)

X-ışını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-ışını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar (“X-IŞINLARI (XRD VE XRF) ANALİZ BİRİMİ - Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi | Eskişehir Osmangazi Üniversitesi,” n.d.).

1.4. Boyar Maddeler

Kumaş, elyaf ya da benzeri maddeleri boyamak amacıyla kullanılan organik maddelere boya denilmektedir. Boyar maddeleri, boyadan ayıran en önemli özelliği, boyar maddelerin boya gibi yüzeyden kazınarak uzaklaştırılmasının mümkün olmamasıdır diğer bir deyişle boyar maddeler yüzeyden kazınarak uzaklaştırılmazlar.

Bunun nedeni boyar maddelerin, maddenin yüzeyi ile fiziksel ya da kimyasal bir etkileşim içine girmesidir (Önal ve Tantekin, 2018).

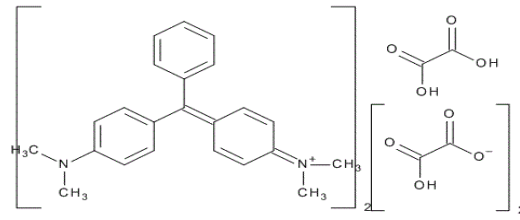
Organik yapılı bu bileşikler, bitki atıkları ya da hayvan derilerinden doğal olarak yapılmakla beraber günümüzde çoğunlukla sentetik olarak üretilmektedir. Dünyada yıllık olarak yaklaşık 7×10^5 ton boyar maddenin üretildiği tahmin edilmekle beraber üretilen boyar maddelerin büyük çoğunluğu (%54) tekstil alanında kullanılmaktadır. Bunun sonucunda ise boyama işlemi neticesinde tüketilen boyar maddenin yaklaşık %10-15 gibi kısmı atık sulara aktarılmaktadır (Oyar, 2020).

1.4.1. Malahit yeşili

Malahit yeşili (MY), İngilizce adı “Malachite green” olan ve tekstilde ipek, kumaş, yün ve deri gibi materyallerin boyanmasında kullanılan ayrıca balıkçılıkta fungusit ilaç olarak da tercih edilen sentetik bir katyonik boyar maddedir. Molekül formülü; $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$, molekül kütlesi ise 927 mol/g’dır.

1900’lü yılların ilk çeyreğinden sonra popülerliği artan malahit yeşili, sucul ve karasal hayvanlar için toksik olması yanı sıra insanlar için de kanserojen bir etkiye sahiptir. Suda kolay çözünebilen MY, mikroorganizmalar tarafından zorlukla parçalandığı için suda uzun süre varlığını devam ettirmektedir.

MY’nin popüler olmasının nedenlerinden biri de parazit ilacı olarak kullanılmasıyla beraber özellikle alabalıklarda böbrek hastalığının tedavisinde etkili bir rol oynaması yatmaktadır. Onun bu özelliği MY’nin kullanımını hızlıca arttırmış fakat bu durum sudaki boyar madde konsantrasyonunun da yıllara paralel şekilde artmasına zemin hazırlamıştır. Bu durum 1978 yılında ABD’nin bazı önlemler almasına ve MY’nin kullanımına sınırlamalar getirmesine yol açmıştır çünkü yapılan bazı çalışmalarda MY boyasına maruz bırakılan balık yumurtalarından çıkan balık yavrularında birçok anormallikler oluşturduğunu göstermiştir (Atamanalp et al., 2003; Tanyol, 2017; Uysal ve Belibağlı, 2020).

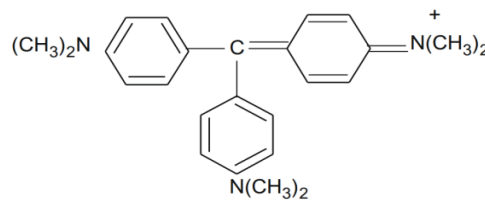


Şekil 1.9. Malahit yeşilinin formül yapısının gösterimi (Malachite green oxalate (C.I. 42000) CAS 2437-29-8 | 115942, n.d.).

1.4.2. Kristal viyolelet

Kristal viyolelet (KV) trifenilmetan grubunda yer alan katyonik bir boyar maddedir. C.I. 42555 numarasına, $C_{25}H_{30}ClN_3$ molekül formülüne ve 407.99 g/mol molekül kütesine sahip kristal viyolelet, ipek ve pamuk boyama şeklinde tekstil uygulamalarında, boya ve mürekkep imalatında, veteriner hekimlikte bakteriyostatik ajan olarak kullanmada, kümes hayvanlarında parazit ve mantar önleyici olarak besin takviyesinde, insan derisinde dezenfektan şeklinde oldukça geniş bir kullanım yelpazesi sunmaktadır. Bunlarla beraber gram boyasının etken maddesi ve protein boyacısı olduğu için mikrobiyolojide ve kanlı parmak izlerinin güçlendirilmesinde oldukça sık başvurulmuş bir boyar maddedir.

Geniş bir kullanım alanı sunan KV, kanserojen bir boyadır ayrıca katyonik olduğundan gözde tahrişlere ve korneada kalıcı hasarlara yol açabilmektedir. Aşırı durumlarda ise solunum sorunlarına ve böbrek yetmezliğine neden olabilmektedir (Saeed et al., 2010; Chakraborty et al., 2011).



Şekil 1.10. Kristal viyoleletin formül yapısının gösterimi (Mittal et al., 2010).

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Kul ve Koyuncu (2010), “Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study” isimli çalışmalarında atık sulardan Pb(II) iyonunun uzaklaştırılmasında bentonit kilini kullanmışlardır. 100 dakika olarak belirledikleri denge süresi üzerinde devam ettirdikleri çalışma sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine uygunluğunu ve termodinamik hesaplamalara uyumunu araştırmışlardır. Çalışma sonucunda verilerin Langmuir izoterm modeline uyduğunu ve adsorpsiyonun endotermik olduğunu hesaplamışlardır. Termodinamik veriler ışığında ise adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden meydana geldiğini görmüşlerdir (Kul ve Koyuncu, 2010).

Akosman ve Özdemir (2018), “Nitratin Çeşitli Topraklardaki Adsorpsiyon Hızlarının İncelenmesi” adlı çalışmalarında; kumlu, kireçli ve killi topraklardan nitratin uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Yaptıkları kesikli deneysel çalışmalarında öncelikle 25 ile 500 ppm derişim aralığında çözeltiler hazırlayarak bunları tanecik boyutu ortalama 1 mm olan toprak örnekleri ile 288, 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda muamele etmişlerdir. Çalışma sonucunda adsorpsiyonun nitratin başlangıç derişimi ile arttığını fakat sıcaklık artışı ile bu değerin azaldığını görmüşlerdir. Çalışmada elde edilen verileri ayrıca yakınlaştırılmış birinci mertebe ve ikinci mertebe hız denkleminde uygunluğunu da araştırmış ve çalışmanın daha çok ikinci mertebe hız denklemi ile uyumlu olduğunu hesaplamışlardır (Akosman ve Özdemir, 2018).

Çifçi (2018), “Alizarin Kırmızı Boyasının Hidroksiapatit Kullanılarak Adsorpsiyon Prosesi İle Giderimi” isimli çalışmada Alizarin kırmızısının Hidroksiapatit kullanılarak uzaklaştırılmasını incelemiştir. Çifçi 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 Çifçi, adsorbent miktarının 0.5 g’a ulaşınca kadar adsorpsiyon miktarında bir artış görürken, bu miktarın üzerine çıkıldığında kayda

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. Çifçi, çalışmanın sonucunda adsorpsiyon verilerini kinetik modeller ile adsorpsiyon izotermine uygunluğunu araştırmış, verilerin yakınlştırılmış ikinci mertebe hız denkleminde ve freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğunu hesaplamıştır böylece hidroksiapatitin sözü edilen boyar maddenin gideriminde kullanılabilecek bir materyal olabileceği sonucuna ulaşmıştır (Çifçi, 2018).

Seçme ve Savcı (2018), Malahit Yeşili boyasının giderilmesi amacıyla yaptıkları “Küspe (*Nigella sativa*) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon ile Boyar Madde Giderimi” çalışmalarında, malahit yeşilinin atık sulardan uzaklaştırılmasında Küspe (*Nigella sativa*) kullanımını incelemişlerdir. Çalışma sırasında araştırmacılar MM boyar maddesinin başlangıç konsantrasyonu, pH ve zamanın etkisi gibi etmenleri gözlemlemişler ayrıca elde ettikleri verileri Langmuir ve Freundlich İzoterm Modellerine uygulamışlardır. Sonuçların ardından Seçme ve Savcı, Küspe (*Nigella sativa*)’nin malahit yeşili üzerindeki adsorpsiyon çalışmasında en iyi uyumun Langmuir izoterm modelinde olduğunu ayrıca maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ise 87.309 mg/g olarak hesapladıklarını ifade etmişlerdir. Çalışmanın ardından verileri, kinetik hız modellerine de uygulayan araştırmacılar yakınlştırılmış ikinci mertebe modelin çalışmayı en iyi açıkladığını bildirmişlerdir (Seçme ve Savcı, 2018).

“Aktif karbon, kil ve zeolit ile Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan tekstil boyalarının adsorpsiyonu” isimli çalışmalarında Önal ve Tantekin (2018), adsorban madde olarak, aktif karbon (Dew11Zn5), ham kil ve zeolit kullanmışlardır. Atık kayısının $ZnCl_2$ nin kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif kömür (Dew11Zn5) ile beraber Hekimhan-Malatya ham kil ve zeolit örnekleri de adsorban olarak çalışmışlardır. Adsorbent olarak kullanılan aktif karbon, ham kil ve zeolitın BET yüzey alanını da inceleyen araştırmacılar; gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı gibi gözenek özelliklerini, N_2 adsorpsiyon izotermine temel alan t-plot methodu ile karakterize etmişlerdir. Çalışma sonunda Dew11Zn5 aktif kömürün yüzey alanını 1060 m²/g, ham kilin BET yüzey alanını 7.61 m²/g ve zeolitın BET yüzey alanını ise 1.84 m²/g olarak hesaplamışlardır. 23 farklı boyar maddenisinin adsorpsiyonunu inceleyen Önal ve Tantekin, deneylerini 25 °C oda sıcaklığında ve 1 saat ile 24 saat arasında değişen farklı

zaman aralıklarında gerçekleştirmişlerdir. DB2RN boyar maddesinin adsorpsiyon kinetiğine baktıklarında yakınlştırılmış ikinci mertebeden hız kinetiğı ile uyumlu olduğunu ve adsorpsiyon tipinin ise 500 ppm için fiziksel, 1000 ppm için ise kimyasal olduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi için de intrapartikül difüzyon modelini inceleyen araştırmacılar, yalnızca partikül içine difüzyonun hız kontrol basamağı olmadığı aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da adsorpsiyon hızını kontrol edebildiğini göstermişlerdir (Önal ve Tantekin, 2018).

Tağaç ve Yurdakoç (2018), “Adsorption of Remazol Blue (Rb) onto The Chitosan/SEP Biocomposite From Aqueous Solution” çalışmasında kitosan/sepiyolit (CS/SEP) biyokompozitlerinin Remazol Mavisi (RB) tekstil boyar maddesinin uzaklaştırılmasındaki etkisini incelemişlerdir. Sepiyolit oranının farklı olduğu SEP1, SEP2 ve SEP5 adsorbentlerini kullanan araştırmacılar, sepiyolit oranı arttıkça adsorpsiyon oranın da azaldığını ayrıca bu üç adsorbentin 318 K sıcaklıktaki adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 256, 126 ve 23 mg/g olarak hesaplandığını bildirmişlerdir. %99'luk giderim oranına ise pH 5'te ulaştıklarını gözlemlemişlerdir. Çalışmada elde edilen veriler ayrıca kinetik çalışmalara ve termodinamik verilere de uygulanmış, çalışmanın yakınlştırılmış ikinci mertebe kinetiğı uygun olduğu bildirilmiştir. Termodinamik hesaplamalar sonucunda ise adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Tağaç ve Yurdakoç, 2018).

Demir ve Kalpaklı (2020), “İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitinin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi” isimli araştırmalarında katyonik bir boyar madde olan azo boyar madde ile Bazik Mavi 41 (BB41) boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için işlem görmemiş Kütahya Ca-Bentonitini kullanmışlardır. Kesikli çalışma yöntemiyle yaptıkları çalışmada, pH etkisinin (3-8), temas süresinin (0-300 dk.), başlangıç derişiminin (40-100 ppm) ve Ca-Bentonit dozunun (0.01-0.1 g) etkilerini çalışmışlardır. Deney sonucunda BB41'in 40 ppm başlangıç konsantrasyonu için pH 4'de % 52.91 giderim, 90 dakikalık denge süresi için % 78.44 giderim, 0.02 g/L adsorbent dozajı için ise %98.90 giderim sağlamışlardır. Bunlara ek olarak optimum koşullarda BB41 için yaptıkları çalışmalarda tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini 85.7 (mg/g) olarak bildiren araştırmacılar, K_F ve n değerlerini sırasıyla 5.85 (Lg^{-1}) ve 6.5 olarak elde etmişlerdir (Demir ve Kalpaklı, 2020).

Şentürk ve Yıldız (2020), "Doğal Ve Aktive Edilen Çam Talaşı ile Sucul Çözeltiden 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. Adsorbent karakterizasyonu için SEM, FTIR ve izoelektrik nokta belirleme yöntemlerini kullanan Şentürk ve Yıldız, Bazik Sarı 28 boyar maddesi için hesapladıkları adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden Langmuir izoterm eşitliğine daha iyi uyum sağlandığını ayrıca hesaplanan Q_0 değerinin ise 62.89 mg/g olarak hesaplandığını bulmuşlardır. Yakınlaştırılmış ikinci mertebe denkleminde uyduğu bildirilen çalışma H_2SO_4 ile aktivasyonu yapılan çam talaşı ve ham talaşın Bazik Sarı 28 boyar madde gideriminde kullanılabileceğini göstermiştir (Şentürk ve Yıldız, 2020).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

- Nitrik asit: HNO_3
- Malahit yeşili (MY): $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{12}$ (C.I.42000)
- Kristal violet (KV): $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$ (C.I. 42555)
- Hidroklorik asit (HCl)
- Sodyum hidroksit (NaOH)

3.2. Koçpınar/Siirt Kilinin Tedarik Edilmesi

Çalışmada kullanılacak kil (orjinal kil bundan sonra KO, asit ile muamele edilen ise KA olarak adlandırılacaktır) Siirt ilinin Koçpınar köyünün 3 km doğusunda ve 50 cm yüzeyin altından alındı. Alınan killer safsızlığın giderilmesi amacıyla distile su yardımı ile 24 saat boyunca karıştırmak suretiyle oda sıcaklığında yıkanıp ardından 60°C 'de 48 saat süreyle kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra desikatörlerde saklanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.3. Kilin Asit ile Aktivasyonu

Killer, tıpkı diğer katı maddeler de olduğu gibi gözenekli yapılara sahiptirler. Katı maddelerin yapısında bulunan çatlak veya oyuklar gözenek olarak nitelendirilmek ile beraber bu gözenekler çeşitli boyutlarda olmalarından dolayı üç sınıfta gruplanabilmektedir. Genişliği 2 nm' den küçük olan gözeneklere mikro gözenek, 2-50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm' den büyük olanlara ise makro gözenek denir fakat tüm katılarda aynı tür gözenek bulunmayacağı gibi, bütün gözenek çeşitleri de bir katıda aynı anda bulunmayabilir. Bazı katılarda makro gözenekler daha fazla olabilir iken, bazılarında mikro ya da mezo gözenek oranı daha fazla bulunabilir. Gözeneklerin farklı boyutta olmaları onların etkilenme biçimini de belirler. Sözgelimi kimyasal işlem ve ısıl işlemlerden daha çok mikro ve mezo gözenekler etkilenir. Makro Gözenekler ise yüksek

basınçtan etkilenmektedir dolayısıyla yeterli basınç veya uygun işlemler uygulandığı zaman bu gözenek çeşidini de değiştirmek mümkün olmaktadır. Diğer bir deyişle yüksek basınç altında makro gözenekler, mezo ve mikro gözeneklere küçültülebilir. Bu adsorpsiyon kapasitesi için önemli bir adımdır.

Makro gözeneklerin boyutunun küçültülmesinin ardından asit ile aktive edilen kilin gözenek hacmi artar. Asit ile aktive işlemi, var olan gözeneklerin sayısının, kilin yapısı bozulmadan artırılmasına dayanmaktadır. Asit ile aktivasyon sırasında kilin yapısında bulunan daha büyük hacimli Al^{3+} , Fe^{3+} ve Mg^{2+} katyonları H^+ katyonu ile değiştirilir bu sırada kilden uzaklaştırılan metallerin yerleri mikro gözenek sayısının artmasını sağlar. Böylece mikro gözenek sayısı arttırılmış kilin, adsorpsiyon kapasitesi de artırılmış olunur (Alacabey, 2014).

Asit aktivasyonunda; geri soğutucu bağlanmış, pyrex camdan yapılmış bir reaktör kullanılmıştır. Isıtmada Velp Scientifica marka ısıtıcı kullanılmıştır. Reaktöre konulan 50 gram kil üzerine yavaş yavaş 250 ml 5N HNO_3 çözeltisi eklenmiş ve kaynama sıcaklığında (yaklaşık $105^{\circ}C$) sürekli karıştırılarak 3 saat bekletilmiştir. Reaksiyon ürünleri süzildükten sonra 20 defa distile su ile son pH değeri yaklaşık 6.80 oluncaya kadar yıkanmıştır. Son yıkamada örnek, santrifüj edildikten sonra etüvde $60^{\circ}C$ 'de 48 saat süreyle nemin uzaklaştırılması için bekletilmiştir. Örnek önce havanda ezilerek kurutma sırasında oluşan topaklanmalar öğütülmüş ve 235 mesh elekten geçirilerek desikatörde saklanmıştır.

3.4. Adsorpsiyon Deneyleri

MY ve KV boyar maddelerinden 1'er gram alınarak distile saf ile 1 litreye tamamlanması sonucunda 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlandı. Orjinal ve asit ile yüzeyi değiştirilmiş Koçpınar/Siirt kili (KO ve KA) üzerinde 298 K, 303 K, 313 K ve 323 K'deki adsorpsiyonu 5 farklı derişim (50, 80, 100, 120, 150 ppm) ve 7 farklı başlangıç pH (2, 3, 4, 5, 6, 8) değerleri ile çalışılmıştır. İstenilen pH'ı elde etmek için hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır.

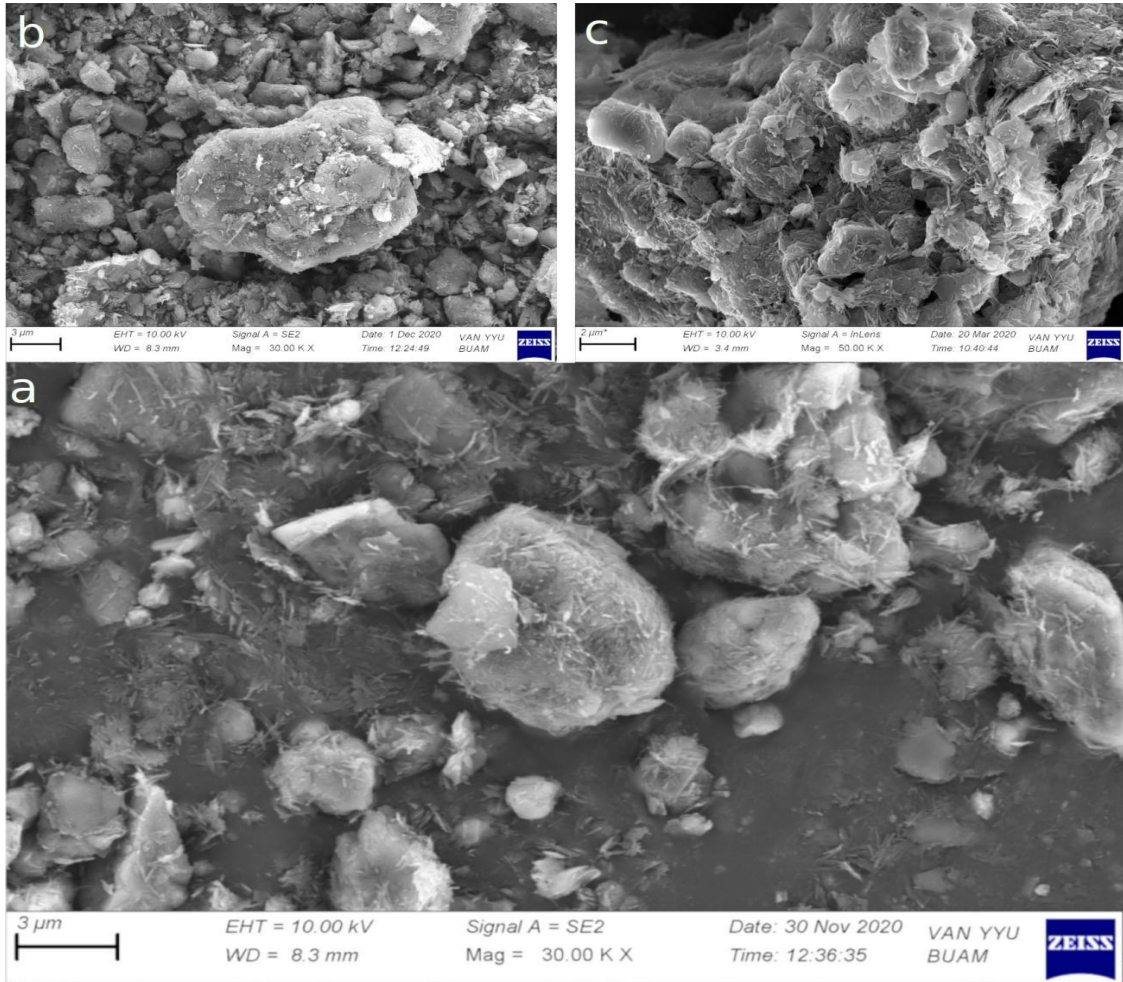
Öncelikle stok çözeltilerden uygun şekilde seyreltilerek 50, 80, 100, 120, 150 ppm derişim ve 100 ml hacminde 5 adet çözelti hazırlandı. Çözeltilerin uygun başlangıç pH değerine ulaşması için HCl ve NaOH kullanıldı. İstenilen pH değerine ulaşan çözeltiler

kariştirmalı su banyosuna konularak içine magnetler bırakıldı. Kariştiricının hızı daha önce belirlenen (400 devir/dk) değerde sabit tutuldu. Son olarak zltilere 0.1 g kil atılarak denge süresine kadar bekletildi. Denge anında zltilerden 2 ml numune alınarak 3 dakika boyunca 2000 devir/dk de santrifüj edildi. Santrifüj işleminden sonra numuneler UV cihazında belirlenen dalga boyunda okundu böylece gerekli hesaplamalar yapılarak zltide kalan boyar maddenin derişimi (Ce) belirlendi.

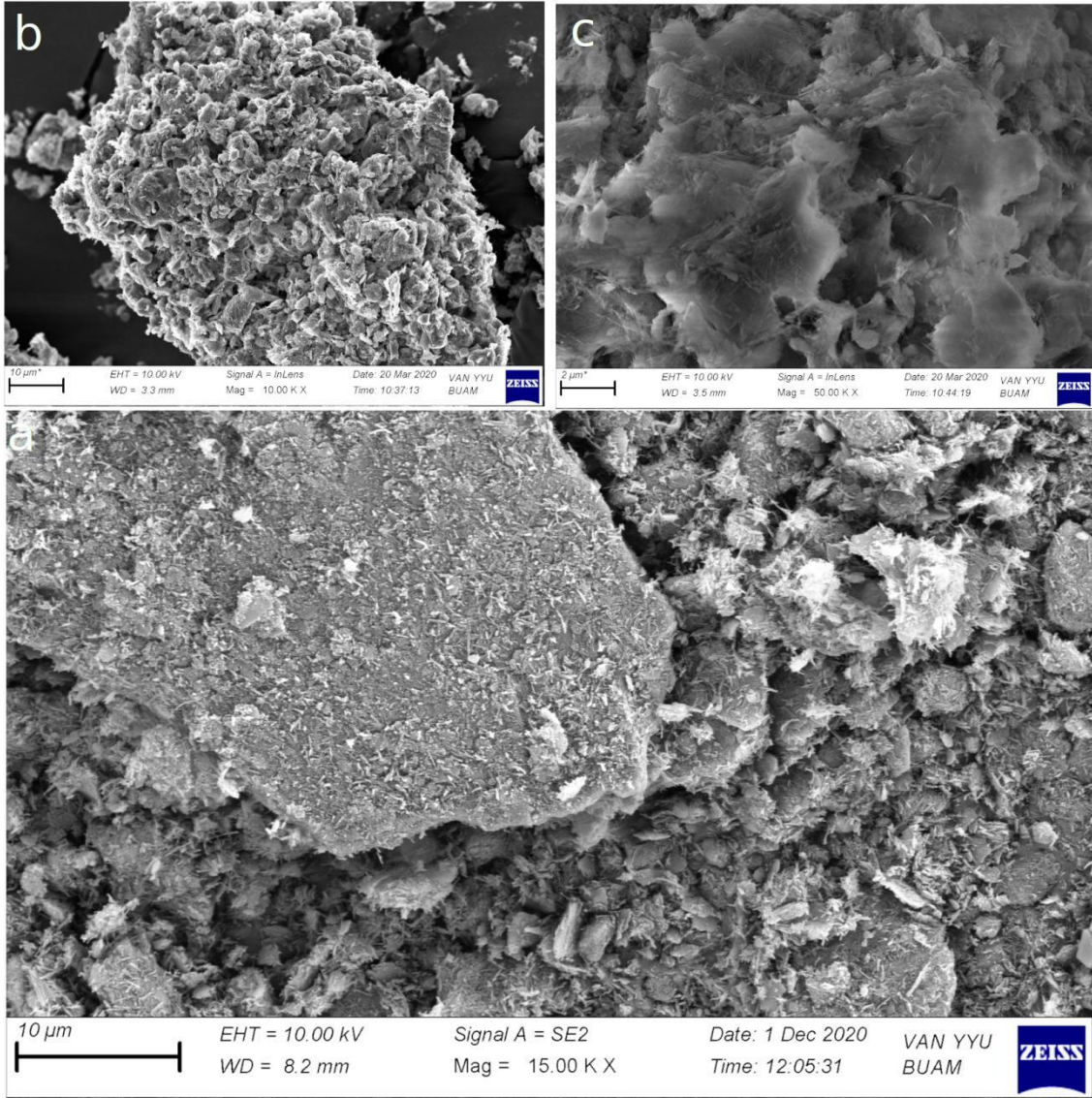
4. BULGULAR

4.1. Yüzey Morfolojisi

KO ve KA kesit yapısı taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. KO ve KA kurutulması amacıyla 3 gün boyunca etüvde bırakılmıştır (Sıcaklık, 378 K). KO ve KA örnekleri ince altın tabaka ile kaplanmış ve SEM görüntüleri alınmıştır.



Şekil 4.1. KO kiline ait SEM görüntüsü (a. orjinal KO kili, b. MY ile muamele edilmiş, c. KV ile muamele edilmiş).



Şekil 4.2. KA kiline ait SEM görüntüsü (a. orjinal KA kili, b. MY ile muamele edilmiş, c. KV ile muamele edilmiş).

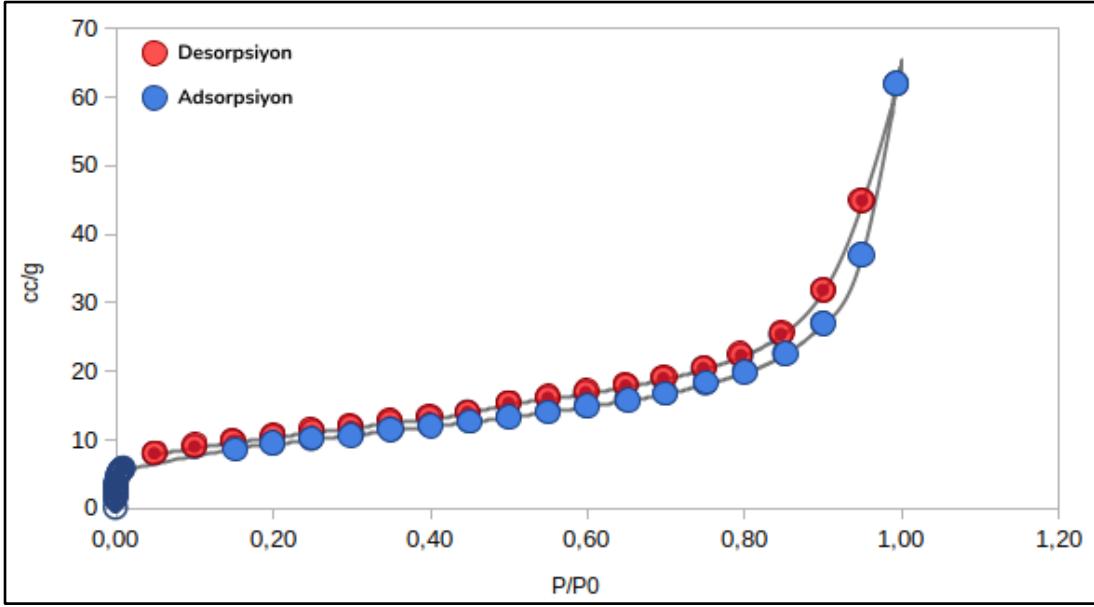
Şekil 4.1 ve şekil 4.2'ye baktığımız zaman adsorpsiyon öncesinde, heterojen bir karakterde olan yüzeyin kısmen küresel gözeneklere, kısmen de silindirik ve kompakt oluşumlara sahip olduğu belirtilebilir. Adsorpsiyon sonrasında ise, gözeneklerin uzaklaştırılan madde ile kaplandığı ve dolayısıyla heterojenliğin kısmen kaybolarak homojen bir yüzey özelliğine doğru değişim gösterdiği söylenebilir.

4.2. Yüzey Alanı Ölçümleri

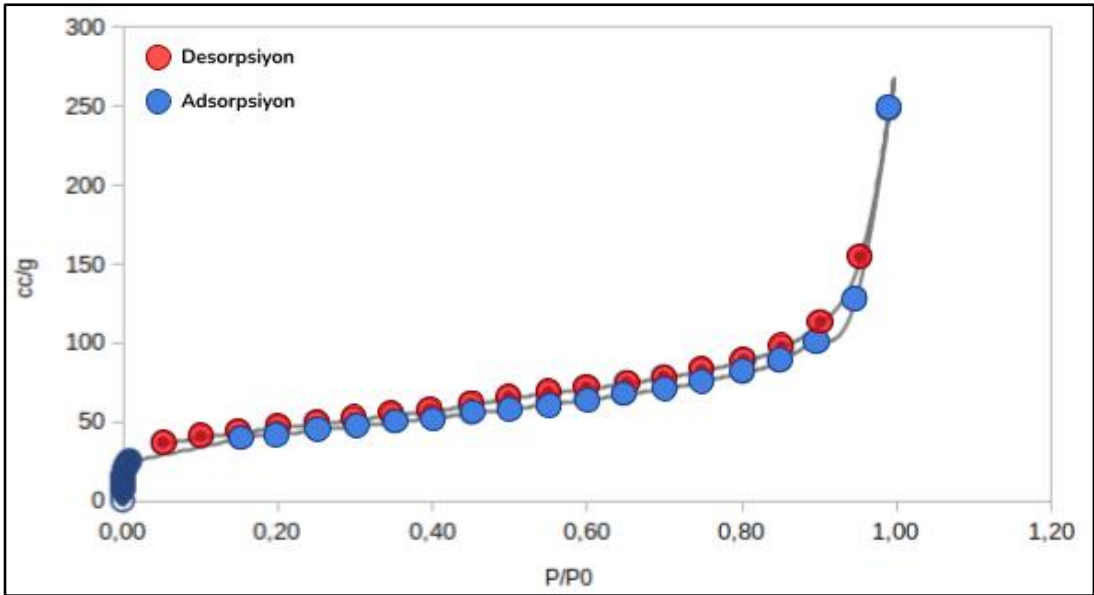
Çizelge 4.1. KO ve KA adsorbentlerine ait BET analizleri

	KO	KA
Mikro gözenek hacmi (cc/g)	0.002	0.014
Mikro gözenek alanı (m ² /g)	4.275	29.637
Dış yüzey alanı (m ² /g)	28.751	118.321
Toplam gözenek hacmi (cc/g)	0.09575	0.3844
Ortalama gözenek yarıçapı (Å)	57.980	51.960

KO ve KA kilerinin yüzey alanları azot gazı (N₂) ortamında BET yöntemi ile belirlenmiş, hesaplama sonucunda, KO için spesifik yüzey alanı 33.026 m²/g olarak bulunmuştur. Bu değer KA adsorbenti için ise 147.957 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu artış, asit aktivasyonu sonucunda kilin yapısında bulunan karbonat gruplarının karbondioksit olarak uzaklaşmasının ardından meydana gelen yeni gözeneklerden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.3 ve şekil 4.4'te verilen adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiklerine baktığımızda ise adsorbent izotermelerinin tip 3 izoterm tipine uyduğu görmekteyiz ayrıca killerin gözenek hacimleri hakkında bilgilerin verildiği çizelge 4.1 yardımıyla mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek alanının yaklaşık olarak 7, dış yüzey alanının ise yaklaşık 4 kattan fazla arttığı ifade edilebilir. Bununla beraber toplam gözenek hacminde artışın meydana geldiği hesaplama neticesinde ortalama gözenek çapının ise azaldığı görülmüştür. Killerin ortalama gözenek çaplarının 20 Å'dan büyük olmaları ise bizlere adsorbentlerin mezo gözenek yapılı adsorbentler olduklarını göstermiştir. KO ve KA kilerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te görülmektedir.



Şekil 4.3. KO kilinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.



Şekil 4.4. KA kiline ait adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği.

4.3. XRF Analizleri

XRF analizleri neticesinden alınan veriler incelendiğinde adsorpsiyon işleminde kullandığımız KO kilinin saf olmadığı farklı kil mineralleri içerdiği görülmüştür. XRF analizi sonucunda KO kilini meydana getiren mineraller aşağıdaki gibidir;

Kalsit, Dolomit, Kuvars, Plajiyoklas, Mika minerali, İllit, Kolorit, Koalinit, Paligorskit

Çizelge 4.2. KO kilinin XRF tablosu (bileşenlerin % değerleri)

A.Za	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
27.00	6.3	31.7	3.7	1.2	4.9	0.1	0.2	0.1	24.0	0.6

4.4. DTA – TGA Çalışmaları

Mineral bakımından saf ve kristalleştirilmiş durumda olan killer ısı analiz yöntemlerinde güzel sonuç vermekte iken, kilimiz safsızlıklar barındırıyorsa bu durumda elde edilen sonuçlar da anlaşılmaz olmaktadır.

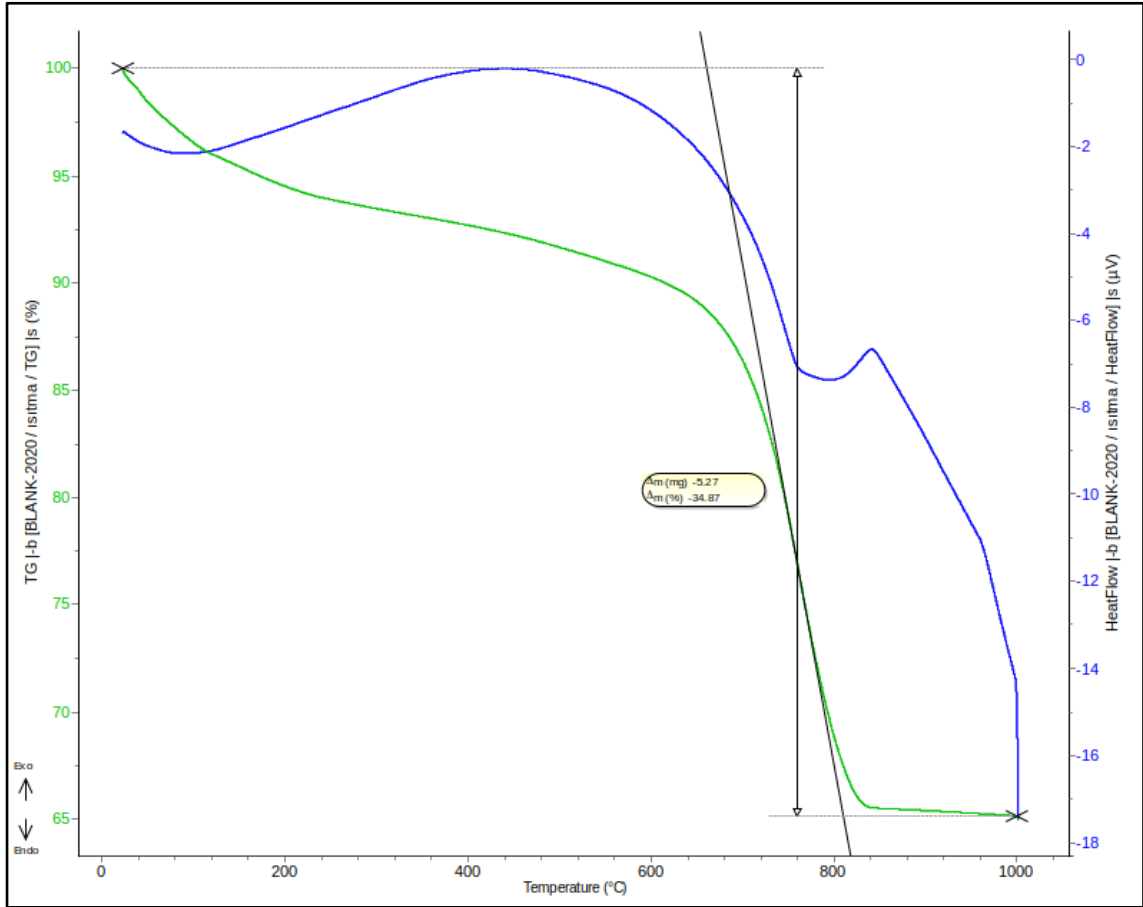
DTA yönteminde izlenen yöntem, analiz edilecek madde üzerinde serbest ya da soğurulan ısıнын gözlenmesine dayanmaktadır. Çünkü sıcaklık yükseldikçe katı maddenin yapısı değişmektedir bu nedenle yüksek sıcaklıklarda bu değişim izlenmelidir. Fırın içindeki kilin ve inert maddenin sıcaklığı diferansiyel olarak arttırıldıkça iki hücre arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Ardından sıcaklığa karşı sıcaklık farkı ($T - \Delta T$) grafiğe geçirilerek DTA eğrisi elde edilmektedir. Bu eğri üzerinde birbirine karşı zıt pikler oluşur. Endotermik (ısılanan, aşağı yönlü pik) ve ekzotermik (ısıveren, yukarı doğru pik) pikler bize enerjinin açığa çıktığı ya da enerjinin soğurulduğu hakkında bilgi verir.

Analiz sonuçlarında kullanılan kilin özelliğine göre sivri uçlu veya yayvan uçlu pikler meydana gelebilmektedir. Sivri uçlu pikler iyi bir kritallenmeyi gösterirken, yayvan pikler kritallenmeler yayvan piklere neden olurlar.

Elde edilen eğriler değerlendirilirken standart eğrilerden yararlanılır. Pik alanları, hem tepkime ısısı ile hem de madde miktarı ile orantılıdır.

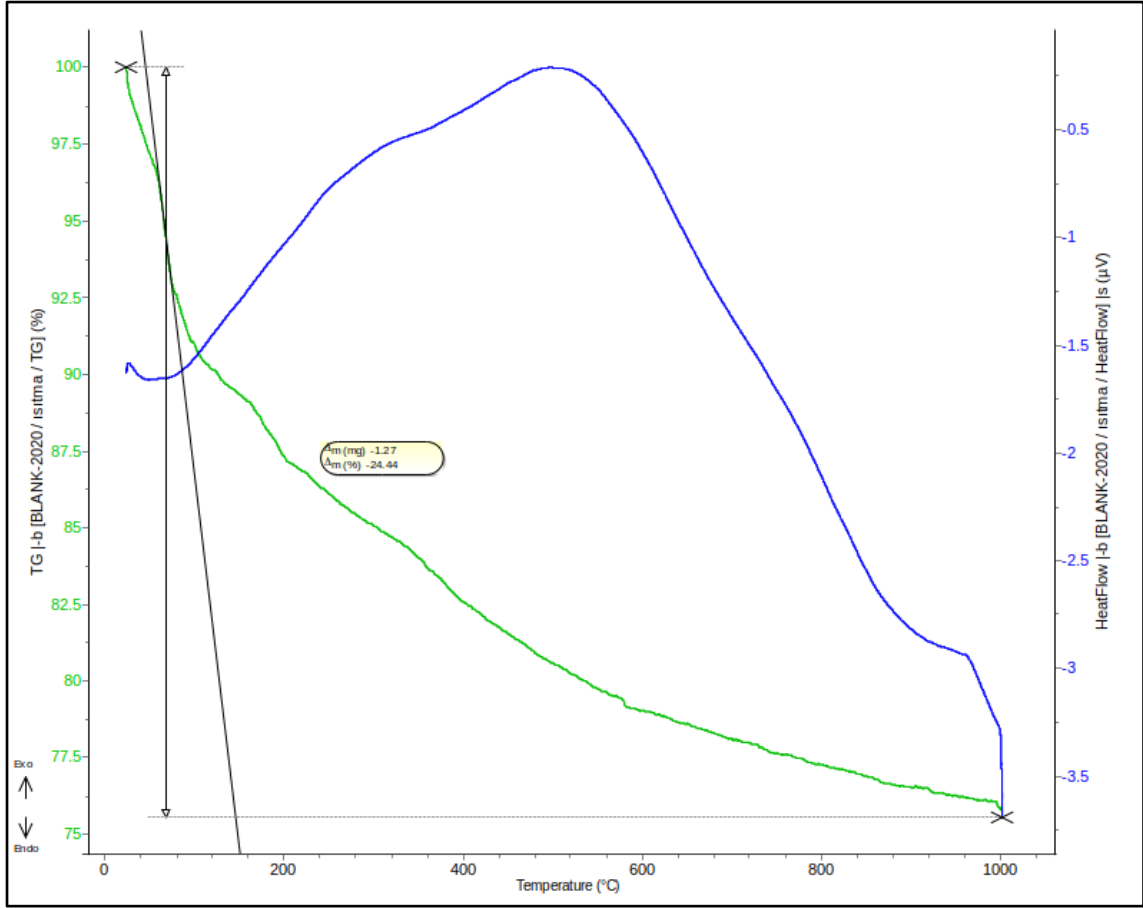
Killer analiz edilirken 378 K sıcaklıkta meydana gelen kayıplar “serbest nem” olarak adlandırılmaktadır. Sıcaklık 1273 K sıcaklığa kadar ısıtıldığında ise meydana gelen kayba “kızartma kaybı” denilir. Kızartma kaybı sırasında kilin içine adsorplamış su kristalleri uçtuğu gibi, CO₂ kayıplarını da verebilmektedir. Genellikle 923 K sıcaklıklarda kristalleşmiş su kaybı yaşanırken daha yüksek sıcaklıklarda CO₂ kayıpları yaşanmaktadır.

TGA ise belirli bir zaman aralığında analiz edilecek kilin ısıtılmasıyla meydana gelen ağırlık kaybı hesaplanmaktadır. Sıcaklığa karşı su kaybı grafiğe geçirildiğinde su giderim grafiği elde edilir (Alacabey, 2014).



Şekil 4.5. KO kili için TGA-DTA grafiği.

KO materyalin TGA-DTA diyagramı Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Şekil 4.5'te verilen DTA eğrisinde 1053 K'de dehidroksilasyon kaynaklı endotermik bir pik, 1103 K'de rekristalizasyon kaynaklı ekzotermik bir pik gösterir. Şekil 4.5'te verilen TGA eğrisinde KO materyalinde yaklaşık %35'lik bir kütle kaybı görülmüştür.

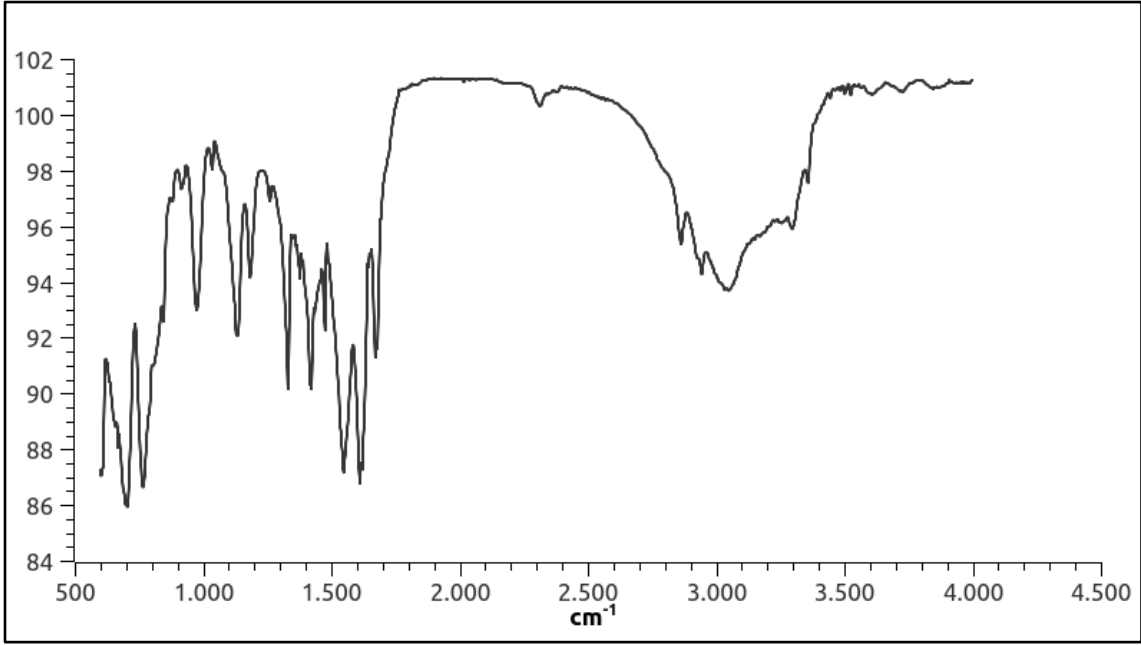


Şekil 4.6. KA kili için TGA-DTA grafiği.

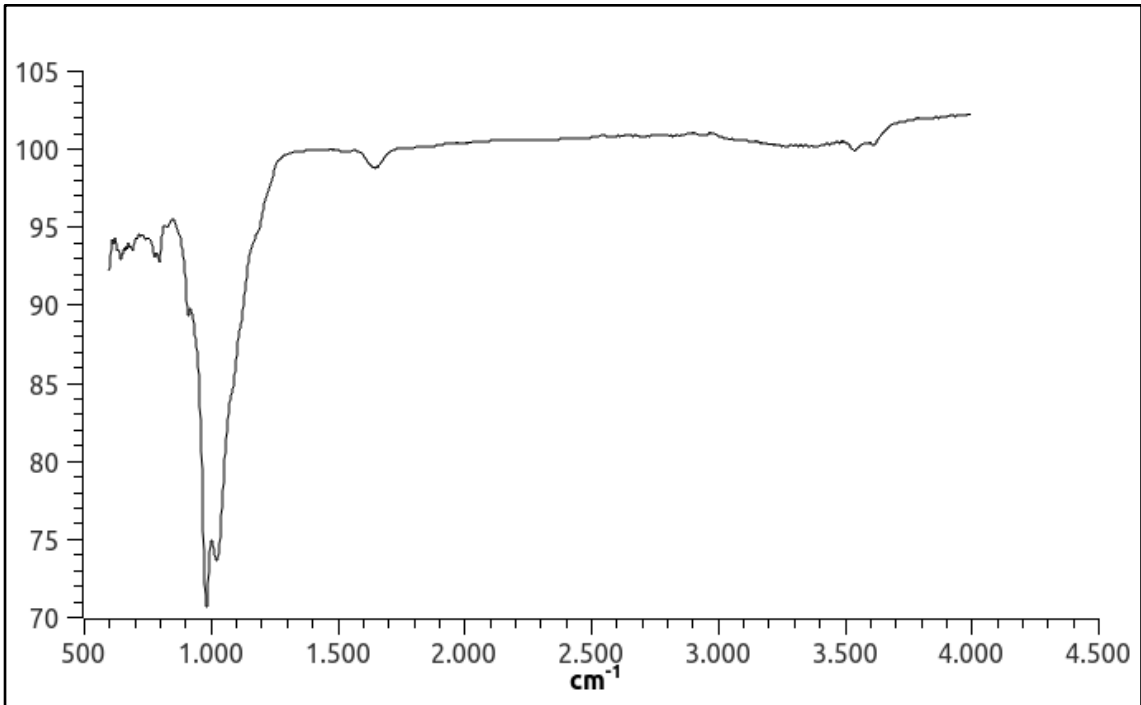
KA materyalin TGA-DTA diyagramı Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Şekil 4.6’da verilen DTA eğrisinde 773 K’de rekristalizasyon kaynaklı ekzotermik bir pik gösterir. Şekil 4.6’da verilen TGA eğrisinde KA materyalinde yaklaşık %25’lik bir kütle kaybı görülmüştür.

4.5. FTIR Ölçümleri

KO ve KA’nin yapı analizi FTIR spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. KO ve KA örnekleri (2 mg) potasyum bromür (KBr, 98 mg, IR Grade) ile karıştırılmış ve pelet haline getirilmiştir. Peletlerin FT-IR spektrumu 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında çekilmiştir.



Şekil 4.7. KO kiline ait FTIR spektrum grafiği.



Şekil 4.8. KA kiline ait FTIR spektrum grafiği.

KO ve KA materyallerin FTIR spektrumu şekil 4.7 ve şekil 4.8'te verilmiştir. Yaklaşık 3026 cm^{-1} 'deki geniş ve yayvan pik, karakteristik OH^- grubu titreşim uzamasıdır. 2307 cm^{-1} 'deki pik, atmosferik CO_2 'te aittir. 1611 cm^{-1} 'deki pik, kil içinde

adsorbe edilmiş su varlığına aittir. 1416 cm^{-1} civarındaki soğurma piki kalsit titreşimine aittir. Si-O'ya atfedilen bant 1128 cm^{-1} bölgesinde, Al-OH-Al atfedilen bant 970 cm^{-1} bölgesinde deformasyon titreşimini gösterdi. 760 cm^{-1} ve 696 cm^{-1} 'de sırasıyla farklı Si-O ve Si-O-Al titreşimlerine sahip kuvars tepe noktaları tespit edildi. Ayrıca kilde bulunan kuaterner amonyum tuzunun organik zincirinden CH_2 gruplarının sırasıyla simetrik ve asimetrik uzamasına karşılık gelen 2940 ve 2857 cm^{-1} bölgelerinde bantlar gözlemlendi. KO materyalin FTIR spektrumunda kalsit titreşimlerine ait pikler KA spektrumunda kaybolmuştur. Bunun sebebi KO materyalin HNO_3 ile muamelesi sonucunda Materyaldeki karbonatların parçalanıp CO_2 olarak ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca elde edilen bulgular karşılaştırıldığında KO materyalin KA materyaline nazaran daha nemli olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen pikler literatüre uygundur (Rezende ve ark., 2018).

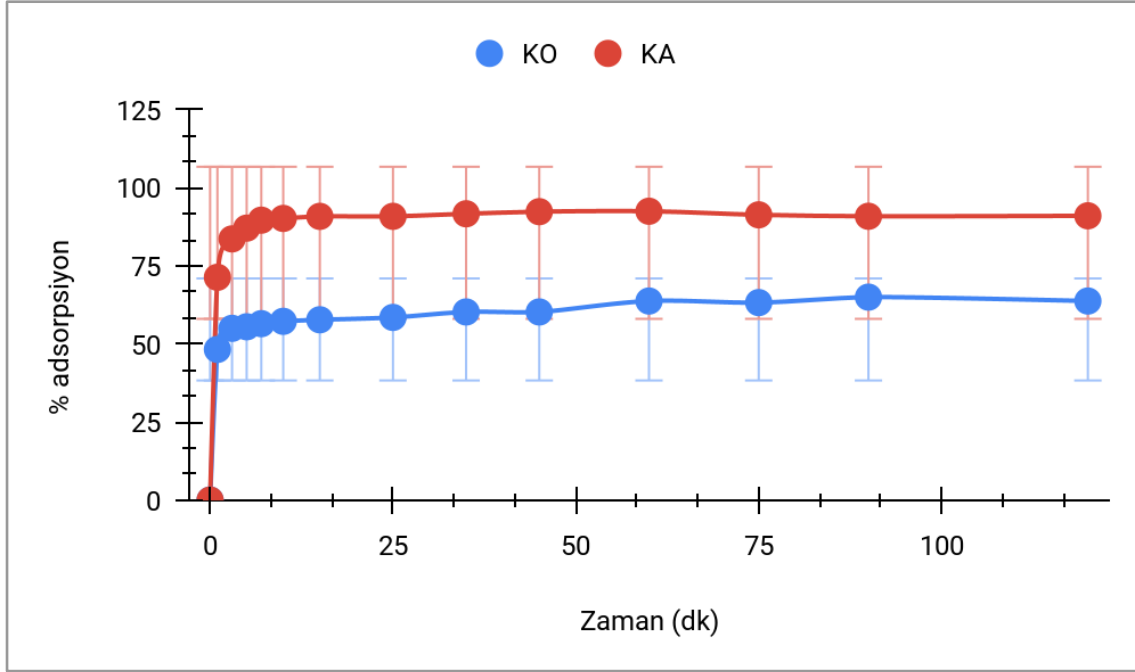
4.6. Adsorpsiyon Denge Noktası Çalışması

Adsorpsiyon zamana bağlı olarak değişen bir prosestir. Adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbentin yüzeyine başlangıçta hızlı bir şekilde madde tutunması görülür fakat zamanla bu tutunma hızında düşüş meydana gelir. Adsorpsiyon oranının zamana karşı grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen grafikten yararlanarak denge noktası belirlenmektedir (Alacabey, 2014).

4.6.1. KO ve KA killeri üzerine MY adsorpsiyon denge çalışması

Denge noktası çalışması 250 ml MY çözeltisi ile 0.5 g kil kullanılarak yapılmıştır. Başlangıçta killerin yüzeyine hızlı bir şekilde madde tutunmasının olduğunu fakat zamanla bu hızın azaldığını ve yaklaşık 25 . dakikadan sonra ise bu tutunmanın yatay bir pozisyon sevetteğini görüyoruz. Aynı durum KA kili için de geçerli olmaktadır. Bu yatay izlenim 60 . dakikaya kadar hafif bir yükselme göstermesine rağmen bu dakikadan sonra kayda değer bir yükseliş görülmemiştir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda MY boyar maddesinin uzaklaştırılması çalışmasında kullanılan KO ve KA killeri için 60 . dakika denge noktası olarak belirlenmiştir.

Çalışma sonunda KO ve KA killeri ile MY tekstil boyar maddesinin uzaklaştırılmasında sırasıyla % 63.75 ve % 92.51 oranında giderim sağlanmıştır.

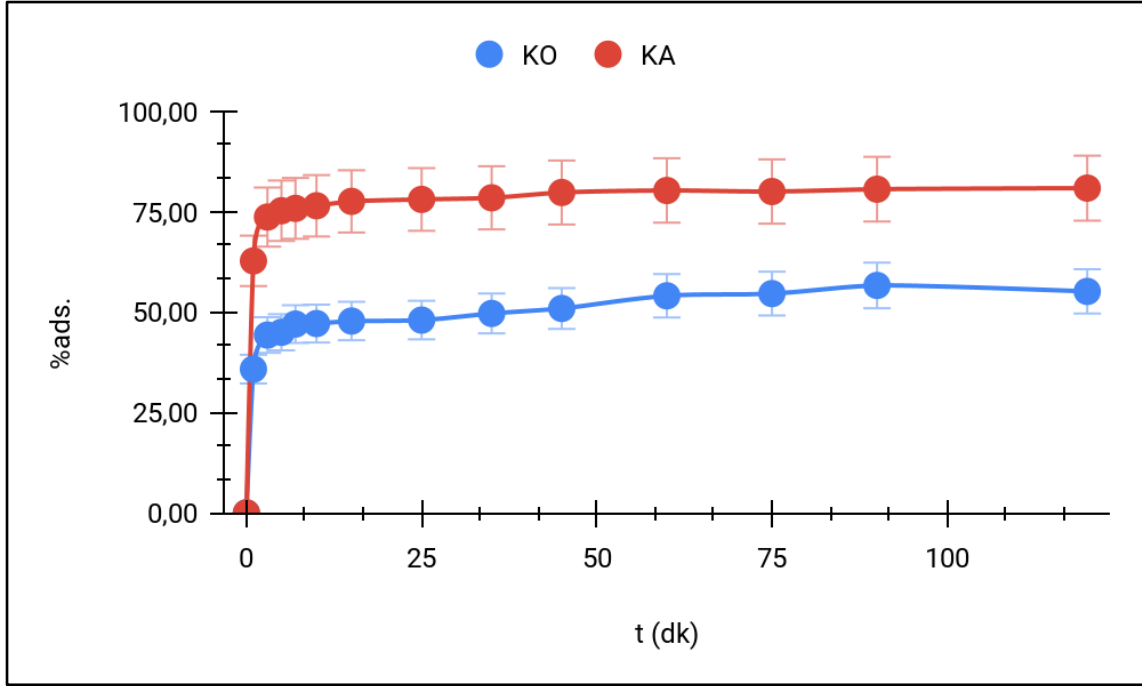


Şekil 4.9. KO ve KA kili üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyon denge noktası çalışması (C₀: 100 ppm, V: 0.25 L, m: 0.5 g, T: 303 K).

4.6.2. KO ve KA killeri üzerine KV adsorpsiyon denge çalışması

Denge noktası çalışması 250 ml KV çözeltisi ile 0.5 g kil kullanılarak yapılmıştır. Grafîge bakıldığı zaman killerin yüzeyine başlangıçta hızlı bir şekilde madde tutunmasının olduğunu fakat zamanla bu hızın azaldığını ve yaklaşık 25. dakikadan sonra ise bu tutunmanın yatay bir pozisyon seyrettiğini görüyoruz. Aynı durum KA kili için de geçerli olmaktadır. Bu yatay izlenim 60. dakikaya kadar hafif bir yükselme göstermesine rağmen bu dakikadan sonra kayda değer bir yükseliş görülmemiştir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda KV boyar maddesinin uzaklaştırılması çalışmasında kullanılan KO ve KA killeri için 60. dakika denge noktası olarak belirlenmiştir.

Çalışma sonunda KO ve KA killeri ile KV tekstil boyar maddesinin uzaklaştırılmasında sırasıyla % 63.73 ve % 80.25 oranında giderim sağlanmıştır.



Şekil 4.10. KO ve KA kili üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyon denge noktası çalışması (C_0 : 100 ppm, V : 0.25 L, m : 0.5 g, T : 303 K).

4.7. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon İşlemine Etkisi

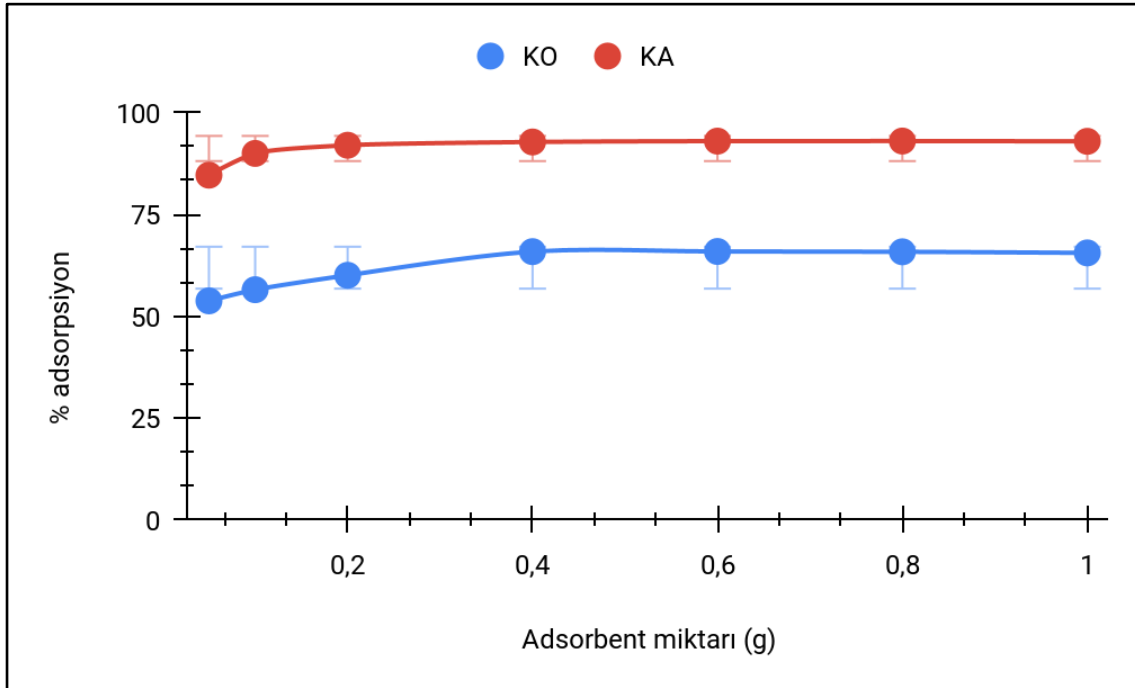
Adsorban miktarı adsorpsiyon olayını etkileyen etmenlerden biridir. Adsorban miktarının artırılması bir noktaya kadar adsorpsiyon miktarının da artmasına neden olur fakat belirli bir noktadan sonra eklenen adsorban miktarı adsorpsiyonda herhangi bir artışa neden olmamaktadır bunun nedeni daha yüksek bir dozda aktif bölgelerin üst üste binmesinden ve partiküllerin agregasyonun artmasından kaynaklanıyor olabilir (Kılıç ve ark., 2015; Padmavathy ve ark., 2016).

4.7.1. KO ve KA killeri üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi

KO ve KA killeri üzerine MY tekstil boyar maddesinin uzaklaştırılmasını daha iyi anlamak amacıyla adsorban miktarı ile uzaklaştırılma miktarı arasındaki ilişki araştırılmıştır. Öncelikle stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak 100 ppm derişimde yedi adet çözelti hazırlanarak 303 K sıcaklığa ayarlanmış su banyosuna bırakıldı. 400 dev/dk karıştırma hızında karıştırılan çözeltilerin sıcaklığı dengeye

ulaştıktan sonra KO ve KA killlerinden 50, 100, 200, 400, 600, 800 ve 1000'er mg tartıldı ve karışıma eklendi. 60 dakika sonra (denge noktası) bu çözeltilerden gerekli numuneler alınarak santrifüj edilerek 617 nm dalga boyunda okundu. Verilerin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen grafik şekil 4.11'de verilmiştir.

Çalışma sonunda KO kilinin 0.2 g adsorban miktarı ile MY tekstil boyar maddesinde % 63.05, KA kilinin ise yine 0.2 g adsorban miktarı ile MY boyar maddesinde % 91.99 oranında giderim elde edilmiştir. Daha yüksek miktarlarda bu oran biraz artmasına rağmen bu yükseliş kayda değer bir şekilde olmamıştır bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda KO ve KA killeri için 0.2 g adsorban miktarı kullanılmıştır.



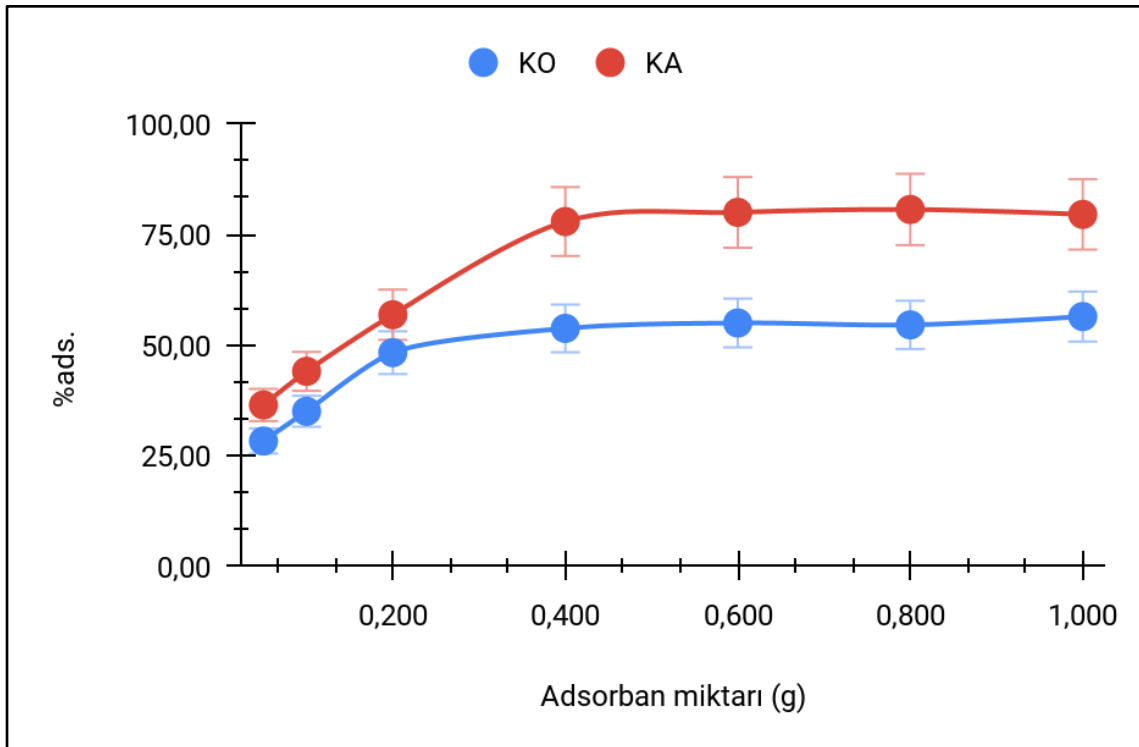
Şekil 4.11. KO ve KA kili üzerine MY boyar maddesinin adsorban miktarı çalışması (V: 0.1 L, C₀: 100 ppm, T: 303 K, t: 60 dk).

4.7.2. KO ve KA killeri üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi

KO ve KA killeri üzerine KV tekstil boyar maddesinin uzaklaştırılmasını daha iyi anlamak amacıyla adsorban miktarı ile uzaklaştırılma miktarı arasındaki ilişki araştırılmıştır. Öncelikle stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak 100 ppm derişimde yedi adet çözelti hazırlanarak 303 K sıcaklığa ayarlanmış su banyosuna

birakıldı. 400 dev/dk karıştırma hızında karıştırılan çözeltilerin sıcaklığı dengeye ulaştıktan sonra KO ve KA killlerinden 50, 100, 200, 400, 600, 800 ve 1000'er mg tartıldı ve karışıma eklendi. 60 dakika sonra (denge noktası) bu çözeltilerden gerekli numuneler alınarak santrifüj edilerek 590 nm dalga boyunda okundu. Verilerin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen grafik şekil 4.12'de verilmiştir.

Çalışma sonunda KO kilinin 0.4 g adsorban miktarı ile KV tekstil boyar maddesinde % 63.06, KA kilinin ise yine 0.4 g adsorban miktarı ile KV boyar maddesinde % 72.92 oranında giderim elde edilmiştir. Daha yüksek miktarlarda bu oran biraz artmasına rağmen bu yükseliş kayda değer bir şekilde olmamıştır bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda KO ve KA killeri için 0.4 g adsorban miktarı kullanılmıştır.



Şekil 4.12. KO ve KA kili üzerine KV boyar maddesinin adsorban miktarı çalışması (V: 0.1 L, C₀: 100 ppm, T: 303 K, t: 60 dk.).

4.8. Başlangıç pH'ının Adsorpsiyon İşlemine Etkisi

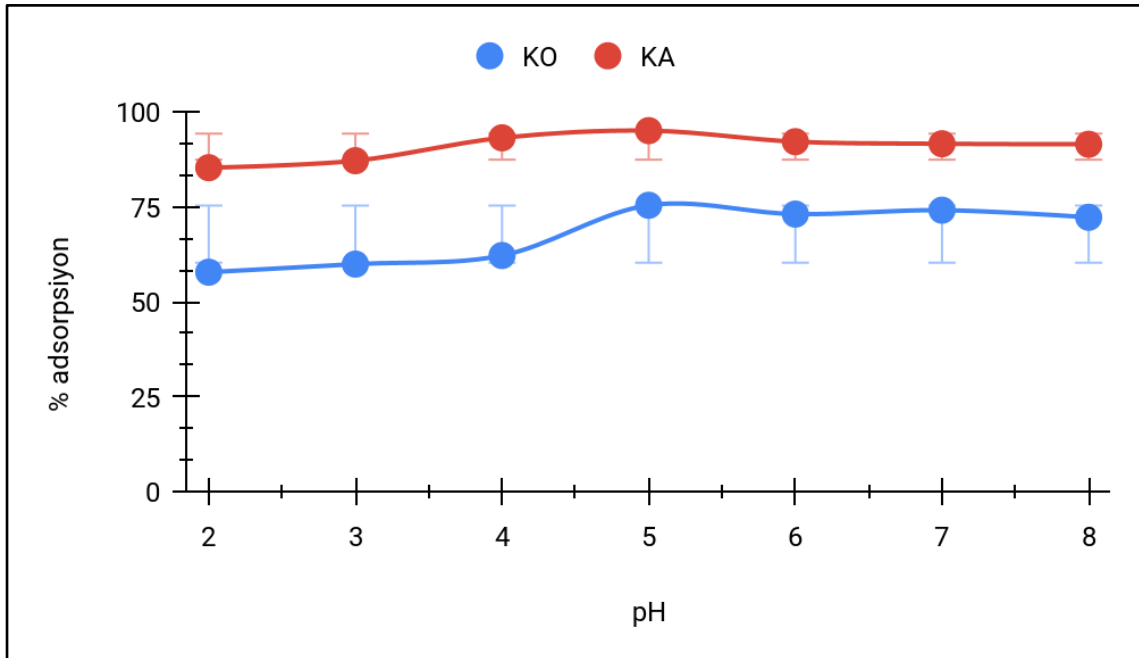
Adsorban üzerinde yer alan turunma bölgelerini etkileyen önemli bir faktör de pH'dır. pH, aktif bölgelerdeki yük dağılımı değiştirilerek adsorban ve adsorbent

arasındaki etkileşimler üzerinde önemli değişikliklere neden olabilmektedir (Alacabey, 2014).

4.8.1. KO ve KA killeri üzerine MY tekstil boyar maddesi adsorpsiyonunda başlangıç pH etkisi

Çalışmamızda MY boyar maddesinin atık sulardan uzaklaştırılması amacıyla kullanılan KO ve KA killerin etkisini incelemek için başlangıç pH değerleri 2 ile 8 aralığında çalışmalar yapılmıştır. pH 8 değerinden daha yüksek değerlerde boyar maddesinin yapısı bozulduğu için daha yüksek değerler ile ilgili çalışmalar yapılmamıştır. Çalışmada MY tekstil boyar maddesi için 0.2'şer g KO ve KA killeri ile 100 ppm derişimlerde boyar maddesi çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 4.13'de gösterilmiştir.

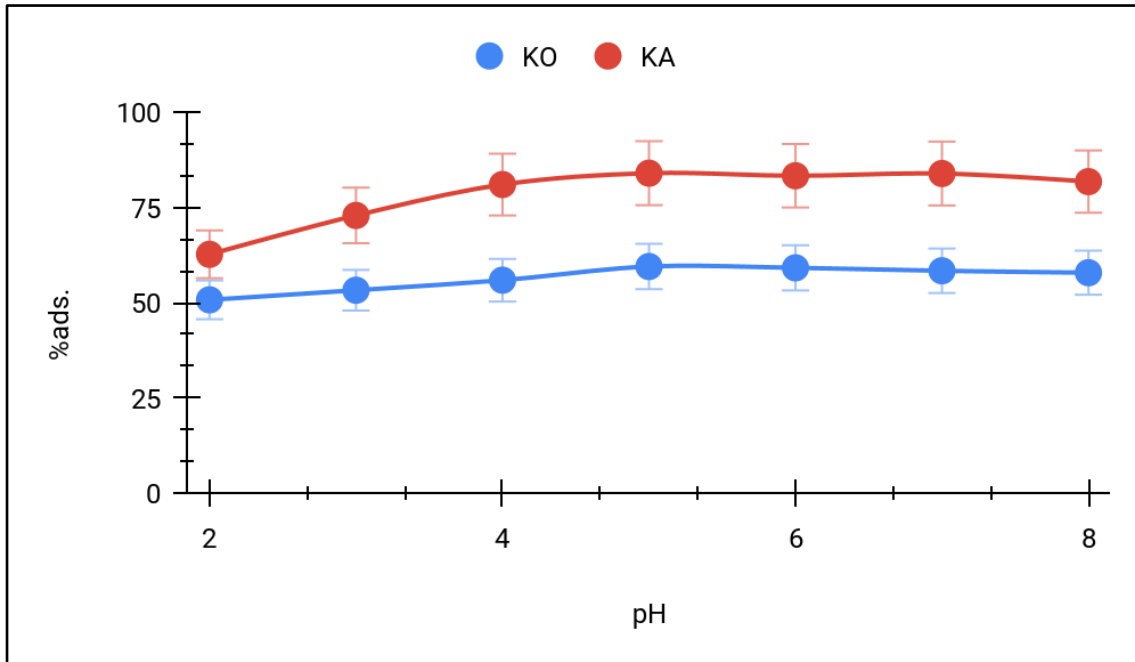
Grafığe baktığımızda başlangıç pH değeri 5 olan çalışma, KO ve KA killeri üzerine MY adsorpsiyonunda en iyi verimi sağladığı görülmüştür.



Şekil 4.13. KO ve KA killeri üzerine MY boyar maddesinin pH çalışması (C_0 : 100 ppm, V : 0.1 L, T : 303 K, m : 0.2 g, t : 60 dk.).

4.8.2. KO ve KA killeri üzerine KV tekstil boyar maddesi adsorpsiyonunda pH çalışması

Çalışmamızda KV boyar maddesinin atık sulardan uzaklaştırılması amacıyla kullanılan KO ve KA killerin etkisini incelemek için başlangıç pH değerleri 2 8 aralığında çalışmalar yapılmıştır. pH 8 değerinden daha yüksek değerlerinde boyar maddesinin yapısı bozulduğu için bu pH değerlerine ait çalışmalar yapılmamıştır. Çalışmada KV tekstil boyar maddesi için 0.4'şer g KO ve KA killeri ile 100 ppm derişimlerde boyar maddesi çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 4.14'de gösterilmiştir. Grafiğe baktığımızda başlangıç pH değeri 5 olan çözelti ile yapılan çalışma, KO ve KA killeri üzerine KV adsorpsiyonunda en iyi verimi sağlanmıştır.



Şekil 4.14. KO ve KA killeri üzerine KV boyar maddesinin pH çalışması (V: 0.1 L, T: 303 K, m: 0.4 g, t: 60 dk.).

4.9. Adsorpsiyon İzotermi

Denge halinde madde sıvı ve katı fazlarda belli bir dağılım gösterir. Katı ve sıvı fazlardaki madde oranı adsorpsiyon olayındaki denge durumunun ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta çözeltide kalan denge adsorplanan

derişimine karşı adsorbanın birim miktarının adsorpladığı adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Bir adsorpsiyon prosesinde kullanılması gereken adsorban ve adsorplanan miktarlarının önceden belirlenmesinde ve prosesin kapasite ve fizibilitesinin belirlenmesinde deneysel izotermeler son derece önemlidir. Ayrıca, bu tür izotermeler kuramsal modellemenin yapılabilmesi ve adsorpsiyon ısısı gibi termodinamik parametrelerin belirlenebilmesi için de önem taşımaktadır. Bu amaçla, adsorpsiyon izotermelerini tanımlayan çeşitli denge modelleri geliştirilmiştir.

Bu çalışmada; orijinal ve Asit ile Aktive edilmiş Koçpınar/Siirt kili kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki MY ve KV boyar maddeleri, T_1 : 298 K, T_2 : 303 K, T_3 : 313 K ve T_4 : 323 K'deki sıcaklıklarda çözeltiden adsorpsiyonu ayrı ayrı incelenmiştir. MY çalışmalarında 0.2 gram KO ve KA killeri 100 mililitre çözelti her bir deneme için kullanılmıştır. Bu miktar KV denemeleri için ise 0.4 g olarak belirlenmiştir. Denge çalışmalarının yapılması, adsorbentin kapasitesini belirlemede ve özellikle adsorbentin yüzey özelliklerinin açıklanmasında önem taşıyan adsorpsiyon izotermeleri sabitlerinin tayini için gereklidir.

1000 ppm'lik stok çözeltisinden gerekli seyretmeler yapılarak 50, 80, 100, 120 ve 150 ppm'lik 5'er adet MY ve KV çözeltileri hazırlandıktan sonra çözeltilerin pH değerleri hem MY hemde KV için 5 olarak sabit tutuldu. Su banyosu kullanılarak 298 K sabit sıcaklık altında karıştırıcı hızı 400 dev/dk olarak ayarlandı. Gerekli ayarlamaların ardından çözeltiler su banyosuna konularak sıcaklığın dengeye ulaşması beklendi.

MY boyar maddesinin birinci çalışmasında her çözelti için KO kilinden, ikinci çalışmada ise KA kilinden 0.2 g, KV boyar maddesinin birinci çalışmasında KO kilinden 0.4 g, ikinci çalışmasında KA kilinden 0.4 g tartılarak killere çözeltiye konuldu. 60 dakika sonra çözeltiden 2 ml numune alınarak 2 dakika boyunca 2000 dev/dk. devirde santrifüj edildi ve hemen sonrasında numuneler MY boyar maddesi için 617 nm dalga boyunda, KV boyar maddesi için ise 590 nm dalga boyunda okundu. Çalışma 303 K, 313 K ve 323 K sıcaklık değerleri için de ayrıca tekrar edildi. Çalışma sonucunda elde edilen veriler aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3. KO kili üzerine MY boyar maddesi adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 5, V: 0.1 L, m: 0.2 g)

T(K)		298	303	313	323
Langmuir	K_L	0.0266	0.0342	0.0601	0.0808
	Q_m	130.6553	117.1666	91.1456	85.2461
	R^2	0.9482	0.9504	0.9469	0.9449
Freundlich	N	1.4272	1.5082	1.8197	1.9986
	$1/n$	0.7007	0.6630	0.5496	0.5004
	K_F	5.4578	6.4098	9.3788	11.5572
Temkin	R^2	0.9958	0.9926	0.9863	0.9873
	B	25.7534	24.6841	20.7305	19.1627
	K_t	0.2999	0.3495	0.5458	0.7570
D-R	b_t	0.0962	0.1004	0.1195	0.1293
	R^2	0.9685	0.9695	0.9572	0.9483
	q_m	53.1319	53.1832	51.5459	51.1185
D-R	E	0.2341	0.2588	0.3372	0.4264
	D	9.1208	7.4677	4.3968	2.7505
	R^2	0.8941	0.8934	0.8731	0.8454

Çizelge 4.4. KA kili üzerine MY boyar maddesi adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 5, V: 0.1 L, m: 0.2 g)

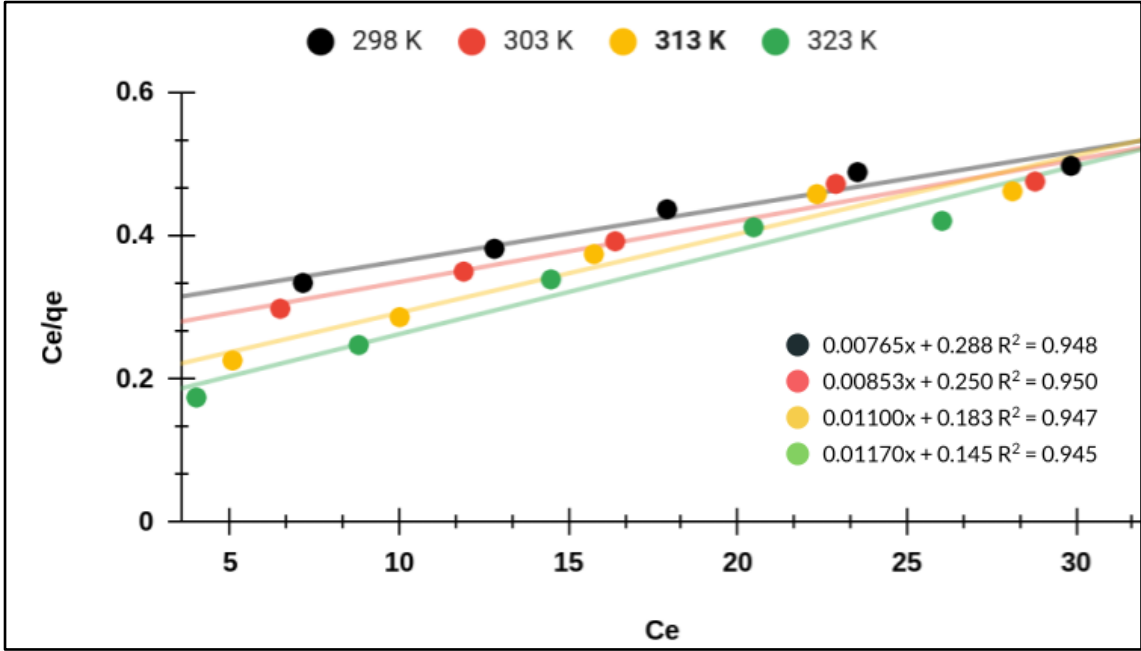
T(K)		298	303	313	323
Langmuir	K_L	0.1720	0.2675	0.4251	0.6505
	Q_m	118.8927	101.5304	95.5915	86.9343
	R^2	0.9789	0.9652	0.9900	0.9860
Freundlich	N	1.6299	1.9380	2.0644	2.4354
	$1/n$	0.6135	0.5160	0.4844	0.4106
	K_F	19.9135	24.4404	29.7017	34.3079
Temkin	R^2	0.9852	0.9958	0.9963	0.9966
	B	26.4950	22.0539	21.1346	17.9149
	K_t	1.6143	2.6866	4.0994	7.5034
D-R	b_t	0.0935	0.1123	0.1172	0.1383
	R^2	0.9825	0.9607	0.9867	0.9817
	q_m	63.0934	58.5707	60.5896	59.1277
D-R	E	0.9054	1.2854	1.5771	2.0829
	D	0.6099	0.3026	0.2010	0.1152
	R^2	0.9133	0.8369	0.8792	0.8604

Çizelge 4.5. KO kili üzerine KV boyar maddesi adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 5, V: 0.1 L, m: 0.4 g)

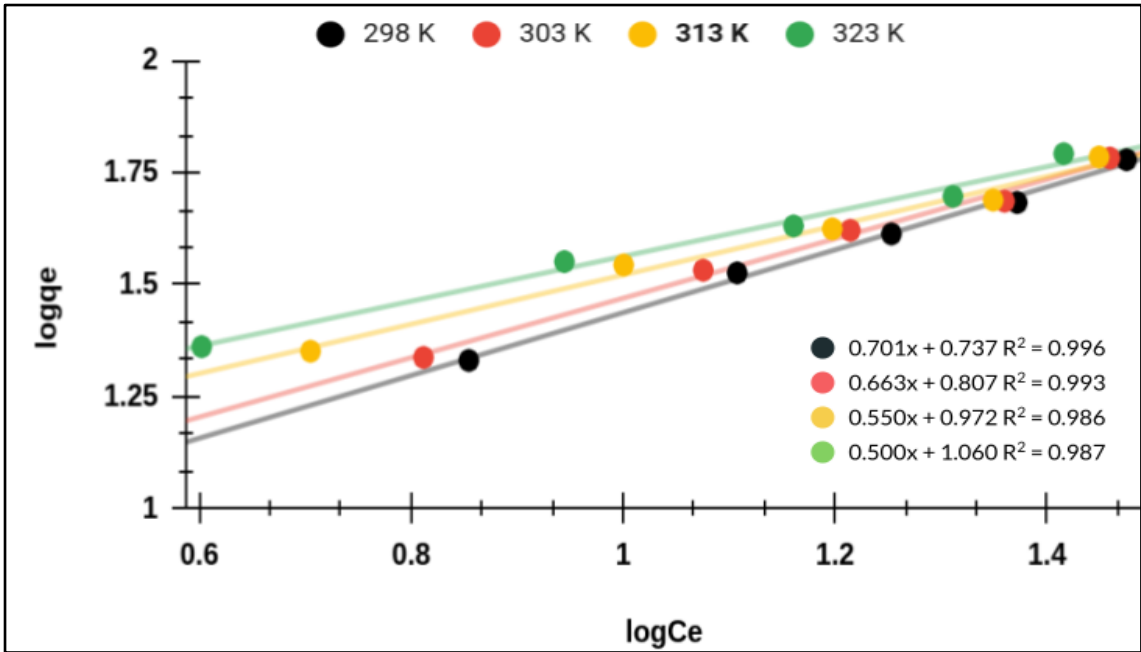
T(K)		298	303	313	323
Langmuir	K_L	0.0080	0.0209	0.0458	0.0471
	Q_m	156.4121	79.5367	52.7575	54.6731
	R²	0.9101	0.9115	0.9293	0.9472
Freundlich	N	1.1419	1.3409	1.6712	1.6280
	1/n	0.8758	0.7458	0.5984	0.6143
	K_F	1.5449	2.4699	4.1101	4.1574
Temkin	R²	0.9996	0.9974	0.9943	0.9975
	B	15.8486	13.7549	11.2484	11.7086
	K_t	0.2041	0.2817	0.4649	0.4728
D-R	b_t	0.1563	0.1801	0.2203	0.2116
	R²	0.9650	0.9573	0.9483	0.9595
	q_m	27.8853	26.6922	25.5538	26.3281
D-R	E	0.1863	0.2376	0.3343	0.3383
	D	14.4106	8.8597	4.4743	4.3682
	R²	0.8966	0.8641	0.8252	0.8516

Çizelge 4.6. KA kili üzerine KV boyar maddesi adsorpsiyonu sonucunda hesaplanan izoterm verileri (pH: 5, V: 0.1 L, m: 0.4 g)

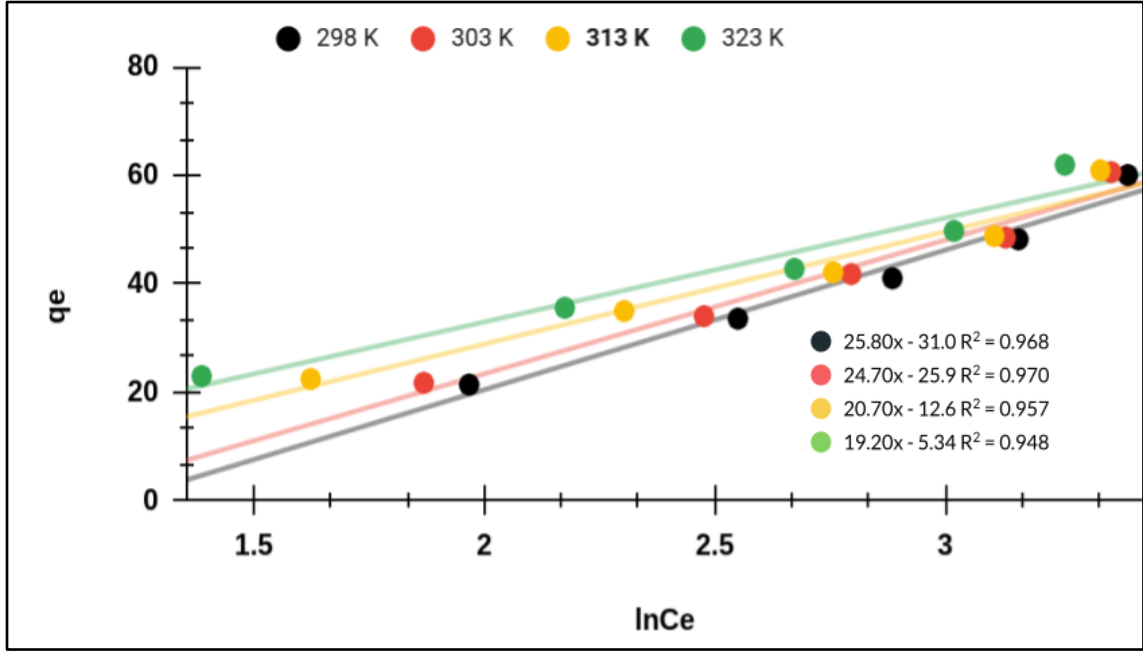
T(K)		298	303	313	323
Langmuir	K_L	0.0350	0.0533	0.0722	0.0769
	Q_m	62.2860	52.1246	46.9397	47.2549
	R²	0.9798	0.9847	0.9733	0.9717
Freundlich	n	1.4735	1.6458	1.8095	1.8110
	1/n	0.6786	0.6076	0.5526	0.5522
	K_F	3.3206	4.3319	5.2873	5.5197
Temkin	R²	0.9963	0.9906	0.9840	0.9697
	B	12.8689	11.7131	10.7569	10.8539
	K_t	0.3677	0.4914	0.6442	0.6845
D-R	b_t	0.1925	0.2115	0.2303	0.2283
	R²	0.9809	0.9861	0.9759	0.9721
	q_m	27.3115	27.1160	26.7060	26.9744
D-R	E	0.2754	0.3286	0.3924	0.4121
	D	6.5933	4.6299	3.2466	2.9438
	R²	0.8988	0.8956	0.8733	0.8636



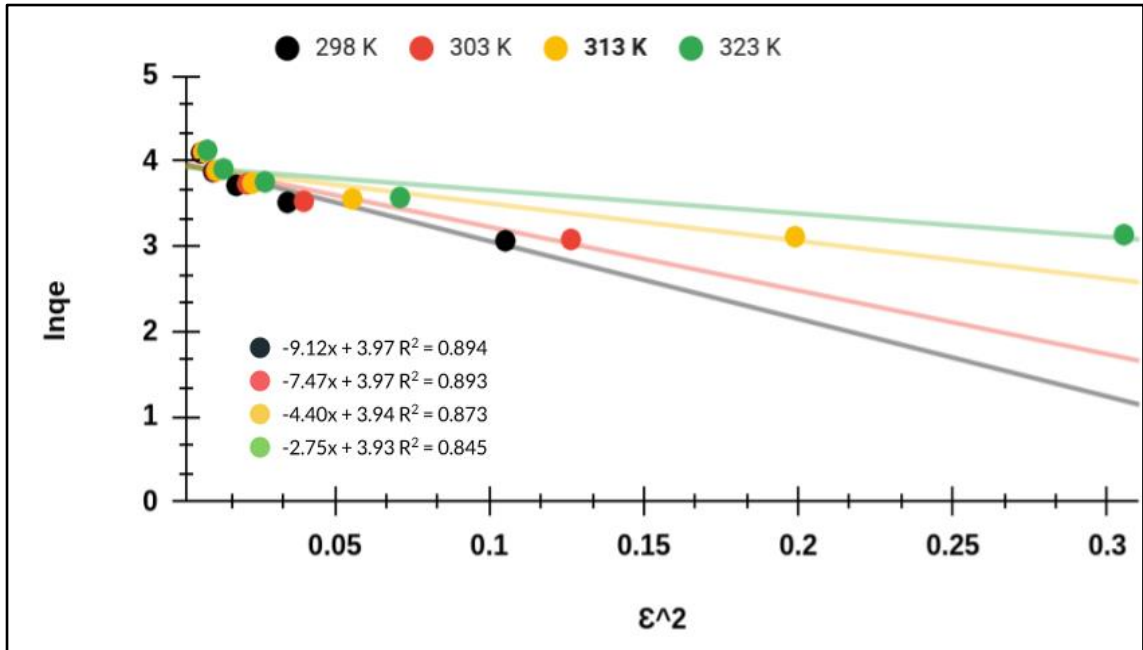
Şekil 4.15. KO kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).



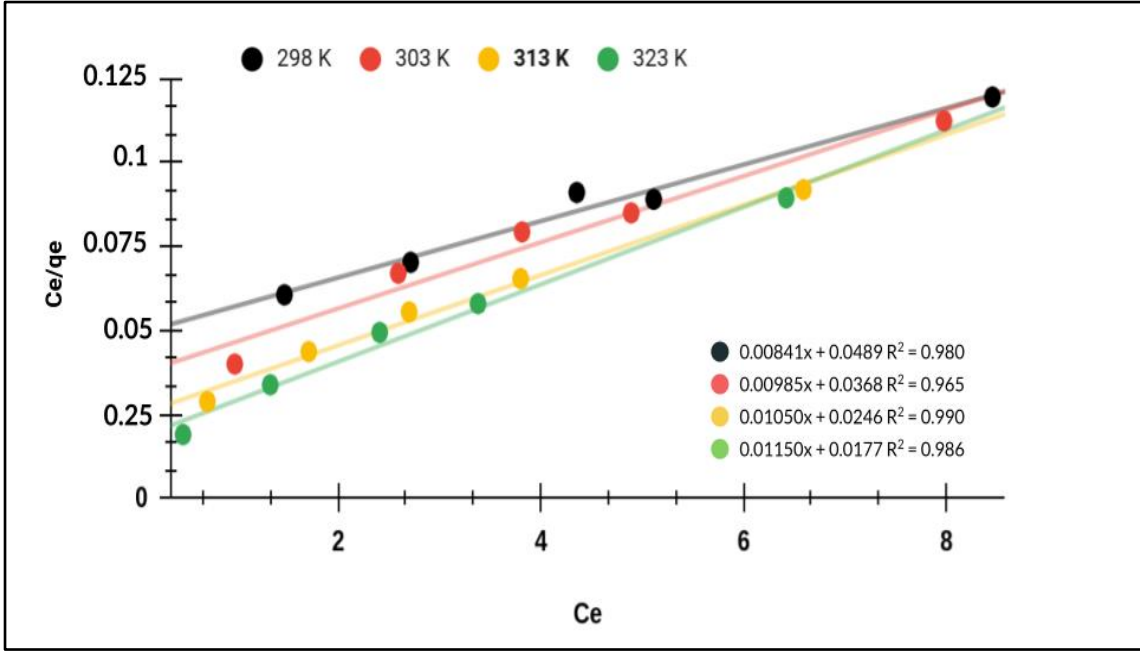
Şekil 4.16. KO kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen Freundlich izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).



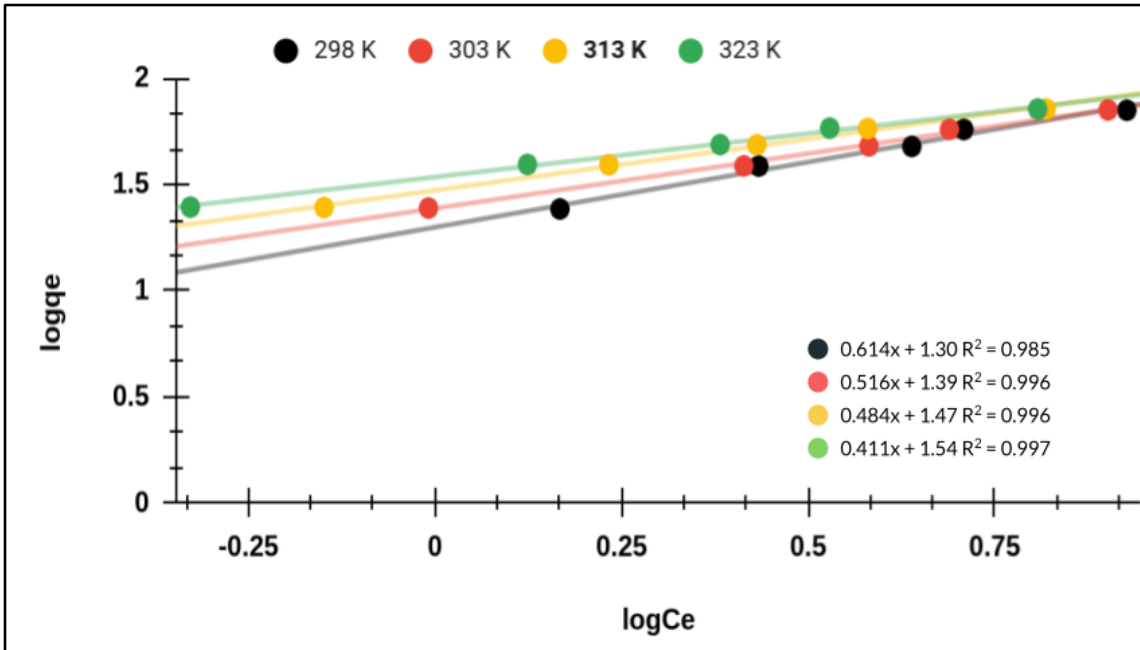
Şekil 4.17. KO kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen Temkin izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).



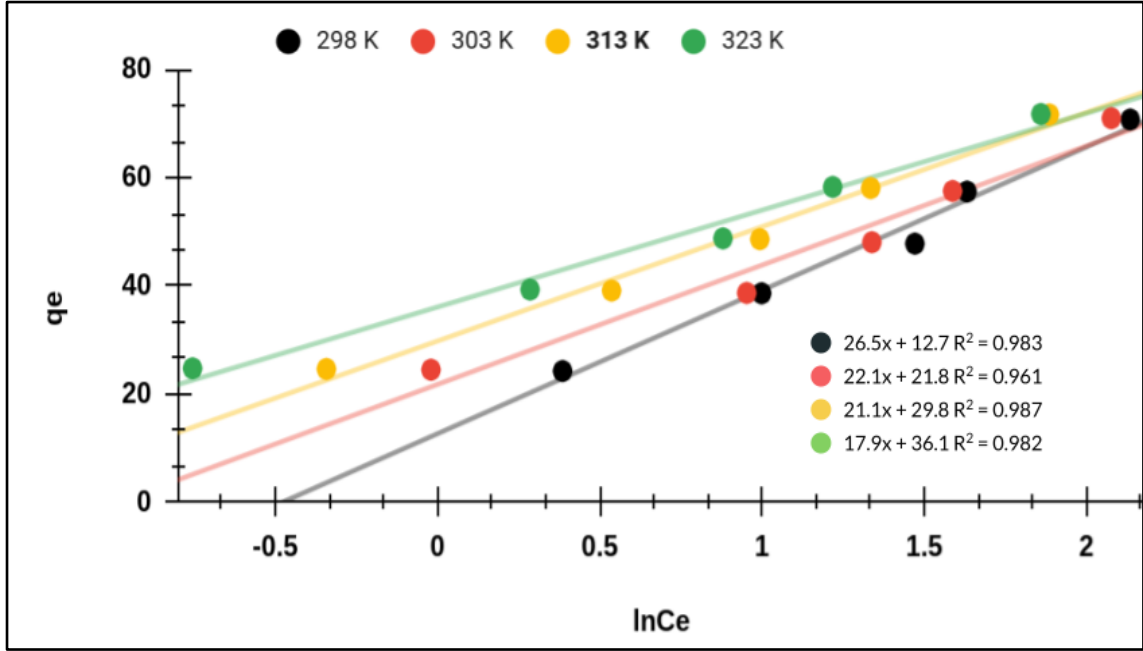
Şekil 4.18. KO kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen D-R izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).



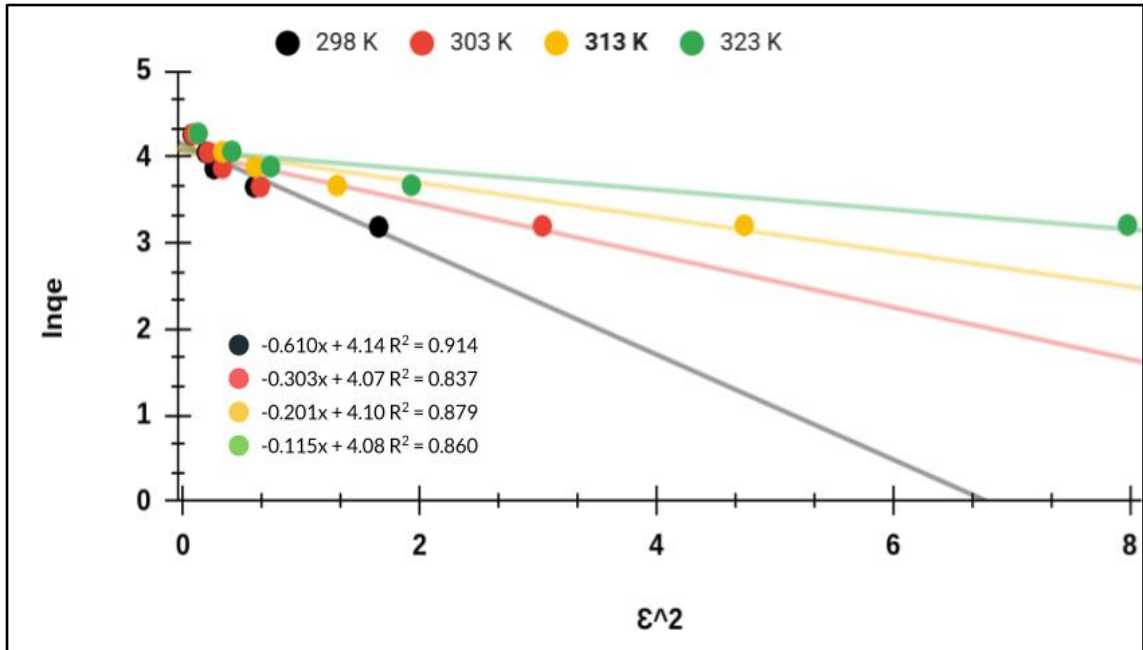
Şekil 4.19. KA kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).



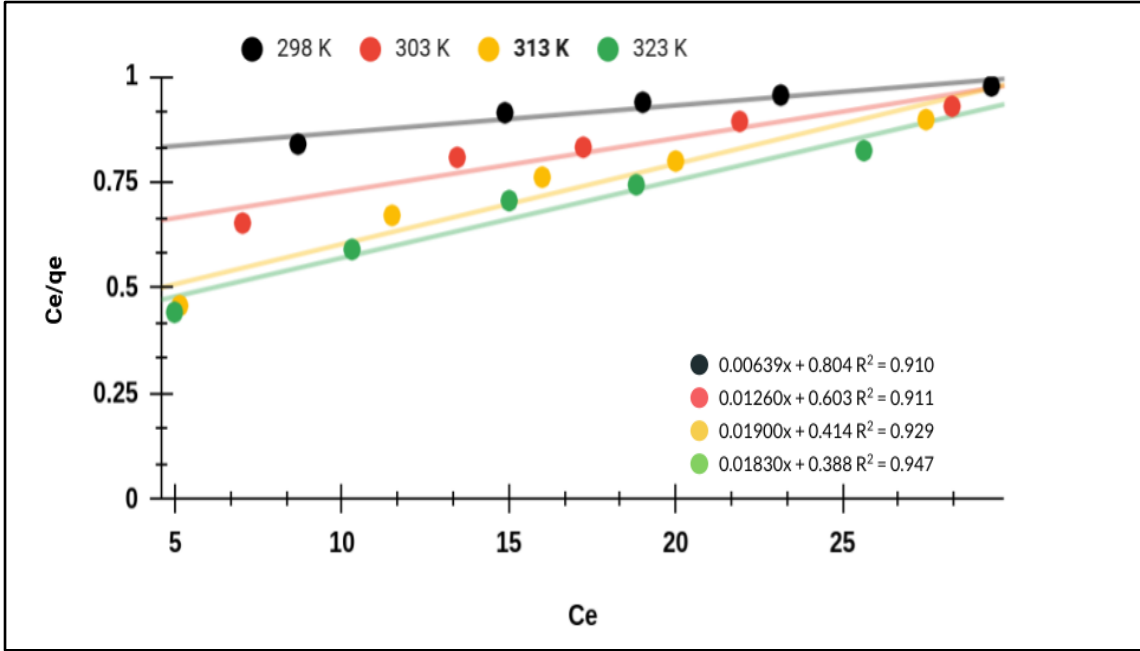
Şekil 4.20. KA kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen Freundlich izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).



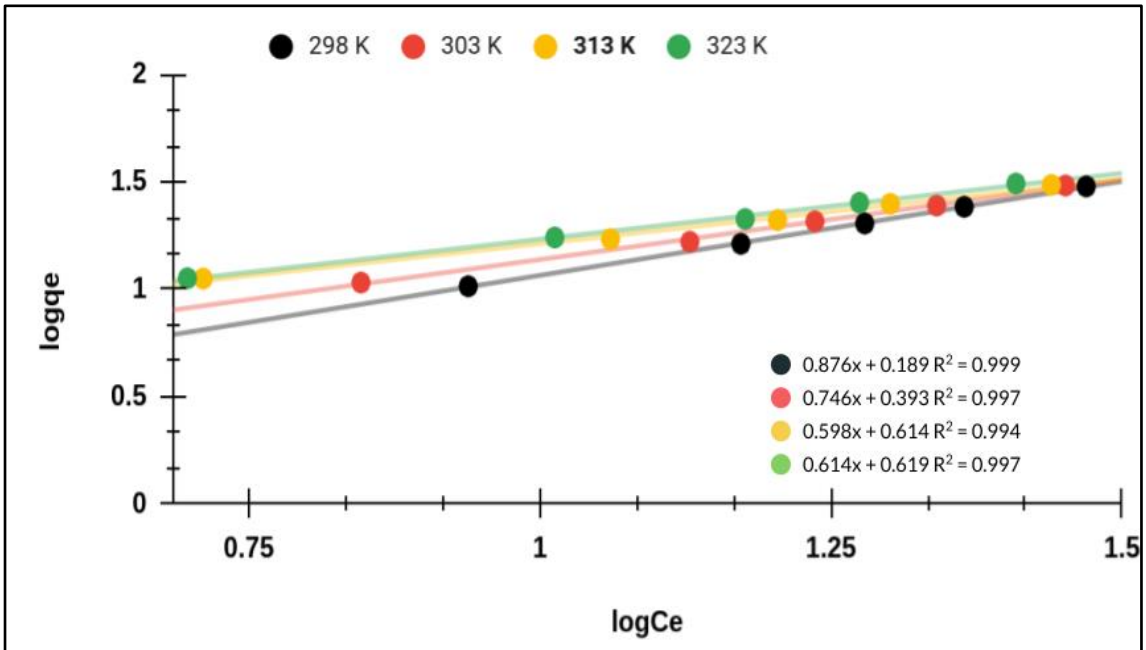
Şekil 4.21. KA kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen Temkin izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).



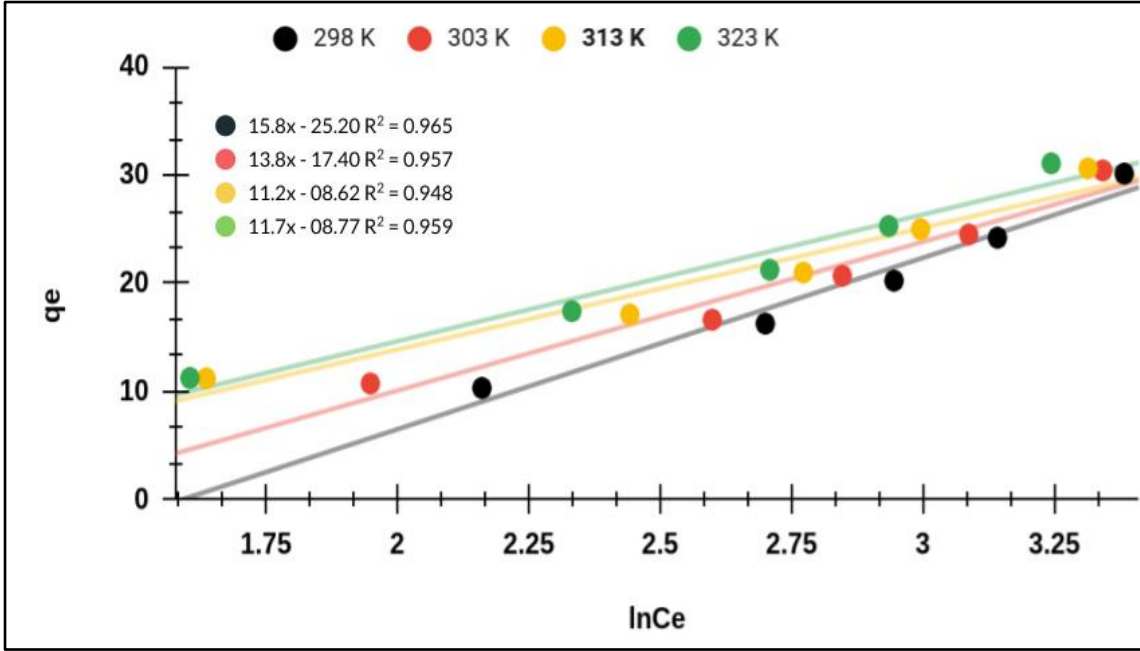
Şekil 4.22. KA kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen D-R izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).



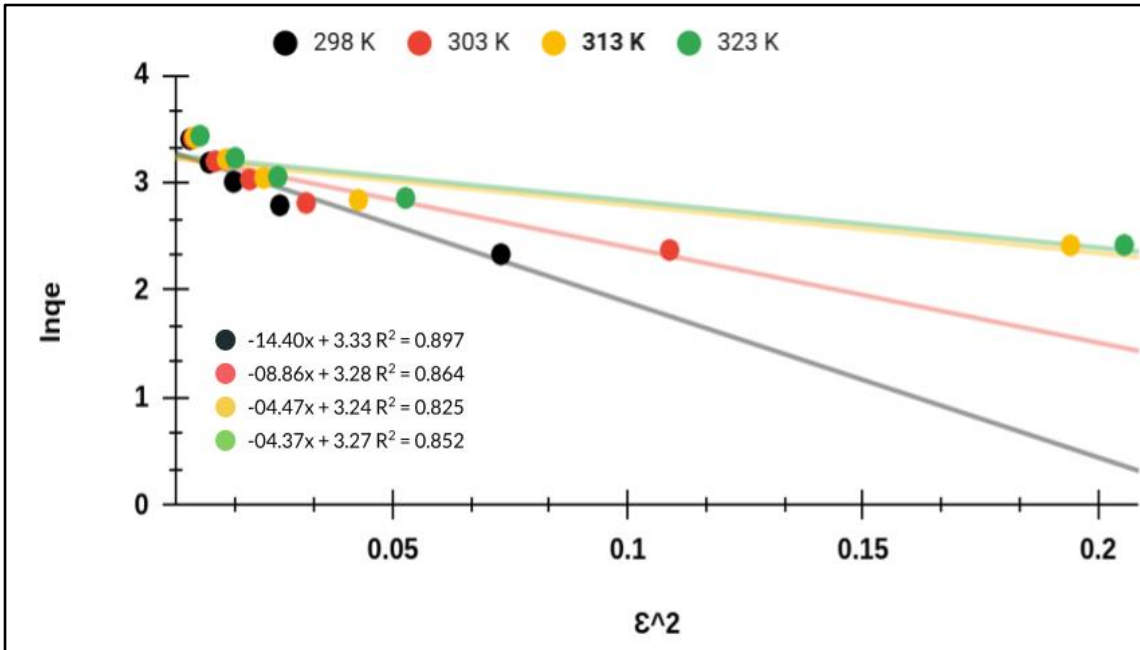
Şekil 4.23. KO kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).



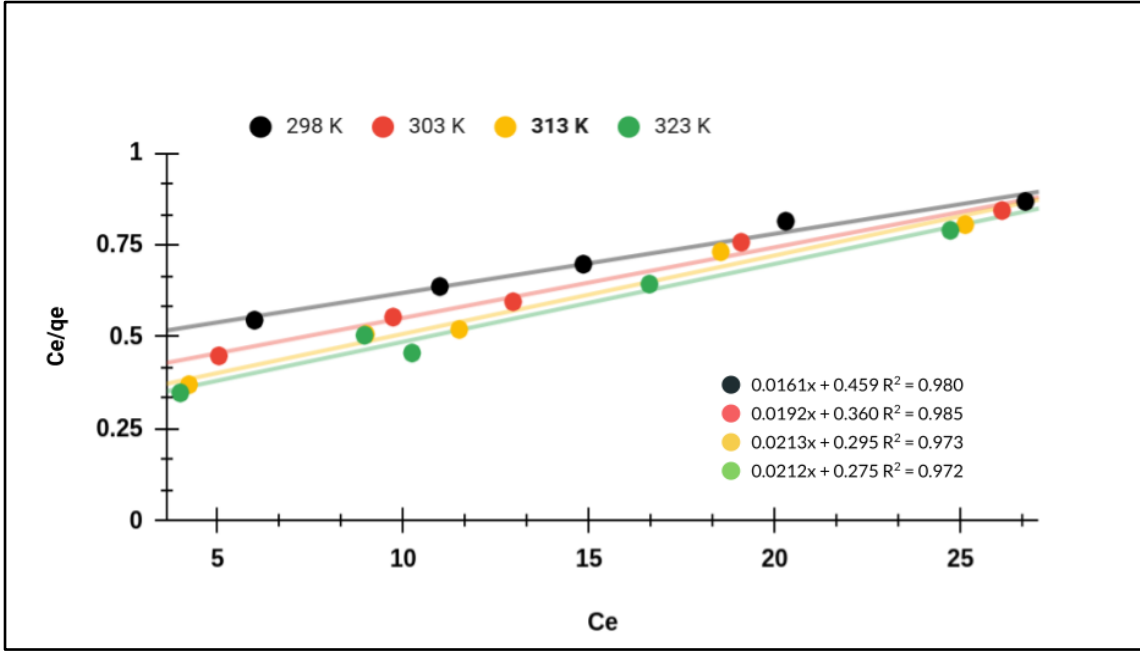
Şekil 4.24. KO kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen Freundlich izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).



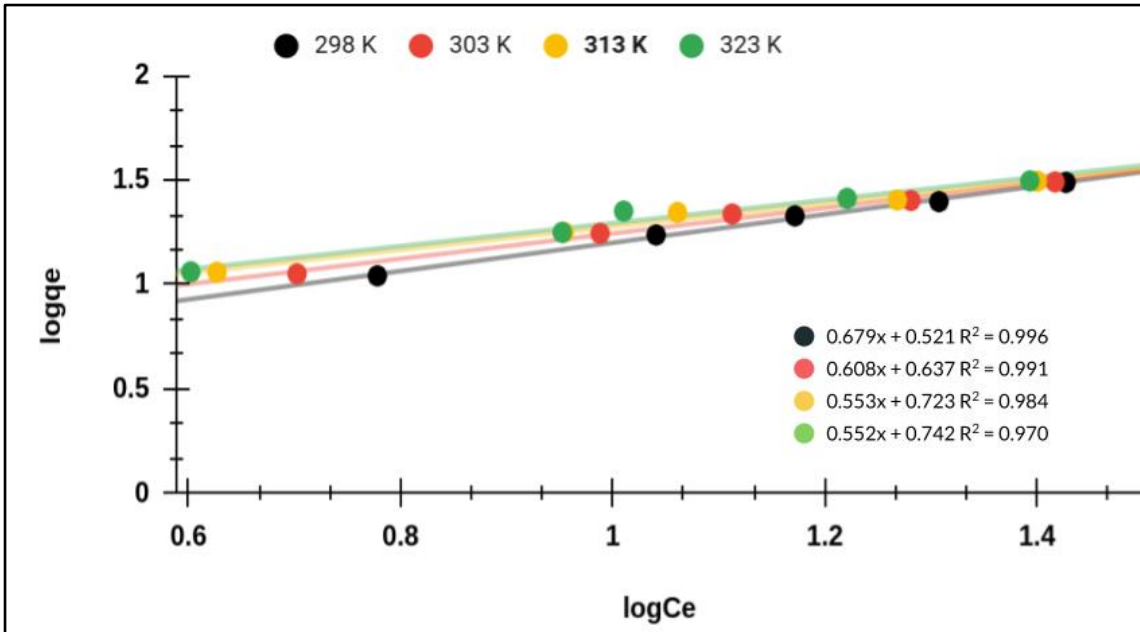
Şekil 4.25. KO kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen Temkin izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).



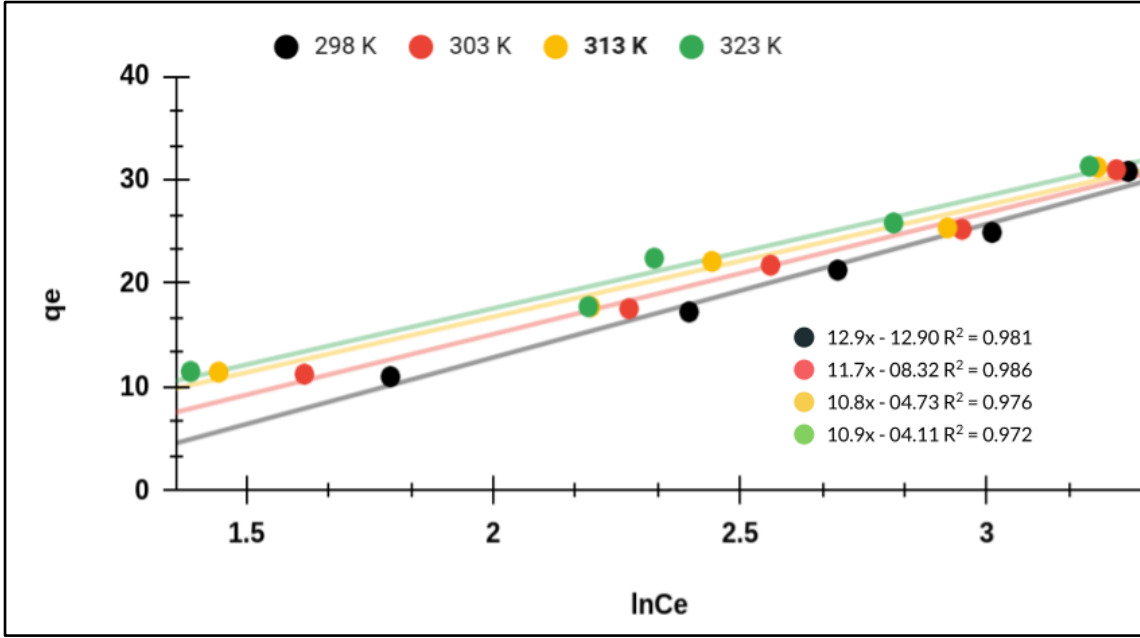
Şekil 4.26. KO kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen D-R izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).



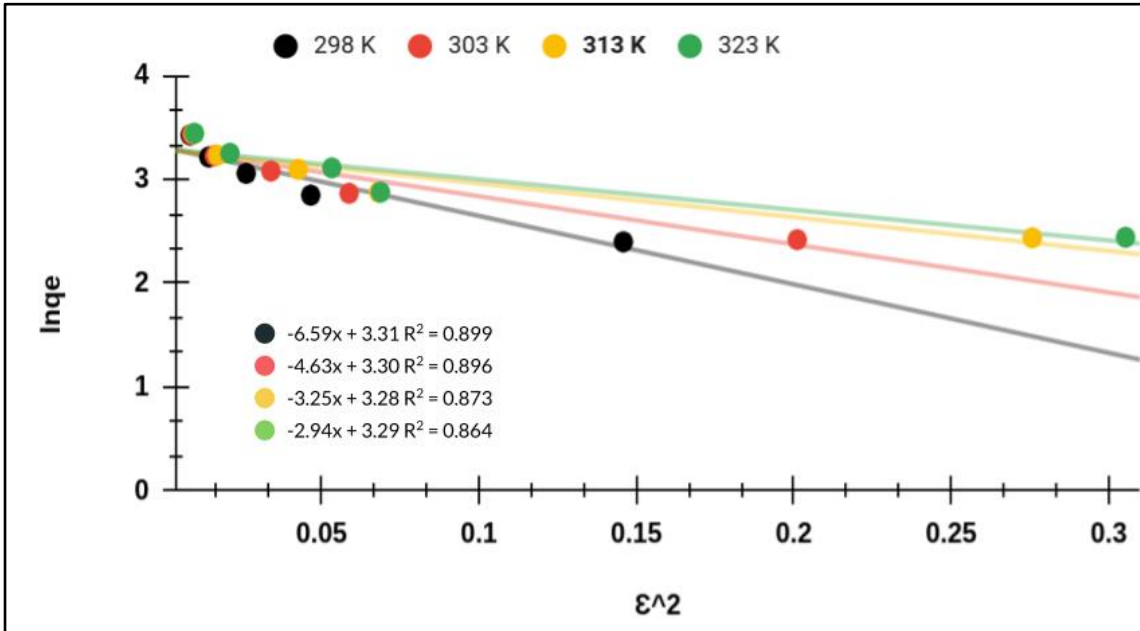
Şekil 4.27. KA kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen Langmuir izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).



Şekil 4.28. KA kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen Freundlich izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).



Şekil 4.29. KA kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen Temkin izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).



Şekil 4.30. KA kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen D-R izoterm grafikleri (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).

4.10. Adsorpsiyon Termodinamiği

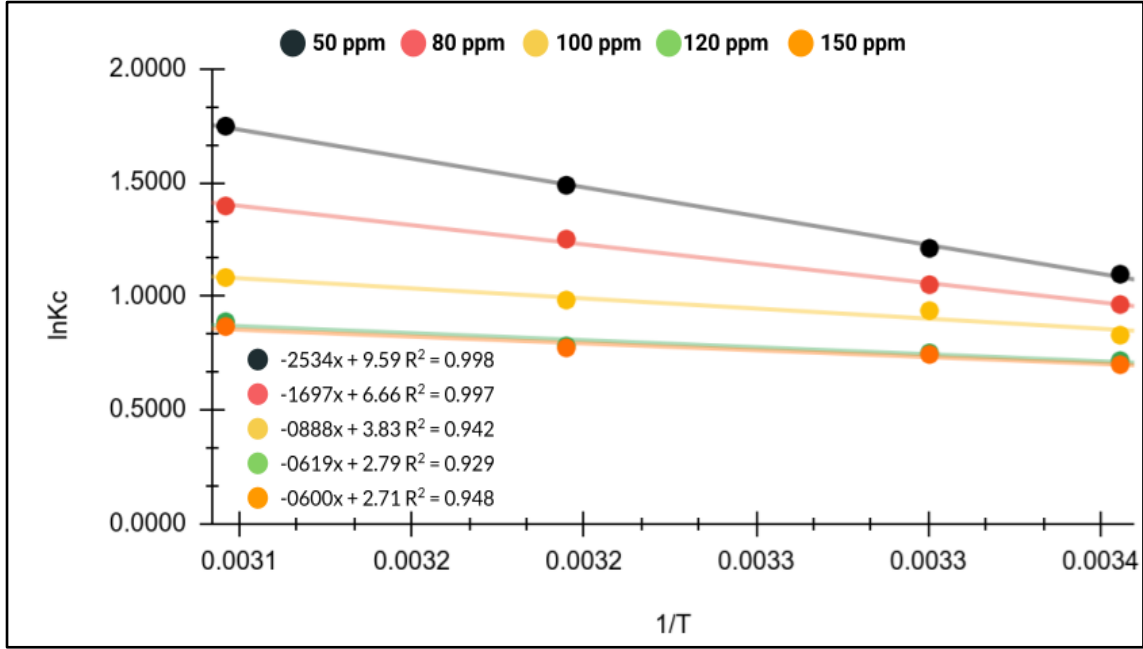
Adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği, prosesin endotermik ya da ekzotermik olduğu ve işlem sonrasında entropi durumunu öğrenmek amacıyla termodinamik veriler hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7. KO ve KA killeri üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

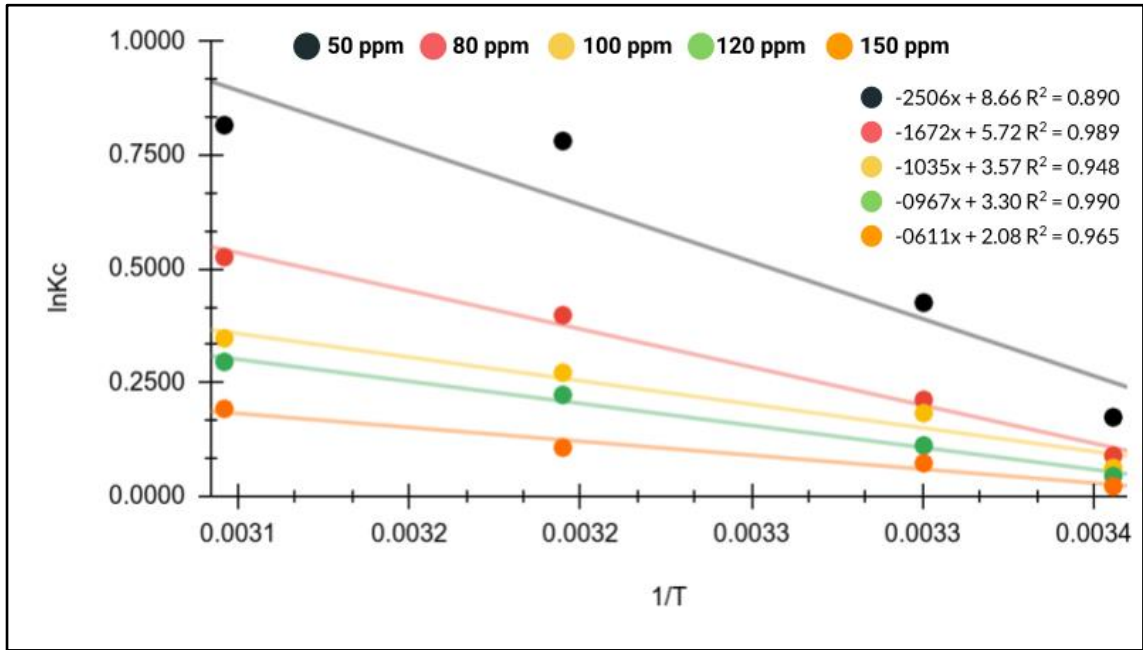
Derişim, (ppm)	T, (K)	KO		KA	
		ΔG° , (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° , (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)
50	298	-2.7190	21.0717	-6.9465	35.1342
	303	-3.0012	0.0797	-7.9760	0.1419
	313	-3.6882		-8.7881	
	323	-4.3324		-9.8222	
80	298	-2.3888	14.1117	-6.5793	25.0485
	303	-2.6047	0.0554	-6.6972	0.1058
	313	-3.1010		-7.7567	
	323	-3.4626		-8.3914	
100	298	-2.0547	7.3793	-5.9313	20.5524
	303	-2.3217	0.0319	-6.2793	0.0890
	313	-2.4374		-7.1637	
	323	-2.6828		-7.4525	
120	298	-1.7771	5.1458	-5.9933	14.7013
	303	-1.8618	0.0232	-6.1080	0.0693
	313	-1.9374		-6.7567	
	323	-2.2010		-7.0559	
150	298	-1.7328	4.9870	-5.2641	9.9988
	303	-1.8442	0.0226	-5.4167	0.0513
	313	-1.9162		-5.9140	
	323	-2.1485		-5.9817	

Çizelge 4.8. KO ve KA killeri üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

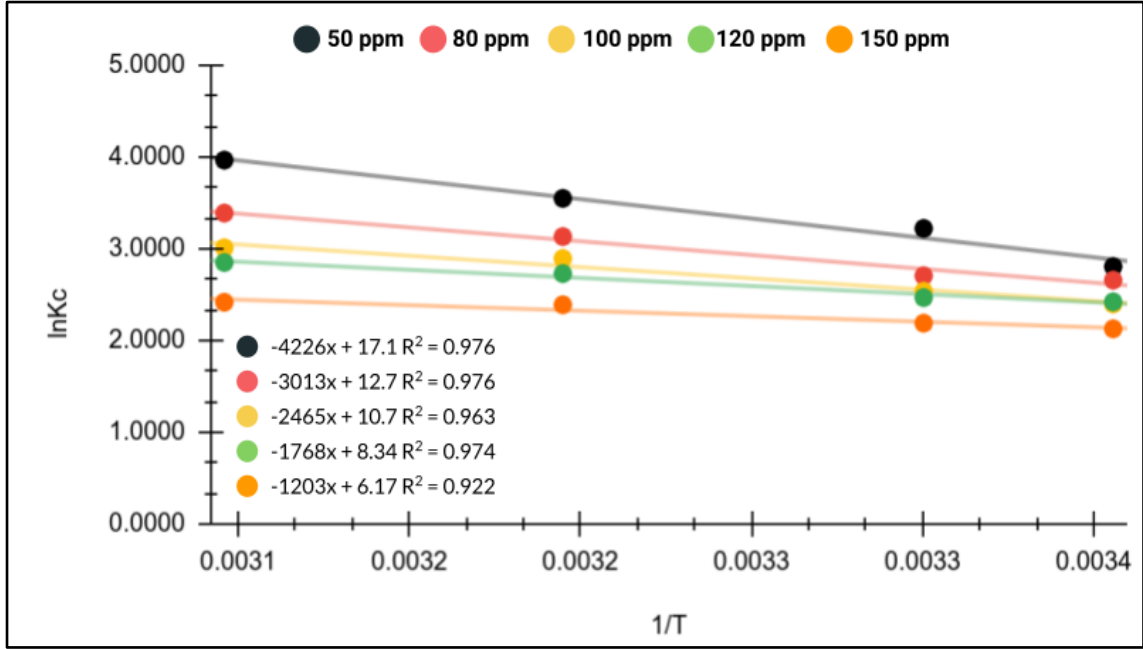
Derişim, (ppm)	T, (K)	KO		KA	
		ΔG° , (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)	ΔG° , kJ/mol	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)
50	298	-0.4312	20.8342	-1.5017	14.0082
	303	-1.0546	0.0720	-1.9872	0.0525
	313	-1.9341		-2.4617	
	323	-2.0202		-2.6151	
80	298	-0.2222	13.9003	-1.1178	6.9939
	303	-0.5263	0.0475	-1.4638	0.0276
	313	-0.9866		-1.6827	
	323	-1.3026		-1.6951	
100	298	-0.1558	8.6067	-0.8922	12.9534
	303	-0.4537	0.0297	-1.2839	0.0467
	313	-0.6737		-1.6188	
	323	-0.8610		-1.9438	
120	298	-0.1114	8.0426	-0.5085	6.9038
	303	-0.2780	0.0274	-0.6891	0.0249
	313	-0.5529		-0.7750	
	323	-0.7326		-1.0921	
150	298	-0.0558	5.0792	-0.3503	3.0651
	303	-0.1812	0.0173	-0.4220	0.0115
	313	-0.2663		-0.5374	
	323	-0.4775		-0.5851	



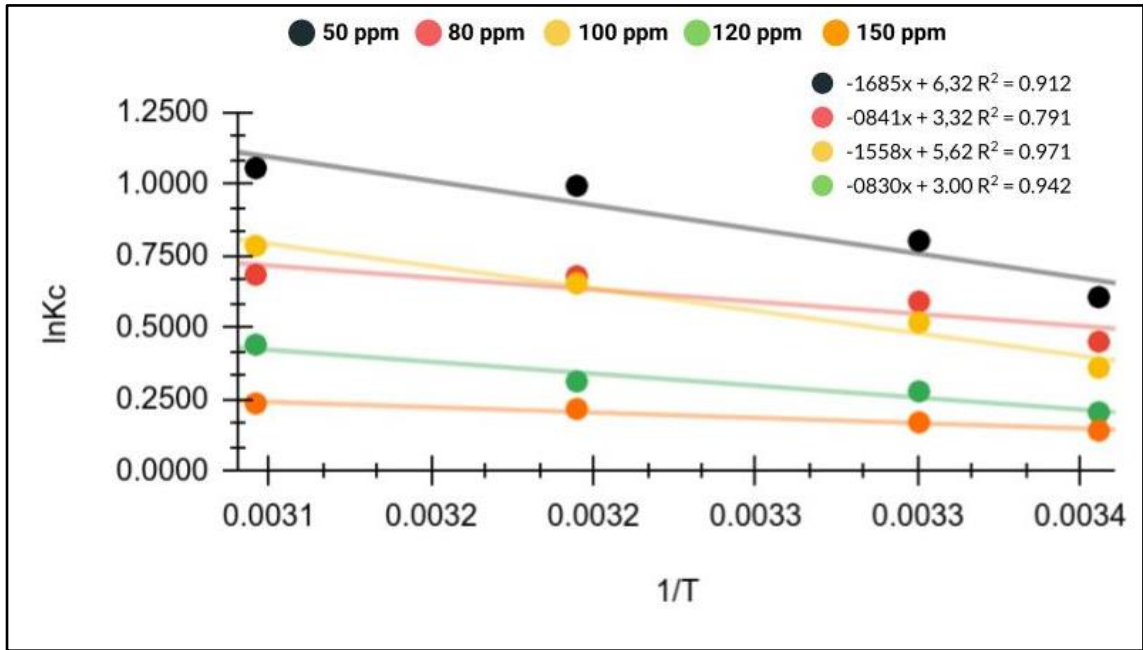
Şekil 4.31. KO kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen termodinamik grafiği (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).



Şekil 4.32. KO kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen termodinamik grafiği (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).



Şekil 4.33. KA kili üzerine MY boyar maddesine ait çizilen termodinamik grafiği (pH: 5, m: 0.2 g, V: 0.1 L).



Şekil 4.34. KA kili üzerine KV boyar maddesine ait çizilen termodinamik grafiği (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L).

4.11. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik işlem basamaklarını belirleme ve açıklanmasında bazı kinetik modelleri kullanılmaktadır. Bunlar genellikle Fractional power (Kademeli güç veya Kesirli güç), Birinci mertebeden kinetik, Birinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik (PFO), İkinci mertebeden kinetik, İkinci mertebeden yakınlştırılmış kinetik (PSO), Elovich ve Partikül içi difüzyon (ID) olarak bilinir.

Stok çözeltilerden 100 ppm derişim ve 100 ml hacminde 4 adet çözeltili hazırlandı (2 adet malahit yeşili, 2 adet kristal violet) ardından KO ve KA killlerinden 2'şer adet 100 mg kil tartılarak sıcaklık 298 K sıcaklığa ayarlandı. Çözeltiler 300 dev/dk devirde su banyosuna bırakıldı ve sıcaklığın dengeye ulaşması beklendi. Sıcaklık dengeye ulaşınca killer sırasıyla çözeltiliye bırakıldı.

10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 ve 120. dakikalarda 0.5 ml sıvı alındı. Alınan numuneler 3100 devirde 3 dakika boyunca santrifüj edilerek MY için 617 nm, KV için ise 590 nm dalga boyunda okundu. Yapılan çalışmalar 303 K ve 313 K sıcaklık değerleri için de tekrar edildi.

KO ve KA killeri üzerine MY ve KV tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyon çalışmaları sonucunda hesaplanan kinetik veriler Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. KO ve KA killeri üzerine MY boyar maddesinin kinetik verileri (C_0 : 100 ppm, m: 0.1 g, V: 0.1 L)

		KO			KA		
T(K)		298	303	313	298	303	313
FP	V	0.127	0.107	0.097	0.029	0.034	0.033
	K	34.814	44.968	47.547	70.406	69.422	72.446
	R^2	0.832	0.893	0.862	0.886	0.762	0.887
PFO	k_{1p}	0.065	0.074	0.088	0.063	0.051	0.061
	$q_{e,calc}$	63.413	82.473	90.275	17.740	19.224	18.246
	$q_{e,exp}$	62.530	73.610	74.010	80.000	81.100	83.700
	R^2	0.908	0.869	0.913	0.809	0.832	0.877
PSO	k_{2p}	0.00216	0.00231	0.00256	0.01467	0.00975	0.01140
	$q_{e,calc}$	66.631	77.386	77.683	80.631	81.817	84.599
	$q_{e,exp}$	62.530	73.610	74.010	80.000	81.100	83.700
	R^2	0.995	0.997	0.997	0.999	0.999	0.999
EL	B	13.135	15.395	15.498	16.576	16.736	17.372
	α	0.127	0.117	0.122	0.155	0.150	0.145
	$q_{e,exp}$	62.530	73.610	74.010	80.000	81.100	83.700
	R^2	0.920	0.905	0.893	0.800	0.807	0.806
ID	k_p	5.517	6.381	6.386	6.478	6.580	6.816
	C	16,959	21,647	22,668	31,459	31,123	32,483
	R^2	0.766	0.734	0.715	0.577	0.589	0.586

Çizelge 4.10. KO ve KA killeri üzerine KV boyar maddesinin kinetik verileri (C₀: 100 ppm, m: 0.1 g, V: 0.1 L)

		KO			KA		
T(K)		298	303	313	298	303	313
FP	v	0.144	0.149	0.136	0.100	0.085	0.080
	k	31.496	38.967	42.102	50.228	54.614	56.164
	R ²	0.948	0.852	0.817	0.883	0.837	0.856
PFO	k _{1p}	0.094	0.096	0.090	0.075	0.087	0.066
	q _{e,calc}	74.814	82.849	58.635	51.555	42.205	25.720
	q _{e,exp}	59.040	73.770	75.010	76.910	77.930	78.800
	R ²	0.908	0.952	0.959	0.932	0.986	0.902
PSO	k _{2p}	0.00277	0.00253	0.00296	0.00452	0.00614	0.00618
	q _{e,calc}	62.885	78.317	79.041	79.233	79.909	80.683
	q _{e,exp}	59.040	73.770	75.010	76.910	77.930	78.800
	R ²	0.998	0.998	0.998	0.999	0.999	0.999
EL	B	12.825	16.249	16.494	16.561	16.772	16.886
	α	0.123	0.096	0.100	0.114	0.120	0.121
	q _{e,exp}	59.040	73.770	75.010	76.910	77.930	78.800
	R ²	0.940	0.935	0.922	0.894	0.875	0.871
ID	k _p	5.366	6.774	6.824	6.710	6.734	6.774
	C	16.030	20.275	21.689	24,949	26,654	27,160
	R ²	0.777	0.767	0.745	0.693	0.666	0.662



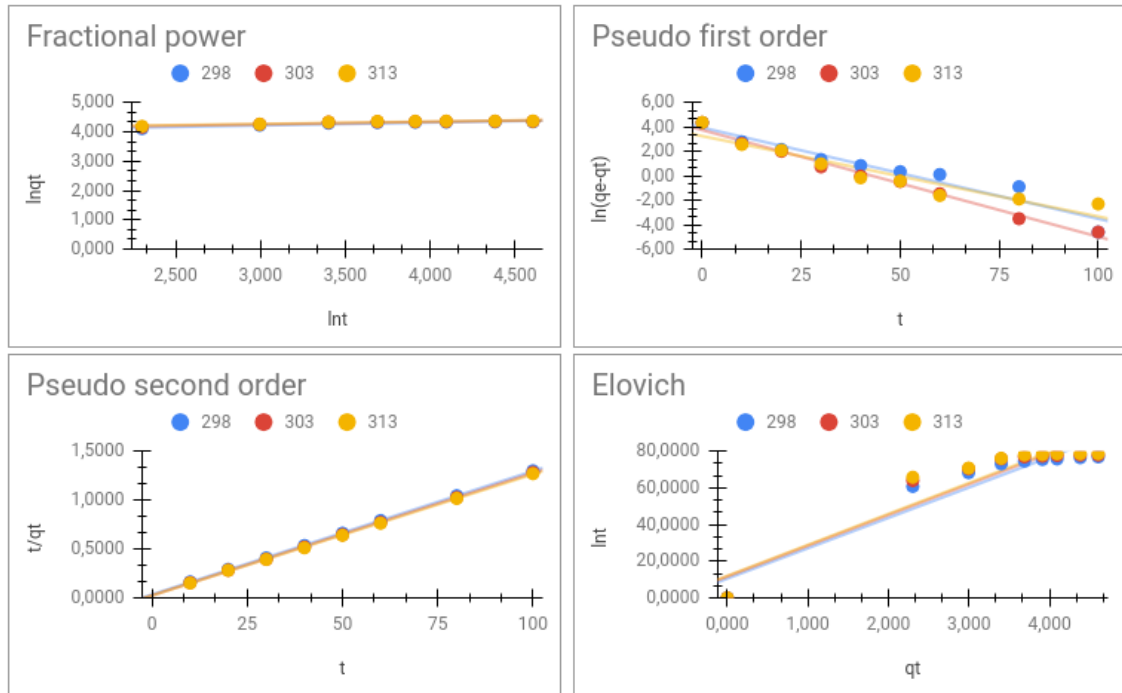
Şekil 4.35. KO kili üzerine MY boyar maddesine ait kinetik grafikleri (C_0 : 100 ppm, m : 0.1 g, V : 0.1 L).



Şekil 4.36. KA kili üzerine MY boyar maddesine ait kinetik grafikleri (C_0 : 100 ppm, m : 0.1 g, V : 0.1 L).



Şekil 4.37. KO kili üzerine KV boyar maddesine ait kinetik grafikleri (C_0 : 100 ppm, m : 0.1 g, V : 0.1 L).



Şekil 4.38. KA kili üzerine KV boyar maddesine ait kinetik grafikleri (C_0 : 100 ppm, m : 0.1 g, V : 0.1 L).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Malahit yeşili ve Kristal violet boyar maddelerinin orjinal ve asit ile yüzeyi değiştirilmiş Koçpınar/Siirt kili üzerinde 298 K, 303 K, 313 K ve 323 K'deki adsorpsiyonu 5 farklı derişim (50, 80, 100, 120, 150 ppm), 0.1 g - 1 g arasında değişen farklı adsorbent miktarı ve 7 farklı pH değerinde (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) araştırılmıştır. MY ve KV boyar maddelerinin orjinal ve modifiye edilmiş Koçpınar/Siirt kili üzerindeki adsorpsiyonu zamanın fonksiyonu olarak değerlendirildiğinde, adsorplanan boyar madde miktarının sabit değere ulaşması için geçen süre denge süresidir ve yapılan deneylerde adsorpsiyonun yaklaşık 60 dakika gibi bir sürede dengeye ulaştığı tespit edilmiştir.

Sulu çözeltilerden MY ve KV boyar maddelerinin doğal ve asit ile aktive edilmiş Koçpınar/Siirt kili üzerindeki adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları saptanmıştır. Adsorpsiyon veriminin çözelti pH'ı, boyar madde konsantrasyonu, karıştırma süresi ve sıcaklıkla değiştiği gözlenmiştir. Doğal ve modifiye Koçpınar/Siirt kili örneklerinin farklı boyar madde giderim verimlilikleri ve dağılım katsayıları karşılaştırılmıştır.

Asit ile aktivasyonda Koçpınar/Siirt kili içindeki kil minerallerinin kristal yapısından uzaklaşan iyonların boşalan yerlerinde ortaya çıkan mikro ve mezo gözeneklerden dolayı özgül gözenek hacmi ve bu gözeneklerin duvarlarından dolayı ise özgül yüzey alanı yükselmiştir. Koçpınar/Siirt kili spesifik yüzey alanı BET yöntemi ile sırasıyla 33.026 m²/g ve 147.957 m²/g bulunmuştur. Orjinal Koçpınar/Siirt kili mikro ve mezo gözenek alanı sırasıyla 4.275 m²/g, 28.751 m²/g olduğu hesaplanmıştır. Asit ile aktive edilmiş Koçpınar/Siirt kilinin mikro ve mezo gözenek alanı sırasıyla 29.637 m²/g, 118.321 m²/g olduğu hesaplanmıştır. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen yüksek yüzey alanlı Koçpınar/Siirt kilinin çözeltilerden MY ve KV boyar maddelerinin adsorplama kapasitesi ve çözelti pH'ı ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyonu etkileyen bir başka etmen ise adsorbent miktarıdır. Adsorbent miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiş ve bu nedenle çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda KO ve KA killerinden farklı adsorbent miktarları kullanılarak MY ve KV boyar maddeleri uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Stok çözeltinin

seyreltilmesi ile hazırlanan boyar madde çözeltileri farklı adsorbent dozlarına denge noktasına ulaşınca kadar sabit sıcaklık, sabit pH ve sabit karıştırma altında uzaklaştırılmaya tabi tutulmuş, çalışma sonunda KO kilinin 0.4 g adsorban miktarı ile KV tekstil boyar maddesinde % 63.06 ve 0.2 g adsorbent miktarı ile MY boyar maddesinden % 63.05 oranında giderim, KA kilinin ise yine 0.4 g adsorban miktarı ile KV boyar maddesinde % 72.92 ve 0.2 g adsorbent miktarı ile MY boyar maddesinden % 91.99 oranında giderim elde edilmiştir. Daha yüksek miktarlarda bu oran biraz artmasına rağmen bu yükseliş kayda değer bir şekilde olmamıştır bu nedenle çalışmalarda KO ve KA killerinin KV ve MY boyar maddelerinin giderimi için sırasıyla 0.4 g ve 0.2 g adsorban miktarı kullanılmıştır.

pH, KO ve KA killerinin MY ve KV boyar maddelerini uzaklaştırmada araştırdığımız diğer etkeni oluşturmaktadır. Başlangıç pH değerleri 2 ile 8 arasında değişen yedi farklı boyar madde çözeltisi hazırlanarak sabit adsorbent miktarı, zaman ve sıcaklık altında KO ve KA killeri ile MY ve KV boyar maddelerinin uzaklaştırma miktarları karşılaştırılmıştır. Çalışmada 100 ppm derişimlerde MY ve KV boyar madde çözeltisi kullanılmıştır. MY tekstil boyar maddesi için 0.2'şer gram KO ve KA killeri, KV boyar maddesi için ise 0.4'şer gram KO ve KA killeri kullanılarak yapılan çalışma sonucunda başlangıç pH değeri 5 olan çözelti ile yapılan çalışmanın en iyi verimi sağladığı hesaplanmıştır.

Sabit zaman altında sıcaklık ile derişim arasındaki ilişkiyi anlamamıza yardımcı olan izoterm çalışmaları, KO ve KA killerinin MY ve KV boyar maddelerini uzaklaştırmadaki etkinliğini anlamamızda yardımcı olmaktadır. Bu nedenle çalışma sonuçları Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine ayrıca uygulanmıştır.

Sabit başlangıç pH değeri, adsorbent miktarı, zaman ve hacimde hesaplanan izoterm verileri grafiğe geçirilerek gerekli parametreler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon çalışmasının uygunluğunu karşılaştırmasında bize yardımcı olan korelasyon katsayısı (R^2) değerlerine baktığımızda tüm çalışma sonunda Langmuir izoterm modeline ait değerlerin 0.91'den büyük olduğu görülmüştür. Freundlich izoterm modelinde ise bu değerlerin hepsi 0.96'dan büyük iken, Temkin izoterm modelinde 0.94'den büyük ve D-R izoterm modelinde ise 0.84'ten yüksek olduğu hesaplanmıştır. Veriler ışığında çalışmamızın Freundlich izoterm modeline iyi uyum sağlandığı söylenebilir 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 açıklanmaktadır. D-R izoterm modeli sabitleri kullanılarak hesaplanan D-R adsorpsiyon enerjisinin (E) 8 kJ/mol değerinden küçük hesaplanması, adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğunu göstermiştir.

Termodinamik verilerin hesaplanması sonucunda bulunan değerler Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. Çalışma sonucunda hesaplanan tüm ΔG° değerlerinin negatif olması beklenen ve istenen bir durumdur. Bu sabitin negatif değerleri adsorpsiyon işleminin kendiliğinden meydana geldiğini ifade etmede bize yardımcı olmaktadır. Çalışmamızın sonucunda elde ettiğimiz tüm ΔG° değerleri negatiftir. Bu durumda adsorpsiyon işlemlerimizin kendiliğinden meydana geldiği söylenebilir. Sıcaklık artışı ile beraber ΔG° değerlerinin azalması adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklık değerlerinde daha kolay meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Benzer durum ΔH° değerleri için de söylenebilir. ΔH° değerinin negatif veya pozitif olması adsorpsiyon işleminin ekzotermik ya da endotermik olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de görüleceği gibi hesaplanan tüm ΔH° değerleri pozitiftir. Bu durum çalışmamızın ısı alan (endotermik) olduğunu göstermektedir. ΔS° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon sırasında MY ve KV çözeltisi ile KO ve KA arayüzünde düzensizliğin arttığını göstermekle beraber boyar madde derişimi arttıkça entropi önceki derişime göre daha az artış göstermektedir bu durum boyar madde iyonlarının ve adsorbentin bazı yapısal değişikliklerini göstermektedir.

Adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması ve işleyişin açıklığa kavuşturulması için çalışma verileri farklı kinetik modellerine de uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10’da verilmiştir. Çalışmanın hangi kinetik modeline iyi uyum sağladığını öğrenmek amacıyla hesaplanan q_e değerleri ($q_{e,calc}$) ve korelasyon katsayısı (R^2) verilen denklemler yardımı ile bulunmuştur. Verilere bakıldığında 0.98’den büyük R^2 değerleri ve birbirlerine yakın $q_{e,calc}$ ile $q_{e,exp}$ verileri çalışmamızın yakınlştırılmış ikinci mertebe kinetik modeline iyi uyum sağladığını göstermektedir.

Partikül içi difüzyon hesaplamaları sonucunda çizilen grafiğin orijinden geçmemesi tutunma olayında birden fazla basamağın etkili olduğunu göstermiştir. Grafik neticesinde C değerinin sıcaklık artışı ile beraber artmıştır. Bu durum sıcaklık artışı ile beraber sınır tabaka kalınlığının da arttığına işaret etmektedir.

MY ve KV boyar maddelerinin Koçpınar/Siirt kili üzerindeki adsorpsiyonunda değişik aktifleşme metotlarının uygulanması ve deneysel parametrelerin genişletilerek ayrı ayrı incelenmesi ile çalışma ileriye yönelik daha da genişletilebilir.

KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., Bilir, M.H., Alma, M.H., 2018. Adsorption of safranin-O dye by peanut shell-based polyurethane type foam. *International Journal of Chemistry and Technology*, 2 : 95–104. <https://doi.org/10.32571/ijct.454516>.
- Adıgüzel, M., 2018. *Türkiye Kağıt Sektörü ve Rekabet Gücünün Değerlendirilmesi*. İstanbul Ticaret Odası/İstanbul Düşünce Akademisi, İstanbul. 167.
- Akman, A.K., 2018. *Güneydoğu Anadolu Otoktonu Üst Kretase-Paleosen Yaşlı Birimlerin Mineralojik-Petrografik ve Jeokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi (Mardin-Dargeçit)* (yüksek lisans tezi, basılmamış, basılmamış). BÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Batman.
- Akosman, C., Özdemir, T., 2018. Nitratın Çeşitli Topraklardaki Adsorpsiyon Hızlarının İncelenmesi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 30: 135–143.
- Alacabey, İ., 2014. *Doğal ve Aktive Edilmiş Van Gölü Sediment (Dip Çamuru) Örneklerinin Bazı Ağır Metallerle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Termodinamik Analizi* (doktora tezi, basılmamış). YYU, Van.
- Alver, B.E., Sakızcı, M., Yörükoğulları, E., 2014. Asitle Aktiflenmiş Bentonitin Termal ve Gaz Adsorpsiyonu Özelliklerinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16: 162–166.
- Atamanalp, M., Bayır, A., Sirkecioğlu, A.N., Cengiz, M., 2003. Bir Dezenfektanın Malahit Yeşili Subletal Dozlarının Gökkuşluğu Alabalığı *Oncorhynchus Mykiss* Kan Parametreleri Üzerine Etkileri. *Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 23 (3): 177-187.
- Atkins, P., Paula, J., 2006. *Atkins' Physical Chemistry*. 8th ed. W. H. Freeman and Company, New York.
- Bağrıaçık, R., Budak, A., Oral, E.L., 2016. Türkiye Çimento Sektöründeki Rekabet Analizi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimar. Fakültesi Dergisi*, 28: 89–100.
- Bal, N., 2019. *Kobalt(II) ve Kadmiyum(II) İyonlarının Sulu Çözeltiden Klorit İhtiva Eden Killerle Uzaklaştırılması* (yüksek lisans tezi, basılmamış). DÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Balcı, B., 2007. *Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (Eucalyptus camaldulensis) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Bayar, S., 2018. Metilen Mavisinin Doğal Kil Üzerine Adsorpsiyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8 (2): 264-272.
- Bucak, S., 2020. *Sodyum Dodesil Sülfat ile Modifiye Edilmiş Montmorillonit Kili Kullanılarak Sulu Çözeltilerden BR13 Boyar Maddesinin Gideriminin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). YYU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Bundy, W.M., Ishley, J.N., 1991. Kaolin in paper filling and coating. *Applied Clay Science*, 5: 397–420.
- Çalışkan, M., 2018. *Doğal Diatomit (Çaldıran-Van) Üzerine Basic Blue ve Neutral Red Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon ve Denge Çalışması* (yüksek lisans tezi, basılmamış). OÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Çankaya, N., 2017. Biyopolimerler ve Montmorillonit Kil Nanokompozitleri. *Politeknik Dergisi*, 20 (3): 663-673. <https://doi.org/10.2339/politeknik.339394>.

- Carretero, M.I., 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science*, **21**: 155–163. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00085-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00085-0).
- Chakraborty, S., Chowdhury, S., Das Saha, P., 2011. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, **86**: 1533–1541. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.058>.
- Çifçi, D.İ., 2018. Alizarin Kırmızı Boyasının Hidroksiapatit Kullanılarak Adsorpsiyon Prosesi ile Giderimi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **7**: 58–66. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.384840>.
- Datta, D., Kuyumcu, Ö.K., Bayazit, Ş.S., Salam, M.A., 2016. Adsorptive Removal of Malachite Green and Rhodamine B Dyes on Fe₃O₄/Activated Carbon Composite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **38**: 1556.
- Demir, B., Kalpaklı, Y., 2020. İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, **10**: 309–319. <https://doi.org/10.21597/jist.556691>.
- Doulati Ardejani, F., Badii, Kh., Limaee, N.Y., Shafaei, S.Z., Mirhabibi, A.R., 2008. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*, **151**: 730–737. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.048>.
- Erçetin, E., Yalçın, N., 2002. Sulu Çözeltilerdeki Fosfat İyonunun Pirinç Kabuğu Kullanılarak Adsorpsiyonu. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **6**: 14–17. <https://doi.org/10.16984/saufbed.05610>.
- Erman, D.O., 2012. Türk Seramik Sanatının Gelişimi: Toprağın Ateşle Dansı. *ACTA TURCICA*, **1**: 18-33.
- Ersoy, B., Dikmen, S., Günay, A., Evcin, A., 2014. Bazik Mavi-16 Boyarmaddesinin Kil Üzerine Adsorpsiyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **1**: 29–38.
- Gök, O., Mesutoğlu, Ö.Ç., 2018. Adsorpsiyon Kolon Sisteminde Pirina Kullanılarak Ağır Metal Giderimi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **20**: 1000–1009.
- Gottfried, J.M., Schmidt, K.J., Schroeder, S.L.M., Christmann, K., 2003. Adsorption of carbon monoxide on Au(110)-(1×2). *Surface Science*, **536**: 206–224.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1997. *Chemistry of the Elements*. Second. ed. United Kingdom.
- Grim, R.E., 1939. Relation of the composition to the properties of clays. *Journal of American Ceramic Society*, **22**: 141–151.
- Hashemifard, S.A., Ismail, A.F., Matsuura, T., 2011. Effects of montmorillonite nano-clay fillers on PEI mixed matrix membrane for CO₂ removal. *Chemical Engineering Journal*, **170**: 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.063>.
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., Barut, A., 1997. Türkiye Bentonit Potansiyeline Genel Bir Bakış. Presented at the 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*. 1 - 04 Ekim 1997, İzmir. 51–69.
- İçyer, N.C., Durak, M.Z., 2020. Bitkisel Yağlarda Tağşiş Belirleme Metotları: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi. *Helal ve Etik Araştırmalar Dergisi*, **1** : 137–148.
- Karaer, H., 2010. *Modifiye Edilmiş Chitosan ile Sulu Çözeltilerden Bazik Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). DÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

- Kayacan, S., 2007. *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması* (yüksek lisans tezi, basılmamış). AÜ, Fen Bilimleri Endüstrisi, Ankara.
- Kayman, E., 2009. *Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, basılmamış). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kılıç, M., Çepeliogullar, Ö., Kırbıyık, Ç., Pütün, A., Pütün, E., 2015. Utilization of Coal Fly Ash as Low-Cost Adsorbent Material For Nickel Removal Applications. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi - Uygulamalı Bilimleri ve Mühendislik*, **15**: 81–91. <https://doi.org/10.18038/btd-a.05276>.
- Kolancılar, H., 2016. The Catalyst from The Ground: Montmorillonite. *Trakya University Journal of Natural Sciences*, **14**: 43–59.
- Korkmaz, A.V., 2019. Çimento Üretiminde Kil Ham Maddesine Alternatif Olarak Çamurtaşının Kullanılabilirliği. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, **58**: 7–15. <https://doi.org/10.30797/madencilik.537640>.
- Koyuncu, H., Kul, A.R., Ceylan, H., Yıldız, N., Çalımlı, A., 2005. Aktive Edilmiş Kaolinler Üzerinde 3-Metoksibenzaldehitin Sorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Geometrik Yaklaşımla Belirlenmesi. *12. Ulusal Kil Sempozyumu*. 05-09 Eylül 2005, Van. 751–757.
- Lin, J., Wang, L., 2009. Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, **3**: 320–324. <https://doi.org/10.1007/s11783-009-0030-7>.
- Mahramanlıoğlu, M., Kızılcıklı, İ., Güçlü, K., 2002. Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon ile Cr (III) Uzaklaştırılması. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **8** : 387–393.
- MDA_CHEM, 2021. Malachite green oxalate (C.I. 42000) CAS 2437-29-8 | 115942. <https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Malachite-green-oxalate-C.I.-42000>. Erişim tarihi: 09.07.2021.
- Mathur, S., 2002. Kaolin Flotation. *J. Colloid Interface Science*, **256**: 153–158.
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., Gupta, V.K., 2010. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid Interface Science*, **343**: 463–473. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.060>.
- Öden, M.K., Şahinkaya, S., Küçükçongar, S., 2017. Colour Removal with Adsorption Process Using Pomace. *Cumhuriyet Science Journal*, **38**: 215–219.
- Okumuş, Z.Ç., Doğan, T.H., 2019. Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **15**: 561–570. <https://doi.org/10.31590/ejosat.535977>.
- Önal, Y., Tantekin, T., 2018. Aktif karbon, kil ve zeolit ile Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan tekstil boyalarının adsorpsiyonu. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, **9**: 837–847.
- Oyar, B., 2020. *Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Atık Sulardan Boyarmadde Gideriminin Araştırılması* (doktora tezi, basılmamış). SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Özeken, A. A., 1938. Türkiye Çimento Sanayinin İktisadi ve Mali Bünyesi. *İstanbul Üniversitesi İktisat Fakültesi Mecmuası*, **1** (1): 475-506.

- Özmetin, E., 2007. *İllitin Elektrokinetik Özellikleri ve Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Giderimi* (doktora tezi, basılmamış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Padmavathy, K.S., Madhu, G., Haseena, P.V., 2016. A study on Effects of pH, Adsorbent Dosage, Time, Initial Concentration and Adsorption Isotherm Study for the Removal of Hexavalent Chromium (Cr (VI)) from Wastewater by Magnetite Nanoparticles. *Procedia Technology. International Conference on Emerging Trends in Engineering, Science and Technology (ICETEST - 2015)*, 24: 585–594. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.127>.
- Parlayıcı, Ş., 2016. *Bazı Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanılacak Yeni Tabii ve Sentetik Kompozit Adsorbanların Geliştirilmesi* (doktora tezi, basılmamış). SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Polat, İ., Orhan, R., 2019. Şeftali Çekirdeği Kabuğu Kullanarak Metilen Mavisi Boyasının Giderilmesi için Sabit Yataklı Kolonun Adsorpsiyon Performansı. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19: 861–870.
- Saeed, A., Sharif, M., Iqbal, M., 2010. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 179: 564–572.
- Şahan, A., 2007. *Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Şahin, D., 2017. Türkiye’de Seramik Sektörünün Dış Ticaret Yapısı: Seçilmiş Ülkeler İçin Karşılaştırmalı Analiz. *Akademik Bakış Uluslararası Hakemli Sosyal Bilimler Dergisi*, 64: 623–643.
- Şahne, B.S., Arslan, M., Şar, S., 2013. Geçmişten Günümüze: Sağlık Alanında Kil Minerallerinin Kullanımı. *Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi Lokman Hekim Tıp Tarihi ve Folklorik Tıp Dergisi*, 3: 13–20.
- Salisu, A., Batagarawa, M., Barde, M., Musa, A., Aliyu, D.-M., Mohammed, Usman, A., Kankara, S., Ahmed, A., 2016. Alginate Encapsulated Mesoporous Zeolite Beads for The Removal of Methylene Blue From Aqueous Solution. *Katsina Journal of Natural and Applied Sciences*, 5 (2): 141–0755.
- Seçme, H., Savcı, S., 2018. Dye Removal by Adsorption from Aqueous Solution Using Pulp (*Nigella sativa*). *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33: 147–154. <https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.525153>.
- Şengöz, T.E., 2019. *Killerin Kullanım Alanları, Killerin Mühendislik Özellikleri ve İmara Esas Jeolojik-Jeoteknik Etüt Çalışmalarında Killerin Önemi*. SÜ, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Konya.
- Şenol, Z.M., 2020. Kitosan-Vermikülit Kompoziti Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Etkin Kurşun Giderimi: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar. *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 8: 15–21.
- Şentürk, İ., Yıldız, M.R., 2020. Doğal ve Aktive Edilen Çam Talaşı ile Sucul Çözeltilerden Adsorpsiyonla Bazik Sarı 28 Giderimi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9: 746–759.
- Seyhan, İ., 1978. Türkiye Kaolin Yatakları ile Hidrotermal Cevherler Arasında Görülen İlişkiler. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 2: 27–31.
- Suna, A.C., 2019. *Sepiyolit Adana Organize Sanayi Bölgesi (AOSB) Atık Suyundaki Organik ve İnorganik Parametrelerin Fiziko-Kimyasal Yöntemlerle*

- (*Pıhtılaştırma-Yumaklaştırma ve/veya Adsorpsiyon*) *Gideriminde Kullanımının Araştırılması* (yüksek lisans tezi, basılmamış). ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Tağaç, A.A., Yurdakoç, M.K., 2018. Sulu Çözeltilerdeki Remazol Mavisi (RB)'nin Kitosan / Sep Biyokompoziti Üzerine Adsorpsiyonu. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 20: 286–298.
- Taner, H.A., 2019. *Kil Minerallerinin Yapısal Özelliklerinin Metal Sülfürlerin Flotasyon Performansına Etkisi* (doktora tezi, basılmamış). KTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya.
- Tanyol, M., 2017. Malahit Yeşili İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi ile Renk Gideriminde İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 29: 183–191.
- Tefek, H., 2016. *Kaolin Uygulamasının Bazı Ceviz Çeşitlerinde Verim ve Meyve Kalitesine Etkisi* (doktora tezi, basılmamış). MKÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Ugochukwu, U.C., Fialips, C.I., 2017. Crude Oil Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Removal via Clay-Microbe-Oil Interactions: Effect Of Acid Activated Clay Minerals. *Chemosphere*, 178: 65–72.
- Ural, N., 2019. Kil Zeminlerde Magnezyum Klorürün ($MgCl_2$) Etkisi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6: 221-230.
- Uraz, U., 2015. *Çinkonun Bentonit İle Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Uysal, Y., Belibağlı, P., 2020. Atık Yumurta Kabuklarından Sentezlenen Hidroksiapatitler İle Sulardan Malahit Yeşil Giderimi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23: 141–152.
- Anonim, 2020. X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF). <https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/19/x-ışinlari-xrd-ve-xrf-analiz-birimi>. X-ışınları (XRD ve XRF) Analiz Birimi - Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi | Eskişehir Osmangazi Üniversitesi. Erişim tarihi: 05.02.2021.
- Yılmaz, M.S., 2017. Amin Grupları ile Fonksiyonelleştirilmiş MCM-41 Mezogözenekli Silika Üzerine CO_2 Adsorpsiyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21: 961–966. <https://doi.org/10.19113/sdufbed.69265>.
- Yıldız, A., Kuşcu, M., 2017. Riyolitik ve Riyodasit-Dasitik Bileşimli Tüflerin Alterasyonuyla Oluşan Bentonitler; Akyokuş (Kütahya), Demirli (Eskişehir) ve Seklice-Sarıözü (Eskişehir) Yatakları. *17. Ulusal Kil Sempozyumu*. 4 - 07 Ekim 2017, Muğla. 15-16.
- Yucel, E., Kandir, S.Y., 2018. Çimento Sektöründe Rekabet ve Firma Performansı: Türkiye Örneği. *Verimlilik Dergisi*, (4): 117–133.
- Yürekli, Y., 2019. NaX Nano-taneciklerin ağır metal ve boyar maddelere karşı adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34: 2113–2124.

ÖZ GEÇMİŞ

İlk-orta ve lise eğitimini Van'da tamamladı. 2001 yılında girdiği Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümünden, 2005 yılında Fen Bilgisi Öğretmeni olarak mezun oldu. 2006 yılında Vakıfbank Ortaokulu'nda göreve başladı ve orada halen görevini yapmaktadır. 2015 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesinde Yüksek Lisansını tamamladı.

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 18/05/2022

Tez Başlığı / Konusu:

BAZI BOYAR MADDELERİNİN DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ KİL MİNERALİ
(KOÇPINAR/SİİRT) ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN İZOTERM KİNETİK VE
TERMODİNAMİK ANALİZİ

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 90 sayfalık kısmına ilişkin, 18/05/2022 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % (yüzde 12) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Materyal ve yöntem hariç,
- Kaynaklar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch 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.

18/05/2022

Adı Soyadı: Veysel BENEK

Öğrenci No: 159102093

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Statüsü: ☐ Yüksek Lisans

☒ Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

ENSTİTÜ ONAY
UYGUNDUR

Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL