

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAGNETİK NANOKİLLER KULLANILARAK METİLEN MAVİSİ
BOYAR MADDESİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİ:
KİNETİK, DENGİ VE TERMODİNAMİK ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yasin USTA

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

KASIM 2023

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAGNETİK NANOKİLLER KULLANILARAK METİLEN MAVİSİ
BOYAR MADDESİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİ:
KİNETİK, DENGİ VE TERMODİNAMİK ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yasin USTA

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Asude ATEŞ

KASIM 2023

Yasin USTA tarafından hazırlanan “Magnetik nanokiller kullanılarak metilen mavi boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi: Kinetik, denge ve termodinamik çalışmaları” adlı tez çalışması 15.11.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Esra ALTINTIĞ Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Asude ATEŞ (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Rabia KÖKLÜ Sakarya Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Magnetik nanokiller kullanılarak metilen mavi boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi: Kinetik, denge ve termodinamik çalışmaları” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

15/11/2023

Yasin USTA





Kıymetli ailem, eşim ve çocuğuma...



TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca desteğini, bilgilerini, tecrübelerini ve sevgilerini esirgemeyen kıymetli hocalarım Doç. Dr. Asude ATEŞ'e Prof. Dr. Esra ALTINTIĞ'a ve Dr. Öğr. Üyesi Hülya DEMİREL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kelimelerle ifade edemeyeceğim ve desteklerini her zaman hissettiğim canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yasin USTA



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
ŞİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Çalışması	2
2. GENEL BİLGİLER	11
2.1. Su Kirliliği	11
2.1.1. Boyar maddeler	11
2.1.2. Boyar madde sınıflandırmaları	12
2.2. Boyar Madde Giderim Yöntemleri	12
2.2.1. Adsorpsiyon	12
2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon	14
2.2.3. Fiziksel adsorpsiyon	14
2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	15
2.3.1. pH	15
2.3.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu	15
2.3.3. Sıcaklık	15
2.3.4. Adsorban miktarı	16
2.3.5. Temas süresi	16
2.4. Adsorpsiyon İzotermi	16
2.4.1. Langmuir izoterm modeli	16
2.4.2. Freundlich izoterm modeli	17
2.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modeli	18
2.5. Adsorpsiyon Kinetiği	18
2.5.1. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeli	18
2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	19
2.7. Desorpsiyon	20
3. MATERYAL VE METOD	23
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
3.2. Kullanılan Cihazlar	23
3.3. Hammadde Ve Hazırlanması	23
3.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması	25
3.5. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	25
3.6. Desorpsiyon Prosesi	26
4. DENEYSEL BULGULAR	29

4.1. Ftır Analizi.....	29
4.2. SEM Ve EDS Görüntüleri	31
4.3. TGA Görüntüleri	33
4.4. pH'ın Metilen Mavisi Giderim Verimine Etkisi	36
4.5. K-Fe ₃ O ₄ Miktarı Ve Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi.....	38
4.6. Karıştırma Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisi	40
4.7. Adsorpsiyon İzotermi.....	41
4.8. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	46
4.9. Adsorpsiyon Kinetiği.....	48
4.10. Desorpsiyon.....	50
5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	53
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	61



KISALTMALAR

BET	: Brunauer-Emmet-Teller
BR 46	: Basic Red 46
DB2RN	: Boya çeşidi
DMF	: Dimetilformamid
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy
EDX	: Enerji Dağılımı X-Işını Analizi
FTIR	: Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GOTS	: Global Organic Textile Standard
K-Fe₃O₄	: Magnetik kil
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KV	: Kristal viole
MM	: Metilen mavisi
MKT	: Montmorillonitli kireç taşı
MT	: Metilen turuncu
MY	: Malahit yeşili
NaOH	: Sodyum hidroksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	:Termogravimetrik Analiz Cihazı
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV-VIS	: Ultraviolet-visible spectroscopy
XRD	: X-ışını Kırınım Yöntemi



SİMGELER

%	: Yüzde
ΔG°	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	: Entalpi değişimi
ΔS°	: Entropi değişimi
Al	: Alüminyum
b	: adsorban ve adsorplanan madde ve sıcaklığa bağlı sabitler.
C	: Karbon
Ca	: Kalsiyum
C_d	: Desorbe edilen miktar (mg/L)
C_e	: Adsorplanan maddenin derişimi
cm	: Santimetre
D	: Desorpsiyon miktarı
dk	: Dk
$FeSO_4.7H_2O$	: Demir sülfat heptahidrat
$FeCl_3.6H_2O$	: Demir klorür hekzahidrat
g	: Gram
H^+	: Hidrojen
HCl	: Hidroklorik asit
K	: Kelvin
K_c	: Denge sabiti (mg/L)
k_{1-2}	: Hız sabiti
kcal	: Kilokalori
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich sabiti(mg/g)
kg	: Kilogram
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
Q_e	: m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı
Q_m	: m kütlesinin adsorpladığı maksimum madde miktarı
Q_{max}	: Maximum
Q_t	: Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Mg	: Magnezyum
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
n	: Adsorpsiyon şiddetine bağı Freundlich sabiti
NaOH	: Sodyum hidroksit
nm	: Nanometre
OH⁻	: Hidroksil
P₀	: T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı
ppm	: Parts per million
R	: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)
rpm	: Revolutions per minute
R²	: Korelasyon katsayısı
T	: Mutlak sıcaklık (Kelvin)
V	: P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart hacmi
V_m	: Yüzeyin tek bir moleküler tabaka tarafından kaplanması durumunda adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri
λ	: Dalga boyu

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. Kilin Kimyasal Bileşimi.....	30
Tablo 4.2. Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı parametreleri	31
Tablo 4.3. pH'ın MM giderim etkisine ait veriler (50 mg/L ,100 mg/L, 200 mg/L).37	
Tablo 4.4. Farklı K-Fe ₃ O ₄ miktarının giderim verimine etkisi (50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L).....	39
Tablo 4.5. Karıştırma süresinin giderim verimine etkisi (50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L)......	40
Tablo 4.6. K-Fe ₃ O ₄ ile MM adsorplama Langmuir izoterm verileri (298K)	42
Tablo 4.7. Üç farklı sıcaklık için K-Fe ₃ O ₄ adsorbannın Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri	45
Tablo 4.8. Farklı manyetik adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	46
Tablo 4.9. K-Fe ₃ O ₄ için MM adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.....	47
Tablo 4.10. Farklı MM konsantrasyonlarına ait kinetik verileri.	50



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri	21
Şekil 3.1. MM boyar maddesi açık formülü (Sharifi ve ark.,2018)	23
Şekil 3.2. K-Fe ₃ O ₄ 'ün hazırlanma görselleri	24
Şekil 3.3. Örnek numuneler	26
Şekil 3.4. Adsorpsiyon sonrası değişim	26
Şekil 3.5. Desorpsiyon ardından numunelerdeki değişim	27
Şekil 4.1. a) Kil, b) Adsorpsiyon öncesi K-Fe ₃ O ₄ c) Adsorpsiyon sonrası K-Fe ₃ O ₄ FTIR spektrumu	29
Şekil 4.2. SEM fotoğrafları: (a) Kil, (b) Adsorpsiyon öncesi K-Fe ₃ O ₄ , (c) Adsorpsiyon sonrası K-Fe ₃ O ₄	31
Şekil 4.3 Zeta Potansiyel Diyagramı	32
Şekil 4.4. K- Fe ₃ O ₄ ait EDS analiz verileri	33
Şekil 4.5. Ham kile ait TGA grafiği	34
Şekil 4.6. K-Fe ₃ O ₄ ait TGA grafiği	35
Şekil 4.7. a)Kil b)K-Fe ₃ O ₄ ve c)adsorpsiyon sonrası K-Fe ₃ O ₄ 'ün X-ışını difraksiyonu görüntüsü	36
Şekil 4.8. Başlangıç pH ile boyar madde giderim verimindeki değişimi.	37
Şekil 4.9. Farklı K-Fe ₃ O ₄ miktarının giderim verimine ait veriler	39
Şekil 4.10. Karıştırma süresinin giderim verimine etkisi grafiği.	41
Şekil 4.11. K-Fe ₃ O ₄ 'ün Langmuir izoterm modeli (a:25 C°, b:30 C°, c:35 C°)	43
Şekil 4.12. K-Fe ₃ O ₄ 'ün Freundlich izoterm modeli (a:25 C°, b:30 C°, c:35 C°)	44
Şekil 4.13. MM boyar maddesinin K- Fe ₃ O ₄ üzerine adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği (adsorbent miktarı 0,2 g/ L, pH 7, çözelti hacmi 100 mL ve karıştırma hızı 250 rpm)).	47
Şekil 4.14. MM'nin K-Fe ₃ O ₄ adsorpsiyonu üzerindeki sıcaklık etkisi (temas süresi: 60 dakika, pH: 7, adsorban miktarı: 0.2 g 100 mL ⁻¹)	48
Şekil 4.15. MM adsorpsiyonunun yalancı 1.dereceden kinetiği	49
Şekil 4.16. MM adsorpsiyonunun yalancı 2.dereceden kinetiği	49
Şekil 4.17. K- Fe ₃ O ₄ 'ün geri dönüşüm verimi (sıcaklık: 303 K, adsorban miktarı: 0,2g/100 mL, karıştırma hızı: 120 rpm, temas süresi: 60 dk, pH: 7, çözücü: 0,1 M NaOH).	51



MAGNETİK NANOKİLLER KULLANILARAK METİLEN MAVİSİ BOYAR MADDESİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİ: KİNETİK, DENG VE TERMODİNAMİK ÇALIŞMALARI

ÖZET

Su kirliliği, suyun herhangi bir kirletici ile temas etmesi sonucu canlılar üzerinde zararlı etkilere neden olması olarak tanımlanır. Organik ve kimyasal boyalar, önemli su kirleticilerinden biridir. Organik boyalar, deri, boya, kağıt, kozmetik ve tekstil üretimi yapan tesislerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, boyalar, su içinde çok düşük konsantrasyonlarda bile varlıkları gözlemlenebilen önemli atıksu kirleticilerindendir. Boyama ve baskı için üretilen boyaların %5-10'u, atıksularla birlikte alıcı ortama boşaltılmaktadır. Sulu çözeltilerden boyaların giderilmesi için birçok yöntem bulunmaktadır. Kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri, ilk akla gelen yöntemlerdendir. Bu yöntemler arasında kimyasal çöktürme, çözücü ekstraksiyon, membran filtrasyon, koagülasyon, ters ozmoz ve adsorpsiyon bulunmaktadır. Ancak, bu yöntemlerin yüksek maliyeti, ek kirletici üretimi ve düşük verim gibi dezavantajları vardır. Bununla birlikte, adsorpsiyon, atıksulardan boyaların uzaklaştırılması ve geri dönüştürülmesi için en etkili yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon sürecinde, gözenek yapısı, boya-adsorban etkileşimi, adsorban yüzey alanı, pH, tanecik büyüklüğü, sıcaklık ve temas süresi gibi birçok fiziko-kimyasal faktör rol oynar. Adsorpsiyon, bir maddenin başka bir madde veya taneciğin yüzeyine bağlanma sürecidir. Bu süreç, kirlilik giderme, kimyasal ayırma, kataliz ve gaz arıtma gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi, adsorbent adı verilen bir malzeme kullanılarak gerçekleştirilir. Adsorbentin, hedeflenen maddeyi çekmek veya bağlamak için belirli özelliklere sahip olmalıdır. Aktif karbon, zeolitler, silika jel ve polimerik reçineler gibi malzemeler yaygın olarak adsorbent olarak kullanılır. Adsorpsiyon sürecinde, hedeflenen maddeler adsorbentin yüzeyine çekilir ve fiziksel veya kimyasal bağlar aracılığıyla yapışır. Bu bağlanma süreci, çekici kuvvetler, elektrostatik etkileşimler veya kimyasal etkileşimler gibi çeşitli mekanizmalara dayanabilir. Adsorpsiyonun etkinliği, malzemenin yüzey alanı, sıcaklık, basınç ve çözelti bileşimi gibi faktörlere bağlı olabilir. Adsorpsiyon yöntemi birçok avantaj sunar. Bunlar arasında yüksek verimlilik, geniş uygulama yelpazesi, ölçeklenebilirlik ve düşük maliyet bulunur. Ayrıca, adsorpsiyon süreci geri kazanım veya geri dönüşüm amaçları için uygun olabilir. Ancak, adsorpsiyon yönteminin bazı sınırlamaları vardır. Bu sınırlamalar, adsorbent malzemenin doyumluğu, süreç süresi, rejenerasyon maliyetleri ve adsorbent malzemenin bertarafı gibi unsurları içerebilir. Sonuç olarak, adsorpsiyon yöntemi, çeşitli endüstriyel ve çevresel uygulamalarda kirlilik kontrolü ve ayırım için etkili bir tekniktir. Yüksek verimliliği, çok yönlülüğü ve maliyet etkinliği nedeniyle tercih edilir. Tekstil endüstrisi, kumaşlarda canlı ve çeşitli renkler elde etmek için boyaların kullanımına dayanır. Boyalar, malzemelerin istenen renklenmesine neden olan tekstil lifleri ile kimyasal bağ oluşturan maddelerdir. Bu boyalar, organik ve inorganik bileşikler olmak üzere iki ana kategoriye ayrılabilir. Organik boyalar, karbon bazlı bileşiklerden elde edilir ve doğal ve sentetik kaynaklardan elde edilebilir. Doğal organik boyalar genellikle bitkilerden,

böceklerden veya diğer doğal kaynaklardan elde edilir. Örneğin, indigo bitkisinden elde edilen indigo ve cochineil böceğinden elde edilen cochineil, doğal organik boyaların örnekleridir. Öte yandan, sentetik organik boyalar laboratuvarlarda kimyasal süreçlerle üretilir. Sentetik boyalar, doğal boyalara kıyasla daha geniş bir renk yelpazesi, geliştirilmiş renk dayanıklılığı ve daha büyük bir stabilite sunar. İnorganik boyalar, isminde de belirtildiği gibi metal bazlı bileşiklerden oluşur. Bu boyalar, metal iyonları ile tekstil lifleri arasındaki çeşitli kimyasal reaksiyonlar yoluyla oluşturulur. İnorganik boyalar genellikle metal oksitleri veya tuzlardan oluşur. Krom esaslı boyalar, demir oksitleri ve titanyum dioksit gibi yaygın örnekler içerir. İnorganik boyalar, mükemmel ışık haslılığı ve kimyasal stabiliteye sahip parlak ve yoğun renkler üretebilme yetenekleri nedeniyle değerlidir. Boyaların tekstil endüstrisinde kullanımı sadece estetik çekicilik elde etmeye yönelik değildir. Aynı zamanda, tüketicilerin giyim ve diğer tekstil ürünlerinde geniş bir renk ve tasarım yelpazesi arayışını karşılamak adına kritik bir rol oynar. Ancak, boyaların üretimi ve uygulanmasıyla ilişkilendirilen çevresel etkiyi düşünmek önemlidir. Tekstil endüstrisi, özellikle su kirliliği ve atık oluşumu açısından, boyaların çevresel ayak izi konusunda endişelerle karşılaşmıştır. Bazı boyalar, boyama süreci sırasında su kaynaklarına sızabilen zararlı kimyasalları içerebilir, bu da su ekosistemlerine ve insan sağlığına risk oluşturabilir. Bu endişelere yanıt olarak, çevre dostu veya sürdürülebilir boyama yöntemlerini geliştirmeye yönelik artan bir vurgu olmuştur. Bitkiler, meyveler ve sebzeler gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen doğal boyaların kullanımını teşvik etmek için çeşitli çabalar sürdürülmektedir. Doğal boyalar, biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmama avantajına sahiptir, bu da çevresel etkiyi en aza indirir. Ayrıca, boya teknolojilerinde ve süreçlerindeki ilerlemeler, su tüketimini, enerji gereksinimlerini ve tehlikeli yan ürünlerin oluşumunu azaltmayı hedeflemektedir. Dijital baskı gibi teknikler ve "süperkritik karbon dioksitte boyama" gibi yöntemler, su kullanımını ve kimyasal atığı azaltma potansiyelleri nedeniyle ilgi görmektedir. Ek olarak, tekstil endüstrisinde sorumlu boya kullanımını teşvik etmek için düzenlemeler ve sertifikasyonlar uygulanmıştır. Global Organik Tekstil Standardı (GOTS) ve Oeko-Tex Standardı gibi standartlar, tekstil ürünlerinin çevresel ve sosyal sürdürülebilirlikle ilgili belirli kriterleri karşıladığından emin olur. Sonuç olarak, boyalar, tekstil endüstrisinin vazgeçilmez bileşenleridir ve kumaşlara canlı renkler ve estetik çekicilik sağlar. Boyalar, tekstilin görsel ve yaratıcı yönlerini güçlendirirken, endüstri üretim ve uygulama ile ilişkilendirilen çevresel zorluklarla başa çıkmalıdır. Sürdürülebilir uygulamaları benimseyerek, çevre dostu alternatifleri keşfederek ve sıkı düzenlemeleri uygulayarak, tekstil endüstrisi ekolojik etkisini en aza indirebilir ve daha sürdürülebilir bir geleceğe doğru ilerleyebilir. Boya maddelerinin üretim, kullanım ve imha aşamaları çeşitli çevresel etkilere neden olabilir. Bu etkilerden birincil endişe, boyaların su kirliliğine yol açabilmesidir. Boyama sürecinde kullanılan kimyasallar, atık su aracılığıyla su kaynaklarına sızabilir, su ekosistemlerine zarar verebilir. Bazı boyalar toksik veya kanserojen olabilir, bu da sucul organizmaların ölümüne, su kirliliğine ve ekosistem dengesinin bozulmasına neden olabilir. Ayrıca, boyaların üretimi ve kullanımı su ve enerji tüketimini artırır. Büyük miktarda su kullanımı su kıtlığına ve su kaynaklarının azalmasına katkıda bulunabilirken, genellikle fosil yakıtlara dayanan enerji tüketimi sera gazı emisyonlarına ve iklim değişikliğine katkıda bulunabilir. Boya üretimi ve uygulaması sırasında zararlı kimyasal emisyonlar, hava kalitesini tehlikeye atabilir ve insan sağlığını olumsuz etkileyebilir. Ek olarak, bazı boyaların geri dönüştürülmesi zor veya imkansız olabilir, atığın çevresel etkisini artırabilir.

Bu çalışmada, MM boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir malzeme olarak Fe_3O_4 bazlı kilin etkinliğini değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Yapılan çalışmalarda pH (3-10), işlem süresi (5-120 dk), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (50-100-200 mg/L), adsorbent miktarı (0,05-0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-0,75-1 g) ve işlem sıcaklığı (303-313 K) parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda pH 7, 25 °C, 0,2 gram adsorban miktarı ve 100 mg/L boyar madde konsantrasyonu ile optimum adsorpsiyon verimi sağlanmıştır. Kil, adsorpsiyon öncesi ve sonrası Fe_3O_4 bazlı killerin yapısal özellikleri SEM, XRF, BET, XRD, FTIR ve TGA yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda yapılan hesaplamalar ile adsorpsiyon sonuçlarının Langmuir modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m), 25°C'de 52,63 mg/g, 30°C'de 53,48 ve 35°C'de 54,64 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetik analizlerine göre yalancı ikinci dereceye uygun olduğu görülmüştür. Negatif ΔG° değerleri adsorpsiyon işleminin kendiliğinden oluştuğunu ve hesaplanan ΔH° değerinin pozitif olması sürecin endotermik olduğunu göstermektedir. Elde edilen veriler ışığında, gelen kirlilik yükünün optimum şartlarda incelenen K- Fe_3O_4 bazlı killerin, MM boyasının farklı endüstriyel ortamlarda suyun arıtılması için etkili ve maliyet açısından uygun bir adsorban olarak potansiyeli sunduğu düşünülmektedir.



REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING MAGNETIC NANOCCLAYS: KINETIC, EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMIC STUDIES

SUMMARY

Water pollution is defined as the contamination of water by any pollutant that comes into contact with water and has harmful effects on living organisms. One of the major water pollutants is organic and chemical dyes. Organic dyes are extensively used in facilities that produce leather, paint, paper, cosmetics, and textiles. However, dyes are among the significant wastewater pollutants since their presence can be observed even at very low concentrations in water. Approximately 5-10% of the dyes produced for painting and printing are discharged into the receiving environment along with wastewater. Various methods are available for removing dyes from aqueous solutions. Chemical and biological treatment methods are the first methods that come to mind. These methods include chemical precipitation, solvent extraction, membrane filtration, coagulation, reverse osmosis, and adsorption. These methods have disadvantages such as high cost, generation of additional pollutants, and low efficiency. However, adsorption is one of the most effective methods for removing dyes from wastewater and enabling their recycling. In the adsorption process, several physicochemical factors, such as pore structure, dye-adsorbent interaction, surface area of the adsorbent, pH, particle size, temperature, and contact time, influence the process. Adsorption is the process of a substance binding to the surface of another substance or particles. This process is widely used in various applications such as pollution removal, chemical separation, catalysis, and gas purification. The adsorption method is performed using a material called an adsorbent. The adsorbent should have specific properties to attract or bind the targeted substance. Materials such as activated carbon, zeolites, silica gel, and polymeric resins are commonly used as adsorbents. During the adsorption process, the targeted substances are drawn to the surface of the adsorbent and adhere through physical or chemical bonds. This binding process can rely on various mechanisms such as attractive forces, electrostatic interactions, or chemical interactions. The effectiveness of adsorption can depend on factors such as surface area of the material, temperature, pressure, and solution composition. The adsorption method offers several advantages. These include high efficiency, a wide range of applications, scalability, and low cost. Additionally, the adsorption process can be suitable for recovery or recycling purposes. However, there are certain limitations to the adsorption method. These limitations can include saturation of the adsorbent material, process duration, regeneration costs, and disposal of the adsorbent material. In conclusion, the adsorption method is an effective technique for pollution control and separation in various industrial and environmental applications. It is preferred due to its high efficiency, versatility, and cost-effectiveness. The textile industry relies on the use of dyes to achieve vibrant and diverse colors in fabrics. Dyes are substances that chemically bond with textile fibers, resulting in the desired coloration of the materials. These dyes can be classified into two main categories: organic and inorganic compounds. Organic dyes are derived from carbon-based compounds and can be

obtained from both natural and synthetic sources. Natural organic dyes are extracted from plants, insects, or other naturally occurring substances. For instance, indigo, obtained from the indigo plant, and cochineal, derived from the cochineal insect, are examples of natural organic dyes. On the other hand, synthetic organic dyes are produced through chemical processes in laboratories. Synthetic dyes offer a broader spectrum of colors, enhanced colorfastness, and greater stability compared to natural dyes. Inorganic dyes, as the name suggests, are comprised of metal-based compounds. These dyes are created through various chemical reactions between the metal ions and the textile fibers. Inorganic dyes often consist of metal oxides or salts. Common examples include chromium-based dyes, iron oxides, and titanium dioxide. Inorganic dyes are valued for their ability to produce bright and intense colors that exhibit excellent lightfastness and chemical stability. The usage of dyes in the textile industry is not limited solely to achieving aesthetic appeal. It also plays a crucial role in meeting the demands of consumers who seek a wide array of colors and designs in their clothing and other textile products. However, it is important to consider the environmental impact associated with the production and application of dyes. The textile industry has faced concerns regarding the environmental footprint of dyes, particularly in terms of water pollution and waste generation. Some dyes contain harmful chemicals that can leach into water bodies during the dyeing process, posing risks to aquatic ecosystems and human health. In response to these concerns, there has been a growing emphasis on developing eco-friendly or sustainable dyeing methods. Efforts are underway to promote the use of natural dyes derived from renewable resources such as plants, fruits, and vegetables. Natural dyes offer the advantage of being biodegradable and non-toxic, minimizing the environmental impact. Furthermore, advancements in dyeing technologies and processes aim to reduce water consumption, energy requirements, and the generation of hazardous byproducts. Techniques like digital printing and "dyeing in supercritical carbon dioxide" are gaining traction due to their potential for reducing water usage and chemical waste. Additionally, regulations and certifications have been implemented to encourage responsible dye usage in the textile industry. Standards such as the Global Organic Textile Standard (GOTS) and the Oeko-Tex Standard ensure that textile products meet specific criteria regarding environmental and social sustainability. In conclusion, dyes are essential components of the textile industry, providing vibrant colors and aesthetic appeal to fabrics. While dyes enhance the visual and creative aspects of textiles, the industry must address the environmental challenges associated with their production and application. By embracing sustainable practices, exploring eco-friendly alternatives, and implementing stringent regulations, the textile industry can minimize its ecological impact and work towards a more sustainable future. The production, use, and disposal stages of dye substances can cause various environmental impacts. One primary concern is that dyes can lead to water pollution. The chemicals used during the dyeing process can seep into water sources through wastewater, causing harm to aquatic ecosystems. Some dyes can be toxic or carcinogenic, resulting in the death of aquatic organisms, water contamination, and disruption of ecosystem balance. Furthermore, the production and use of dyes increase water and energy consumption. The significant amount of water usage can contribute to water scarcity and depletion of water sources, while energy consumption, often relying on fossil fuels, can contribute to greenhouse gas emissions and climate change. Harmful chemical emissions into the air can also occur during the production and application of dyes, compromising air quality and negatively affecting human health. Additionally, some dyes may be difficult or impossible to recycle, exacerbating the environmental impact of waste. Therefore, the

textile industry should embrace sustainable and eco-friendly practices, explore alternative dyeing methods, and exercise careful waste management to reduce the environmental effects of dye substances. This study investigates the relationship between our adsorbent material and dye pollution, how much dye load the adsorbent material can carry, and what behaviors it develops against this pollution through the adsorption process. The aim of this study is to observe the impact of dyes released into the environment consciously or unconsciously on the receiving medium. Additionally, this study examines how much load the adsorbent material can carry and analyzes its response to the incoming pollution. The removal efficiency of different parameters will be investigated using the adopted adsorption process. The effects of parameters such as pH, temperature, adsorbent quantity, initial dye concentrations, and contact time on the adsorption process were studied.

In this study, the aim is to evaluate the effectiveness of Fe_3O_4 -based clay as a low-cost material for the removal of MM dye from aqueous solutions. The effects of various parameters such as pH (3-10), contact time (5-120 minutes), initial dye concentration (50-100-200 mg/L), adsorbent quantity (0.05-0.1-0.2-0.3-0.4-0.5-0.75-1 g), and process temperature (303-313 K) on the adsorption capacity were investigated. The results of the study indicate that optimum adsorption efficiency is achieved at pH 7, 25 °C, 0.2 grams of adsorbent quantity, and 100 mg/L initial dye concentration. The clay's structural characteristics before and after adsorption were analyzed using SEM, XRF, BET, XRD, FTIR, and TGA methods. Calculations based on experimental results revealed that the adsorption outcomes are more in line with the Langmuir model. The maximum adsorption capacity (q_m) was calculated as 52.63 mg/g at 25°C, 53.48 mg/g at 30°C, and 54.64 mg/g at 35°C. According to adsorption kinetic analyses, it was observed to conform to the pseudo-second-order model. Negative ΔG° values indicate the spontaneity of the adsorption process, and the positive ΔH° value suggests that the process is endothermic. In light of the obtained data, it is believed that, under optimal conditions, K- Fe_3O_4 -based clays investigated in this study have the potential to be an effective and cost-efficient adsorbent for the removal of MM dye from different industrial environments.



1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi, yüksek kirlilik yükü ve atıksu miktarı, çözünmüş madde konsantrasyonu ve değişik yapıdaki boyar maddeler ihtiva eden çeşitli üretim işlemlerine ait endüstrilerden birisidir. Tekstil endüstrisi atık suları genellikle yüksek yoğunluklarda organik ve inorganik kimyasallar içerir, bu atık sular yüksek yoğunluklarda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK) ve renk ihtiva ederler. Dünya genelinde üretilen boyar maddelerin senelik yaklaşık olarak %5-10'u atık sulara aktarılmaktadır. Tekstil atık sularındaki bu boyar maddeler; hem klasik arıtmaya mukavemet göstermeleri hem de boyar maddelerin hidroliz olmaları neticesinde toksik ve kanserojenik yan ürünler oluşturmaları sebebiyle önemli çevre kirliliği olarak gösterilebilir. Kullanılan boyar maddeler belirli dalga boylarında ışık için güçlü absorpsiyon yeteneğine haiz olduklarından, alıcıdaki ışık geçirgenliğini düşürerek, bitkilerin oksijen üretiminin düşmesine neden olmaktadır (Yılmaz, 2009).

Boyalar; yemek, kâğıt, halı, plastik, kozmetik ve tekstil gibi birçok endüstride ürünlerin renklendirilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. (Özdemir vd., 2006). Boyar maddeler yapıları gereği genellikle kromofor ve fonksiyon olmak üzere iki ögeden oluşurlar. Rengi veren yapı kromofor ve boyayı cisme bağlayan yapı ise fonksiyonel gruptur (Sevinç, 2022).

Boyar maddeler kimyasal yapıları, boyama özellikleri, kullanım alanları ve çözünürlüklerine göre gruplara ayrılmaktadır. Bunlar suda çözünürlüğüne göre; suda çözünen (katyonik, asidik, direk, reaktif boyar maddeler) ya da suda dispersiyon halinde bulunan boyalar olarak gruplara ayrılmaktadır. (dispers boyar maddeler) (Yagub vd., 2014). Boyar maddeler doğal ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

Adsorpsiyon prosesinde; adsorbentin pH, yüzey alanı, gözenek yapısı, sıcaklık, tanecik büyüklüğü, boya/adsorbent etkileşimi ve temas süresi gibi fiziko-kimyasal faktörlerin etkisi vardır (Kar, 2019). Adsorpsiyonun temel mekanizması, ortamdan uzaklaştırılacak maddenin çözücünden kaçma isteğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Su içeren sistemlerde bu özelliklerin birleşimi ve bu

özellikleri etkileyen tüm etmenler adsorpsiyon için önemlidir. Katı-sıvı sistemlerde, çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon esnasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşmaktadır (Koby, 2001).

Adsorpsiyon bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunluk oluşturması ve konsantre olması işlemidir. Biriken maddeye “adsorbat”, adsorplama işlemi gerçekleştirilen maddeye ise “adsorbent” ya da “adsorban” adı verilir. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı veya gaz-katı gibi iki faz arasında gerçekleşir (Gündoğdu, 2010). Bu iki fazı ayıran yüzeyler ‘ara yüzey’ olarak adlandırılır. Adsorpsiyon işleminde adsorban olarak tercih edilecek maddeler; maliyeti düşük ve kolay bulunabilir olmalı, zehirleyici etkisi olmamalı, geniş yüzey alanlı, suda çözünmeyen ve geri dönüştürölüp yeniden kullanıma uygun olmalıdır (Özdeş vd., 2009). Adsorpsiyon prosesinde en yaygın kullanıldığı bilinen adsorban madde aktif karbon olmasına karşın, bu maddenin maliyetinin yüksek olması ve geri kazanımının ekstra para harcamaya sebebiyet vermesi gibi dezavantajları bulunmaktadır. Son senelerde maliyeti az ve doğal adsorbanların kullanımı da artmıştır (Çulcu, 2015).

Bu çalışma ile kullandığımız adsorban maddenin ne kadar yük taşıyabileceğı, bu gelen kirliliğı karşı nasıl bir tepki gösterdiği incelenecektir. Benimsenen adsorpsiyon prosesi yardımı ile farklı parametreler ile giderim veriminin ne yönde değiştiğı araştırılacaktır. Amaç, parametreleri uygun şartlarda çalışarak suyun ve adsorban maddenin gösterdiği tepkiyi gözlemlemek, adsorban maddenin gelen kirliliğı karşı gösterdiği davranışı incelemektir. Benimsenen adsorpsiyon prosesi yardımı ile farklı parametreler ile giderim veriminin ne yönde değiştiğı incelemektir. Bu çalışmada pH, sıcaklık, adsorban miktarı, başlangıç boyar madde konsantrasyonları, temas süresi parametrelerinin adsorpsiyon sürecine etkisi araştırılacaktır.

1.1. Literatür Çalışması

Filiz Orman (2019) Son asırda, sanayi endüstrisinin gelişimi ile birlikte oluşan çevre kirliliğı canlı yaşamını etkileyen önemli bir parametre haline gelmiştir.. Özellikle tekstil endüstrisi atıksuları, suya ve toprağı karışarak bütün doğaya ve canlılara zarar vermektedir. Tekstil atıksuyunun içerisinde bulunan boyar maddenin giderimi için uygulanan yöntemlerden biride adsorpsiyondur. Tekstil endüstrisi atık sularında görölün boyalar genel olarak reaktif boyalardır. Bu sebeple, MM boyasından elde edilen sentetik atık sudan boyanın kesikli sistemde adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve

sıcaklığın, başlangıç boya derişiminin ve pH' ın adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bu bağlamda badem kabuğu, pirina ve fındık kabuğu adsorbent madde olarak kullanılmıştır. Yürütölen alışmalar sonucunda adsorbent maddelerin 30 dk.'lık süresideki yüzde boya giderimi değeri sırasıyla 68, 52 50,18 ve 49,72 olarak bulunmuştur. Deneysel veriler sonucunda Freundlich izoterm modeline uygun olduğu tespit edilmiştir ve Freundlich izotermi regresyon katsayısı maksimum adsorpsiyon kapasitesinin gözlemlendiği sıcaklıklarda ve 20°C' daki pirina için 0,76; yani 40°C' daki badem kabuğu için 0,94; fındık kabuğu için 0,88 olarak tespit edilmiştir.

Serkan Bayar (2018) Kesikli sistem adsorpsiyon prosesiyle sentetik olarak hazırlanan sulu özeltiölerden MM uzaklaştırılmasında Erzurum-Narman ilimizdeki doğal kilin giderim için verimi araştırılmıştır. Deneysel parametreler olarak; karıştırma hızı, pH, adsorban miktarı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, ve NaCl konsantrasyonu seçilmiştir. Çalışmalarda adsorpsiyon deneyi sırasında artan başlangıç MM konsantrasyonu, karıştırma hızı ve pH ile verimin yükseldiği, NaCl konsantrasyonu ve adsorban dozajı ile azaldığı görölmüştür. alışmalar sonucunda doğal kilin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 300 devir/dk karıştırma hızında, 25 °C'de, 500 mg.L⁻¹ MM konsantrasyonunda ve çözelti doğal pH değeriinde 338,15 mg.g⁻¹olduđu sonucuna varılmıştır.

Merve Dörtkol (2014) Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan MM boyasının Nevşehir'e ait ultrasonik asit ile modifiye edilmiş kil ve ham kil ile sulu çözeltiden giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon, MM için 500 mg/L, konsantrasyon hacminde, temas süresinde, farklı adsorbent miktarlarında çözelti pH'ında, karıştırma hızında ve sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinde Freundlich ve Langmuir izotermölerinden hangisine uygun olduğu araştırılmıştır. Bu alışmada MM gideriminde kullanılan ham kil ($R^2= 0.9737$, $Q_0=3333$ mg/L) ve ultrasonik + asit ile modifiye edilmiş kil ($R^2=0.9914$, $Q_0=5000$ mg/L) için deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uygunluğu tespit edilmiştir. Sonuçta; ham kilin katyonik MM boyasının gideriminde kullanılabilirliği ve modifiye edilmiş kilin ham kile oranla yüksek tutma kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Kil, MM boyasının giderimi için diğer absorbantlara tercih edilebilir. Ultrasonic ve asit modifikasyonunun adsorbent modifikasyonu için diğer bir seçenek olarak önemli bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

Aydın Türkyılmaz (2018) Sulu çözeltilerden halosit nano kil yüzeyine MM adsorpsiyonu sıcaklık ve pH gibi parametreler kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin bir günde dengeye ulaştığı ve halosit nano kil yüzeyinde MM adsorplanmış miktarının artan sıcaklık ve pH ile yükseldiği tespit edilmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak analiz edildi ve verilerin Langmuir izotermine uygun olduğu tespit edildi. $Q_{max}; 13.1 \times 10^5$ mol/g ve $K; 44.25 \times 10^{-5}$ L/mol olarak hesaplandı. Ayrıca MM için reaksiyon kinetiği deneyleri yapıldı. Reaksiyon kinetiğinin 2. Derece kinetige uyduğu bulundu.

Mehtap Tanyol (2016) Ham bentonit ve kimyasal-termal olarak modifiye edilmiş bentonit kullanılarak sulu çözeltilerden MM boyasının giderimi incelenmiştir. Ham ve modifiye bentonit için dengede adsorplanan MM miktarları sırasıyla 1,09 ve 1,46 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon verilerinin modellenmesinde Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak sorbentlerin kapasitesi veya anfinitesini, adsorpsiyon mekanizması ve yüzey özelliklerini gösteren değerler hesaplanmıştır. Her iki izoterm modelinin korelasyon katsayıları yüksek olmasına rağmen Langmuir modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Potansiyel hız kontrol eden basamakları adlandırabilmek için yapılan kinetik çalışma, her iki sorbent için sorpsiyon prosesinin hız belirleme basamaklarından biri olarak dış taraf kütle transferi ve iç difüzyon ile yalancı ikinci derece kinetiği ile adlandırılabilirliğini göstermiştir. Bu çalışmada bentonite yapılan kimyasal ve termal işlemin bentonitin MM adsorplama kapasitesini arttırdığı bulunmuştur.

Özge ve Ark. (2016) Aktif karbona alternatif olarak kaolin, Remazol Brilliant Green 6B gideriminde adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyona pH, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent dozu ve sıcaklığın etkisi incelenerek kaolin ile Remazol Brilliant Green 6B gideriminde optimum şartlar tespit edilmiştir. Optimum kaolin dozu 10 g/L ve pH:2 olarak bulunmuştur. Başlangıç boya konsantrasyonu 25 mg/L'den 150 mg/L'e kadar arttırıldığında giderim %98'den %71'e düşmüştür. Giderim verimi ile sıcaklık artışı arasında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır. Kaolin ile Remazol Brilliant Green 6B adsorpsiyonun Freundlich izotermine daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

Deniz ve Ark. (2015) Kil minerallerinden montmorillonitli kireç taşı (MKT)'nın adsorbent işlemi ile tekstil endüstrisinde kullanılan ve atık sular ile alıcı sulara verilen

BR 46'nın giderimini incelemektir. BR 46'nin MKT'na adsorbsiyonunda en uygun şartlar başlangıç sıcaklık 25°C, pH'sı 8.0 ve adsorbent derişimi 1.0 g/L olarak bulunmuş; çalışılan başlangıç BR 46 derişimi aralığında, adsorplanan miktarların derişim ile doğrusal olarak yükseldiği ($q_d=0.8 \cdot C_0$; $R^2=0,9965$) görülmüştür. Deneysel denge verilerine Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış; denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. MKT'nın BR 46'ni maksimum tek tabaka adsorplama kapasitesi 169,5 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel kinetik veriler yalancı ikinci derece kinetik modeline uyum sağlamış; yürütülen adsorpsiyon işlemlerinde tanecik içi ve dışı difüzyonun etkili olduğu tespit edilmiştir. Entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerji değişimi gibi termodinamik parametrelere göre yürütülen adsorpsiyon işleminin ısı veren sistem (ekzotermik) ve istekli olduğu tespit edilmiştir. MKT'nın adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR, SEM ve EDX analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Elif ve Ark. (2017) Dökümhanelerden kaynaklanan ve döküm işlemi sırasında oluşan atıkların bertaraf edilmesi yerine geri dönüştürülmesi ve/veya tekrar kullanımı sağlanarak döküm tesisleri veya farklı tesisler için katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi ve bunun sanayide uygulamaya konulması beklenmektedir. Bu araştırmada, Samsun İli'nde faaliyet gösteren bir dökümhane tesisinde, pik döküm işlemi sırasında açığa çıkan ve bertaraf edilen atık döküm kumunun geri kazanımına yönelik olarak, sulu çözeltilerden MM, mala hit yeşili (MY) ve kristal viole (KV) gibi katyonik boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır.

Sudiana ve Ark. (2022), aktive edilmiş hindistan cevizi yaprağı ile reaktif kırmızı rb boyar maddesi giderimine odaklanmıştır. Bu çalışmada Hindistan cevizi yaprağı sapı adsorban olarak kullanılmış olup; adsorban sülfürik asit ve sodyum hidroksit ile aktive edilmiştir. Bununla birlikte sülfürik asit ile aktive edilen adsorban sodyum hidroksit ile aktive edilen adsorbana nazaran daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. pH 5, 60 mg/L boyar madde konsantrasyonu ve 120 dklık temas süresi ile sülfürik asit ile aktive edilmiş adsorban ile %88,73 verim elde edilmiştir. Aynı şartlarda sodyum hidroksit ile aktive edilmiş adsorban ile %64,27 verim elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline uyum sağlarken, sonuçların yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğu görülmüştür.

Laib ve akr. (2021), bu çalışmada demir nitrat ile kimyasal yapısı değiştirilmiş içme suyu arıtma çamuru adsorban olarak kullanılarak katyonik MM ve anyonik reaktif 19 boyar maddelerinin adsorpsiyon çalışması yürütülmüştür. Bu çalışmada pH, adsorban dozajı, sıcaklık ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu parametrelerinin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Düşük pH anyonik reaktif 19 boyar maddesinin adsorpsiyonunu arttırmıştır. Bununla birlikte pH düştükçe katyonik MM adsorpsiyonunda düşme olduğu görülmüştür. Termodinamik analizler her iki boyar madde için de kendiliğinden ve endotermik olduğu ortaya konmuştur. Langmuir modelinin her iki boyar madde deneysel verilerine de uyum sağladığı görülmüştür. Her iki boyar maddenin deneysel verileri ayrıca ikinci derece kinetik modeline uyduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada yapılan BET analizi ile demir nitrat ile değiştirilen arıtma çamurunun yüzey alanının arttığı görülmüştür. Bu çalışma kullanılan adsorbanın sulu çözeltiden boyar maddeleri gidermede etkili adsorban olduğu ortaya konmuştur.

Kammah ve Ark. (2022), su arıtımı artıklarını çevre dostu ve ekonomik adsorban kullanarak indigo karmin boyar maddesinin sudan giderilmesi çalışmasını yürütmüştür. Bu çalışmada en uygun pH değeri 5 olarak bulunmuştur. Bununla birlikte 0.1 g adsorban ile %90'dan fazla boyar madde giderimi sağlanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği birinci derece kinetik modeline uyarken, adsorpsiyon denge verilerine en iyi uyumu Langmuir modeli sağlamıştır. Bu çalışmada desorpsiyon çalışması da yapılmış olup, 5 kez tekrarlanmada elde edilen yüksek giderim verimi bu adsorbanın çevre dostu, tekrar kullanılabilir ve ekonomik olduğunu ortaya koymuştur.

Yunus ve akr. (2018) bu çalışmada adsorban olarak, aktif karbon, zeolit ve ham kil kullanılmıştır. Aktif karbon, atık kayısıdan $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonla hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan Aktif karbon zeolit ve ham kilin, BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı, gözenek hacmi gibi gözenek özellikleri, N_2 adsorpsiyon izotermi temel alan t-plot yöntemi ile karakterize edilmiştir. Aktif karbon, zeolit ve kilin BET yüzey alanı sırasıyla 1060, 1,84 ve 7,61 m^2/g olarak tespit edilmiştir. Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan 23 farklı boya adsorplanan madde olarak tercih edilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında 25 derece ve 1, 3, 12 ve 24 st'te gerçekleştirilmiştir. Kinetik hesaplamalar, DB2RN boyasının sulu çözeltiden zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece modele uyumlu olduğunu göstermiştir. Ayrıca, DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyon tipi, 1000 mg/L boya

konsantrasyonu için kimyasal adsorpsiyon, 500 mg/L boya konsantrasyonu için fiziksel adsorpsiyon olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının değerlendirilmesi için intrapartikül difüzyon modeli gerçekleştirilmiştir. İntrapartikül difüzyon modeli sonuçları, yalnızca partikül içine difüzyonun hız kontrol basamağı olmadığı aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da adsorpsiyon hızını kontrol edebildiğini göstermektedir.

Ceylan ve akr. (2022), bu çalışmada reaktif turuncu 16 boyar maddesi demir ile modifiye edilmiş kitosanı adsorban olarak kullanılarak giderilmesi incelenmiştir. Öncelikle kitosan 250 mg/l, 500 mg/l ve 750 mg /l konsantrasyonlarda Fe^{+2} içeren $FeSO_4$ çözeltileri ile modifiye edilmiştir. Bu çözeltilere sırasıyla $CsFe^{-1}$, $CsFe^{-2}$ ve $CsFe^{-3}$ isimleri vermiştir. Bu adsorbanların adsorpsiyon değerleri sırasıyla 79 mg/g, 112 mg/g ve 110 mg/g olarak bulunmuş olup, $CsFe^{-2}$ ve $CsFe^{-3}$ değerleri çok yakın olduğundan deneye $CsFe^{-1}$ ve $CsFe^{-2}$ adsorbanları ile devam edilmiştir. Renk giderimleri saf kitosan, $CsFe^{-1}$ ve $CsFe^{-2}$ için %25 iken; demir ile modifiye edilmiş kitosanlar ile %90'a ulaşmıştır. Optimum şartları belirlemek için adsorban miktarı, çalkalama hızı, boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri etkileri incelenmiştir. Bu çalışma için optimum koşullar; 0,5 g $CsFe^{-1}$ /L, 250 rpm, 25°C ve 50 mg/L boya çözeltisi konsantrasyonu şeklinde belirlenmiştir ve verim %92 olarak bulunmuştur. Ayrıca bu çalışmada desorpsiyon çalışması 3 tekrarlı olarak yapılmış olup renk giderim verimleri sırası ile a % 92, 90 ve 87 olarak bulunmuştur.

Garg ve akr. (2003), bu çalışmada formaldehit ve sülfürik asit ile ayrı ayrı işlem görmüş talaşı adsorban olarak kullanarak malaşit yeşili boyar maddesinin farklı boyar madde konsantrasyonlarında farklı adsorban dozlarında, farklı pH ve farklı çalkalama hızlarında adsorpsiyon çalışması yapmıştır. Bu çalışmaya göre sülfürik asit ile işlem görmüş talaşın formaldehit ile işlem görmüş talaşa nazaran daha iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği görülmüştür. Her iki adsorban içinde pH 6-9 aralığı optimum olarak bulunmuştur. Düşük boyar madde konsantrasyonları ile yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Her iki adsorban için de adsorban miktarı arttıkça adsorban verimi artmıştır.

Kammah ve akr. (2022), Moringa ağacı tohumlarının yağ ekstrasyon sonrası oluşan atıkları adsorban olarak kullanılarak indigo karmin boyar maddesi giderimi çalışmıştır. Nano düzeyde bir adsorban elde etmek için Moringa ağacı tohumları öğütülmüştür. Bu çalışmada pH, adsorban/boyar madde oranı, temas süresi, başlangıç boyar madde

konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri çalışılmıştır. Nano düzeydeki adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi öğütülmemiş Moringa ağacı tohumuna nazaran 4,3 kat daha yüksek değere sahip olduğu ortaya konmuştur. Adsorpsiyon prosesi Langmuir izoterm modeline uyum sağlamış olup, termodinamik veriler adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışmada 4 tekrarlı desorpsiyon çalışması yürütülmüş ve %94'ten %88'e doğru bir düşüş ile verimler sağlanmıştır. Bu çalışmada Moringa ağacı tohumu nanopartiküllerinin çevre dostu, ekonomik bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

Shahriyari Far ve akr. (2022), bu çalışmada MM ve MT boyar maddelerini sulu çözeltiden gidermek için bir manyetik krom içeren metal-organik iskelet sentezlemiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-101@\text{PPI}$ manyetik özellik, yüksek sıcaklık kararlılığı ile yüksek kristal yapı bir kompozittir. Bu iskelet yüksek yüzey alanı ($116 \text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenekli yapı atık su arıtımı için yarar sağlamaktadır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL}-101@\text{PPI}$ kompozit katyonik boyar maddeyi anyonik boyar maddeye nazaran daha iyi gidermektedir. Adsorpsiyon deneyleri yüksek adsorpsiyon kapasitesini olduğunu ortaya çıkarmıştır ($93,9 \text{ mg/g}$) ve hızlı adsorpsiyon kinetikleri yalancı ikinci derece kinetik modeline uymaktadır.

Harja ve ark. (2022), yerel enerji santralinden elde edilen uçucu külü adsorban olarak kullanarak Kongo kırmızısı boyar maddesi ile adsorpsiyon çalışması yürütmüştür. Bu çalışmada temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu ve sıcaklık parametreleri analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre adsorban dozu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür. İlk 30 dk'lık temas süresinde adsorpsiyon kapasitesi hızlı bir şekilde yükselmiştir ve denge 60 dk sonra sağlanmıştır. Boyar madde konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Sıcaklık 293 K 'den 323 K 'e yükseldiğinde adsorpsiyon kapasitesi de yükselmiştir. Deneysel verilere en iyi uyumu Langmuir modeli göstermiştir ve adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı ikinci derece kinetik modeline uyması giderim prosesinin kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Bu çalışma ile Kongo kırmızısı boyar madde gideriminde uçucu külün iyi bir adsorban olabileceği sonucuna varılmıştır.

Isik ve akr. (2022), Remozal Brilliant Blue R ve BR 18 boyar maddelerinin demir ile aktive edilmiş karbon fiber ile sulu çözeltilerden giderimini incelemiştir. Bu çalışmada pH, adsorban miktarı, hidrojen peroksit konsantrasyonu ve başlangıç boyar madde parametreleri üzerinde çalışılmıştır. En uygun pH değeri RBBR için 2,5 iken, BR 18

için 3 olarak bulunmuştur. 100 mg/l başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile 1.0 cm²/100 ml adsorban miktarıyla 60 dk'lık temas süresi ile RBBR için %96.14 ve BR 18 için %98,44 verim elde edilmiştir. Ayrıca hidrojen peroksidin konsantrasyonu arttıkça boyar madde giderme verimi düştüğü görülmüştür. Bu çalışma ile demir yüklenmiş karbon fiberin anyonik ve kationik boyar madde gideriminde etkili adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.

Mundada ve akr. (2017), bu çalışmada sulu çözeltiden MM giderilmesinde Hindistan'da Rajasthan'da bulunan toprak adsorban olarak kullanılmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorban konsantrasyonu, temas süresi ve çözelti pH parametreleri çalışılmıştır. 10 dk'lık temas süresi ile adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır. pH 9'dan 11'e adsorpsiyon kapasitesi arttığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışma ile yerel olarak mevcut olan toprağın ekonomik alternatif adsorban olabileceği sonucuna varılmıştır.

Bencheqroun ve akr. (2018), Fas'tan alınan doğal kil ile sulardan MM ve Kongo kırmızısı boyar maddelerinin giderilmelerini çalışmıştır. Temas süresi, adsorban miktarı ve pH parametrelerinin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. MM içi dengeye gelme süresi 30 dk. iken Kongo kırmızı için 45 dk olmuştur. MM boyar madde giderim verimi bazik pH'ta daha yüksek iken, Kongo kırmızısı boyar maddesi için asidik pH'larda giderim verimi daha yüksek olmuştur. Her iki boyar madde için de yalancı ikinci derece kinetik modeli uygunluk göstermiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Toth izoterm modelleri ile daha iyi açıklanmıştır. Bu çalışma ile Fas'tan temin edilen alternatif ve etkili adsorban olduğu ortaya konmuştur.

Plaček Otcovská ve akr. (2022), bu çalışmada farklı kil türlerini adsorban olarak kullanarak MM adsorpsiyonu çalışması yapmıştır. Bu çalışmada montmorillonit, kaolinit ve illit killeri kullanılmıştır. Her kil türünde farklı adsorpsiyon kapasitesi olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi en yüksek kil kaolinit iken, en düşük illit kili olmuştur.

Eldeeb ve akr. (2022), bu çalışmada üç farklı şekilde sentez yapılmış talaşın MM üzerinde adsorpsiyonu çalışmıştır. Toplanan talaş H₂SO₄ ile kaynatılıp etanol ile yıkanarak biyokömür elde edilmiştir. Daha sonra hazırlanan talaş biyokömürü ultrasonik enerjiye maruz bırakılarak sonikat biyokömür elde edilmiştir. Biyokömür etonal ile yıkanarak saflaştırılmış biyokömür elde edilmiştir ve bir de biyokömür

ozona maruz bırakılarak ozonlu biyokömür elde edilmiştir. Tüm biyokömürler için optimum pH 12 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verilerinin yalancı ikinci derece, Langmuir ve Freundlich denklemlerine uyum sağladığı görülmüştür. Bu çalışmaya göre sentenzlenen biyokömürlerin ekonomik, kolay ulaşılabilir ve zararsız adsorban oldukları sonucuna varılmıştır.

Onaran (2018), bu çalışmada kestane kabukları çinko klorür ile aktive edilerek aktif karbon elde edilmiştir. Daha sonra elden edilen demir ile yüklenerek manyetik aktif karbon sentezlenmiştir ve elde edilen demir yüklü manyetik aktif karbon adsorban olarak kullanılarak sulu çözeltiden MY giderim çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, temas süresi, adsorban miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. En iyi adsorpsiyon veriminin sağlandığı şartlar pH 6, süre 60 dk, adsorban miktarı 0,1 grama ve sıcaklık 45 °C olduğunda sağlanmıştır. Deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı belirtilmiştir. Kineşik çalışma neticesinde adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modelini sağladığı görülmüştür. Bu çalışmada adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini ölçmek adına 7 tekrarlı desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu çalışmanın neticesinde kullanılan adsorbanın ekonomik, uygulaması kolay ve ulaşılabilir bir adsorban olduğu ortaya konmuştur.

Alsancak (2019), demir yüklenmiş klinoptilolit nanoparçacıklar adsorban olarak sulu çözeltiden metil viyole gideriminde kullanılmıştır. pH, temas süresi, adsorban miktarı ve boyar madde başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin etkisi incelenmiştir. En iyi adsorpsiyon veriminin pH 7, 298 K ve süre 150 dk olarak belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda hazırlanan adsorbanın çevre dostu, ekonomik ve etkili bir adsorban olduğu ileri sürülmüştür.

Bu çalışmada kil numunesi Fe_3O_4 ile aktive edilerek manyetik kil elde edilmiştir. Elde edilen manyetik kil adsorban olarak kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile MMboyar maddesi giderimi yapılmıştır. Adsorban miktarı, pH, MM başlangıç derişimi, karıştırma süresi ve sıcaklık parametrelerinin giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmış, ayrıca kinetik ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Su Kirliliği

Su kirliliği, su kaynaklarının (nehirler, göller, denizler, yeraltı suyu vb.) istenmeyen maddelerle kirletilmesi veya bozulması durumudur. Bu istenmeyen maddeler, doğal olarak ortaya çıkabileceği gibi insan etkileşimiyle de oluşabilir. Su kirliliği, çevre, ekoloji ve canlılar için bir tehdit oluşturabilir. Su kirliliği çeşitli kaynaklardan oluşabilir bunlar; Sanayi atıkları, evsel atıklar, tarımsal faaliyetler, petrol sızıntıları, doğal kaynaklar ve boyar maddeler olarak sıralanabilir (Karasu, 2013).

Su kirliliğinin etkilerinden bahdesecek olursak su kaynaklarındaki biyolojik çeşitliliğin azalması ve ekosistemlerin bozulması, içme suyu kaynaklarının kirlenmesi ve insan sağlığını tehdit etmesi, su kaynaklarının tarımsal sulama için kullanılabilirliğinin azalması, balık ve diğer su ürünlerinin zarar görmesi ve balıkçılığın azalması, turizm ve rekreasyon alanlarının etkilenmesi, su arıtma maliyetlerinin artması, ekosistemin bozulması, insan sağlığının bozulması ve ekonomik etkiler gibi örnekler verebiliriz. Su kirliliğiyle mücadele etmek için çeşitli önlemler alınmalıdır. Bu önlemler arasında atık su arıtma tesislerinin kurulması, endüstriyel atıkların kontrolü, çiftlik yönetimi uygulamalarının iyileştirilmesi, bilinçli tüketim alışkanlıklarının geliştirilmesi ve su kaynaklarının korunması için kanuni düzenlemelerin yapılması yer alır. Su kirliliği, global bir sorundur ve tüm paydaşların ortak çabalarıyla çözülebilir. Toplum olarak suyun korunması ve nesillere aktarılabilmesi için bilinçli olmalı ve su kirliliğiyle mücadelede aktif rol oynamalıyız (Ceylan, 2015).

2.1.1. Boyar maddeler

Boyar maddeler, çeşitli maddelerin başka bir madde içinde çözüldüğü veya dağıldığı karışımlardır. Genel olarak, boyar maddeler, diğer maddelerin renklerini değiştirmek veya belirgin hale getirmek için kullanılır. Boyar maddeler, birçok farklı endüstri ve uygulama alanında yaygın olarak kullanılır (Sülkü, 2012). Örnek verecek olursak eğer tekstil, boya ve kaplama, baskı ve yayıncılık, plastik üretimi, kozmetik, gıda ve içecek endüstrileri boyar madde kullanılan tesislere örnek olarak verilebilir. Boyar maddeler,

farklı renklerde mevcut olabilir ve renklendirme işlevinin yanı sıra ürünlerin estetik, tanınabilirlik ve pazarlama açısından önemli bir bileşenidir. (Namal, 2017)

2.1.2. Boyar madde sınıflandırmaları

Boyar maddeler, çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilir. Kimyasal yapısına göre sınıflandırdığımızda, organik boyar maddeler ve inorganik boyar maddeler olmak üzere iki sınıfa ayırabiliriz (Purde, 2009). Renk kaynağına göre sınıflandırdığımızda, sentetik ve doğal boyar maddeler olarak iki sınıfa ayırabiliriz. Kimyasal reaksiyon özelliklerine göre sınıflandırdığımızda, asidik, bazik ve oksitlenen boyar maddeler olarak sınıflandırabiliriz. Uygulama alanına göre sınıflandırdığımızda ise tekstil, gıda, kozmetik ve endüstriyel boyar maddeler olarak örneklendirebiliriz. (Karaçiray, 2019)

Bu sınıflandırmalar, boyar maddelerin farklı özelliklerini ve kullanım alanlarını göstermektedir. Ancak, boyar maddelerin çeşitliliği çok geniştir ve daha spesifik sınıflandırmalar da mümkündür. (Aydın, 2023).

2.2. Boyar Madde Giderim Yöntemleri

Boyar maddelerin giderimi, çevresel etkilerini azaltmak ve su, hava veya toprak gibi ortamlardan uzaklaştırmak için önemlidir. Giderim yöntemlerinden bahsecek olursak eğer fiziksel, kimyasal, biyolojik ve gelişmiş oksidasyon yöntemleri kullanılabilir.

Fiziksel giderim yöntemleri filtrasyon, adsorbsiyon ve flokülasyon olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal giderim yöntemleri oksidasyon fenton prosesi ve pH ayarlaması olarak sınıflandırılabilir. Biyolojik giderim yöntemleri biyolojik arıtma ve fitoremediasyon olarak sınıflandırılabilir. Gelişmiş oksidasyon yöntemleri ise fotokatalitik oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyon olarak sınıflandırılabilir. (Birgül, 2006)

Bu yöntemler, boyar maddelerin giderimi için kullanılan çeşitli teknolojilerin sadece birkaç örneğidir. Boyar madde giderim süreci, boyar maddenin özelliklerine, konsantrasyonuna, uygulama alanına ve arıtma sisteminin özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Bu nedenle, her durum için en uygun giderim yöntemi belirlenmeli ve uygulanmalıdır. (Altuncan Kesen, 2022)

2.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeyine başka bir maddenin tutunması veya bağlanması sürecidir (Uçan, 2015). Boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon yöntemi sıklıkla

kullanılır. Adsorpsiyon, boyar maddelerin su veya diğer çözücüler içindeki çözeltilerinden uzaklaştırılarak arıtılmasını sağlar.

Adsorpsiyon, adsorbent adı verilen malzemelerin kullanımını gerektirir. Adsorbent malzemeler, boyar maddeleri kendilerine bağlama yeteneğine sahip olan yapılarıyla bilinirler. Yüzey alanları genellikle büyük olduğu için boyar maddeleri etkin bir şekilde tutabilirler. Bu adsorbent malzemeler, genellikle aktif karbon, zeolitler, kil mineralleri, polimer reçineleri ve bazı metal oksitler gibi farklı malzemelerden oluşabilir (Demir vd., 2014).

Adsorpsiyon sürecinde, adsorbent malzeme boyar maddeleri tutar ve fiziksel veya kimyasal etkileşimlerle yüzeyine bağlar. Boyar maddelerin tutunması adsorbentin yüzeyinde gerçekleşir ve çözeltiden uzaklaştırılır. Bu süreç, boyar maddelerin konsantrasyonunu azaltarak su veya çözücüdeki boyar madde kirleticilerinin giderilmesini sağlar.

Adsorpsiyon yöntemi, birçok avantaja sahiptir:

Yüksek verimlilik: Adsorbent malzemelerin büyük yüzey alanları, boyar maddelerin etkin bir şekilde adsorbe edilmesini sağlar.

Geniş kullanım alanı: Adsorpsiyon, sıvı fazda boyar maddelerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Geri kazanım potansiyeli: Adsorbe edilen boyar maddeler, adsorbent malzemeden ayrılarak geri kazanılabilir veya uygun şekilde bertaraf edilebilir.

Kullanım kolaylığı: Adsorpsiyon işlemi genellikle kolay uygulanabilen bir işlemdir. Adsorpsiyon, boyar maddelerin giderimi için önemli bir yöntem olmasına karşın, adsorbent seçimi, işlem koşulları ve adsorpsiyon kapasitesi gibi faktörlere dikkat edilmelidir. Optimal sonuçlar elde etmek için uygun adsorbent malzemelerin seçilmesi ve işlem parametrelerinin optimize edilmesi önemlidir.

Adsorpsiyon, farklı mekanizmalara ve uygulama alanlarına bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Bunlar fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, izostatik adsorpsiyon, izotermlerine göre adsorpsiyon ve spesifik adsorpsiyon olarak sınıflandırılabilirler.

2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent yüzeyi ile adsorbat (adsorbe edilen madde) arasında kimyasal etkileşimlerin meydana geldiği bir adsorpsiyon türüdür. (Kocabıyık, 2023). Bu etkileşimler, elektron alışverişi veya kimyasal bağlanma yoluyla gerçekleşir.

Kimyasal adsorpsiyon, daha güçlü ve spesifik bağlanma sağlar ve genellikle fiziksel adsorpsiyondan daha zor geri dönüşümlüdür (Gençer, 2021). Bu nedenle, kimyasal adsorpsiyon daha seçici ve kalıcı bir adsorpsiyon süreci olarak kabul edilir.

Kimyasal adsorpsiyon, birçok farklı mekanizma ve etkileşim tipi içerebilir (Gürten, 2008). Örnek verecek olursak eğer elektron alışverişi ve kovalent bağlanma olarak iki sınıfa ayırabiliriz. Kimyasal adsorpsiyon, çeşitli uygulama alanlarında önemli bir rol oynar. Örneğin, katalizörlerde, gaz emisyon kontrolünde, atık su arıtmasında ve biyolojik sistemlerde (örneğin, enzimlerin substratlarını adsorpsiyon yoluyla bağlaması) kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları kullanılabilir. Kimyasal adsorpsiyonun avantajları arasında daha güçlü ve seçici bir bağlanma, daha yüksek kapasite ve daha düşük geri dönüşüm olasılığı sayılabilir (Karaduman, 2022). Ancak, kimyasal adsorpsiyonun dezavantajları arasında geri kazanımın zorluğu ve daha karmaşık işlem şartları yer alabilir. Uygulama alanına ve spesifik gereksinimlere bağlı olarak, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun kombinasyonu veya diğer arıtma yöntemleriyle birlikte kullanımı da tercih edilebilir.

2.2.3. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent yüzeyi ile adsorbat (adsorbe edilen madde) arasında zayıf van der Waals kuvvetleri veya diğer fiziksel etkileşimlerin meydana geldiği bir adsorpsiyon türüdür (Gökara, 2013). Bu etkileşimler, elektriksel polarizasyon, dipol-dipol etkileşimi veya Londra dağılım kuvvetleri gibi fiziksel etkileşim mekanizmalarıyla gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyine yakın bir bölgeye geçici olarak bağlandığı bir süreçtir. Bu bağlanma genellikle reversibldir, yani adsorbat molekülleri adsorbent yüzeyinden kolayca ayrılabilir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon süreci genellikle düşük sıcaklık ve yüksek basınç gibi koşullarda gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinin büyük yüzey alanına sahip olması nedeniyle etkili olur (Yapıcı, 2022). Bu büyük yüzey alanı, adsorbat moleküllerinin adsorbe edilebileceği daha fazla nokta sağlar. Aktif karbon, zeolitler, kil mineralleri ve diğer nanoporöz malzemeler, yaygın

olarak kullanılan fiziksel adsorpsiyon uygulamalarında kullanılan adsorbent malzemelere örnek olarak verilebilir.

2.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon süreci birçok faktöre bağlı olarak etkilenebilir. Bunlar adsorbat özellikleri, adsorbent özellikleri, çözelti koşulları ve süreç koşulları olarak sınıflandırılabilirler (Güler, 2019).

Adsorbat özelliklerinde moleküler yapısına, boyut ve şekillerine göre detaylandırılabilir. Adsorbent özelliklerinde yüzey alanı, poret yapısı, yüzey aktif gruplar olarak detaylandırılabilir. Çözelti koşullarına göre pH değeri, iyonik güç, sıcaklık olarak detaylandırılabilir. Süreç koşullarına göre ise basınç olarak detaylandırılabilir.

2.3.1. pH

pH, bir çözeltinin asidik, bazik veya nötr olduğunu belirten bir ölçüdür. İyonların hidrojen iyonları (H^+) veya hidroksil iyonları (OH^-) üretmesine bağlı olarak çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini ifade eder. Atık su arıtımında adsorbanın verimini etkileyen en önemli parametrelerden biri pH'dır. Adsorpsiyon verimi çözeltinin pH değerine bağlıdır.

2.3.2. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu

Boyar madde gideriminde adsorpsiyon verimi başlangıç boyar madde konsantrasyonuna doğrudan bağlıdır. Başlangıç boyar maddenin etkisi adsorban yüzeyi ve boyar maddenin arasındaki anlık ilişkilere göre değişmektedir. Genellikle boyar madde konsantrasyonun artması ile adsorpsiyon verimi düşmektedir (Reyhan, 2023).

2.3.3. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorban maddenin adsorpsiyon verimini değiştireceğinden dolayı önemli parametrelerden biridir. Adsorpsiyon veriminin sıcaklık artışına bağlı artması prosesin endotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyon veriminin sıcaklık artışına bağlı azalması ise prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir (Kutluay, 2019).

2.3.4. Adsorban miktarı

Adsorban miktarı, adsorpsiyon kapasitesini belirlemede kullanılan en önemli parametrelerden biridir. Genellikle boyar madde giderim verimi adsorban miktarı artışı ile yükselmektedir (Ertugay, 2018). Adsorban miktarı, ekonomik bir bakış açısından bir boyar maddenin kapasitesini belirlemek için kullanılmaktadır ve bir adsorpsiyon prosesinde en küçük bir adsorban miktarı ile boyar maddenin adsorbe edilebilmesi için bir fikir vermektedir (Salleh vd., 2011).

2.3.5. Temas süresi

Temas süresi, adsorpsiyon sürecini büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorpsiyon sürecinde temas süresinin en az ve en verimli şekilde olması istenmektedir. Temas süresinin kısa olması zamandan kazanç sağlamaktadır. Ekonomik verimlilik anlamında temas süresi adsorpsiyonda önemli bir parametredir.

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sürecinin adsorbatın konsantrasyonu ile adsorban yüzeyindeki adsorbe edilen madde miktarı arasındaki ilişkiyi tanımlayan denklemlerdir (Tanyol, 2022). Bu izotermi, adsorpsiyon sürecini anlamak, adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek ve adsorbanın davranışını karakterize etmek için kullanılır. Langmuir izotermi, Freundlich izotermi, Temkin izotermi ve BET izoterm çeşitlerine örnek olarak verilebilir.

2.4.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon sürecini tanımlamak için kullanılan bir izoterm modelidir. Bu model, tek tabakalı adsorpsiyon sürecini varsayar ve adsorbanın yüzeyindeki adsorbe edilen madde miktarı ile adsorbatın çözeltideki konsantrasyonu arasında bir ilişki kurar. Langmuir izotermine göre, adsorbanın yüzeyindeki aktif adsorpsiyon siteleri homojen ve eşit davranış gösterir (Erkayacan, 2007).

Langmuir izotermi, adsorbanın doygunluğa ulaştığında adsorbe edilen madde miktarının sınırlı olduğunu varsayar. Bu nedenle, yüksek adsorbat konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesi maksimum değerine ulaşır ve sabit kalır ($Q = Q_{max}$). Daha düşük adsorbat konsantrasyonlarında, adsorpsiyon kapasitesi lineer olarak artar, ancak belirli bir noktadan sonra doygunluğa ulaşır ve sabitlenir. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek, adsorbanın performansını

ve adsorpsiyon sürecinin doğasını anlamak için yaygın olarak kullanılır (Canpolat vd., 2022). İzoterm parametreleri, deneysel verilere uydurma yoluyla belirlenebilir ve adsorbanın adsorpsiyon özelliklerini karakterize etmek için kullanılabilir. Langmuir izotermi hesaplaması aşağıdaki eşitlikte (Denklem 2.1) gösterilmektedir.

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.1)$$

q_e : m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı

q_m : m kütlesinin adsorpladığı maksimum madde miktarı

C_e : adsorplanan maddenin derişimi

b : adsorban ve adsorplanan madde ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

2.4.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyon sürecini tanımlamak için kullanılan bir izoterm modelidir (Çiğdem, 2021). Bu model, heterojen ve çok tabakalı adsorpsiyon süreçlerini ifade etmek için kullanılır ve adsorbanın yüzeyindeki adsorbe edilen madde miktarı ile adsorbatın çözeltideki konsantrasyonu arasında bir ilişki kurar.

Freundlich izotermine göre, adsorbanın yüzeyindeki aktif adsorpsiyon siteleri heterojendir ve adsorpsiyon süreci lineer olmayan bir şekilde gerçekleşir (Erkayacan, 2007). İzoterm denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir: Freundlich izotermi hesaplaması aşağıdaki eşitlikte (Denklem 2.2) gösterilmektedir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.2)$$

q_e : Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/L)

n : Adsorpsiyon şiddetine bağlı Freundlich sabiti

K_F : Adsorpsiyon kapasitesine bağlı Freundlich sabiti(mg/g)

Freundlich izoterm modeli, adsorbanın adsorpsiyon özelliklerini ve performansını değerlendirmek için kullanılır. İzoterm parametreleri (K_F ve n), deneysel verilere uygunluk analiziyle belirlenebilir. K_F değeri, adsorpsiyon kapasitesini ve adsorbanın adsorpsiyon yeteneğini yansıtırken, n değeri, adsorpsiyonun derecesini ve adsorpsiyon sürecinin doğasını gösterir.

2.4.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modeli

BET izoterm modeli, adsorbanın yüzey alanını, gözeneklilik özelliklerini ve çok tabakalı adsorpsiyon süreçlerini değerlendirmek için kullanılan bir izoterm modelidir. BET izotermi, gaz fazındaki adsorbatın konsantrasyonu ile adsorbanın yüzeyindeki adsorbe edilen madde miktarı arasındaki ilişkiyi tanımlar (Yıldız, 2014). BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyon sürecini varsayar, yani adsorbanın yüzeyindeki adsorbe edilen madde miktarının adsorbat konsantrasyonuna bağlı olarak arttığını varsayar (Dursun, 2022). Bu izoterm, izoterm denklemleri yerine grafiksel bir yaklaşım kullanır. BET, bu hipotezler ışığında aşağıdaki eşitliği (Denklem 2.3) önermiştir:

$$V = V_m \cdot \frac{c \cdot P}{(P_0 - P) \cdot \left[1 + \frac{(c-1) \cdot P}{P_0}\right]} \quad (2.3)$$

V: P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart hacmi,

P_0 : T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı,

V_m : Yüzeyin tek bir moleküler tabaka tarafından kaplanması durumunda adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri,

c: verilen herhangi bir sıcaklık sabitidir.

2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbatın adsorban yüzeyine bağlanma sürecinin hızını ve hız denklemlerini tanımlayan bir konudur. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon sürecinin hızını, mekanizmasını ve hız kontrol adımlarını anlamak için önemlidir. Bu süreç, adsorbatın çözültiden adsorban yüzeyine geçişini, adsorban yüzeyindeki boşluklara veya aktif adsorpsiyon sitelerine tutunmasını ve adsorbanın doyma noktasına ulaşmasını içerir. Adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için çeşitli kinetik modeller kullanılır.

2.5.1. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeli

Adsorpsiyon prosesinde kinetik denklem işlemleri ile yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece eşitlikleri hesaplanmaktadır (Varlıklöz, 2018).

Yalancı birinci dereceden denklem eşitliği (Denklem 2.4) aşağıda gösterilmektedir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot t \quad (2.4)$$

qe: Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

qt: Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t: Temas süresi (dk)

k_1 : Hız sabiti

Yalancı ikinci dereceden denklem hesaplaması aşağıdaki eşitlikte (Denklem 2.5) gösterilmektedir:

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{k_2 \cdot qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (2.5)$$

k_2 : Hız sabiti

2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Sıcaklık adsorpsiyon prosesinde önemli etki oluşturan bir parametredir. Adsorpsiyon termodinamiği verileri sıcaklık ve denge sabitlerinden elde edilmektedir (Erkut, 2015). Adsorpsiyonun nasıl gerçekleştiğini öğrenmek için termodinamik hesaplamaları gereklidir. Gibbs serbest enerji değişimini belirlemek için enerji ve entropi faktörleri göz önüne alınmalıdır (Sütveren, 2010). ΔG° değerinin negatif olarak bulunması reaksiyonların kendinden gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Termodinamik hesaplamaları aşağıdaki eşitliklerde (Denklem 2.6 ve Denklem 2.7) gösterilmektedir.

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_c \quad (2.6)$$

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

K_c : Denge sabiti (mg/L)

Denge sabiti olan K_c aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.7)$$

K_c : Denge sabiti (mg/L)

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde denge konsantrasyonu (mg/L)

ΔG° , ΔH° , ΔS° değerleri aşağıdaki eşitlikler (Denklem 2.8) ile hesaplanmaktadır

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (2.8)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

ΔH° ve ΔS° hesapları $\ln K_c$ ye karşı $1/T$ grafiğinin eğim ve kayma değerleri hesaplamaları sonucunda bulunmaktadır.

K_c : Denge sabiti (mg/L)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

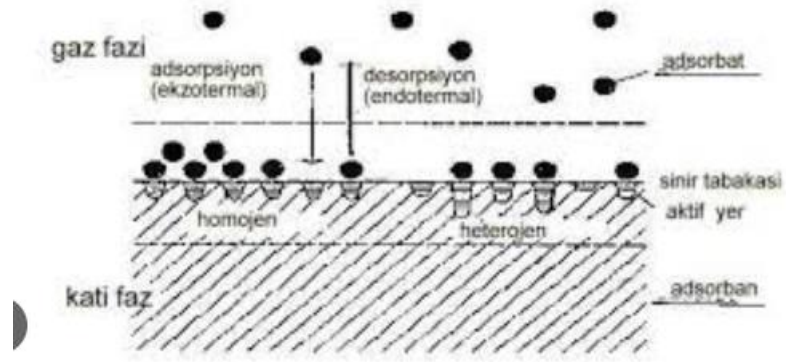
2.7. Desorpsiyon

Desorpsiyon, adsorban yzeyine bağlı olan maddelerin geri çıkarılması veya znerek serbest hale getirilmesi sürecidir. Adsorban yzeyinde adsorbe edilen maddelerin desorpsiyonu, adsorpsiyon sürecinin tersine dönmesini sağlar ve adsorbanın yeniden kullanılabilir hale gelmesini sağlar (Altundal, 2021).

Desorpsiyon işlemi, adsorbatın adsorban yzeyinden serbest hale gelmesini sağlayacak bir desorban maddesi kullanılarak gerçekleştirilir. Desorban maddesi, adsorbatı adsorban yzeyinden zayıf bir şekilde çeken bir madde olabilir. Desorpsiyon işlemi, adsorban yzeyine verilen enerjinin artması veya adsorbat-desorban etkileşimlerinin zayıflaması gibi faktörlere bağlı olarak gerçekleşir. Desorpsiyon işlemi, adsorbanın yeniden kullanılabilmesi veya adsorpsiyon sürecinin döngüsel bir şekilde gerçekleştirilmesi için önemlidir. Desorpsiyon işlemi, farklı yöntemlerle uygulanabilir, örneğin: termal desorpsiyon, basınçlı desorpsiyon ve kimyasal desorpsiyon (Gök, 2015).

Desorpsiyon işlemi, adsorpsiyon sürecindeki seçicilik, verimlilik ve adsorbanın performansı açısından önemlidir (Baysal, 2016). Desorban maddesinin seçimi ve desorpsiyon koşullarının optimize edilmesi, etkin bir desorpsiyon işlemi elde etmek için önemlidir.

Desorpsiyon, bir molekül, onu yzeyde tutan enerjinin aktivasyon bariyerini aşmak için yeterli enerji kazandığında olmaktadır. şekil 2.1’de adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri.

$$\%D = \frac{C_d}{C_a} \times 100 \quad (2.9)$$

%D : Desorpsiyon verimi (%)

C_a : Adsorbe edilen miktar (mg/L)

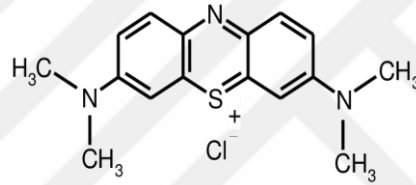
C_d : Desorbe edilen miktar (mg/L)



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada Merck firmasından kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ve molekül ağırlığı $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$ olan MM boyar madde adsorbat olarak, adsorban olarak demir sülfat heptahidrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ve demir klorür hekzahidrat ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) bileşikleri ve sodyum hidroksit çözeltileri satın alınmıştır ve sentezlenen kil numunesi kullanılmıştır. Demir sülfat heptahidrat, demir klorür hekzahidrat, NaOH kimyasalları Merck şirketinden; adsorban olarak kil numunesi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan MM boyar maddesinin açık formülü Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. MM boyar maddesi açık formülü (Sharifi ve ark.,2018).

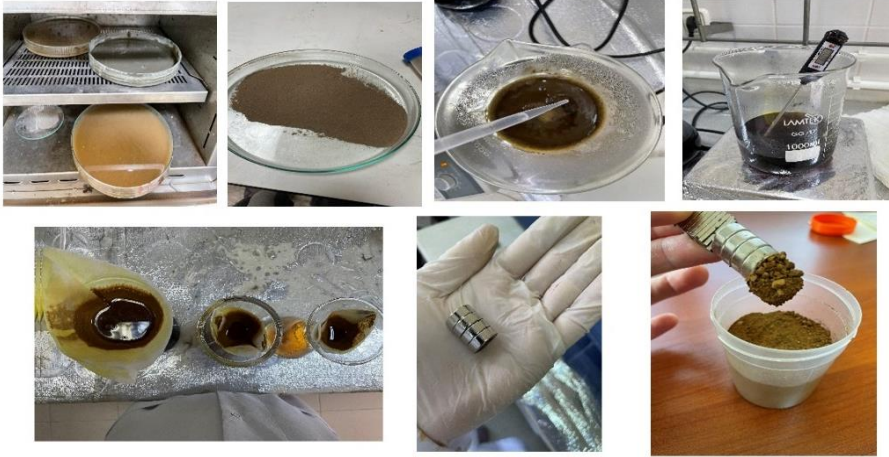
3.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Mettler Toledo Seven Compact marka pH metre, Shimadzu marka UV-VIS Spektrofotometre, SEM/EDS analizi için Jeol JSM-6060LV marka cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal maddelerin karıştırılması için IKA KS 501 orbital karıştırıcı kullanılmıştır. Kurutma işlemleri için ise BLULAB kurutma odası kullanılmıştır. Aktive edilmiş Kil yapısında bulunan fonksiyonel grupların tayinleri; $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında Perkin Elmer Spektrum Two marka FTIR cihazı ile belirlenmiştir. Termal analiz Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) ile yapılmıştır.

3.3. Hammadde Ve Hazırlanması

3.9 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve 7.8 g $FeCl_3$ bir beher içerisine alınmıştır. Çözeltiyi ısıtıcıda $70^\circ C$ 'ye kadar ısıtıttıktan sonra, 3,3 g kil karışıma eklenmiştir. Buna ek olarak, bu karışıma 5 mol/L NaOH'den 100 mL eklenerek Fe_3O_4 çöktürülmüştür. Kompozit malzeme,

damıtılmış deiyonize su ile yıkanmış ve süzölmüştür. Sonuçta elde edilen manyetik kil malzeme, 80 °C'de 120 dk boyunca etüvde kurutulmuştur. Çalışmada, manyetik kaplanmış kil K-Fe₃O₄ olarak kodlanmıştır. K-Fe₃O₄'ün manyetik özellikleri, ön denemelerde bir neodimyum mıknatıs kullanılarak belirlenmiştir (Ahmed ve Ahmaruzzaman 2015). Elde edilen Fe₃O₄ kaplı kilin neodimyum manyetizasyonu ve K-Fe₃O₄ nanopartiküllerinin sentezi hakkında görseller Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. K-Fe₃O₄'ün hazırlanma görselleri

Kil, adsorpsiyon öncesi ve sonrası için K-Fe₃O₄ numunelerinin fonksiyonel grupları, SHIMADZU IR Prestige 21 kullanılarak FTIR ile ölçölmüştür. Molekül yapısındaki fonksiyonel grupların absorpsiyon değeri, 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında analiz edilmiştir. Yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. SEM görüntüleri, JEOL-JSM-6060LV Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir. Bu amaçla, toz halindeki örneğin iletkenliğini sağlamak için altın kaplama yapılmıştır. EDS analizi, örneğin belirli bir noktasının taranması yoluyla gerçekleştirilmiştir. X-ışını Kırınım Yöntemi (XRD), her kristalin fazını benzersiz atom dizisi temel alınarak XRD'den her kristalin karakteristik sırayla kırıldığı prensibine dayanır. Örneklerin kristal yapısı, X-ışını difraktometresi RIGAKU D/Max2200 marka cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Örnek, 2θ açıları arasında yer alan noktalarda 10-80° aralığında incelenmiştir. Adsorbanın belirli bir özelliği olarak, yüzey alanı, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi üzerine BET denklemi uygulanarak 77 K'de ölçölmüştür. K-Fe₃O₄'ün yüzey alanı ve gözenek değeri, MICROMERITIC marka ASAP kullanılarak ölçölmüştür. Adsorbanın kimyasal bileşimi, SEM cihazında bulunan bir Enerji Dispersif Spektrometre (EDS) kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca TGA VE DTA analizi NETZSCH marka STA 449

F1 model cihaz X-ışını Kırınım (XRF) analizi" PANALYTICAL marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler, elementlerin ppt seviyesindeki konsantrasyonlarını belirlemek için kil numunelerinin matrisine bağlı olarak yapılmıştır. Numunelerin tane boyutları yaklaşık olarak 63 mikrometreye kadar tungsten halkalı bir öğütücü ile küçültülmüştür. Öğütme sonrası, numuneler yaklaşık olarak 105±5°C sıcaklıkta etüvde 4 saat kurutulmak üzere bekletilmiştir.

Kil ve K-Fe₃O₄ adsorbanının ortalama tanecik boyutu ve Zeta potansiyeli, Zeta Sizer Nano MALVERN marka NANO-ZS model cihazı kullanılarak foton korelasyon spektroskopisi (DLS) yöntemiyle ölçüldü. Bu ölçümler, 25 °C ortam sıcaklığında özel kuvvetler kullanılarak gerçekleştirildi. Toplamda 15 ardışık ölçüm alındı ve ardından boyut dağılımını hesaplamak için negatif olmayan bir en küçük kareler algoritması kullanıldı. Yoğunluk verileri daha sonra, her boyuttaki taneciklerin nispi miktarlarını temsil eden bir kitle veya hacim dağılımı oluşturmak için dönüştürüldü. Bu, örnekteki taneciklerin yüzdelik olarak ne kadar temsil edildiğini karşılaştırmak için kullanıldı.

3.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Deney işlemleri için başlangıç olarak 1000 ppm'lik (mg/L) stok çözelti hazırlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan boyar madde çözeltileri 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L konsantrasyonlarında hazırlanmıştır.

3.5. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Deneysel çalışmalar için başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L olan çözeltiler MM stok çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır. pH (3-10), proses süresi (5-120 dk), MM konsantrasyonu (50-100-200 mg/L), K-Fe₃O₄ miktarı (0.05-1.0 g) ve proses sıcaklığı (298-313 K) parametrelerinin K-Fe₃O₄'ün adsorpsiyon kapasiteleri üzerine etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyonun ardından çözeltideki MM konsantrasyonu, 664 nm dalga boyunda bir spektrofotometre (Shimadzu UV-Vis 1240) kullanılarak ölçüldü. Tüm ölçümler 3 kez tekrarlandı. Sıcaklığın sabit tutulduğu adsorpsiyon hesaplamaları aşağıdaki eşitliklerde (Denklem 3.1 ve Denklem 3.2) gösterilmektedir.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (3.1)$$

$$\text{Giderim(\%)} = \frac{100 \times (C_o - C_e)}{C_o} \quad (3.2)$$

q_e = Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

C_0 = Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L, mol/L)

C_e = Adsorplanan maddenin denge anındaki konsantrasyonu (mg/L, mol/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = Adsorbanın ağırlığı (g)

Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te ölçüm hazırlanan numuneler ve adsorpsiyon sonrası değişimi gösteren fotoğraflar sunulmuştur.



Şekil 3.3. Örnek numuneler



Şekil 3.4. Adsorpsiyon sonrası değişim.

3.6. Desorpsiyon Prosesi

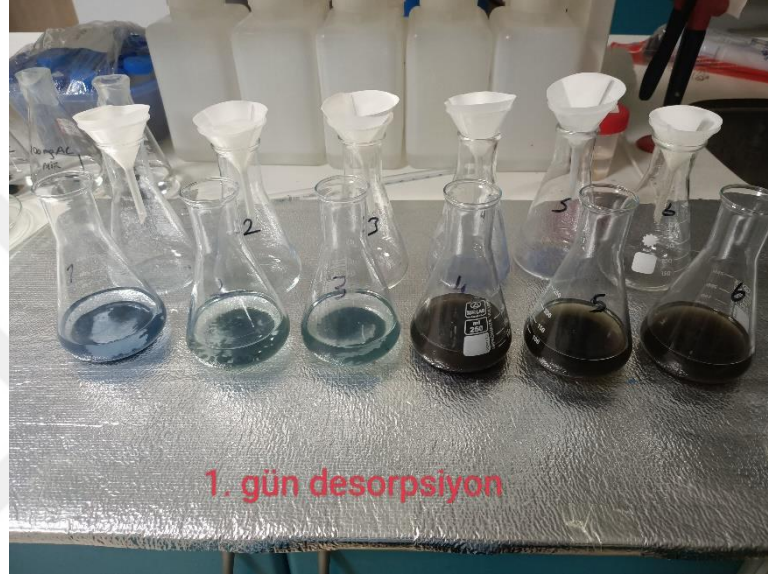
Adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinmek ve manyetit kaplı Kil yüzeyine bağlanmış MM'sini geri kazanmak için 0.1M NaOH çözeltisi kullanılarak desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde, her bir adsorbanın 0.1 g'lık kısmı, 100 mg/L MM çözeltilerinde, 293 K'de, pH 7-8 aralığında, 150 rpm karıştırma hızında 2 saat boyunca karıştırılmıştır. MM çözeltisinden yıkanarak ayrıldıktan sonra, adsorban ve adsorbat karışımı, daha önceden 60 °C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat kurumaya bırakılmıştır. 0.1 g kurutulmuş karışım alınarak 100 mL 0.1M NaOH çözeltisinde 2 saat boyunca 298K sıcaklıkta ve 150 rpm karıştırma hızında karıştırma yapılmıştır.

Daha sonra örnekler filtre edilmiş ve bir UV spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri karşılaştırılmıştır (Wang vd., 2016).

$$\%D = \frac{C_d}{C_a} \times 100 \quad (3.3)$$

C_a : Adsorbe edilen miktar (mg/g)

C_d : Desorbe edilen miktar (mg/g)



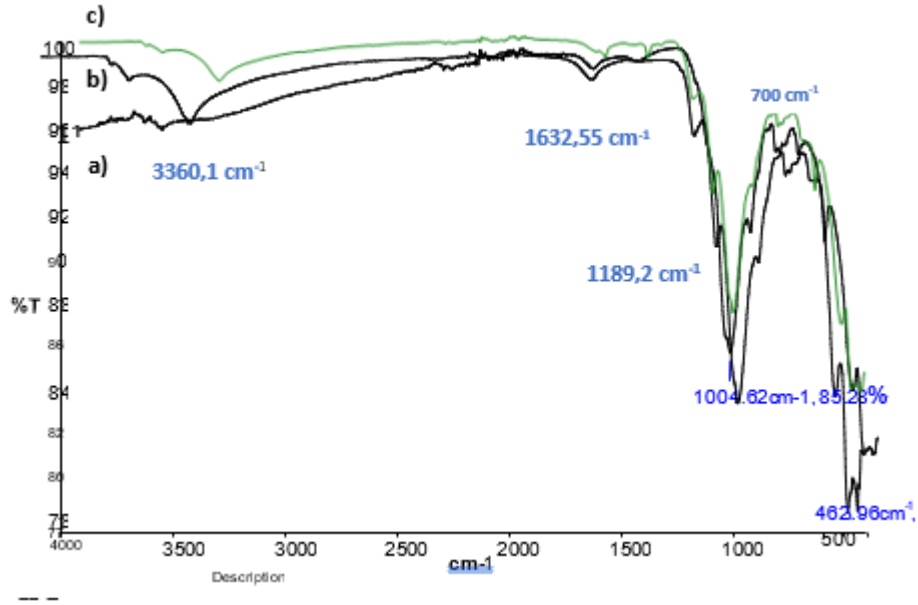
Şekil 3.5. Desorpsiyon ardından numunelerdeki değişim



4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Ftır Analizi

FTIR analizleri, bir numunenin yapısı hakkında bilgi sahibi olma adına yapılmaktadır. Ham Kil numunesi, K-Fe₃O₄ numunesi, MM boyar maddesi ile adsorpsiyon sürecinden sonra elde edilen K-Fe₃O₄ numunesinin FTIR spektrum sonuçları Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. a) Kil, b) Adsorpsiyon öncesi K-Fe₃O₄ c) Adsorpsiyon sonrası K-Fe₃O₄ FTIR spektrumu

Şekil 4.1 FTIR spektrum karakteristiğini göstermektedir. FTIR karakterizasyonu, Fe-O, Si-O ve diğerleri gibi metal oksit bağları dahil olmak üzere kilin oksit bağı rezonansının oluşumunu gösterir. 1004 cm⁻¹ dalga sayısı için bir tepe soğurma, oksijen hareketine atfedilen Si-O-Si bağının anti simetrik gerilmesidir (Chaisamphao vd., 2021). O-H gerilme piki 3412 cm⁻¹’de, H-O-H bükülme piki 1632 cm⁻¹’de, Si-O gerilme ise 1000 cm⁻¹’de gözlenmiştir. 1000 cm⁻¹ ile 630 cm⁻¹ arasında gözlenen pikler, kil parçacıklarının katyonik yapısında OH deformasyon ve geçiş bölgesi olarak bilinir. 1632-1119 cm⁻¹ arası gözlenen pikler CH gerilme pikine aittir. Fe₃O₄ eklenmesi

ile Fe-O bağının yaklaşık 600-700 cm⁻¹ dalga sayısında artış gözlenmektedir (Altıntığ vd., 2018).

FTIR spektrumu, farklı dalga sayılarına (cm⁻¹) karşılık gelen piklerle karakterize edilir. Bu spektrumdaki pikler, örnek materyalin kimyasal bileşenlerini ve bağ yapılarını tanımlamak için FTIR analizi kullanılarak elde edilen bilgilere dayanmaktadır. Bu pikler, farklı kimyasal bağ türlerini ve gruplarını tanımlamak için kullanılır.

XRF analizleri ile çalışmamızda kullanacağımız kil numunelerinin yarı kantitatif kimyasal analizi yapılarak sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

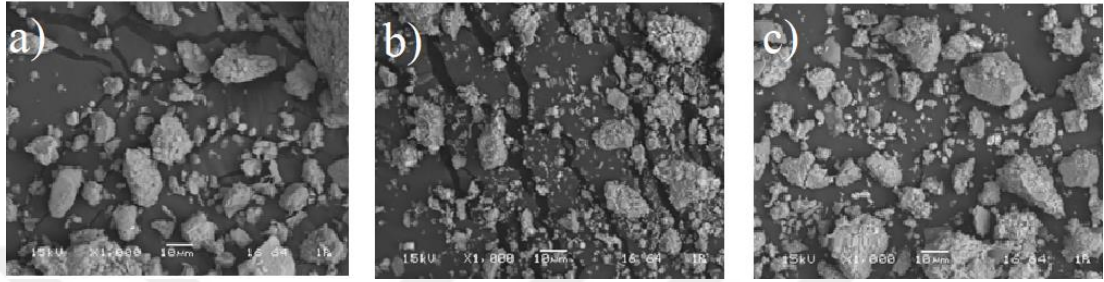
Tablo 4.1. Kilin Kimyasal Bileşimi

İçerik	Kildeki Oranı
SiO ₂	69,17
CaO	1,11
Al ₂ O ₃	14,43
MnO	2,37
Fe ₂ O ₃	5,43
SrO	0,15
MgO	2,23
Na ₂ O	2,44
K ₂ O	0,6
TiO ₂	1,45
SO ₃	0,04
Cl	0,01
BaO	0,57

Tablo 4.1’de Kil mineraline ait XRF sonuçları verilmiştir. Kile ait sonuçlar literatürdeki kil ile ilgili bir çok çalışma ile uyum içerisindedir (Nayak ve Singh, 2007); Eloussaief vd., 2013).

4.2. SEM Ve EDS Görüntüleri

Numunelerin yüzeyinden görüntü alma işlemleri için SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) kullanılmaktadır. Demir sülfat ve demir klorür ile aktive edilmiş kil numunesi ve ham kil numunesi, aktive edilmiş kilin boyar madde ile adsorpsiyon sürecinden sonra elde edilen numunesinin yüzey analizi SEM ile incelenmiştir. SEM görüntüleri Şekil 4.2’te verilmiştir.



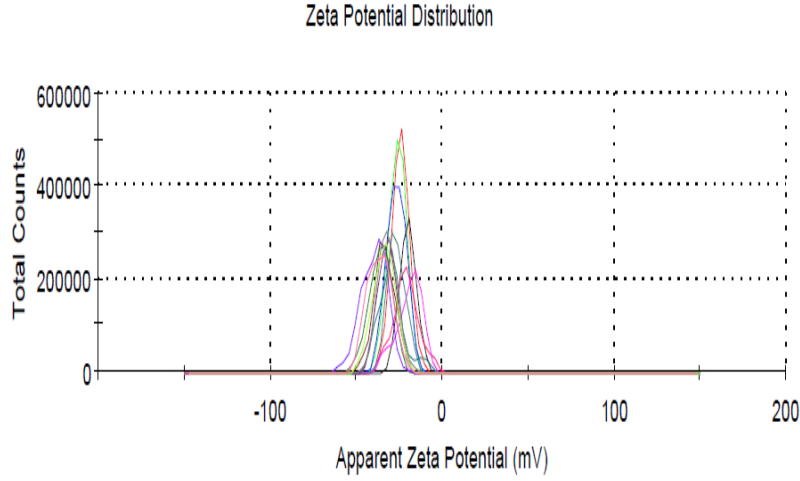
Şekil 4.2. SEM fotoğrafları: (a) Kil, (b) Adsorpsiyon öncesi K-Fe₃O₄, (c) Adsorpsiyon sonrası K-Fe₃O₄

Şekil 4.2’de gözlenen kile ait SEM fotoğrafı şekillerinde topaklanmalar görülmektedir. Bu topaklanmalardan bazıları yaprak görünümündedir. Fe₃O₄ ile kaplaması ile birlikte tanaeciklerin daha küçük parçalarda kümelendiği gözlenmiştir. Boyar madde adsorpsiyonu sonrasında gözle görünür bir farklılığa rastlanmamıştır.

Kil ve K-Fe₃O₄ ürünlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı ve Zeta potansiyel ölçüm sonuçları Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Şekil 4.3’te zeta potansiyel ölçüm grafiği verilmiştir.

Tablo 4.2. Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı parametreleri

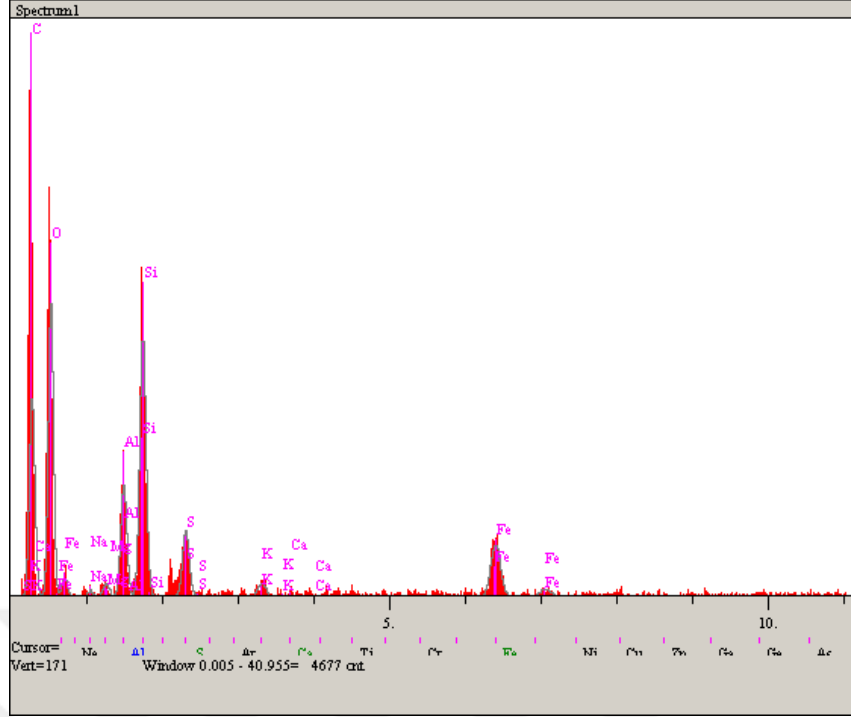
Örnekler	Kil	K-Fe ₃ O ₄
BET yüzey alanı (m ² /g)	32.7972	34.0996
Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	0.0162	0.0169
Ortalama gözenek çapı (Å)	19.732	19.824
Zeta Poansiyeli (Mv)	-24,8	-36, 4



Şekil 4.3 Zeta Potansiyel Diyagramı

Tablo 4.2’de görüldüğü üzere Kil minerali manyetik özellik kazandıktan sonra daha yüksek yüzey alanına ve gözenek boyutuna ulaştığı görülmektedir. Bu, K-Fe₃O₄ adsorpsiyon için daha fazla yüzey alanı ve gözenek boyutunun daha homojen olduğuna işaret ediyor. Adsorbanların yüzey özelliklerini ve molekül veya partikülleri yakalama kapasitelerini anlamak için önemli bir ölçüttür. Sonuç olarak K- Fe₃O₄ adsorbanının MM boyar maddesinin tutunmasında önemli bir özelliktir. Zeta potansiyel değeri, birlikte toplanma veya agregat oluşturma eğilimini gösterir. Bununla birlikte, Kil ve K-Fe₃O₄ adsorbanının Zeta potansiyel ölçümü yüzey yükünün negatif olduğunu ortaya koymuştur.

Şekil 4.4’da EDS grafiğine göre aktive edilmiş Kili C, O, Si, Fe, Al, S, ve az miktar da olsa Ca, K ve Mg elementlerini içermektedir.

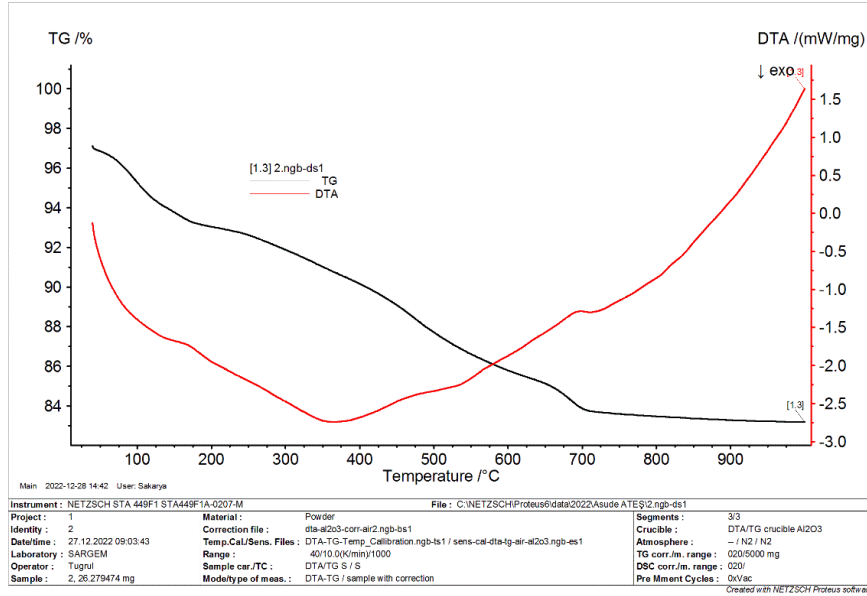


Şekil 4.4. K- Fe_3O_4 ait EDS analiz verileri.

Şekil 4.4’ da gösterildiği gibi partiküllerin EDS analizlerine bakıldığında % ağırlıkça oranı en yüksek olan Fe bulunmuş olup; bunun kaynağı olarak Fe_3O_4 tespit edilmiştir. Si, Cl ve K elementi Kilden meydana gelmektedir. Ayrıca Fe_3O_4 partikülleri ile ilgili Fe ve O elementleri manyetit sorbentinin yüzeyi boyunca homojen bir şekilde dağıtılmıştır.

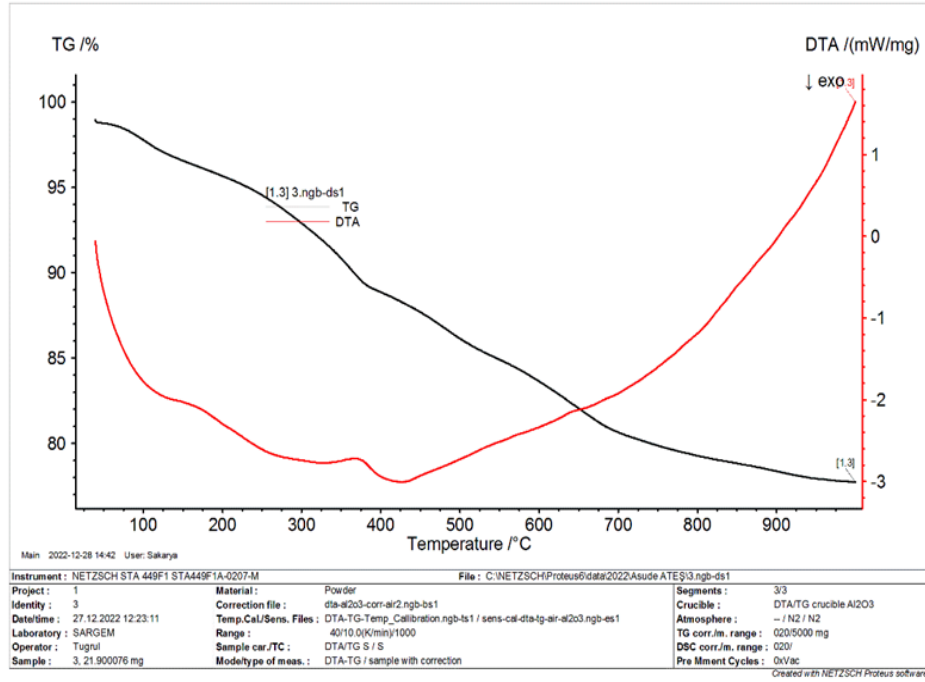
4.3. TGA Görüntüleri

Adsorpsiyon sonrası K- Fe_3O_4 ve ham kil numunesinin kristal yapısını belirlemek adına TGA analizi yapılmıştır. TGA analiz verileri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da gösterilmektedir.



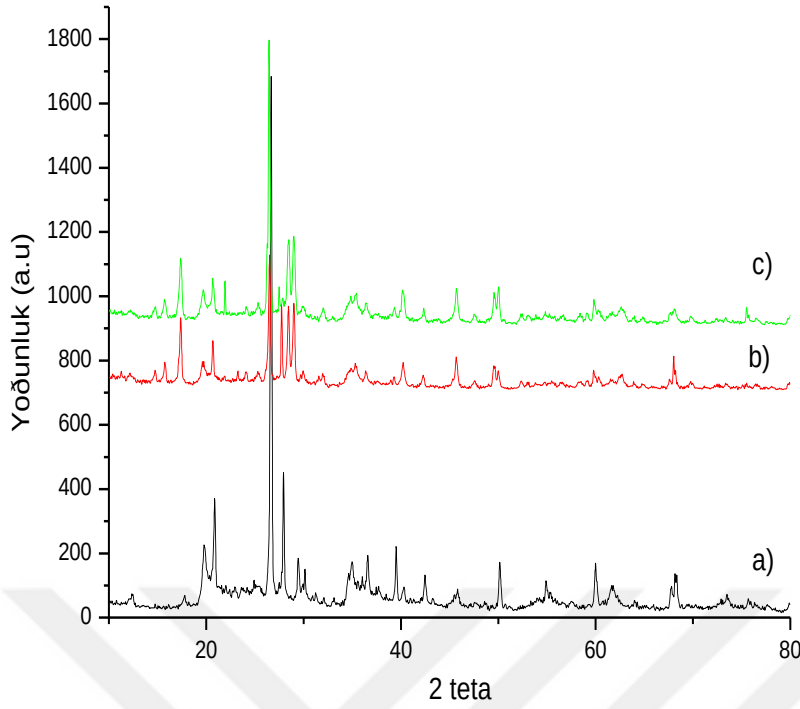
Şekil 4.5. Ham kile ait TGA grafiği.

Termal kararlılık, killerin fiziksel özellikleri, kristal yapısı ve ara katmanlardaki modifiye edici miktarı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Şekil 4.5' ten anlaşılabacağı üzere, sıcaklığın 120°C'nin altında gerçekleşen ağırlık kaybı, killerin içerdiği suyun uzaklaştırılmasından kaynaklanır ve ardından 120°C ile 180 °C arasında ara katmanlardaki su kaybıyla ilişkilidir. Killerdeki modifiye edicilerin termal bozunmasının 180°C ile 700°C arasında olduğu gözlemlenir. Yüksek sıcaklıklarda, özellikle 470°C'nin üzerinde, meydana gelen ağırlık kaybı, alüminosilikatın dehidroksilasyonundan kaynaklanır (Pugazhenthı vd., 2018). 700°C'de elde edilen verilere göre, bozunmadan kalan madde içeriği ağırlıkça %82 olarak bulunur. Bu, killerin nispeten yüksek termal dirence sahip olduğunu gösterir ve bu farklılığın nedeni, içerdikleri modifiye edicilerin çeşitliliğine dayanmaktadır. Sonuç olarak, killerin termal kararlılığı, içerdikleri bileşenlerin termal davranışına bağlı olarak farklı sıcaklık aralıklarında değişkenlik gösterir.



Şekil 4.6. K-Fe₃O₄ ait TGA grafiği.

Killerin termal kararlılığı, malzemenin kristal yapısı ve ara katmanlarda bulunan modifiye edicinin miktarı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Grafikten de görüldüğü gibi, veriler 120°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleşen ağırlık kaybının, fiziksel olarak killerin aldığı suyun uzaklaştırılmasına ve ardından 120°C ile 220°C arasında ara katman suyunun kaybına bağlı olduğunu göstermektedir. Kildeki modifiye edici maddelerin termal bozunmasının 200°C ile 700 °C sıcaklık bölgesinde olduğunu ortaya koymaktadır. 600°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ağırlık kaybı, alüminosilikat dehidroksilasyonundan kaynaklanmaktadır. 700°C'de elde edilen verilerden, bozunmadan kalan madde içerikleri ağırlıkça %82 olduğu görülmektedir. Nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıklarına göre, bir miktar daha yüksek termal dirence sahip olduğu söylenebilir. Bunun nedeni ise içeriğindeki modifiye edicilerin farklılığından kaynaklanmaktadır. Ham kil ve Fe₃O₄ ile aktive edilen killerde ölçüm yapılan sıcaklık aralıklarında gözle görülür bir ağırlık kaybı olmaması bu yapıların ısı kararlılık durumunu göstermektedir. Şekil 4.6'da hazırlanan çözeltideki su, DMF ve etanol gibi maddeler nedeniyle 20-200 °C aralığında yaklaşık %7 ağırlık kaybı görülmüştür. İkinci aşamada 400 °C ve 700 °C arasında meydana gelen az da olsa ağırlık kaybı metalik öncüllerin ayrışması ile ilişkilidir.



Şekil 4.7. a)Kil b)K-Fe₃O₄ ve c)adsorpsiyon sonrası K-Fe₃O₄'ün X-ışını difraksiyonu görüntüsü

Kil, K-Fe₃O₄ ve adsorpsiyon sonrası K-Fe₃O₄'ün kristal yapının belirlenmesi amacıyla XRD analizi gerçekleştirildi. a)Kil'nin XRD difraksiyon modelinde 21,08°, 22.36°, 30.2°, 30.9°, 31.1°, 32.6°, 33.4°, 34.3°, 40,07°, 50,01° ve 60,02 gibi büyük difraksiyon tepe noktaları görülmüştür (Ajoudanian ve Nezamzadeh-Ejhieh (2015); Nairat vd. 2015). Bu tepkiler, kilin kristal yapısının belirtileridir. Öte yandan, K-Fe₃O₄ nanoparçacıklarının difraksiyon tepkileri 30.08°, 34.01°, 43.05°, 53.06°, 57.02° ve 63.08°'de gözlemlenmiştir. Bu tepkiler, standart magnetit tepkilerini yansıtmaktadır (Altıntığ vd., 2022). Adsorpsiyon sonrası, hem K-Fe₃O₄ üzerinde, benzer pikler görülmüş fakat piklerin şiddeti azalmıştır. Önemli bir nokta olarak, adsorbentin karakteristik difraksiyon tepkilerinin şiddetinin adsorpsiyon sonrasında azaldığı gözlemlenmiştir.

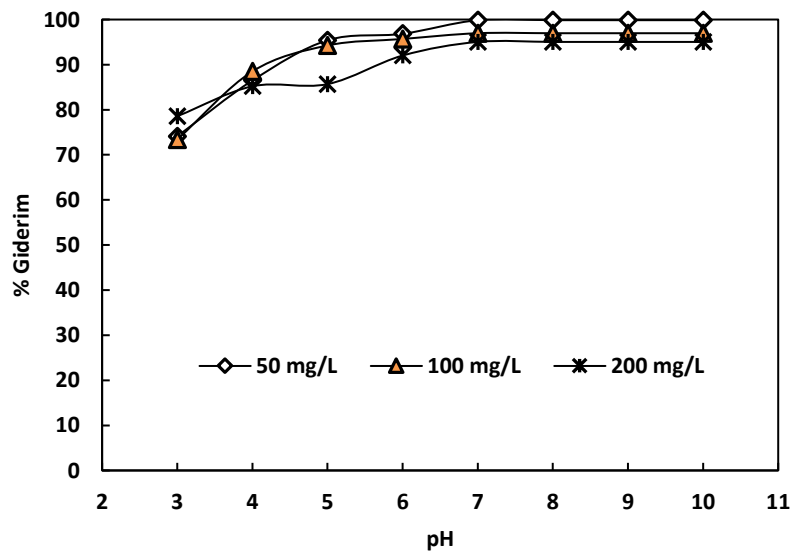
4.4. pH'ın Metilen Mavisi Giderim Verimine Etkisi

Adsorban üzerine adsorplanan boyar maddesi miktarı kontrolünde pH önemli bir parametredir (Mundada vd., 2016). pH parametresi adsorpsiyon prosesi, adsorban ve adsorbat yapısını etkilediğinden dolayı önemli bir faktördür (Laib vd., 2021). Hem adsorban yüzey bağlanma bölgeleri hem de boya molekülü iyonizasyon prosesi üzerindeki etkisinden dolayı sulu çözeltinin pH'ı önemli bir etkiye sahiptir (Işık vd.,

2022). Adsorpsiyonda etkili bir parametre olan pH'ın MM K-Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonunda, 3,0 ile 10,0 pH değerleri aralığında, 298 K'de MM çözeltileri hazırlanmıştır. MM'nin K-Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonuna etki eden parametre değerleri ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'te gösterilmektedir. Adsorpsiyon başlangıç pH ile boyar madde giderim verimindeki değişimi gösteren veriler Şekil 4.8' da gösterilmektedir.

Tablo 4.3. pH'ın MM giderim etkisine ait veriler (50 mg/L ,100 mg/L, 200 mg/L).

pH	50mg/L			100mg/L			200mg/L		
	C_e	q_e	Verim (%)	C_e	q_e	Verim (%)	C_e	q_e	Verim (%)
3	12,94	37,05	74,10	26,11	73,38	73,38	42,87	157,12	78,56
4	6,76	43,23	86,47	11,51	88,48	88,48	29,61	170,38	85,19
5	2,30	47,69	95,39	5,75	94,24	94,24	28,64	171,35	85,67
6	1,58	48,41	96,83	4,31	95,68	95,68	15,97	184,02	92,01
7	0,07	49,92	99,85	3,03	96,96	96,96	9,92	190,07	95,03
8	0,07	49,92	99,85	3,03	96,96	96,96	9,78	190,21	95,10
9	0,07	49,92	99,85	3,03	96,96	96,96	9,92	190,07	95,03
10	0,07	49,92	99,85	3,03	96,96	96,96	9,92	190,07	95,03



Şekil 4.8. Başlangıç pH ile boyar madde giderim verimindeki değişimi.

Şekil 4.8’ dan da görüldüğü gibi üç farklı konsantrasyon için giderim değerleri %73,38 ile %99,85 arasında değişmektedir. Aynı şekilde, pH değeri arttıkça giderim verimi artmıştır. MM boyar maddesi için üç farklı konsantrasyon için, nötr ortam (pH 7), adsorpsiyon için daha elverişli olduğundan dolayı, sonraki adsorpsiyon deneyleri için optimal pH koşulları olarak pH 7 seçildi. Boyar madde çözeltisinin normal pH değeri ayrıca pH ayarlamasına gerek olmadığını gösteren yaklaşık olarak 6,32 (T=20°C) civarındadır. Yapılan literatür çalışması sonucunda elde edilen verilerle çalışmamızın sonuçlarının uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. (Pavithra vd., 2019); Saleh, 2021)

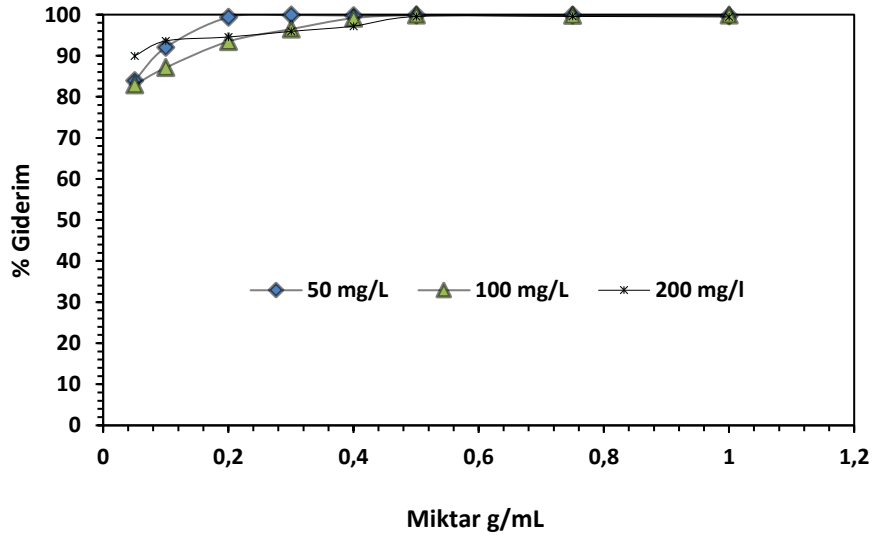
4.5. K-Fe₃O₄ Miktarı Ve Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi

Adsorpsiyon işleminde adsorban miktarı ve başlangıç boyar madde derişim konsantrasyonları önemli parametrelerdir. Adsorban miktarındaki artış adsorpsiyon verimindeki artış ile doğru orantılıdır. Bu artan yüzey alanı ile doğrudan ilişkilidir. Bununla beraber adsorban dozu ile adsorpsiyon verimindeki azalma adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşamaması durumu ilişkilendirilmektedir (Thinakaran vd., 2008).

MM ve kullanılan kompozit Kil numunesi miktarının adsorpsiyon verimine etkisini araştırmak adına 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L MM boyar maddesi konsantrasyonlarında ve 0,05 g, 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g, 0,5, 0,75 g ve 1,00 g adsorban miktarlarında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu deneysel çalışmalar pH 7 ve 298 K sıcaklıkta yürütülmüştür. Belirlenen optimum pH ve sıcaklık değerlerine MM çözeltilerine farklı miktarlarda adsorban ilave edilerek 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından huni ve filtre yardımı ile süzme gerçekleştirilerek sıvı faz UV-VIS cihazı ile ölçüm yapılmak üzere küvetlere konulmuştur. 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L MM boyar maddesi konsantrasyonlarında ve 0,05 g, 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g, 0,5, 0,75 g ve 1,00 g adsorban miktarlarında kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen adsorpsiyon verileri Şekil 4.9’de ve Tablo 4.4’ de verilmiştir.

Tablo 4.4. Farklı K-Fe₃O₄ miktarının giderim verimine etkisi (50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L).

Miktar	50mg/L			100mg/L			200mg/L		
	C_e	q_e	Verim (%)	C_e	q_e	Verim (%)	C_e	q_e	Verim(%)
0,05	8,05	83,88	83,88	17,10	165,78	82,89	20,12	359,74	89,93
0,1	4,00	46,00	92,00	12,92	87,07	87,07	12,80	187,19	93,59
0,2	0,33	24,83	99,33	6,54	46,72	93,45	10,92	94,53	94,53
0,3	0,07	16,64	99,85	3,53	32,15	96,46	8,15	63,94	95,92
0,4	0,11	12,47	99,76	0,86	24,78	99,13	5,59	48,60	97,20
0,5	0,05	9,98	99,88	0,11	19,97	99,88	0,92	39,81	99,53
0,75	0,04	6,66	99,91	0,21	13,30	99,78	0,89	26,54	99,55
1,00	0,17	4,98	99,65	0,10	9,98	99,89	1,10	19,88	99,44



Şekil 4.9. Farklı K-Fe₃O₄ miktarının giderim verimine ait veriler

Her üç konsantrasyon için miktar 0,05'ten 0,2 grama arttırıldığında artış göstermiştir. 0,2 g/L den sonra 50 mg/L için çok kayda değer bir artış olmamıştır. 0,2 gram adsorban için 50, 100 ve 200 mg/L başlangıç konsantrasyonu sırasıyla için giderim yüzdesi %99,33, %93,45 ve %94,53 olarak bulunmuştur. 100 mg/L için 0,4 g/L adsorban için verim %99,14 iken 200 mg/L için 0,5 g/L de %99,53 olarak bulunmuştur. Başlangıç konsantrasyonu ile adsorban miktarı arasında paralellik

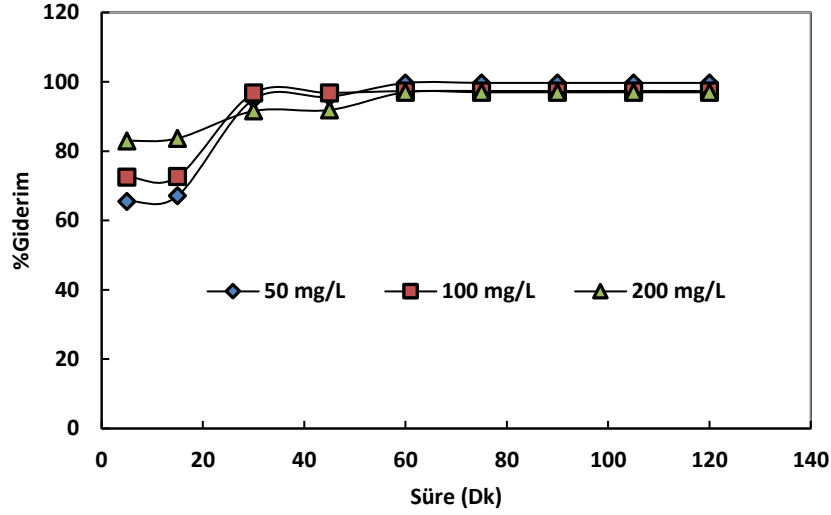
vardır. Ortalama olarak her üç konsantrasyon için 0,2 g/L de %90 verim üzerine çıkıldığından diğer çalışmalara 0,2 gram ile devam edilmiştir.

4.6. Karıştırma Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisi

MM adsorpsiyonuna kullanılan adsorbanın yapısı, adsorbatın karakteristik özelliği ve adsorbanın değişken adsorpsiyon merkezleri etki etmektedir (Onaran, 2018). K-Fe₃O₄ ile MM adsorpsiyonuna sürenin etkisinin araştırılması adına 3 farklı konsantrasyondaki MM çözeltileri 0,2 gram K-Fe₃O₄ ile 298 K'de 5 ile 120 dk arasındaki sürelerde çalışılmıştır. 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L konsantrasyonlarına ait MM adsorpsiyonuna sürenin etkisini gösteren değerler Şekil 4.10'da ve elde edilen analiz verileri Tablo 4.5'te gösterilmektedir.

Tablo 4.5. Karıştırma süresinin giderim verimine etkisi (50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L).

Süre (dk)	50mg/L			100mg/L			200mg/L		
	C_e	q_e	Verim(%)	C_e	q_e	Verim(%)	C_e	q_e	Verim(%)
5	17,25	6,54	65,49	27,48	72,52	72,52	34,10	165,90	82,95
15	16,46	6,71	67,11	27,34	72,66	72,66	32,63	167,37	83,68
30	2,52	9,50	94,96	3,25	96,75	96,75	16,83	183,17	91,58
45	2,16	9,57	95,68	3,21	96,79	96,79	16,26	183,74	91,87
60	0,17	9,97	99,65	2,66	97,34	97,34	6,04	193,96	96,98
75	0,16	9,97	99,68	2,65	97,35	97,35	6,04	193,96	96,98
90	0,16	9,97	99,68	2,66	97,34	97,34	6,04	193,96	96,98
105	0,16	9,97	99,68	2,63	97,37	97,37	6,04	193,96	96,98
120	0,16	9,97	99,68	2,66	97,34	97,34	6,04	193,96	96,98



Şekil 4.10. Karıştıma süresinin giderim verimine etkisi grafiği.

Şekil 4.10'da MM giderim verimi, 60 dk sonunda %99'un üzerinde bir verim elde edilmiştir fakat kesin sonucu gözlemleyebilmek adına adsorpsiyon işlemine 120 dk boyunca devam edilmiştir. İlk 20 dk'daki hızlı adsorpsiyon, MM iyonlarının adsorban yüzeyine hızlı kütle transferini sağlayan yüksek itici gücün yanı sıra aktif alanların sayısı ve kullanılabilirliğinin ilk anda yüksek olmasıyla açıklanabilir. 3 farklı konsantrasyon için adsorban da yaklaşık 60 dkda dengeye ulaşmış olup bu noktadan sonra % giderim değerlerinde çok büyük değişikliklerin meydana gelmediği görülmüştür. Bu verilere dayanarak, 60 dk optimum temas süresi olarak seçilmiştir. 50,100 ve 200 mg/L MM başlangıç konsantrasyonu için %giderim değerleri sırasıyla 99,68 , 97,33 ve 96,88 olarak elde edilmiştir. Boyar madde konsantrasyonu arttıkça verimde azalma görülmüştür.

4.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilen maddenin yüzeyinde adsorbatın dağılımı hakkında fikir sahibi olunması adına önemli bir parametredir. Bundan dolayı adsorpsiyon prosesinde boyar madde giderimi için etkili olan parametrelerin en uygun korelasyon katsayıları elde edilerek denge verileri hesaplanmıştır (Davis vd., 2003). Adsorpsiyon izoterm modelleri ile adsorban birim başına boyar madde miktarları arasındaki ilişki açıklanmaktadır. Adsorbatın yüzey üzerinde homojen bir tek tabaka kaplamasıyla karakterize olan Monolayer (Langmuir) izoterm modeli kullanıldı. Öte yandan, Freundlich izoterm modeli, adsorban yüzeyinde heterojen adsorpsiyon

sürecini anlamak için kullanıldı. Bu, heterojen adsorban yüzeyinin farklı katmanlarda adsorpsiyonun meydana geldiği anlamına gelir. Langmuir ve Freundlich modelleri, sırasıyla aşağıda tanımlanmıştır ve deneysel verilere uygulanmıştır.

$$q_e = \frac{KLqmCe}{1+KLCe} \quad (4.1)$$

$$q_e = K_F Ce^{\frac{1}{n}} \quad (4.2)$$

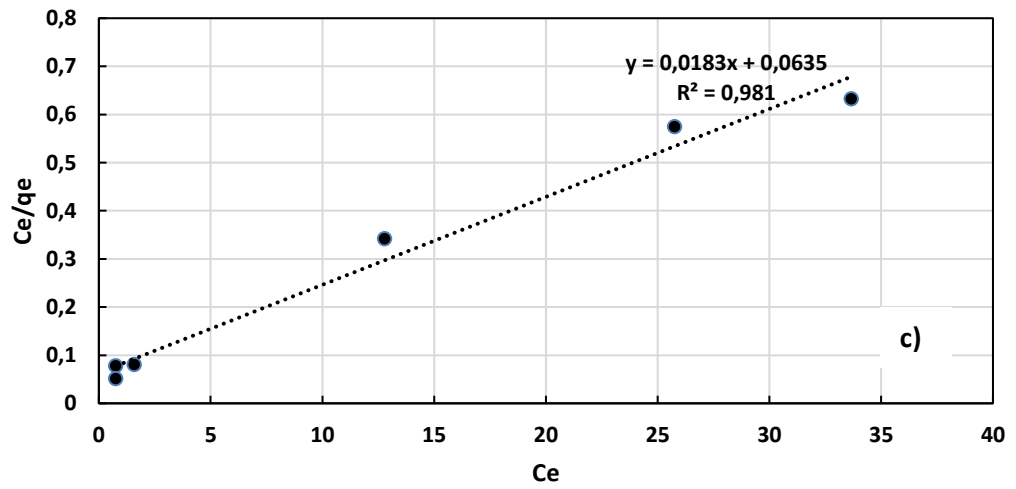
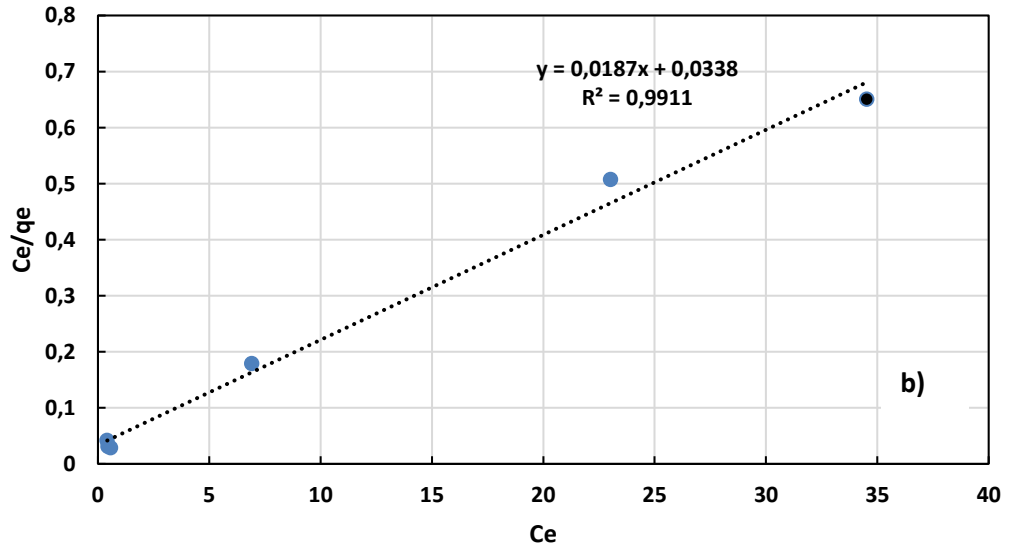
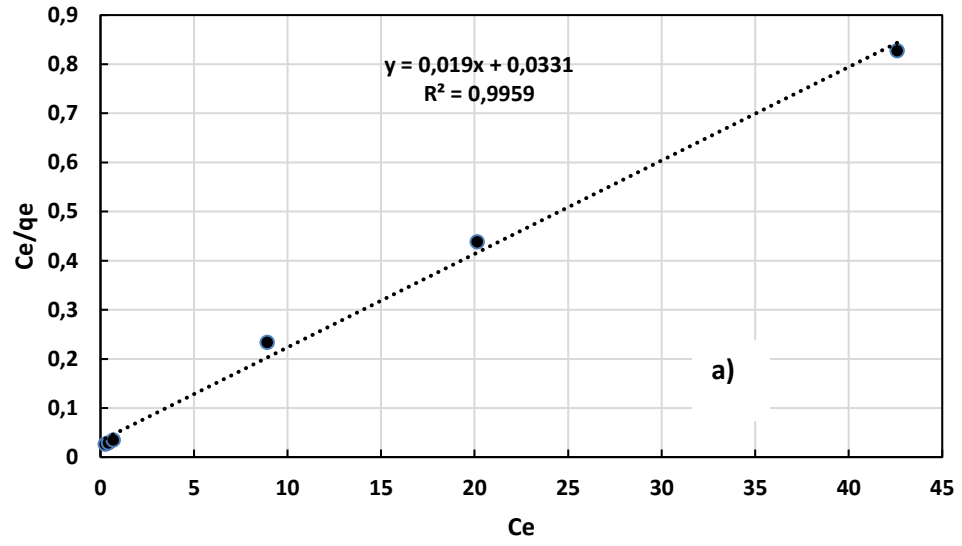
$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log Ce \quad (4.3)$$

K_L , adsorpsiyon enerjisi ile ilişkilendirilen bir Langmuir sabitidir ve C_e 'yi C_e/q_e 'ye karşı çizerek hesaplanır. Ek olarak sırasıyla, q_m , $1/n$ ve K_F en yüksek adsorpsiyon yeteneği, yoğunluk parametresi ve Freundlich kapasite faktörüdür (Bhatti vd., 2020).

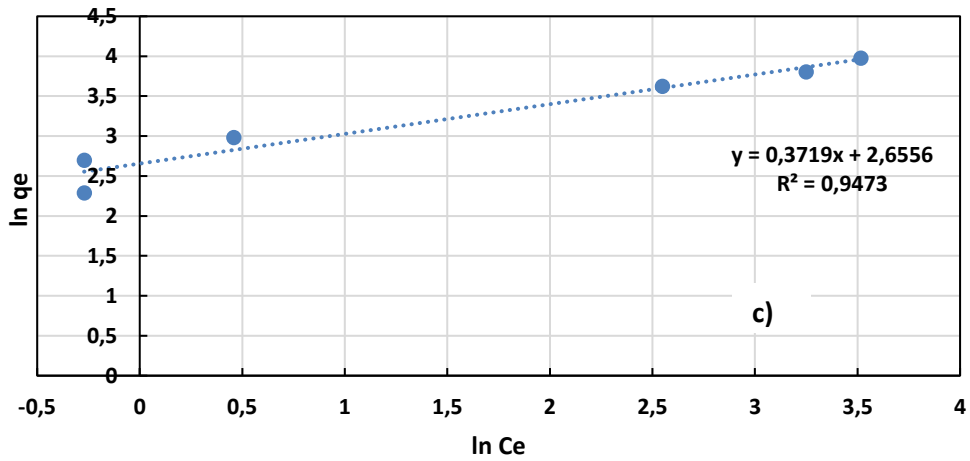
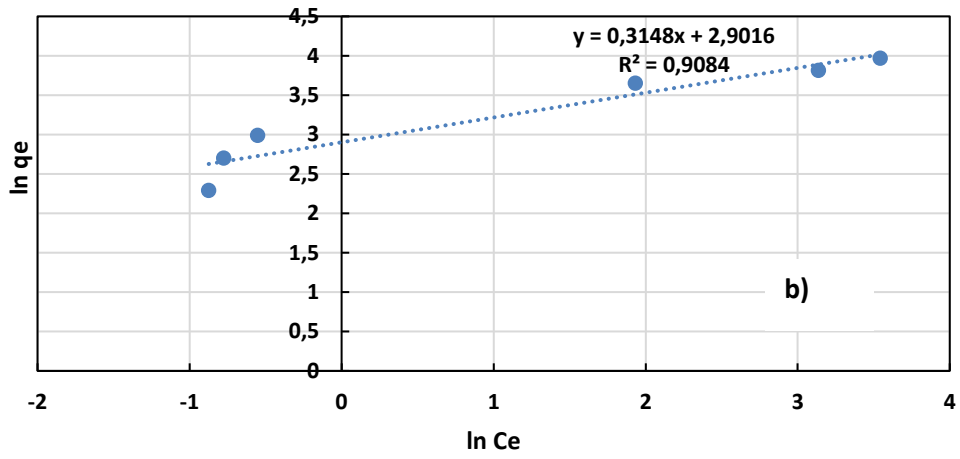
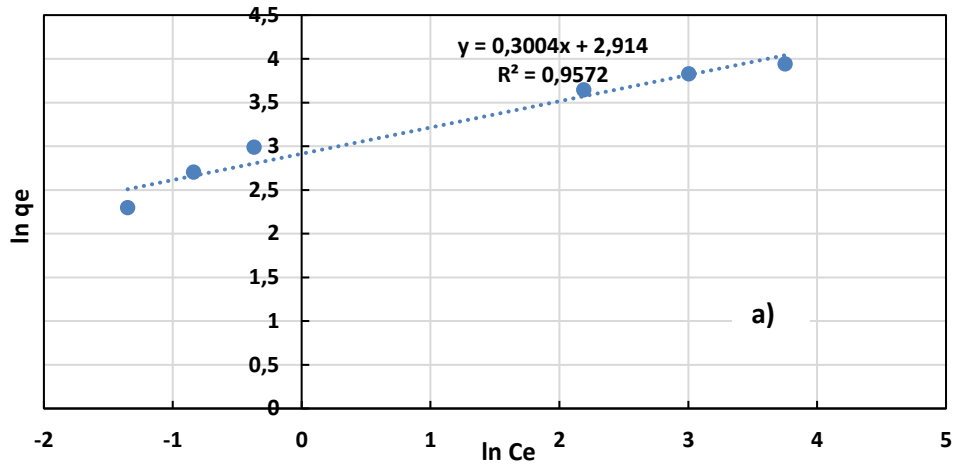
298 K sıcaklıkta, 0,2 g aktive edilmiş Kil ile MM adsorplama çalışmaları için Langmuir izoterm verileri Tablo 4.6'da, Langmuir izoterm grafiği Şekil 4.11'de, Freundlich izoterm grafiği Şekil 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.6. K-Fe₃O₄ ile MM adsorplama Langmuir izoterm verileri (298K)

Başlangıç MM konsantrasyonu	Absorbans	C_e	q_e	C_e/q_e	Giderim (%)
50	0,018	0,25	9,94	0,03	99,48
100	0,048	0,69	19,86	0,03	99,30
200	0,62	8,92	38,21	0,23	95,53



Şekil 4.11. K-Fe₃O₄'ün Langmuir izoterm modeli (a:25 C°, b:30 C°, c:35 C°).



Şekil 4.12. K-Fe₃O₄'ün Freundlich izoterm modeli (a:25 C°, b:30 C°, c:35 C°)

Yapılan çalışmada korelasyon katsayısı (R^2) değeri, çalışılan tüm sıcaklıklarda 0,98'in üzerinde olduğu görülmüştür ve bulunan yüksek korelasyon değerlerinden dolayı

Langmuir izotermine uyduğuna karar verilmiştir. Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’de Langmuir ve Freundlich izotermi denklem parametrelerine ait tablolar sunulmuştur.

Tablo 4.7. Üç farklı sıcaklık için K-Fe₃O₄ adsorbannın Langmuir ve Freundlich izoterm model parametreleri

Sıcaklık (C°)	$q_m(\text{mg/g})$	$b(\text{l/mg})$	R^2	K_f	$n(\text{l/mg})$	R^2
25	52,63	0,57	0,99	18,43	3,33	0,95
30	53,48	0,55	0,99	18,20	3,17	0,90
35	54,64	0,29	0,98	14,23	2,68	0,94

Tablo 4.7’den görebildiğimiz gibi, K-Fe₃O₄ adsorbannıyla yapılan denemelerde maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığın artmasıyla artmıştır. 25, 30 ve 35 °C’de hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_m), sırasıyla 52,63 mg/g, 53,48 mg/g ve 54,64 mg/g arasında değişmektedir. Farklı modellerin deneysel verilere uyarlandığında, bu modelleri karşılaştırmak için belirleme katsayısı R^2 kullanılır. Langmuir ve Freundlich modellerinin doğrusallaştırılması nedeniyle, mevcut uç noktalar kaybolabilir ve yeni noktalarla oluşturulabilir (El-Khaiary vd., 2014); (Subramanyam vd., 2014). Üç farklı sıcaklık için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinde yüksek korelasyon katsayıları elde edilmiş olsa da gözlemlenen verilere dayanarak Langmuir izoterm modelinin daha iyi uyum sağladığı görölmektedir. Tablo 4.8’den göröldüğu üzere Freundlich izoterminin n parametresi adsorpsiyon ileminin olumlu olması hakkında bilgi veriri. n değerı 1 ile 10 arasında ise adsorpsiyon başarılıdır. K-Fe₃O₄ adsorbannı için 3 farklı sıcaklık için de n değerleri 2,68 ile 3,33 arasında değişmektedir ve bu durum boyar madde adsorpsiyonunun başarılı bir sonuca ulaştığını göstermektedir. K-Fe₃O₄ adsorbannı, üç farklı (50, 100 ve 200 mg/L) konsantrasyonda da daha önce rapor edilen çoğu manyetik adsorbana göre üstün olan MM adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir.

Tablo 4.8. Farklı manyetik adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

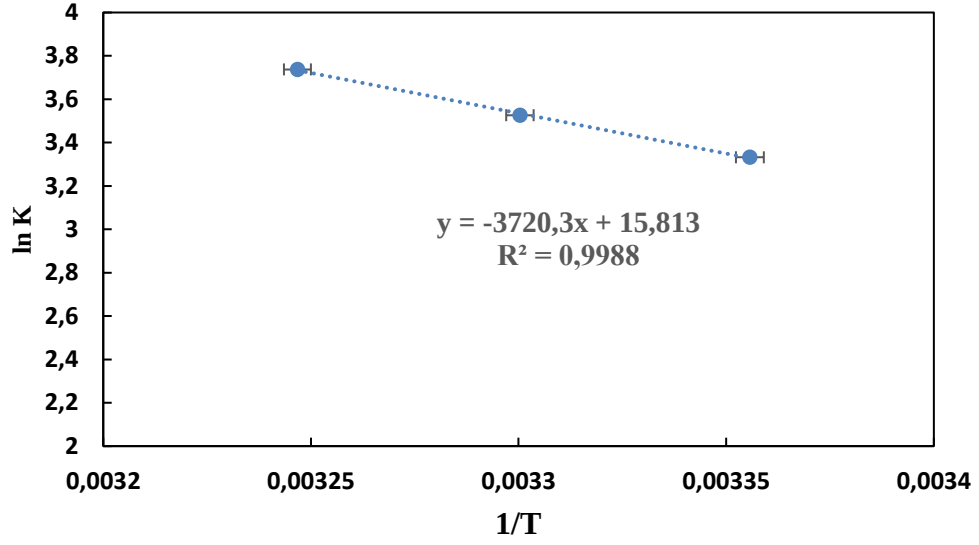
Adsorban	Maksimum Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynaklar
Natural Clay	55,95	Züleyha Bingöl (2022)
Cellulose-Sodium-Alga-Clay	38	Abida Kausar (2022)
Natural Clay	37,76	S. Foorginezhad (2023)
Tetouan bölgesinden Fas kırmızı kili	18,7	Bentahar ve diğerleri, 2019
İlitik kil	62,5	Sakin Omer et al., 2018
Jorf Arfoud bölgesinden Fas'ın doğal kili	15,82	Assimeddine ve diğerleri, 2020
Güney bölgesinden Suudi doğal kırmızı kili	50,25	Han, 2020
Khemisset bölgesinden Fas'ın doğal Muskovit kili	59,82	Amrhar ve diğerleri, 2021
Nador bölgesinden Fas bentonit kili	60	Hmeid ve diğerleri, 2021
K-Fe ₃ O ₄ (25°C, 30°C, 35°C)	53,63	Bu çalışma

Tablo 4.9’da farklı adsorbanlar ile yapılan MM giderim çalışmaları görülmektedir. Bu çalışmalarda adsorpsiyon kapasitesi 15,82 mg/g ile 60 mg/g arasındadır. Bizim çalışmamızda adsorpsiyon kapasitesi 53,63 ile 54,64 aralıklarında değişmektedir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Çalışmamız adsorpsiyon kapasitesi açısından diğer çalışmalarla uyum içerisinde.

4.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Sıcaklığın adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini ve adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını anlamak için adsorpsiyon termodinamiği oldukça önemlidir. MM’nin 298 ile 308 K arasındaki adsorpsiyon etkisi, 0.2 g K-Fe₃O₄ ile ve 100 mg/ L MM çözeltisi kullanılarak incelendi. Bu amaçla, Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), standart entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°), denklem (8-10) kullanılarak hesaplanmıştır. MM adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametrelerin Van't Hoff grafiklerinin

(Şekil 4.13) eğim ve kestirme değerlerinden (ΔH°) (kJ/ mol) ve ΔS° (J mol⁻¹ K⁻¹) değerleri değerlendirildi. Bu değerler Tablo 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.13. MM boyar maddesinin K- Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği (adsorbent miktarı 0,2 g/ L, pH 7, çözelti hacmi 100 mL ve karıştırma hızı 250 rpm)).

Şekil 4.13'te gösterilen grafikten korelasyon katsayısı (R^2) ve denklem bulunmuştur. Bulunan denklem ile serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri hesaplanmıştır. Tablo 4.10'da ise K-Fe₃O₄ için elde edilen termodinamik veriler görülmektedir.

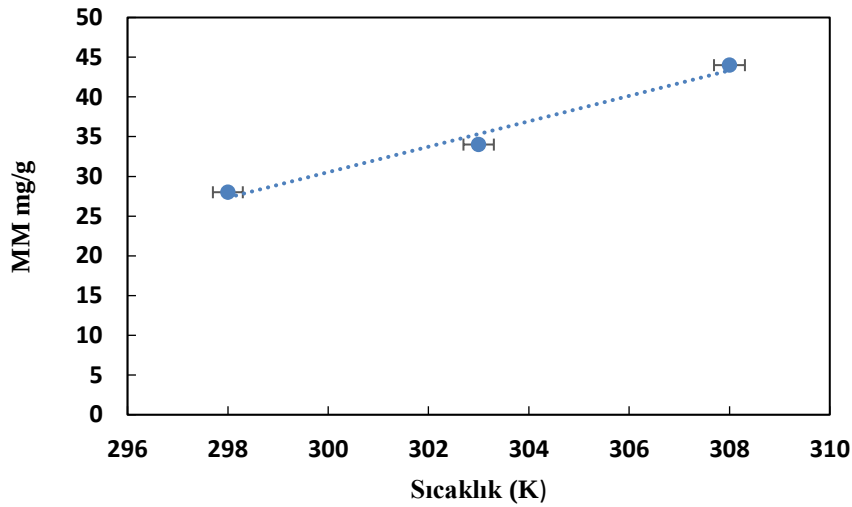
Tablo 4.9. K-Fe₃O₄ için MM adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

Sample	T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)
K-Fe ₃ O ₄	298	-8,26	0,13	30,51
	303	-8,88		
	388	-9,50		

Şekil 4.13'te gösterilen ln(Kd) ve 1/T arasındaki eğim ve kesir üzerinden belirlenen ve Tablo 4.10'da hesaplanan sonuçlar doğrultusunda pozitif bir ΔH° değeri, adsorpsiyon süreçlerinin endotermik doğasını, pozitif bir ΔS° değeri adsorpsiyon süreci sırasında katı-çözelti arayüzündeki artan rastlantısallığı göstermektedir. Ayrıca, ΔG° 'nin negatif değeri, MM'nin K-Fe₃O₄ üzerindeki adsorpsiyonun spontane olduğunu

göstermektedir. Bu bulgular, literatürdeki, (Altıntığ vd., 2022), (Eftekhari vd., 2010) tarafından rapor edilen sonuçlarla uyumludur.

Aktive edilmiş K-Fe₃O₄ üzerine MM boyasının adsorpsiyon işlemini termodinamik açıdan araştırmak için Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) hesaplanmaktadır. 0,2 g K-Fe₃O₄ kullanılarak 100 mg/L konsantrasyonundaki 100 mL MM çözeltileri ile 298 K, 303 K ve 308 K sıcaklık değerlerinde boyar madde adsorpsiyonu prosesinde sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.14'te adsorbanın sıcaklığa bağlı değişim grafiği sunulmuştur.



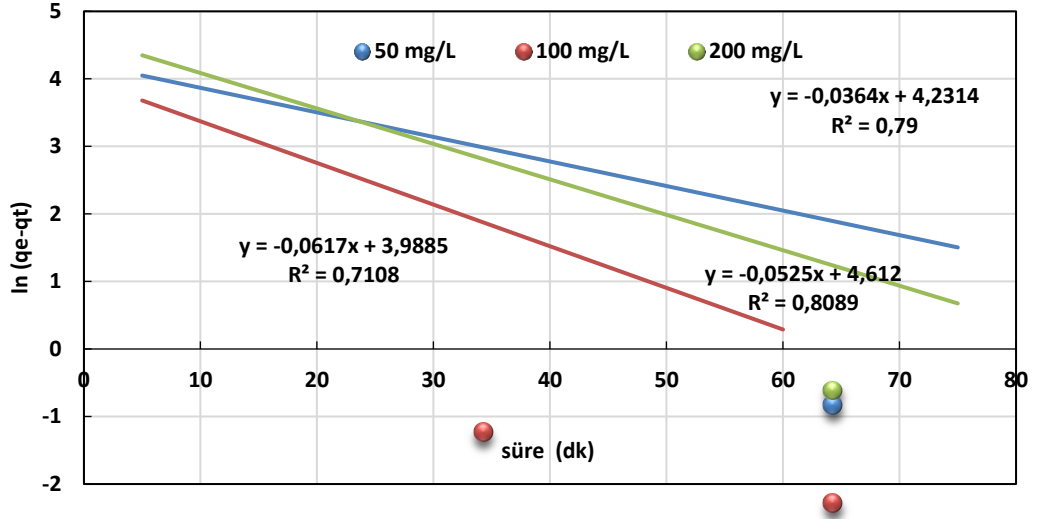
Şekil 4.14. MM'nin K-Fe₃O₄ adsorpsiyonu üzerindeki sıcaklık etkisi (temas süresi: 60 dakika, pH: 7, adsorban miktarı: 0.2 g 100 mL⁻¹)

Şekil 4.14'de maximum MM tutma miktarının sıcaklık arttıkça arttığı gözlenmektedir. Sıcaklığın yükselmesi, boyar maddenin difüzyon hızlarının artmasına yol açar. Aynı zamanda, sıcaklık artışı, adsorban ile boyar madde molekülleri arasındaki bağları güçlendirerek daha yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkileşimlerini artırabilir. Sıcaklık etkisiyle elde edilen bulguların, benzer çalışmaların sonuçlarıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Kaya vd., 2018).

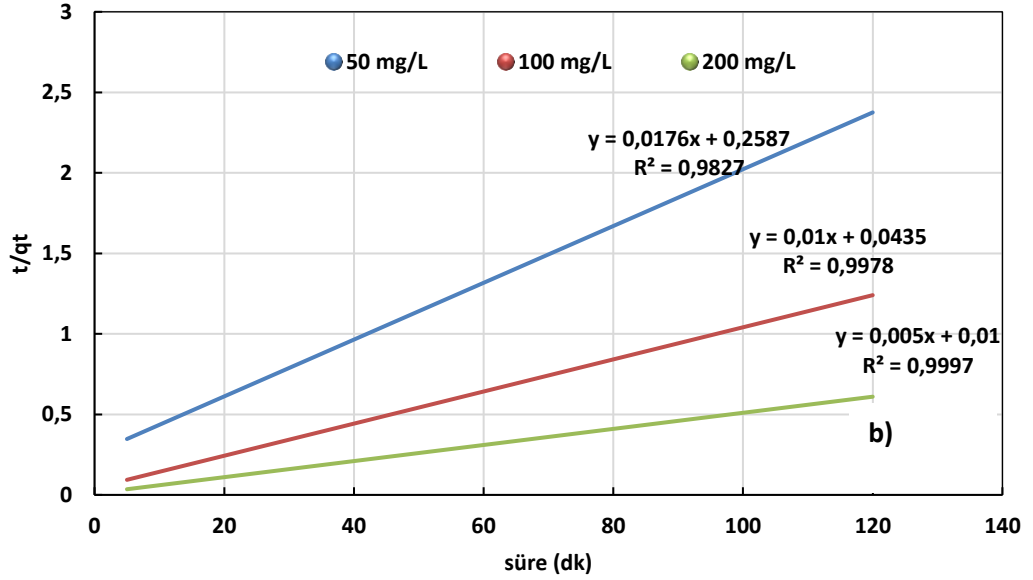
4.9. Adsorpsiyon Kinetiği

Boyar maddelerin adsorbe olduğu mekanizmayı açıklamada birçok kinetik model mevcuttur. Adsorpsiyon prosesi, adsorbanın kütle taşıma, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Aktive edilmiş kile MM adsorpsiyonunu açıklamak için yalancı birinci mertbe ve yalancı ikinci mertbe kinetik modeller ile hesaplanmıştır. Şekil

4.15'te MM (50 mg/L) adsorpsiyonunun yalancı 1. dereceden kinetiği ve Şekil 4.16'da MM (50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L) adsorpsiyonunun yalancı 2.dereceden kinetiği grafikleri sunulmuştur. Tablo 4.11'de MM farklı konsantrasyonlara ait kinetik verileri tablosu sunulmuştur.



Şekil 4.15. MM adsorpsiyonunun yalancı 1.dereceden kinetiği.



Şekil 4.16. MM adsorpsiyonunun yalancı 2.dereceden kinetiği.

Tablo 4.10. Farklı MM konsantrasyonlarına ait kinetik verileri.

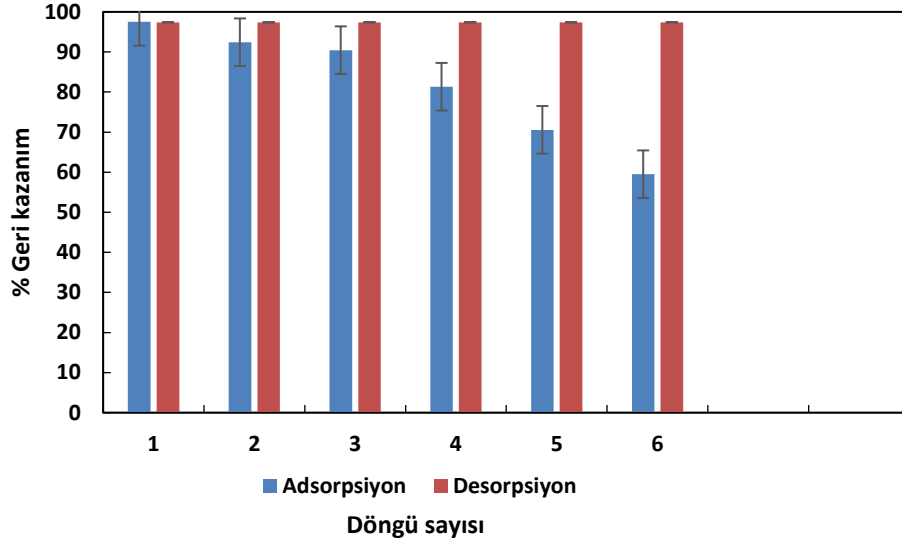
Yalancı birinci dereceden					Yalancı ikinci dereceden			
C ₀ (mg/L)	q _e , deneysel (mg/g)	k ₁ (dk ⁻¹)	q _e , (mg/g)	cal R ²	k ₂ (dk ⁻¹)	q _e , (mg/g)	cal R ²	
50	49,81	0,36	53,00	0,79	0,068	56,81	0,98	
100	96,36	0,61	53,97	0,71	0,23	100	0,99	
200	196,38	0,52	100,68	0,81	0,50	200	0,99	

Adsorpsiyon prosesinin hangi kinetik modele uygun olup olmadığının belirlendiği kriter, deneysel ve teorik q_e (dengelenmiş adsorpsiyon kapasitesi) değerleri arasındaki yakınlıktır. Yalancı ikinci derece denklemin deneysel ve teorik q_e değerleri, yalancı birinci derece denkleminin değerlerinden daha yakın bulunmuştur. Bu sebeple üç farklı MM konsantrasyonu için K-Fe₃O₄ tarafından gerçekleştirilen MM adsorpsiyonunun, yalancı-ikinci derece denkleme uygun olduğu sonucuna varıldı. K-Fe₃O₄ adsorbantı için üç farklı konsantrasyon için, yalancı -ikinci derece denklemin deneysel q_e ve hesaplanan q_e değerleri arasındaki sapma çok düşüktür. Tablo 4.11 incelendiğinde üç farklı MM konsantrasyonu için birinci derece denklem ve ikinci derece denklemin adsorpsiyon kinetiği verilerine göre R^2 değerleri incelendiğinde, birinci derece denklemin R^2 değerinin oldukça düşük olduğu görülürken, ikinci derece denklemin R^2 değerinin 0,99'dan yüksek olduğu ve 1'e yakın olduğu gözlemlendi. Sonuçlara bakacak olursak, ikinci derece kinetik modelin adsorpsiyon kinetiği verilerine daha uygun olduğunu göstermektedir. Ek olarak yalancı ikinci derece kinetik modeli yalancı birinci derece kinetik modeli ile mukayese edildiğinde daha yüksek bir korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Elde edilen yüksek uyum, K-Fe₃O₄ üzerindeki fonksiyonel gruplar ile boyar madde molekülleri arasındaki güçlü etkileşimi göstermektedir (Altıntaş vd., 2022).

4.10. Desorpsiyon

Aktive edilmiş Kilin üzerine MM adsorpsiyonu prosesinden sonra desorpsiyon prosesi çalışılmıştır. Desorpsiyon prosesinde K-Fe₃O₄ tekrar kullanımı araştırılmıştır. Desorpsiyon işlemi bazik ve asidik koşullar altında çalışılmış olup, asidik şartlar 0,05

M HCl, 0,1 M HCl ve 0,2 M HCl ile bazik şartlar 0,05 NaOH, 0,1 M NaOH ve 0,2 M NaOH sağlanmıştır. En iyi sonuç 0,1 M NaOH ile elde edilmiştir. K-Fe₃O₄ adsorbanının yeniden kazanılma çalışması, adsorbentten birden fazla kez kullanma yeteneğini test etmek için gerçekleştirildi.. Şekil 4.17’de desorpsiyon verilerine ait grafik sunulmuştur.



Şekil 4.17. K- Fe₃O₄ ‘ün geri dönüşüm verimi (sıcaklık: 303 K, adsorban miktarı: 0,2g/100 mL, karıştırma hızı: 120 rpm, temas süresi: 60 dk, pH: 7, çözücü: 0,1 M NaOH).

Şekil 4.17’de görüldüğü üzere yeniden kazanılmış K-Fe₃O₄ optimum koşullarda daha fazla MM giderimi için tekrar kullanıldı. K-Fe₃O₄ tarafından MM’sinin giderim yüzdesinde %33,91 oranında azalma gerçekleşti. Adsorbanlar 6 defa kullanıldı. Tüm bu sonuçlara ışığında K-Fe₃O₄ adsorbanı yüksek geri kazanımıyla tekrar kullanım açısından uygun bir adsorbandır.



5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışma, su çözeltilerden MM boyar maddesini uzaklaştırılması için adsorpsiyon yönteminin seçildiği ve K-Fe₃O₄ adsorbanının kullanıldığı bir sistem üzerinde çeşitli parametrelerin incelendiği bir çalışmadır. Malzemelerin yapısal ve termal özelliklerini belirlemek amacıyla SEM, XRD, XRF, Zeta Potansiyeli, FTIR ve TGA analizleri gerçekleştirilmiş ve bu analizler literatürle uyumlu sonuçlar elde etmiştir. Kil ve K-Fe₃O₄'ün BET yüzey alanları sırasıyla 32.7972 m²/g ve 34.0996 m²/g olarak hesaplandı. Fe₃O₄'ün Kil üzerinde modifiyesi sonucu yüzey alanının bir miktar artması ile K-Fe₃O₄ adsorbenti, MM giderimi açısından daha iyi adsorpsiyon olabileceğini göstermektedir. MM adsorpsiyonu ile ilgili yapılan hesaplamalar sonucunda, K-Fe₃O₄ için üç farklı sıcaklık (25, 30 ve 35 °C) için sırasıyla q_{max} değerleri 52,63, 53,48 ve 54,64 mg/g olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. K-Fe₃O₄ adsorbenti için yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece kinetik modeller karşılaştırıldığında, daha yüksek korelasyon katsayısının yalancı-ikinci derece kinetik model tarafından sağlandığı belirlendi. Termodinamik çalışmada, K-Fe₃O₄ adsorbenti için sonuçlar adsorpsiyon sürecinin endotermik ve spontan adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Tüm sonuçlar göz önüne alındığında, K-Fe₃O₄ adsorbentin çevresel uygulamalarda sulu çözeltilerden MM'si gideriminde umut verici bir seçenek olabileceğini söyleyebiliriz.



KAYNAKLAR

- Ahmed, MJK ve Ahmaruzzaman, M. (2015). Tehlikeli bir boyanın su ortamından emilmesi için Fe_3O_4 -kömür kompozitinin kolay bir sentezi. *Çevre Yönetimi Dergisi* , 163 , 163-173.
- Ajoudanian, N. ve Nezamzadeh - Ejhieh, A. (2015). Sulu sefaleksinin fotodegradasyonu için klinoptilolit nanopartikülleri üzerinde desteklenen nikel oksidin geliştirilmiş fotokatalitik aktivitesi. *Yarı İletken İşlemede Malzeme Bilimi* , 36 , 162-169.
- Akodad, M., Baghour, M., Moumen, A., Skalli, A., Azizi, G., Anjjar, A., ... & Daoudi, I. (2021). Adsorption of a basic dye, Methylene Blue, in aqueous solution on bentonite. *Moroccan Journal of Chemistry*, 9(3), 9-3.
- Altıntığ, E., Balta, S., Balta, M. ve Aydemir, Z. (2022). ZnO kaplı montmorillonit ile metilen mavisinin giderilmesi: termodinamik, kinetik, izoterm ve yapay zeka çalışmaları. *Uluslararası Fitoremediasyon Dergisi* , 24 (8), 867-880.
- Altuncan Kesen, C. (2022). *Çam kozalağının pirolizi ile elde edilen biyokömürün karakterizasyonu ve sulu çözeltilerden kongo kırmızısının gideriminde adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Master's thesis, Hitit Üniversitesi)
- Altundal, Z., & Bayrak, Y. (2021). *Sulu çözeltilerden katyonik boyar madde giderimi* (Master's thesis, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Amrhar, O., Berisha, A., El Gana, L., Nassali, H., & S. Elyoubi, M. (2023). Removal of methylene blue dye by adsorption onto Natural Muscovite Clay: experimental, theoretical and computational investigation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(10), 2419-2444.
- Arslanoğlu Işık, H. (2012). *Çeşitli yöntemlerle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve kesikli sistemde boyar madde giderimine uygulanması*. Fırat Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- Aydın, M. (2023). *Vermikülit kullanılarak sulu çözeltilerden boyar maddenin uzaklaştırılması* (Master's thesis).
- Bayar, S. (2018). *Metilen Mavisinin Doğal Kil Üzerine Adsorpsiyonu*. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 8(2), 264-272.
- Baysal, E. (2016). *Poliamin polimeri ile platin (IV) adsorpsiyonunun incelenmesi* (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- Bencheqroun, Z., Chaouki, Z., Hadri, M., Nawdali, M., Draoui, K., Valdés, H., & Zaitan, H. (2018, June). Removal of textile dyes from aqueous solutions using low cost Moroccan clay. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 161, No. 1, p. 012009). IOP Publishing.

- Bentahar, Y., Draoui, K., Hurel, C., Ajouyed, O., Khairoun, S., & Marmier, N. (2019). *Physico-chemical characterization and valorization of swelling and non-swelling Moroccan clays in basic dye removal from aqueous solutions*. Journal of African Earth Sciences, 154, 80-88.
- Bingöl, Z. (2022). *Determination of affecting parameters on removal of methylene blue dyestuff from aqueous solutions using natural clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies*. Journal of Molecular Structure, 1250, 131729.
- Birgöl, A. (2006). *Tekstil endüstrisi atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı* (Master's thesis, Uludağ Üniversitesi).
- Canpolat, M., Altunkaynak, Y., & Yavuz, Ö. (2022). *Kimyasal olarak işlenmemiş Midyat taşı kullanılarak sulu çözeltilerden Pb (II) iyonlarının etkin bir şekilde uzaklaştırılması: İzoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalar*. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 11(4), 1085-1096.
- Ceylan, Ö. (2015). *Tüketicilerin çevresel sürdürülebilirlik ve ekolojik moda konusunda bilgi düzeyi, tutum ve davranışlarının belirlenmesine yönelik bir araştırma* (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).
- Chaisamphao, J., Kiatphuengporn, S., Faungnawakij, K., Donphai, W. ve Chareonpanich, M. (2021). *Modifiye nanokil yüzey destekli nikel katalizörünün metanın karbondioksit reformasyonuna etkisi*. Katalizdeki Konular, 64, 431-445.
- Çiğdem, Ö. T. E. R. (2021). *Kromun zencefil tozu üzerine adsorpsiyon ile atık sulardan uzaklaştırılması*. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 9(1), 480-492.
- Çulcu, L., & Müftüoğlu, A. (2015). *Tekstil endüstrisinde kullanılan asit mavisi 62 boyar maddesinin çapraz bağlı kitosan üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 88s).
- Demir, E., & YALÇIN, H. (2014). *Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler*. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, (2), 70-79.
- Dörtkol, M., & Kalıpcı, E. (2014). *Doğal ve modifiye kil ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi* (Master's thesis, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi).
- Dursun, Ö. (2022). *Reactive Blue 3R ve Reactive Red P4BN tekstil boyar maddelerinin sulu çözeltilerden gideriminde balkabağı atıklarının adsorban olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi* (Master's thesis, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Eldeeb, T. M., Aigbe, U. O., Ukhurebor, K. E., Onyancha, R. B., El-Nemr, M. A., Hassaan, M. A., ... & El Nemr, A. (2022). Adsorption of methylene blue (MM) dye on ozone, purified and sonicated sawdust biochars. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-23.
- Erkurt, F. E., & Balcı, B. (2015). *Reaktif Black 5 boyar maddesinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun kinetik ve adsorpsiyon modelleri kullanılarak incelenmesi*. Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 30(1), 257-270.
- Erkayacan, H. (2007). *Yer fıstığı kabuğunun adsorban olarak kullanımı*.

- Erkut, E. (2007). *Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi*. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir
- Ertugay, N. (2018). *Buğday Kepeği Kullanılarak Crystal Violet (CV) Boyar Maddesinin Giderimi: Kinetik Çalışmalar*. Erzincan University Journal of Science and Technology, 11(3), 435-450.
- Foorginezhad, S., Rezvannasab, G., & Asadnia, M. (2023). Natural clay membranes: A sustainable and affordable solution for treating dye solutions, coal mine washery waste, and aquaculture wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 54, 104012.
- Garg, V. K., Gupta, R., Yadav, A. B., & Kumar, R. (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource technology*, 89(2), 121-124.
- Güler, M. (2019). *Düşük maliyetli çevre dostu bir adsorbent olarak tarçın kabuğu ile sulu çözeltilerden anyonik ve katyonik boyaların giderilmesi için adsorpsiyon yöntemlerinin optimizasyonu* (Master's thesis, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Gündoğdu, A. (2010). *Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*.
- Gürkan, E. H. & Çoruh, S. (2017). *Atık Döküm Kumu ile Katyonik Boyarmaddelerin Adsorpsiyon Çalışmaları*. Celal Bayar University Journal of Science , 13 (2) , 515-521 . DOI: 10.18466/cbayarfbe.319947
- Gürten, İ. I. (2008). *Çay atığından adsorbent üretimi ve üretilen adsorbentin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Gök, Ö. (2015). *Süperkritik karbon dioksit ortamında doğal ve modifiye bentonitler ile benzoik ve salisilik asitlerin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu* (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).
- Gençer, A. (2021). *Magnetik modifiye mezogözenekli malzemeler kullanılarak çeşitli ağır metal ve anyonların adsorbsiyon uygulaması*.
- Goswami, L., Kumar, RV, Borah, SN, Manikandan, NA, Pakshirajan, K. ve Pugazhenth, G. (2018). *Atık sudan mikro kirleticilerin uzaklaştırılması için membran biyoreaktör ve entegre membran biyoreaktör sistemleri: bir inceleme*. Su proses mühendisliği dergisi , 26 , 314-328.
- Gökara, G. (2013). *İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerinde tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonu* (Master's thesis, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Han, H., Rafiq, M. K., Zhou, T., Xu, R., Mašek, O., & Li, X. (2019). A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *Journal of hazardous materials*, 369, 780-796.
- Harja, M., Buema, G., & Bucur, D. (2022). Recent advances in removal of Congo Red dye by adsorption using an industrial waste. *Scientific Reports*, 12(1), 1-18.

- Kar, F. , Yılgin, M. & Duranay, N. (2019). *Aktifleştirilmiş Zeolit ve Polivinilprolidon Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Giderilmesinde Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi* . Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi , 7 (1) , 1-14 . DOI: 10.29130/dubited.472089
- Karaca, H., Altıntaş, E., Türker, D. ve Teker, M. (2018). *Metilen mavisinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak uçucu kömür külünün değerlendirilmesi: kinetik ve termodinamik çalışmalar*. Dispersiyon Bilimi ve Teknolojisi Dergisi , 39 (12), 1800-1807.
- Karaçiray, E. (2019). *Tekstil atık sularında farklı özellikteki boyar maddelerin membran biyoreaktör (MBR) sisteminde arıtımı* (Master's thesis, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Karasu, A. (2013). *Çevresel atıklar, nedenleri, çevresel atıkların geri dönüştürülmesi ve yenilenebilir enerji olanaklarının araştırılması* (Master's thesis, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kocabıyık, B. (2023). Siyez (*Triticum Monococcum* L.) buğdayı kavuzundan elde edilen aktif karbon kullanılarak kirleticilerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması.
- Karaduman, A. B. (2022). *Moleküler Baskılanmış Kriyojellerin Hazırlanması ve Salisilik Asit Adsorpsiyonu* (Master's thesis)
- Kausar, A., Zohra, S. T., Ijaz, S., Iqbal, M., Iqbal, J., Bibi, I., ... & Nazir, A. (2023). *Cellulose-based materials and their adsorptive removal efficiency for dyes: A review*. International Journal of Biological Macromolecules, 224, 1337-1355.
- Kutluay, S. (2019). *Benzen uçucu organik bileşiğinin badem kabuğundan üretilen char üzerine gaz fazı adsorpsiyonu: kinetik, denge ve termodinamik*. Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 8(4), 1432-1445.
- Laib, S., Rezzaz-Yazid, H., & Sadaoui, Z. (2022). Comparative Study on Removal of Textile Dyes in Aqueous Medium by Adsorption Using Modified Drinking Water Treatment Sludge. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(5), 6085-6098.
- Loutfi, M., Mariouch, R., Mariouch, I., Belfaqir, M., & ElYoubi, M. S. (2023). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto natural clay: Equilibrium and kinetic studies. *Materials Today: Proceedings*, 72, 3638-3643.
- Maqbool, M., Bhatti, H. N., Sadaf, S., AL-Anazy, M. M., & Iqbal, M. (2020). Biocomposite of polyaniline and sodium alginate with *Oscillatoria* biomass: a potential adsorbent for the removal of basic blue 41. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 14729-14741.
- Mundada, P., Brighu, U., & Gupta, A. B. (2017). Removal of methylene blue on soil: an alternative to clay. *Journal of Desalination and Water Treatment*, 58, 267-273.
- Namal, O. Ö. (2017). *Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan proseslerin araştırılması*. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6, 388-396.
- Nayak, PS ve Singh, BK (2007). Kilin XRF, XRD ve FTIR ile enstrümantal karakterizasyonu. *Malzeme Bilimi Bülteni* , 30 (3), 235-238.

- Onaran, M. (2018). *Demir ile kaplanmış aktif karbon ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi* (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi).
- Özdeş, D., Duran, C., Şentürk, H.B., Avan, H ve Burçin, B., 2009. *Kinetics, Thermodynamics, and Equilibrium Evaluation of Adsorptive Removal of Methylene Blue onto Natural Illitic Clay Mineral*. *Desalination and Water Treatment*, 52, (1-3), 208-218.
- Pavithra, KG ve Jaikumar, VJJOI (2019). *Atık sulardan renklendiricilerin uzaklaştırılması: Kaynaklar ve arıtma stratejileri üzerine bir inceleme*. *Endüstri ve Mühendislik Kimyası Dergisi* , 75 , 1-19.
- Purde, Ö. (2009). *Endüstri ürünleri tasarımında kullanılan çevre Dostu Plastik Malzemeler ve plastiğin Geri kazanımı* (Doctoral dissertation, Marmara Üniversitesi (Turkey)).
- Reyhan, P. (2023). *Fotokatalitik manyetik-poli (etilen glikol dimetil akrilat-N-vinil imidazol) sentezi, karakterizasyonu ve asit orange 8 boyarmaddesinde adsorbsiyonunun dekolorizasyonunun araştırılması* (Master's thesis, Bursa Uludağ Üniversitesi).
- Sevinç, S. (2022). *Manyetik mezogözenekli TiO₂ fotokatalizörlerinin hazırlanması ve uygulama alanları* (Master's thesis, Bursa Uludağ Üniversitesi)
- Subramanyam, B. ve Das, A. (2014). *Hata fonksiyonları ve istatistiksel araçlarla doğrusallaştırılmış ve doğrusallaştırılmamış izoterm modellerinin optimizasyon analizi*. *Çevre Sağlığı Bilimi ve Mühendisliği Dergisi* , 12 , 1-6.
- Sudiana, I. K., Sastrawidana, I. D. K., & Sukarta, I. N. Adsorption Kinetic and Isotherm Studies of Reactive Red B Textile Dye Removal Using Activated Coconut Leaf Stalk. *Ecological Engineering & Environmental Technology*, 23(5), 61-71.
- Sülkü, A. S. (2012). *Atıksulardan boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi*.
- Sütveren, D. S., & Kervan, N. (2010). *Ce₂GdCo₁₁B₄ bileşiğinin manyetik özellikleri ve manyetokalorik etkinin incelenmesi* (Master's thesis, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi).
- Tanyol, M. (2016). *Ham ve Modifiye Edilmiş Bentonit Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Remazol Brilliant Blue R Giderimi*. *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(1), 46-52.
- Tanyol, M., & PIHTILI, G. (2022). *Hidrojel Esaslı Kompozit Kullanılarak Naftol Yeşili B içeren Atıksuların Arıtımında Ortam Parametrelerinin Etkisi*. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22(5), 1129-1138.
- Tech, J. E. T. (2020). Physicochemical characterization of Moroccan natural clays and the study of their adsorption capacity for the methyl orange and methylene blue removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 8(4), 1258-1267.
- Topal, Z. (2020). *Remazol brilliant blue r (RBBR) boyar maddesinin kitosan kaplı montmorillonit ile gideriminin araştırılması* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

- Tunç, M. S., & Hanay, Ö. (2016). *Sulu çözeltilerden remazol brilliant green 6b gideriminde kaolin kullanımı*. Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 3(4), 1-10.
- Türkyilmaz, A. (2018). *Sulu çözeltilerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu ve kinetiği*. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 20(2), 413-424.
- Uçan, A. (2015). *Manyetik nano partiküllere immobilize edilmiş imin yapılarının sentezi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Uzunoglu, D., Ozer, A., & Ozdemir, Z. (2015). *The adsorption of basic red 46 on the natural mineral limestone with montmorillonite*. Anadolu Univ J Sci Technol A Appl Sci Eng, 16(2), 303-315.
- Varlıklöz, H. (2018). *Adsorpsiyon denge ve kinetik çalışmalarında adsorbent olarak kayısı çekirdeğinin kullanılabilirliği* (Master's thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Yakan, İ. (2019). *Manyetik yüklü meşe palamut bazlı aktif karbon ile sulu çözeltilerden Metil Viyole giderimi* (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- Yapıcı, M. (2022). *Koyun Gübresinden Aktif Karbon Üretimi ve Naproksen Sodyum Mikrokirleticisinin Adsorpsiyonu* (Doctoral Dissertation).
- Yıldız, A. (2014). *Aktive edilmiş ceviz kabuğuna boyar madde adsorpsiyonu* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Yılmaz, Y.A. 2009. *Baskı Boyama Atıksularının İnert KOİ Bilesenlerine Fenton Prosesinin Etkisi*, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 97s.
- Yunus, Ö. N. A. L., & Tantekin, T. (2018). *Aktif karbon, kil ve zeolit ile Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan tekstil boyalarının adsorpsiyonu*. Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi, 9(2), 837-847.
- Zhang, S., Wang, Z., Zhang, Y., Pan, H., & Tao, L. (2016). Adsorption of methylene blue on organosolv lignin from rice straw. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 3-11.
- Zhou, Y., Fang, X., Wang, T., Hu, Y., & Lu, J. (2017). Chelating agents enhanced CaO₂ oxidation of bisphenol A catalyzed by Fe₃⁺ and reuse of ferric sludge as a source of catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 313, 638-645.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Yasin USTA

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Ön Lisans** : 2021, Anadolu Üniversitesi, Açıköğretim Fakültesi, Coğrafi Bilgi Sistemleri
- **Lisans** : 2018, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- **Yüksek lisans** : 2021, Sakarya Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İş Sağlığı ve Güvenliği
- **Yüksek lisans** : 2023, Sakarya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Çevre Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2016-2018 yılları arasında SASKİ’de aday mühendis olarak çalıştı.
- 2021-2022 yılında Sakarya Üniversitesi Dönemsel Başarı Ödülü’nü kazandı.
- 2021-2022 yılları arasında Ada Önlem firmasında İSG Uzmanı olarak çalıştı.
- 2022-Şu an Çamsan Entegre firmasında Çevre&İSG uzmanı olarak görev yapıyor.