Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
Afyon Kocatepe University – Journal of Science and Engineering
https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid

Araştırma Makalesi / Research Article
e-ISSN: 2149-3367
DOI: https://doi.org/10.35414/akufemubid.1657989
AKÜ FEMÜBİD **25** (2025) 051202 (1072-1080)
AKU J. Sci. Eng. **25** (2025) 051202 (1072-1080)

Nitrik Asitle Modifiye Edilmiş Serpentin Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Metil Oranj Boyasının Adsorpsiyonu

Makale Bilgisi / Article Info
Alındı/Received: 14.03.2025
Kabul/Accepted: 18.04.2025
Yayımlandı/Published: 01.10.2025

Adsorption of Methyl Orange Dye from Aqueous Solutions Using Nitric Acid-Modified Serpentine

Yalçın ALTUNKAYNAK*, Mutlu CANPOLAT

Batman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Batman, Türkiye

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışmada, nitrik asit (HNO_3) ile modifiye edilmiş serpentin (MS) mineralinin, atıksulardan metil oranj (MO) uzaklaştırılmasındaki adsorpsiyon performansı değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon sürecine etki eden pH, temas süresi ve başlangıç MO konsantrasyonu gibi parametrelerin, adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda, MO giderimi için en uygun koşulların pH 2,06, başlangıç MO konsantrasyonu 300 mg/L ve temas süresi 60 dakika olduğu belirlenmiştir. MS'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojisi ile kimyasal bileşimindeki değişiklikler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen bulgular, MO adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu ve adsorpsiyon sürecinde hem kimyasal sorpsiyon hem de tersinmezlik etkilerinin önemli bir rol oynadığını ortaya koymuştur. MO için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarında sırasıyla 36.90, 39.22 ve 40.98 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiği analizleri, MO gideriminin yalancı ikinci dereceden (PSO) kinetik modeli ile iyi bir uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Elde edilen sonuçlar, MS'nin yüksek adsorpsiyon kapasitesine, kolay temin edilebilirliğine ve düşük maliyetine bağlı olarak, sulu ortamlardan MO boyar maddesinin uzaklaştırılmasında etkili ve uygulanabilir bir adsorban olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Serpentin; Adsorpsiyon; Metil Oranj; İzoterm; Kinetik.*

Abstract

In this study, the adsorption performance of serpentine modified (MS) with HNO_3 was evaluated for the removal of methyl orange (MO) from wastewater. The effects of parameters affecting the adsorption process such as pH, contact time and initial MO concentration on adsorption efficiency were investigated. As a result of the experimental studies, it was determined that the optimum conditions for MO removal were pH 2.06, initial MO concentration 300 mg/L and contact time 60 minutes. Changes in the surface morphology and chemical composition of MS before and after adsorption were analysed using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques. The results obtained revealed that MO adsorption was in accordance with the Langmuir isotherm model and both chemical sorption and irreversibility effects played an important role in the adsorption process. The maximum adsorption capacity for MO was calculated as 36.90, 39.22 and 40.98 mg/g at 25, 35 and 45 °C, respectively. Furthermore, adsorption kinetics analyses revealed that the MO removal was in good agreement with the pseudo-second order (PSO) kinetic model. The results obtained show that MS is an effective and applicable adsorbent for the removal of MO dyestuff from aqueous media due to its high adsorption capacity, easy availability and low cost.

Keywords: *Serpentine; Adsorption; Methyl Orange; Isotherm; Kinetics.*

1. Giriş

Sanayileşme ve kentleşmenin hız kazanmasıyla birlikte, boya maddeleri kaynaklı çevresel kirlilik; ekosistemler ve insan sağlığı üzerinde ciddi tehditler oluşturmaya başlamıştır (Ekinci 2023, Kılınç vd. 2022, Kılınç vd. 2023). Özellikle tekstil, kağıt, plastik ve deri endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan metil oranj (MO), sulu ortamlarda kararlı yapısı ve yüksek toksisitesi nedeniyle önemli bir kirletici olarak değerlendirilmektedir (Pandey ve Ramontja 2016, Awomeso vd. 2010). MO'nun su kaynaklarında birikmesi, ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentetik aktiviteyi engellemekte ve bu durum sucul ekosistemlerin dengesini bozarak su bitkileri ile su organizmaları üzerinde geri döndürülemez zararlara yol açmaktadır (Iwıozor vd. 2021, Mo vd. 2008).

Ayrıca, metil oranjın uzun süreli maruziyeti insan sağlığı açısından da ciddi riskler taşımakta olup, solunum problemleri, alerjik reaksiyonlar, bağışıklık sisteminin zayıflaması ve potansiyel mutajenik etkiler gibi olumsuz sonuçlara neden olabilmektedir. Bu nedenle, MO'nun

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yalçın Altunkaynak e-posta/e-mail: altunkaynak4772@gmail.com

sulu ortamlardan etkin bir şekilde uzaklaştırılması, hem çevresel sürdürülebilirliğin sağlanması hem de halk sağlığının korunması açısından büyük bir önem taşımaktadır.

Metil oranj (MO) gibi toksik boyar maddelerin sulu ortamlardan giderilmesinde adsorpsiyon, düşük maliyeti, yüksek verimliliği ve çevre dostu yapısıyla önemli bir arıtma yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Basit uygulama süreci ve yüksek uzaklaştırma kapasitesi nedeniyle adsorpsiyon yöntemi, alternatif arıtma teknolojilerine kıyasla endüstriyel atık su arıtımında yaygın olarak tercih edilmektedir. MO'nun çevre ve insan sağlığına yönelik olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla, kil mineralleri, aktif karbon ve bitkisel atıklar gibi doğal adsorbanlar kullanılmıştır. Yapılan araştırmalar, hem doğal hem de kimyasal veya fiziksel olarak modifiye edilmiş adsorbanların boyar madde gideriminde yüksek etkinlik gösterdiğini ortaya koymaktadır (Sayğılı vd. 2015, Tural vd. 2016).

Bu adsorbanların geniş yüzey alanı, yüksek gözenekliliği ve güçlü adsorpsiyon kapasitesi, su kaynaklarındaki kirleticilerin etkin bir şekilde tutulmasını sağlayarak çevresel kirliliğin azaltılmasına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, biyolojik olarak parçalanabilir ve geri dönüştürülebilir olmaları, bu malzemeleri sürdürülebilir arıtma süreçleri için cazip hale getirmektedir. Bu doğrultuda, çevresel kirliliğin önlenmesi ve su kalitesinin korunması açısından, doğal ve modifiye edilmiş adsorbanların geliştirilmesi ve kullanımının yaygınlaştırılması büyük önem taşımaktadır (Ogemdi ve Gold 2018, Tural vd. 2017).

Serpentin türü killer, tabakalı silikat minerallerinden oluşan ve yapısında genellikle magnezyum içeren doğal adsorbanlardır. En yaygın serpentin mineralleri arasında antigorit, lizardit ve kristotil yer almakta olup, bu minerallerin kimyasal bileşimi genellikle $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ formülüne sahiptir. Serpentin killeri, geniş özgül yüzey alanları ve yüzeyde bulunan hidroksil (-OH) grupları sayesinde çeşitli kirleticileri, özellikle ağır metaller ve organik boyar maddeleri adsorbe edebilme kapasitesine sahiptir. Ayrıca, yüzey yükü pH'a bağlı olarak değişkenlik gösterdiğinden, farklı çevresel koşullarda etkin bir adsorpsiyon performansı sergileyebilirler. Serpentin killerinin termal veya kimyasal modifikasyona uygun olması, adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasına olanak tanımakta ve endüstriyel atık su arıtımı, ağır metal giderimi ve organik kirleticilerin uzaklaştırılması gibi çevresel uygulamalarda önemli bir adsorban olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır (Altunkaynak vd. 2023, Canpolat 2023).

Bu çalışmada, modifiye serpentin (MS) kullanılarak sulu çözeltilerden metil oranjın (MO) uzaklaştırma kapasitesi detaylı bir şekilde incelenmiştir. MS'nin MO adsorpsiyonundaki etkinliğini değerlendirmek amacıyla çeşitli deneysel testler ve karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda, MS'nin MO için adsorpsiyon verimliliğini belirlemek üzere farklı deneysel parametreler kapsamlı bir şekilde analiz edilmiştir. Özellikle, adsorpsiyon sürecinde etkili olan faktörler incelenmiş ve başlangıç MO konsantrasyonunun adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisi ortaya konmuştur. Bu parametrelerin değerlendirilmesi, MO'nun etkin bir şekilde giderilmesi için optimum koşulların belirlenmesine olanak sağlamıştır. Ayrıca, çalışma kapsamında adsorpsiyon sürecinin kinetik ve izoterm modelleri analiz edilerek, MS'nin adsorpsiyon mekanizması ve kapasitesi detaylı olarak ortaya konmuştur.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan serpentin minerali, Erzurum ilinin Şenkaya ilçesindeki taş ocaklarından temin edilmiştir. Asitle modifiye edilmiş serpentin hazırlamak için önce ham serpentin, nem içeriğinden arındırılması amacıyla belirli bir sıcaklıkta kurutulmuştur. Ardından, homojen bir partikül boyut dağılımı elde etmek için öğütülmüş ve 100 µm'nin altındaki partiküller elenmiştir. Modifikasyon işlemi için 1 M nitrik asit (HNO_3) çözeltisi hazırlanmış ve 20 g serpentin, 500 mL'lik bir balona alınarak üzerine 250 mL 1 M HNO_3 çözeltisi eklenmiştir. Bu karışım, 24 saat boyunca sürekli karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, serpentin asit kalıntılarından arındırılmak üzere süzülmüş ve deiyonize su ile yıkanarak filtratın pH'ı nötralize edilmiştir. Son aşamada, yıkanan serpentin 105 °C'de etüvde kurutularak modifikasyon işlemi sonlandırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri için 500 mg/L konsantrasyonunda metil oranj (MO) stok çözeltisi hazırlanmış ve bu stok çözeltisi ile farklı konsantrasyonlara sahip MO çözeltileri oluşturulmuştur. Deneylerde kullanılan çözeltiler, taze hazırlanmış seyreltilmiş çözeltilerle kullanılmıştır. Araştırmada yer alan kimyasal maddeler, Sigma-Aldrich firması tarafından temin edilmiştir.

2.1 MS'in karakterizasyonu

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası modifiye serpentin (MS) yüzeyindeki fonksiyonel grupların bağlanma desenlerini daha ayrıntılı bir şekilde incelemek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi kullanılmıştır. Bu teknik, MS'nin yüzeyinde meydana gelen kimyasal değişiklikleri ve fonksiyonel grup etkileşimlerini tespit etmek için etkili bir araç sunmaktadır. Ayrıca, yüzey

özelliklerinin derinlemesine analiz edilmesi ve bileşenlerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM haritaları, serpentin yüzeyindeki morfolojik değişiklikleri görsel olarak sunarken, enerji dağılımı X-ışını spektroskopisi (EDS) ise MS'nin elementel bileşimi ve dağılımı hakkında bilgi sağlamaktadır. Bu tekniklerin kombinasyonu, adsorpsiyon süreçlerinin anlaşılması ve adsorbanın yüzeyindeki değişikliklerin detaylı bir şekilde değerlendirilmesi açısından önemli bir katkı sunmaktadır.

2.2 Adsorpsiyon çalışması

Adsorpsiyon çalışmaları, dakikada 100 devirlik dönüş hızında çalışan çalkalayıcıda, 100 mL'lik konik şişelerde gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, 100 ile 500 mg/L arasındaki farklı konsantrasyonlarda 20 mL'lik çözeltiler kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra, sulu ortamda kalan adsorplanmamış MO miktarı, UV-Vis Spektroskopisi (Shimadzu-1900 model cihazı) ile λ = 465 nm dalga boyunda ölçülmüştür. MO'nun pH'ı, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi, adsorpsiyon verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için dikkatlice incelenmiş ve optimum parametrelerin belirlenmesinde kullanılmıştır. Ayrıca, termal koşulların adsorpsiyon sürecine etkisi, 25, 35 ve 45 °C gibi kontrollü sıcaklıklarda değerlendirilmiştir. Adsorpsiyona uğrayan MO miktarı, Denklem 1'e dayalı olarak hesaplanmıştır (Altunkaynak ve Canpolat 2022).

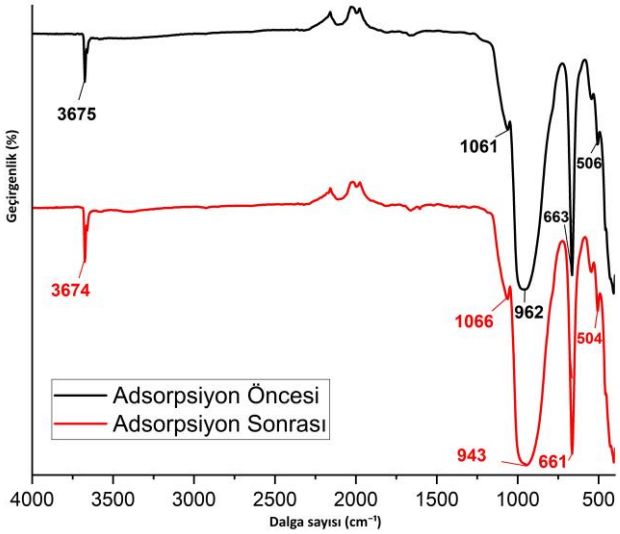
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} V \quad (1)$$

Bu çalışmada, W(g) adsorbanın kütlesini, V(mL) ise kullanılan çözelti hacmini temsil etmektedir. MO çözeltisinin başlangıç ve denge konsantrasyonları ise sırasıyla C_o ve C_e (mg/L) olarak belirtilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. FTIR çalışması

Metil oranjın (MO) modifiye serpentin (MS) yüzeyine adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumunda gözlemlenen değişiklikler, yüzey etkileşimlerinin ve adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması açısından önemli veriler sunmaktadır. Adsorpsiyon öncesinde, modifiye serpentin spektrumunda 3675 cm^{-1} (yapısal -OH), 1061 cm^{-1} ve 962 cm^{-1} (Si-O gerilme titreşimleri), 663 cm^{-1} (Mg-OH eğilme titreşimi) bantları gözlemlenmiştir (Farmer 2000, Madejová 2003). Bu bantlar, serpentinin tabakalı silikat yapısını ve yüzeydeki aktif hidroksil ve metal-oksijen bağlarını temsil etmektedir. Metil oranj adsorpsiyonu sonrasında, özellikle 3675 cm^{-1} bölgesindeki hidroksil gerilme bandında gözlenen kayma ve şiddet değişimi, MO moleküllerinin MS yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla etkileşime girerek adsorbe olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, 1061 cm^{-1} ve 962 cm^{-1} bantlarında meydana gelen değişimler, metil oranjın Si-O-Si ve Si-O-Mg bağlarıyla etkileşime girerek yüzey kompleksasyonu veya elektrostatik bağlanma yoluyla tutulduğunu düşündürmektedir. 663 cm^{-1} bandında gözlenen kaymalar veya yoğunluk değişiklikleri, Mg-OH ve Mg-Si-O bağlarının adsorpsiyon sürecinde etkilendiğini ve yüzeyde bazı kimyasal modifikasyonların meydana geldiğini göstermektedir. Bu değişimler, metil oranjın modifiye serpentin yüzeyine hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler ve yüzey kompleksasyonu mekanizmaları ile bağlandığını göstermektedir.

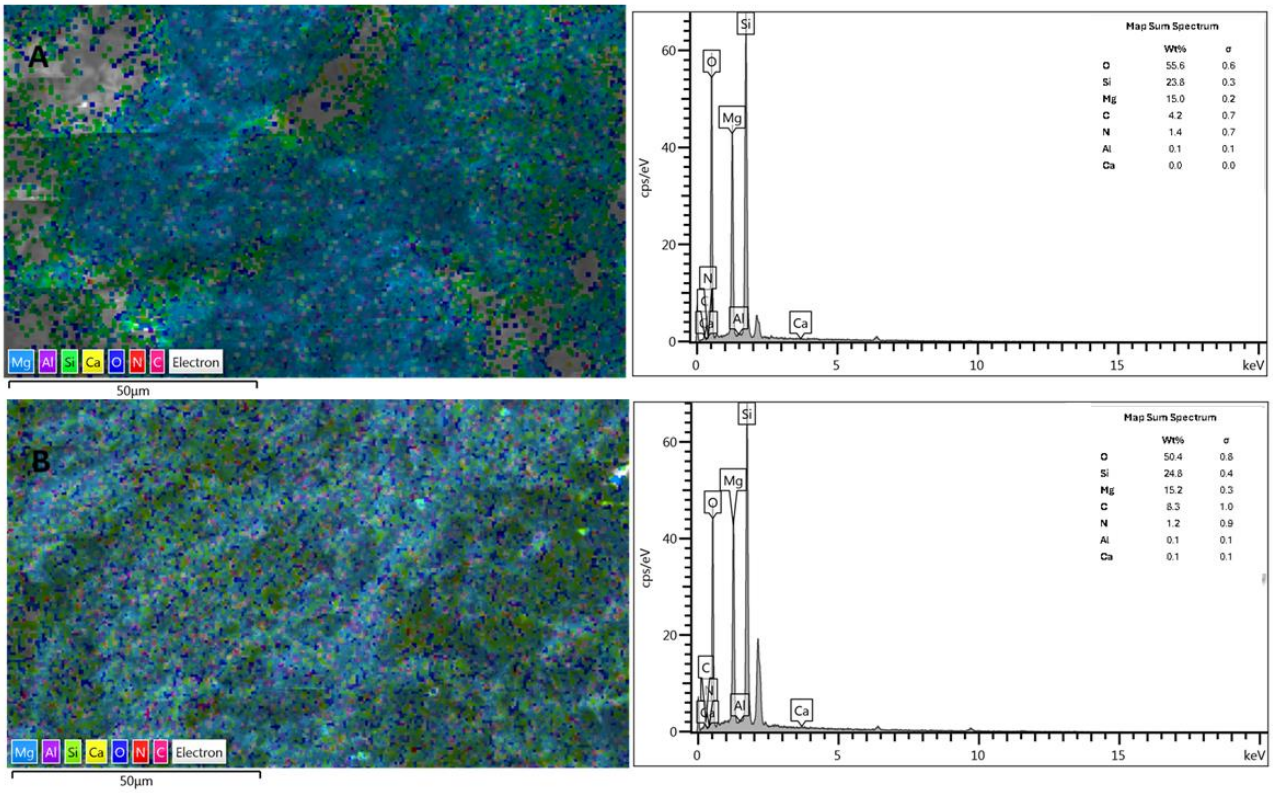


Şekil 1. MS'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumu

3.2. SEM/EDS Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDS), adsorpsiyon işlemi öncesinde ve sonrasında MS yüzey morfolojisini ve kimyasal bileşimindeki değişiklikleri incelemek amacıyla kullanılmıştır. Adsorpsiyon öncesinde elde edilen SEM haritası (Şekil 2a), MS'nin heterojen yapıda olduğunu ve yüzeyde farklı renkler ile bölge yoğunluklarının bulunduğunu göstermektedir. Metil oranj (MO) adsorpsiyonunun ardından elde edilen SEM haritası (Şekil 2b), MS'nin yüzeyinde belirgin renk değişikliklerinin varlığını ortaya koyarak yüzeydeki değişiklikleri ve MO'nun MS yüzeyine adsorplama sürecindeki etkisini göstermektedir. SEM analizine ek olarak gerçekleştirilen EDS analizi, adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında MS'nin yüzey kimyasal bileşiminde dikkate değer değişiklikler olduğunu ortaya koymuştur. MO adsorpsiyonunun ardından yüzeyde karbon (C), kükürt (S) ve azot (N) elementlerinin oranlarında artış gözlemlenmiş olup, bu durum MO moleküllerinin yüzeye bağlandığını doğrulamaktadır. Ayrıca, bazı temel bileşenlerin (örneğin, silisyum (Si) ve alüminyum (Al)) bağıl yoğunluklarında değişiklikler meydana gelmiştir ki bu da yüzeyde yeni

kimyasal etkileşimlerin ve olası kompleks oluşumlarının gerçekleştiğini düşündürmektedir. Bu morfolojik ve kimyasal değişiklikler, MO adsorpsiyonu sırasında MS yüzeyinde yeni bileşiklerin oluştuğunu ve yüzeyin kimyasal özelliklerinin dönüşüme uğradığını göstermektedir. Adsorpsiyon süreci, yüzey ile MO molekülleri arasındaki fizikokimyasal etkileşimler sonucunda çözünme-çökelme mekanizmasının başlatılmasıyla karakterize edilmektedir. EDS verileriyle desteklenen bu bulgular, MS'nin yüzeyinde adsorpsiyon sonrası meydana gelen değişimlerin hem morfolojik hem de kimyasal düzeyde önemli olduğunu ortaya koymaktadır.



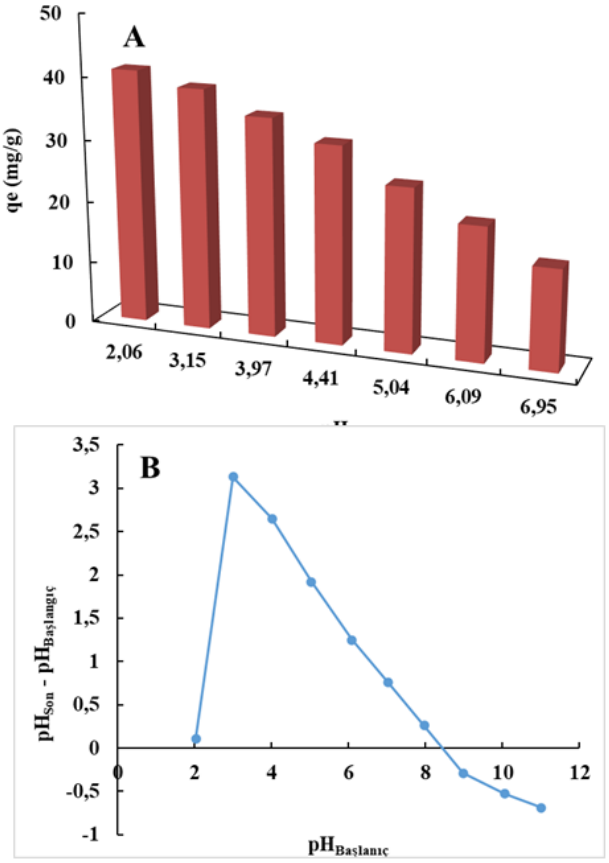
Şekil 2. MS'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM haritası ve EDS analiz sonuçları

3.3. Adsorpsiyon çalışması

3.3.1. pH çalışması

Sıfır yük noktası (PZC), genellikle araştırmalarda kullanılan malzemelerin yüzey yükünün nötr olduğu pH olarak tanımlanır (Hosny vd. 2022). PZC'yi hesaplamak için, her iyon çözeltisinin 50 mL'sine 0,5 g MS eklendi ve 30 °C'de NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak pH 2 ile 12 arasına ayarlandı. Çözeltiye iyonik gücünü değiştirmek için 0,1 mol/L KCl eklendi. Çözeltiler 24 saat boyunca 100 rpm sabit hızda çalkalandı ve son pH hesaplandı. PZC, son pH'ın başlangıç pH'ına göre çizilmesiyle belirlendi. Bu yöntemle, MS'nin PZC değerinin 8,46 olduğu belirlendi.

Çözelti pH'ı, MS adsorbanı tarafından MO'nun adsorpsiyon sürecinde önemli bir yönetici faktör olarak belirlenmiştir. Adsorbanın yüzey yükünü ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesini değiştirdiğinden, çözeltinin pH'ı metal iyonlarının ve diğer kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında çok önemlidir. Çalışma, 100 mg/L MO çözeltilerine 0,2 g adsorban ekleyerek ve çözeltinin pH'ını 2 ile 7 arasında ayarlayarak, pH'ın MO'nun MS üzerindeki adsorpsiyon etkinliği üzerindeki etkisini değerlendirmiştir. MS için maksimum giderim kapasitesi pH 2,06'da gözlemlenmiştir (Şekil 3A). Ancak, pH değeri 2,0'dan 7,0'a arttıkça, MO'nun giderim verimliliği azalmıştır. Bu durum, MS yüzeyindeki yükün pH_{PZC} (8.46) değerinin üzerinde negatif olduğunu gösteren sıfır yük noktası sonuçlarıyla (Şekil 3B) tutarlıdır. pH_{PZC}, bir adsorbanın yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerini ifade eder. pH değeri pH_{PZC}'nin altına düştüğünde, yüzey yükü pozitif olurken, pH pH_{PZC}'nin üzerine çıktığında yüzey yükü negatif hale gelir. Bu bağlamda, MS'nin pH_{PZC} değeri 8.46 olduğundan, pH 2,0'dan 7,0'a yükseldiğinde yüzeyde negatif yük yoğunluğu artmış ve MO'nun adsorpsiyon verimliliği azalmıştır. Çok asidik ortamlarda (pH 2,0 ve 3,0) MO'nun yüksek iyonlaşma derecesi ve adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin protonlanması, adsorban ile MO arasındaki elektrostatik çekimi güçlendirmiştir. Bununla birlikte, pH> pH_{PZC} koşullarında, çözeltideki OH^- anyonlarının etkisi, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerdeki MO iyonları ile yoğun bir rekabete yol açmıştır. Bu durumda, OH^- anyonlarının MO anyonlarına göre daha fazla bağlanma eğilimleri, adsorban yüzeyindeki deprotonasyon sürecini başlatmış ve MO iyonları için itici etkiler oluşturmuştur.

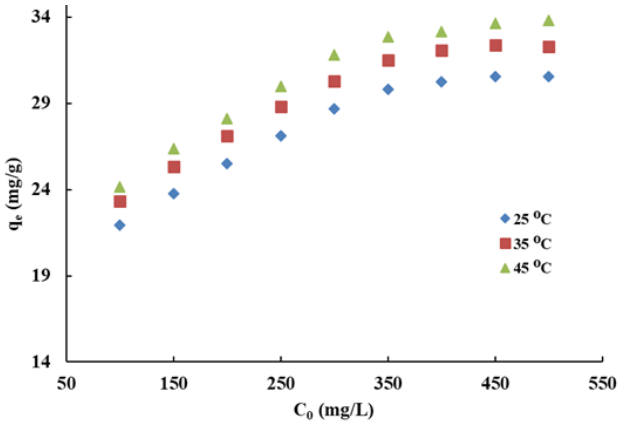


Şekil 3. A) MO adsorpsiyonunda pH etkisi, B) MS için PZC karakterizasyonu

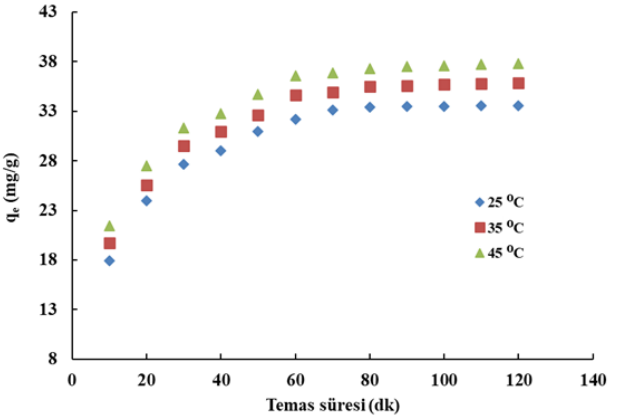
3.3.2. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Çözeltinin başlangıç derişimi, adsorpsiyon sürecinin etkinliğini belirleyen kritik bir faktördür. Bu çalışmada elde edilen bulgular, adsorpsiyon hızının hem temas süresine hem de başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini ve bu ilişkinin kinetik parametrelerle açıklanabileceğini göstermektedir (Altunkaynak ve Canpolat 2022, Canpolat ve Altunkaynak 2024). Bu etkiyi değerlendirmek amacıyla, 0.2 g MS belirlenen deney koşullarında kullanılmış ve 120 dakika boyunca 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarında 20 mL MO çözeltisi ile karıştırılmıştır. MO çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları, 100 ila 500 mg/L arasında sistematik olarak değiştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözelti fazında kalan MO miktarını belirlemek için UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır.

Şekil 4'te sunulan veriler, MS tarafından sulu ortamdan MO gideriminin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Bulgular, belirli bir konsantrasyon eşiğine kadar MO'nun MS yüzeyine adsorpsiyonunun arttığını, ancak bu eşiğin aşılmasının ardından adsorpsiyon kapasitesinin sabit kaldığını ortaya koymuştur. Bu durum, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin MO molekülleri tarafından doygunluğa ulaşmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, Şekil 3'te gösterildiği üzere, 25, 35 ve 45 °C'de gerçekleştirilen deneyler sonucunda, sıcaklık arttıkça adsorbe edilen MO miktarında da bir artış gözlemlenmiştir, bu da MS'nin sıcaklıkla pozitif bir korelasyon sergileyen adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında, elde edilen verilere dayanarak, MS ile 300 mg/L konsantrasyonundaki MO çözeltileri kullanılmıştır.



Şekil 4. MS ile MO'nun uzaklaştırılmasında başlangıç konsantrasyonu etkisi grafiği (0.2 g adsorban kütlesi ve V = 20 mL)



Şekil 5. MS ile MO'nun uzaklaştırılmasında temas süresinin etkisi grafiği

3.3.3. Temas süresinin etkisi

Adsorban ile sulu çözeltide bulunan MO arasındaki temas süresi, adsorpsiyon süreçlerinin etkinliğini belirleyen temel parametrelerden biridir (Canpolat 2023, Canpolat ve Altunkaynak 2024). Şekil 5, MS'nin temas süresine bağlı olarak MO giderim verimliliğinde meydana gelen değişimleri göstermektedir. Bu amaçla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri, 0.2 g adsorban kullanılarak, 350 mg/L konsantrasyonundaki MO çözeltisi ile 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda yürütülmüştür. Şekil 5'te sunulan veriler doğrultusunda, adsorplanan MO miktarının (q_t), 10 ila 120 dakika arasındaki zaman diliminde ölçülen değerler kullanılarak zamana karşı grafiğe aktarıldığı ve adsorpsiyon sürecinde denge süresinin yaklaşık 60 dakikada sağlandığı belirlenmiştir. Başlangıç aşamasında,

MO giderim miktarı, ilk 50 dakika boyunca sürekli bir artış göstermiştir. Ancak, bu sürenin ötesinde, adsorban yüzeyinde mevcut olan aktif bölgelerin doygunluğa ulaşması nedeniyle MO giderim oranında bir plato eğilimi gözlemlenmiştir. Bu durum, temas süresindeki artışa rağmen adsorpsiyon kapasitesinin belirli bir seviyede sabit kalmasına yol açmaktadır.

3.4. Kinetik çalışmalar

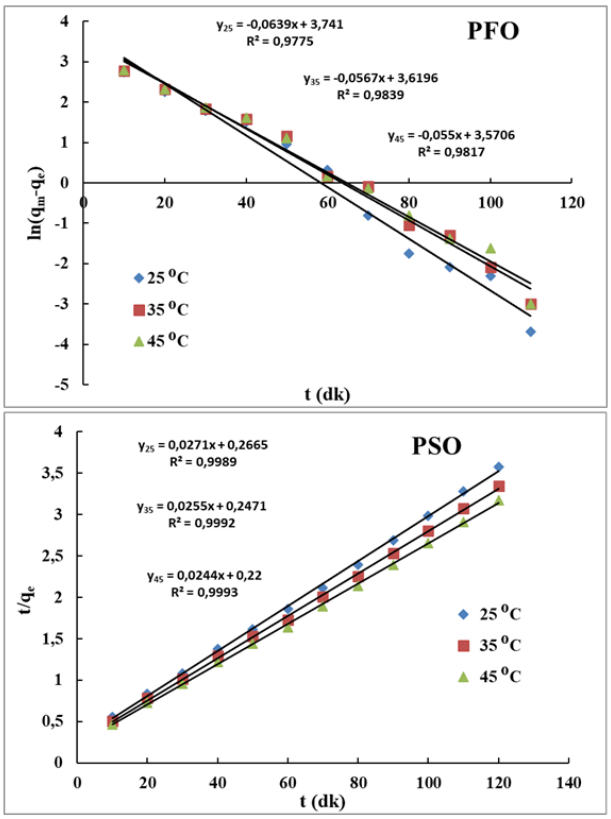
MS üzerindeki MO adsorpsiyon mekanizmasını kavramak ve sürecin hız kısıtlayıcı adımını belirlemek amacıyla kinetik çalışmalar yürütülmüştür. Adsorpsiyon sürecinde temas süresi önemli bir parametre olup, bu sürecin kinetik özelliklerinin daha ayrıntılı incelenmesi için doğrusal olmayan kinetik modelleme uygulanmıştır. Adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesinde, deneysel verilere dayalı olarak yalancı birinci derece (PFO) ve yalancı ikinci derece (PSO) kinetik modelleri analiz edilmiştir. PFO ve PSO modellerine ait doğrusal olmayan kinetik denklemler Denklem 2 ve 3'te sunulmuştur (Altunkaynak vd. 2023, Canpolat ve Altunkaynak 2024).

$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3)$$

Burada, q_e denge adsorpsiyon kapasitesini, q_t ise belirli bir t zamanındaki adsorplanan MO miktarını temsil etmektedir. PFO ve PSO kinetik modellerine ait hız sabitleri ise sırasıyla k_1 ve k_2 ile gösterilmektedir.

Kinetik modellerin doğrusal olmayan uyumundan elde edilen parametreler Şekil 6 ve Çizelge 1'de sunulmuştur. PSO modeli, adsorpsiyon kinetiği üzerine yapılan bir analizde, adsorpsiyon oranının, adsorplanan miktarın kare ile orantılı olduğunu varsayar. Bu model, adsorpsiyon sürecinin çoğunlukla kimyasal etkileşimlere dayandığını ve adsorpsiyon hızının, adsorban yüzeyindeki serbest aktif bölgelerin dolmasıyla doğru orantılı olduğunu ifade eder (Gomez vd 2007). PSO modeline göre, adsorpsiyon süreci, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki etkileşimin güçlü olduğu ve süreçlerin ikinci dereceden kinetik bir mekanizma ile gerçekleştiği kabul edilir. Modelin doğruluğu, hesaplanan q değerinin deneysel q değeriyle yüksek oranda örtüşmesiyle desteklenmiştir. R^2 değerlerinin yüksek olması (yaklaşık 1'e yakın) PSO modelinin, MO'nun MS üzerindeki adsorpsiyon sürecini oldukça iyi bir şekilde tanımladığını göstermektedir. Deneysel q ve hesaplanan q değerlerinin yakınlığı, modelin adsorpsiyon kapasitesinin doğru bir şekilde tahmin edildiğini ve adsorpsiyon sürecinin kimyasal etkileşimlere dayalı olarak gerçekleştiğini doğrulamaktadır.



Şekil 6. MS ile MO'nun uzaklaştırılması için PFO ve PSO kinetik grafikleri

Çizelge 1. Çeşitli sıcaklıklarda MS ile MO giderimi için kinetik parametreler

	Modifiye Serpentin		
PFO Modeli	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**
$Q_{max\ (exp.)}$ (mg g^{-1})	35.54	37.32	42.14
k_1 (min^{-1})	0.064	0.057	0.055
R^2	0.9773	0.9837	0.9815
PSO Modeli	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**
$Q_{max\ (exp.)}$ (mg g^{-1})	36.90	39.22	40.98
k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0.0028	0.0026	0.0027
R^2	0.9989	0.9992	0.9993

3.5. İzoterm çalışmalar

MS'nin denge adsorpsiyon özelliklerini değerlendirmek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Bu izoterm modelleri, adsorban yüzeyinin karakteristik özellikleri ile çözeltideki adsorbatın adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır. Langmuir izoterm modeli, MO'nun MS yüzeyinde homojen ve tek tabaka halinde adsorbe olduğunu varsaymaktadır. Bu modele göre, adsorpsiyonun belirli ve sınırlı sayıda aktif bölge üzerinde gerçekleştiği öngörülmektedir. Langmuir izotermine ait doğrusal denklem, Denklem 4'te sunulmuştur (Altunkaynak vd. 2023, Canpolat 2023)

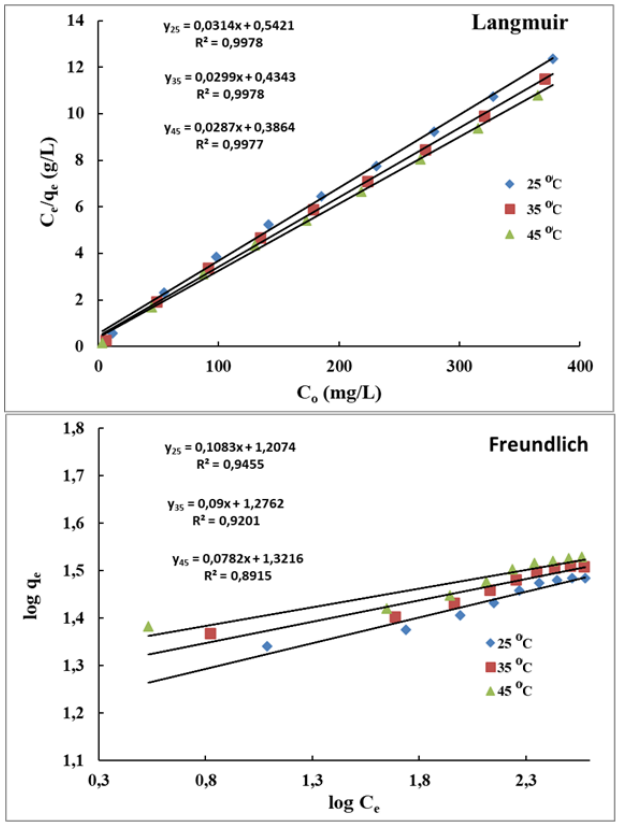
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{qmax.K_L} + \frac{C_e}{qmax} \quad (4)$$

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi qm olarak ifade edilirken, Ce denge anındaki MO konsantrasyonunu, q_e ise denge adsorpsiyon kapasitesini temsil etmektedir. Adsorpsiyon sürecine ilişkin denge sabiti ise K_L olarak gösterilmektedir.

Freundlich izoterm modeli ise adsorban yüzeyinin heterojen yapısını, çok katmanlı adsorpsiyonu ve adsorbat ile adsorban arasındaki moleküler etkileşimleri dikkate almaktadır. Bu model, adsorpsiyon sürecindeki karmaşık etkileşimleri yansıtarak sistemin dinamik yapısını açıklamaktadır. Freundlich izoterm modelinin lineer formu, Denklem 5'te aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$logq_e = logK_F + (1/n)logC_e \quad (5)$$

Bu bağlamda, Freundlich izoterm modelinde yer alan K_F ve n sabitleri sırasıyla adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini ve yüzeyin heterojenlik derecesini temsil etmektedir.



Şekil 7. MS ile MO'nun uzaklaştırılması için Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait adsorpsiyon denge verileri, Şekil 7'de görsel olarak sunulmuştur. Ayrıca, iki farklı izoterm modeline ilişkin hesaplanan parametreler ayrıntılı bir şekilde Çizelge 2'de verilmiştir. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun tek katmanlı ve homojen bir yüzey üzerinde gerçekleştiğini varsayar (Kumar and Sivanesan 2006). Bu modelde, her adsorpsiyon noktası yalnızca bir MO molekülü ile doygun hale gelir ve adsorpsiyon süreci, yüzeydeki aktif noktalar ile MO arasında güçlü kimyasal etkileşimlere dayanır. Langmuir modelinin uygunluğu, adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal bağlar ve geri dönüşümsüz etkileşimlerle belirlenmiş olduğunu gösterir. Modelin önemli parametresi olan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), adsorpsiyon sürecinin doygunluk noktasına kadar devam edeceğini ve yüzeydeki her noktadan yalnızca bir MO molekülü adsorplanacağını belirtir. Deneysel ve teorik q değerlerinin yakınlığı, modelin doğruluğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin doğru bir şekilde tanımlandığını göstermektedir. Elde edilen yüksek R^2 değerleri, bu modelin MO'nun MS üzerindeki adsorpsiyonunu başarıyla tanımladığını ve adsorban yüzeyinin homojen olduğunu doğrulamaktadır.

Çizelge 2. Çeşitli sıcaklıklarda MS ile MO giderimi için izoterm parametreler

	Modifiye Serpentin		
Langmuir Modeli	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**
Q_{max} (mg g^{-1})	31.85	33.44	34.84
K_L (L mg^{-1})	0.058	0.069	0.074
R^2	0.9984	0.9984	0.9987
Freundlich Modeli	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**
K_f (mg g^{-1})	16.12	18.89	20.97
n	9.23	11.11	12.79
R^2	0.9455	0.9201	0.8915

Çizelge 3. MO adsorpsiyonunda farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbent	**Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Kaynak**
Nanoporous carbon	18.8	Kundu vd. 2017
Fe2O3/mesoporous carbon	26.5	Xiao ve Hill 2017
Ionic-liquid-crafted zeolite	38.0	Xing vd. 2016
Calcinated organic matter-rich clays from Egypt	34.5	Zayed vd. 2018
Biochar from chicken manure	41.5	Yu vd. 2018
Mesoporous ZSM-5 zeolite	25.0	Radoor vd. 2021
Modifiye Serpentin	36.90 (25 °C) 39.22 (35 °C) 40.98 (45 °C)	Bu çalışma

MO'nun sulu çözeltilerden adsorpsiyonuna ilişkin benzer çalışmalar literatürde yer almakta olup, bu çalışmaların

sonuçları Çizelge 3'te özetlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında literatürdeki bazı bildirilen değerlerle karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, MS'nin MO giderimi açısından benzer adsorbanlara kıyasla daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, serpentin türü kilin nitrik asit (HNO_3) ile modifiye edilerek atıksulardan metil oranj (MO) giderimi için etkin bir adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır. Elde edilen bulgular, modifiye serpentin (MS)'in MO boyar maddesini yüksek verimlilikle uzaklaştırdığını göstermiştir (25 °C'de 36.90 mg/g, 35 °C'de 39.22 mg/g ve 45 °C'de 40.98 mg/g). Denge izoterm analizi, Langmuir modelinin adsorpsiyon sürecini en iyi şekilde tanımladığını ortaya koymuştur. Kinetik modelleme sonuçları ise MO gideriminin yalancı ikinci dereceden kinetik modele (PSO) uyum sağladığını göstermiştir. FT-IR ve SEM-EDX analizleri, adsorpsiyon öncesi ve sonrası MS'nin kimyasal ve morfolojik yapısında belirgin değişiklikler meydana geldiğini doğrulamıştır. Bu değişimlerin, sedimantasyon mekanizmaları ile birlikte MO'nun sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasına önemli ölçüde katkı sağladığı düşünülmektedir. Elde edilen veriler ışığında, serpentin türü killerin geniş bulunabilirliği, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve maliyet etkinliği ile atıksu arıtımında MO giderimi için sürdürülebilir ve ekonomik açıdan uygulanabilir bir alternatif sunduğu sonucuna varılmıştır.

Etik Standartlar Bildirgesi
Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı
Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak
Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, Deneyleme, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak,

Çıkar Çatışması Beyanı
Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği
Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

Altunkayna, Y., & Canpolat, M., 2022. Ham Portakal Kabuğu ile ulu Çözeltilerden Mangan (II) İyonlarının Uzaklaştırılması: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, **22(1),** 45-56. https://doi.org/10.35414/akufemubid.1032148

Altunkaynak, Y., Canpolat, M., & Aslan, M., 2023. Adsorption of lead (II) ions on kaolinite from aqueous solutions: isothermal, kinetic, and thermodynamic studies. Ionics, **29(10),** 4311-4323. https://doi.org/10.1007/s11581-023-05157-x

Awomeso, J. A., Taiwo, A. M., Gbadebo, A. M., & Adenowo, J. A., 2010. Studies on the pollution of water body by textile industry effluents in Lagos, Nigeria. Journal of applied sciences in environmental sanitation, **5(4),** 353-359.

Canpolat, M., 2023. Removing Co (II) and Mn (II) ions effectively from aqueous solutions by means of chemically non-processed Mardin stone waste: Equivalent, kinetic, and thermodynamic investigations. Environmental Progress & Sustainable Energy, **42(3),** e14042. https://doi.org/10.1002/ep.14042

Canpolat, M., & Altunkaynak, Y., 2024. Use of low-cost processed orange peel for effective removal of cobalt (II) and manganese (II) from aqueous solutions. Ionics, **30(1),** 591-605. https://doi.org/10.1007/s11581-023-05291-6

Ekinci, S., 2023. Elimination of Methylene Blue from Aqueous Medium Using an Agricultural Waste Product of Crude Corn Silk (Stylus maydis) and Corn Silk Treated with Sulphuric Acid. ChemistrySelect, **8(18),** e202300284. https://doi.org/10.1002/slct.202300284

Farmer, V. C., 2000. Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite. spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy, **56(5),** 927-930. https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00182-1

Gomez, V., Larrechi, M. S., & Callao, M. P. (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. Chemosphere, 69(7), 1151-1158. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.076

Hosny, N. M., Rady, S., & Dossoki, F. I. E., 2022. Adsorption of methylene blue onto synthesized Co 3 O 4, NiO, CuO and ZnO nanoparticles. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **19**, 1877-1887. https://doi.org/10.1007/s13738-021-02424-4

Iwuozor, K. O., Ighalo, J. O., Emenike, E. C., Ogunfowora, L. A., & Igwegbe, C. A., 2021. Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. Current Research in Green and Sustainable Chemistry, **4,** 100179. https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100179

Kılınç, İ., Budakçı, M., & Korkmaz, M., 2022. Ahşap Yüzeylerde Boya/Vernikleri Temizlemek İçin Kullanılan Çevreci Yöntem ve Medyalar. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, **10(4),** 2079-2092. https://doi.org/10.29130/dubited.1038859

Kılınç, İ., Budakçı, M., & Korkmaz, M., 2023. The Use of Environmentally Friendly Abrasive Blasting Media for Paint Removal from Wood Surfaces. BioResources, **18(1).** https://doi.org/10.15376/biores.18.1.1185-1205

Kumar, K. V., & Sivanesan, S., 2006. Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method. Journal of hazardous materials, **129(1-3),** 147-150. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.022Get rights and content

Kundu, S., Chowdhury, I. H., & Naskar, M. K., 2017. Synthesis of hexagonal shaped nanoporous carbon for efficient adsorption of methyl orange dye. Journal of Molecular Liquids, **234,** 417-423. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.090

Madejová, J. J. V. S., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrational spectroscopy, **31(1),** 1-10. https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6

Mo, J. H., Lee, Y. H., Kim, J., Jeong, J. Y., & Jegal, J., 2008. Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse. Dyes and Pigments, **76(2),** 429-434. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.09.007

Ogemdi, I. K., & Gold, E. E., 2018. Physico-chemical parameters of industrial effluents from a brewery industry in Imo state, Nigeria. Advanced Journal of Chemistry1 (2 Section A), **1(2),** 66-78.

Pandey, S., & Ramontja, J., 2016. Natural bentonite clay and its composites for dye removal: current state and future potential. American Journal of Chemistry and Applications, **3(2),** 8-19.

Radoor, S., Karayil, J., Jayakumar, A., Parameswaranpillai, J., & Siengchin, S., 2021. Efficient removal of methyl orange from aqueous solution using mesoporous ZSM-5 zeolite: Synthesis, kinetics and isotherm studies. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **611,** 125852. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125852

Sayğılı, H., Güzel, F., & Önal, Y., 2015. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. Journal of Cleaner Production, **93,** 84-93. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.01.009

Tural, B., Ertaş, E., & Tural, S., 2016. Removal of phenolic pollutants from aqueous solutions by a simple magnetic separation. Desalination and water treatment, **57(54),** 26153-26164. https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1162202

Tural, B., Ertaş, E., Enez, B., Fincan, S. A., & Tural, S., 2017. Preparation and characterization of a novel magnetic biosorbent functionalized with biomass of Bacillus Subtilis: Kinetic and isotherm studies of biosorption processes in the removal of Methylene Blue. Journal of Environmental Chemical Engineering, **5(5),** 4795-4802. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.019

Xing, X., Chang, P. H., Lv, G., Jiang, W. T., Jean, J. S., Liao, L., & Li, Z., 2016. Ionic-liquid-crafted zeolite for the removal of anionic dye methyl orange. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, **59,** 237-243. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.026

Xiao, Y., & Hill, J. M., 2017. Impact of pore size on fenton oxidation of methyl orange adsorbed on magnetic carbon materials: trade-off between capacity and regenerability. Environmental science & technology, **51(8),** 4567-4575.

Yu, J., Zhang, X., Wang, D., & Li, P., 2018. Adsorption of methyl orange dye onto biochar adsorbent prepared from chicken manure. Water Science and Technology, **77(5),** 1303-1312. https://doi.org/10.2166/wst.2018.003

Zayed, A. M., Wahed, M. S. A., Mohamed, E. A., & Sillanpää, M., 2018. Insights on the role of organic matters of some Egyptian clays in methyl orange adsorption: Isotherm and kinetic studies. Applied Clay Science, **166,** 49-60. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.013