

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

**BAZI AĞIR METAL İYONLARININ DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ KİL
MİNERALLERİ (SİİRT/KURTALAN) ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN
İZOTERM KİNİTİK VE TERMODİNAMİK ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Nilgün ONURSAL
DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ Ali Rıza KUL

VAN-2019

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

**BAZI AĞIR METAL İYONLARININ DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ KİL
MİNERALLERİ (SİİRT/KURTALAN) ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN
İZOTERM KİNİTİK VE TERMODİNAMİK ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Nilgün ONURSAL

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 5252 No'lu
proje olarak desteklenmiştir

VAN-2019

TEZ BİLDİRİMİ

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

Nilgün ONURSAL



ÖZET

BAZI AĞIR METAL İYONLARININ DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ KİL MİNERALLERİ (SİİRT/KURTALAN) ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN İZOTERM KİNETİK VE TERMODİNAMİK ANALİZİ

ONURSAL, Nilgün
Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL
Ocak 2019, 153 sayfa

Bu çalışmada Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılması için Doğal ve modifiye edilen kil kullanılmıştır. Sıcaklık, konsantrasyon, pH, temas süresi gibi adsorpsiyona etki eden parametreler incelenmiştir. Elde edilen veriler Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermine uygulanmış, verilerin en çok Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerinin 298, 303 ve 313 K için sırasıyla 11.06, 18.86, 37.17 mgCu/g Doğal kil; 30.30, 26.18, 47.17 mgCu/g aktive edilmiş kil, 169.49, 185.18, 196.08 mg Pb/g Doğal kil ve 13.67, 21.28, 46.73 mg Pb/g aktive edilmiş kil olduğu bulunmuştur.

Kinetik veriler Lagergren, Ho-McKay, Weber-Morris ve Elovich modellerine uygulandığında verilerin daha çok, Ho McKay ikinci derece hız denkleminde uyduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca serbest enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik veriler hesaplanmış ve Pb (II) aktif kil için $\Delta H_0=13.37$ k j/mol, $\Delta S_0=0,094$ k j/mol ve $\Delta G_{298}=-14.64$ kJ/mol, $\Delta G_{308}=-15.58$ kJ/mol, $\Delta G_{318}=-16.52$ kJ/mol, Pb (II) Doğal kil için, $\Delta H_0=18.31$ k j/mol, $\Delta S_0=0.117$ k j/mol ve $\Delta G_{298}=-16.55$ kJ/mol, $\Delta G_{308}=-17.73$ kJ/mol, $\Delta G_{318}=-19.90$ kJ/mol, Cu (II) aktif kil için $\Delta H_0=107.07$ k j/mol, $\Delta S_0=0,378$ k j/mol ve $\Delta G_{298}=-5.75$ kJ/mol, $\Delta G_{308}=-9.54$ kJ/mol, $\Delta G_{318}=-13.32$ kJ/mol, Cu (II) Doğal kil için, $\Delta H_0=60.69$ k j/mol, $\Delta S_0=0.236$ k j/mol ve $\Delta G_{298}=-8.46$ kJ/mol, $\Delta G_{308}=-12.00$ kJ/mol, $\Delta G_{318}=-14$ kJ/mol olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Bakır, Doğal kil ve Aktive edilmiş kil, Kinetik, Kurşun, Termodinamik,



ABSTRACT

ISOTHERM, KINETIC AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SOME HEAVY METAL ION'S ADSORPTION ON NATURAL AND MODIFIED CLAY MINERALS (SİİRT/KURTALAN)

ONURSAL, Nilgün

Ph.D Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Ass. Prof. Ali Rıza Kul

January 2019, 153 pages

In this study, raw and modified clay are being used for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous environment. The parameters affecting the adsorption, such as temperature, concentration, pH, contact time were examined. The data were applied to the Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms and Langmuir adsorption isotherm model was evaluated as the best fit in accordance with the data. Adsorption capacities of 298, 303, 313 K were found to be 11.06, 18.86 and 37.17mgCu/g raw clay and 169.49, 185.18 and 196.08 mg Pb/g raw clay, respectively. As a result of the activation of the clay, the same processes were repeated and the adsorption capacity was found to be 30.30, 26.18 and 47.17 mg Cu/g activated clay and 13.67, 21.28 and 46.73 mg Pb/g activated clay, respectively.

When the kinetic data were applied to the Lagergren, Ho-McKay, weber- Morris and Elovich models, it was seen that the data mostly complies with the Ho-McKay second order rate equation. Also, thermodynamic data such as free energy, enthalpy and entropy were calculated and as a result Pb (II) for activated clay $\Delta H_0=13.37$ k j/mol, $\Delta S_0=0.094$ k j/mol ve $\Delta G_{298}= - 14.64$ kJ/mol, $\Delta G_{308}= -15.58$ kJ/mol, $\Delta G_{318}= - 16.52$ kJ/mol, Pb (II) for raw clay, $\Delta H_0= 18.31$ k j/mol, $\Delta S_0=0.117$ k j/mol ve $\Delta G_{298}= - 16.55$ kJ/mol, $\Delta G_{308}= -17.73$ kJ/mol, $\Delta G_{318}= - 19.90$ kJ/mol, Cu (II) for activated clay $\Delta H_0= 107.07$ k j/mol, $\Delta S_0=0.378$ k j/mol ve $\Delta G_{298}= - 5.75$ kJ/mol, $\Delta G_{308}= -9.54$ kJ/mol, $\Delta G_{318}= - 13.32$ kJ/mol, Cu (II) for raw clay, $\Delta H_0= 60.69$ k j/mol, $\Delta S_0=0.236$ k j/mol ve $\Delta G_{298}= - 8.46$ kJ/mol, $\Delta G_{308}= -12.00$ kJ/mol, $\Delta G_{318}= - 14.$ kJ/mol were determined.

Keywords: Adsorption, Copper, Raw clay and Activated clay, Kinetic, Lead, Thermodynamics,



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü bilgi ve birikimlerini esirgemeyen, zor günümde yanımda olan danışmanım sayın Dr. Öğretim Üyesi Ali Rıza KUL'a, tezimin her aşamasında destek olan, deneyleri yapmama, sonuçları değerlendirmeme katkı sağlayan ve bilimsel bilgilerini esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Ömer YAVUZ' a, bu günlere gelmemde her türlü fedakârlığı gösteren anne ve babama, doktora çalışmamın tümünde maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Sıracettin ONURSAL'a, çalışmam boyunca ihmal ettiğimi düşündüğüm ve yaşama sevincim olan, çocuklarım Deylem ve Dila'ya, Van deyince ilk aklıma gelen dostum Tahir ve Nimet Çakır'a tezin düzenlenmesinde emeğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Dr. Öğretim Üyesi Ali ÇETİN'e, tezimin yazılmasında engin görüşlerini ve rehberliğini esirgemeyen değerli meslektaşım Mehmet Can DAL'a, ayrıca bu dönemde dostluğunu, arkadaşlığını her zaman hissettiren hocam sayın Prof. Dr. Birol OTLUDİL'e teşekkürlerimi, saygı ve sevgilerimi sunuyorum.

Bu çalışmamı 2018 yılında kaybettiğim annem Zeliha METE ve kız kardeşim Figan SOLDUK' a atfediyorum. Ruhları şad, mekânları cennet olsun.

2019

Nilgün ONURSAL



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Adsorpsiyon.....	1
1.1.1 Adsorpsiyon tanımı	1
1.1.2 Adsorpsiyon ile yüzey gerilimi ilişkisi.....	2
1.1.3. Adsorpsiyon çeşitleri	3
1.1.4. Adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal yönden gerçekleşme olaylarının iarşılaştırılması	5
1.1.5. Adsorpsiyon işlevinin gerçekleştiği alanlar	7
1.1.6 Adsorpsiyona etki eden faktörler	8
1.1.7 Adsorplayıcı maddeler	12
1.1.8 Adsorpsiyon kinetiği	12
1.1.9 Adsorpsiyon izotermi ve denklemleri	14
1.1.10 Farklı izotermi	17
1.2 Ağır Metaller	18
1.2.1 Kurşun	19
1.2.2 Bakır	20
1.2.3 Kil.....	22
1.3 FT-IR	30
1.3.1 Infrared spektroskopisinde temel kavramlar	30
1.3.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi	33
1.4 Termal Analiz Yöntemleri (TGA).....	34
1.4.1 Termogravimetri.....	34
1.5 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	34
1.6 X Işınları Yöntemleri.....	36

1.6.1 X Işınlari floresans spektroskopisi (XRF)...	37
1.6.2 X- ışinlari kırınımı (X- Işınlari Difraksiyonu- XRD).....	37
1.7 Scanning Electron Microscope (SEM)	38
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
2.1 Materyal.....	39
2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	40
2.1.2 Adsorbanlar	40
2.2 Yöntem	40
2.2.1 Çalışma akış şeması.....	40
2.3 Adsorpsiyon deneyleri.....	42
2.3.1 Kinetik deneyler	42
2.3.2 İzoterm deneyler.....	42
2.3.3 Sıcaklık deneyleri	42
3. BULGULAR	43
3.1 FT-IR	43
3.2 TGA ve DTA	45
3.3 Kilin Kimyasal Analizi((XRF)	46
3.4 Normal Kil Difraktogramı (XRD Analizi).....	47
3. 5 SEM Analizi	49
3.6 Deneysel Çalışmalar	51
3.6.1 Cu (II) nin Kinetik Çalışmaları.....	51
3.6.2 Cu II (Aktif)'nin Kinetik Çalışmaları.....	58
3.6.3 Pb (II) nin Kinetik Çalışmaları	66
3.6.4 Pb II (Aktif)' nin Kinetik Çalışmaları	72
3.6.5 Aktivasyon Enerjilerinin Bulunması	79
3.6.6 Cu (II) Konsantrasyonunun Doğal Kil Üzerine Adsorpsiyon Etkisi	80
3.6.7 Pb (II) Konsantrasyonunun Doğal Kil Üzerine Adsorpsiyon Etkisi	94
3.6.8 Termodinamik Verilerin Bulunması.....	110
TARTIŞMAVE SONUÇ	115
KAYNAKLAR.....	120
ÖZ GEÇMİŞ.....	124

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Degens'in kil mineralleri sınıflandırma çizelgesi.....	23
Çizelge 1.2. Kil mineralleri sınıflandırması (Jensen ve Bateman 198).....	24
Çizelge 1.3. Çeşitli kil minerallerinin kimyasal bileşimleri.....	25
Çizelge 1.4. Bazı titreşimlerin infrared alanında gözlenebilme aralıkları.....	32
Çizelge 3.1. IR piklerinden elde edilen veriler.....	43
Çizelge 3.2. XRF ile yapılan kilin kimyasal analizi.....	47
Çizelge 3.3. Normal numunenin kimyasal bileşen verileri.....	50
Çizelge 3.4. Aktive edilmiş numunenin kimyasal bileşen verileri.....	51
Çizelge 3.5. EDS grafik veri analizi tablosu.....	51
Çizelge 3.6. Doğal kil üzerine Cu(II) 'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler...	52
Çizelge 3.7. Aktive kil üzerine Cu(II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler..	58
Çizelge 3.8. Doğal kil üzerine Pb (II) 'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler..	66
Çizelge 3.9. Asitle aktive edilen kil üzerindeki Pb(II) 'nin kinetik verileri.....	72
Çizelge 3.10. Cu(II) iyonlarının Doğal kil üzerindeki adsorpsiyon verileri.....	80
Çizelge 3.11. Cu(II) iyonlarının aktive kil üzerindeki adsrpsiyon verileri.....	86
Çizelge 3.12. Pb(II) iyonlarının Doğal kil üzerindeki Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R adsorpsiyonuna ilişkin izoterm parametreleri.....	94
Çizelge 3.13. Pb(II) iyonlarının aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R adsrpsiyonuna ilişkin izoterm parametreleri.....	102
Çizelge 3.14. Cu(II) iyonlarının Doğal kil üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler.....	110

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.15. Cu(II) iyonlarının aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler.....	111
Çizelge 3.16. Pb(II) iyonlarının Doğal kil üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler.....	112
Çizelge 3.17. Pb(II) iyonlarının aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler.....	113



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. WO nun yüksek sıcaklıkta yüzeyde kalması.....	5
Şekil 1.2. Oktahedral ve tetrahedral kristal yapısı.....	24
Şekil 1.3. Montmorillonit kil minerali tabaka yapısı	26
Şekil 1.4. Doğal kilin levha halindeki SEM görüntüsü	29
Şekil 1.5. Aktive edilmiş kilin levha halindeki SEM görüntüsü.....	29
Şekil 1.6. Moleküllerdeki gerilme şekilleri.....	32
Şekil 1.7. Ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi.....	35
Şekil 2.1. Çalışma akış şeması.....	40
Şekil 2.2. Türkiye toprak haritası ve Siirt ili Kurtalan ilçesi Ağaçlıpınar köyü haritada uydu görüntüsü.....	41
Şekil 3.1. Doğal kilin IR spekturumu	44
Şekil 3.2. Aktive edilen kilin IR spekturumu.....	44
Şekil 3.3. Doğal kilin TGA ve DTA eğrileri.....	45
Şekil 3.4. (H ₂ SO ₄) ile aktive edilmiş kilin TGA ve DTA eğrileri.....	46
Şekil 3.5. Doğal kilin XRD difraktogramı.....	47
Şekil 3.6. (H ₂ SO ₄) ile aktive edilmiş kilin XRD difragtrogramı.....	48
Şekil 3.7. Aktive edilmemiş numunenin SEM görüntüsü.....	49
Şekil 3.8. Doğal numunenin EDS-1 verileri.....	49
Şekil 3.9. Aktive edilmiş numunenin SEM görüntüsü.....	50
Şekil.3.10. Aktive edilmiş numunenin EDS-1 verileri.....	50

Şekil	Sayfa
Şekil 3.11. Cu kalibrasyon grafiği.....	52
Şekil 3.12. Cu (II) nin 298 K deki Lagergren grafiği.....	53
Şekil 3.13. Cu (II) nin 298 K deki Ho Mc Kay grafiği.....	53
Şekil 3.14. Cu (II) nin 298 K deki Weber-Morris grafiği.....	53
Şekil 3.15. Cu (II) nin 298 K deki Elovich grafiği.....	53
Şekil 3.16. Cu (II) nin 303 K deki Lagergren grafiği.....	54
Şekil 3.17. Cu (II) nin 303 K deki Ho Mc Kay grafiği.....	54
Şekil 3.18. Cu (II) nin 303 K deki Weber-Morris grafiği.....	54
Şekil 3.19. Cu (II) nin 303 K deki Elovich grafiği.....	54
Şekil 3.20. Cu (II) nin 313 K deki Lagergren grafiği.....	55
Şekil 3.21. Cu (II) nin 313 K deki Ho Mc Kay grafiği.....	55
Şekil 3.22. Cu (II) nin 313 K deki Weber-Morris grafiği.....	55
Şekil 3.23. Cu (II) nin 313 K deki Elovich grafiği.....	55
Şekil 3.24. Cu (II) nin farklı sıcaklıklardaki Lagergren grafiği.....	56
Şekil 3.25. Cu (II) nin farklı sıcaklıklardaki Ho Mc Kay grafiği.....	56
Şekil 3.26. Cu (II) nin farklı sıcaklıklardaki Weber-Morris grafiği.....	57
Şekil 3.27. Cu (II) nin farklı sıcaklıklardaki Elovich grafiği.....	57
Şekil 3.28. Cu-A nin 298 K deki kinetik grafiği.....	59
Şekil 3.29. Cu-A nin 298 K deki Lagergren grafiği.....	59
Şekil 3.30. Cu-A nin 298 K deki Ho Mc Kay grafiği.....	59
Şekil 3.31. Cu-A nin 298 K deki Weber-Morris grafiği.....	60

Şekil	Sayfa
Şekil 3.32. Cu-A nın 298 K deki Elovich grafiği.....	60
Şekil 3.33. Cu-A nın 308 K deki kinetik grafiği.....	60
Şekil 3.34. Cu-A nın 308 K deki Lagergren grafiği.....	61
Şekil 3.35. Cu-A nın 308 K deki Ho Mc Kay grafiği.....	61
Şekil 3.36. Cu-A nın 308 K deki Weber-Morris grafiği.....	61
Şekil 3.37. Cu-A nın 308 K deki Elovich grafiği.....	61
Şekil 3.38. Cu-A nın 318 K deki kinetik grafiği.....	62
Şekil 3.39. Cu-A nın 318 K deki Lagergren grafiği.....	62
Şekil 3.40. Cu-A nın 318 K deki Ho Mc Kay grafiği.....	62
Şekil 3.41. Cu-A nın 318 K deki Weber-Morris grafiği.....	63
Şekil 3.42. Cu-A nın 318 K deki Elovich grafiği.....	63
Şekil 3.43. Cu-A nın farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri.....	63
Şekil 3.44. Cu-A nın farklı sıcaklıklardaki Lagergren grafikleri.....	64
Şekil 3.45. Cu-A nın farklı sıcaklıklardaki Ho Mc Kay grafikleri.....	64
Şekil 3.46. Cu-A nın farklı sıcaklıklardaki Weber-Morris grafikleri.....	65
Şekil 3.47. Cu-A nın farklı sıcaklıklardaki Elovich grafikleri.....	65
Şekil 3.48. Cu-A nın çalışma eğrisi grafiği.....	65
Şekil 3.49. Pb (II) nin 298 K deki Lagergren grafiği.....	67
Şekil 3.50. Pb (II) nin 298 K deki Ho Mc Kay grafiği.....	67
Şekil 3.51. Pb (II) nin 298 K deki Weber-Morris grafiği.....	67
Şekil 3.52. Pb (II) nin 298 K deki Elovich grafiği.....	67

Şekil		Sayfa
Şekil 3.53.	Pb (II) nin 308 K deki Lagergren grafiği.....	68
Şekil 3.54.	Pb (II) nin 308 K deki Ho Mc Kay grafiği.....	68
Şekil 3.55.	Pb (II) nin 308 K deki Weber Morris grafiği.....	68
Şekil 3.56.	Pb (II) nin 308 K deki Elovich grafiği.....	68
Şekil 3.57.	Pb (II) nin 318 K deki Lagergren grafiği.....	69
Şekil 3.58.	Pb (II) nin 318 K deki Ho Mc Kay grafiği.....	69
Şekil 3.59.	Pb (II) nin 313 K deki Weber Morris grafiği.....	69
Şekil 3.60.	Pb (II) nin 318 K deki Elovich grafiği.....	69
Şekil 3.61.	Pb (II) nin farklı sıcaklıklardaki Lagergren grafikleri.....	70
Şekil 3.62.	Pb (II) nin farklı sıcaklıklardaki Ho Mc Kay grafikleri.....	70
Şekil 3.63.	Pb (II) nin farklı sıcaklıklardaki Weber-Morris grafikleri.....	71
Şekil 3.64.	Pb (II) nin farklı sıcaklıklardaki Elovich grafikleri.....	71
Şekil 3.65.	Pb-A'nın 298 K deki kinetik grafiği.....	73
Şekil 3.66.	Pb-A'nın 293 K deki Lagergren grafiği.....	73
Şekil 3.67.	Pb-A'nın 298 K deki Ho Mc Kay grafiği.....	73
Şekil 3.68.	Pb-A'nın 298 K deki Weber-Morris grafiği.....	74
Şekil 3.69.	Pb-A'nın 298 K deki Elovich grafiği.....	74
Şekil 3.70.	Pb-A'nın 308 K deki Lagergren grafiği.....	74
Şekil 3.71.	Pb-A'nın 308 K deki Ho Mc Kay grafiği.....	74
Şekil 3.72.	Pb-A'nın 308 K deki Weber-Morris grafiği.....	75
Şekil 3.73.	Pb-A'nın 308 K deki Elovich grafiği.....	75

Şekil	Sayfa
Şekil 3.74. Pb-A'nın 318 K deki kinetik grafiği.....	75
Şekil 3.75. Pb-A'nın 318 K deki Lagergren grafiği.....	76
Şekil 3.76. Pb-A'nın 318 K deki Ho Mc Kay grafiği.....	76
Şekil 3.77. Pb-A'nın 318 K deki Weber-Morris grafiği.....	76
Şekil 3.78. Pb-A'nın 318 K deki Elovich grafiği.....	76
Şekil 3.79. Pb-A'nın farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri.....	77
Şekil 3.80. Pb-A'nın farklı sıcaklıklardaki Lagergren grafikleri.....	77
Şekil 3.81. Pb-A'nın farklı sıcaklıklardaki Ho Mc Kay grafikleri.....	78
Şekil 3.82. Pb-A'nın farklı sıcaklıklardaki Weber-Morris grafikleri.....	78
Şekil 3.83. Pb-A'nın farklı sıcaklıklardaki Elovich grafikleri.....	79
Şekil 3.84. Cu (II) ile Pb (II) nin doğal ve aktive edilen kile ait Arrhenius grafiği....	79
Şekil 3.85. 298 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Freundlich izotermi.....	81
Şekil 3.86. 298 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Langmuir izotermi.....	81
Şekil 3.77. 298 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Temkin izotermi...	81
Şekil 3.78. 298 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel D-R izotermi.....	81
Şekil 3.89. 308 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Freundlich izotermi.....	82
Şekil 3.90. 308 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Langmuir izotermi.....	82
Şekil 3.91. 308 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Temkin izotermi....	82
Şekil 3.92. 308 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel D-R izotermi.....	82

Şekil	Sayfa
Şekil 3.93. 318 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Freundlich izoterminin.....	83
Şekil 3.94. 318 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Langmuir izoterminin.....	83
Şekil 3.95. 308 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Temkin izoterminin.....	83
Şekil 3.96. 318 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel D-R izoterminin.....	83
Şekil 3.97. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Freundlich izotermlerinin.....	84
Şekil 3.98. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Langmuir izotermlerinin.....	84
Şekil 3.99. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Temkin izotermlerinin.....	85
Şekil 3.100. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel D-R izotermlerinin.....	85
Şekil 3.101. 298 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izoterminin.....	87
Şekil 3.102. 298 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich izoterminin.....	87
Şekil 3.103. 298 K'deki Cu(II)' nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir izoterminin....	87
Şekil 3.104. 298 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin izoterminin.....	88
Şekil 3.105. 298 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R izoterminin.....	88
Şekil 3.106. 308 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izoterminin.....	88
Şekil 3.107. 308 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich izoterminin.....	89
Şekil 3108. 308 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir izoterminin.....	89

Şekil	Sayfa
Şekil 3.109. 308 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin izotermi.....	89
Şekil 3.110. 308 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R izotermi.....	89
Şekil 3.111. 318 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izoterm.....	90
Şekil 3.112. 318 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich izotermi.....	90
Şekil 3.113. 318 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir izotermi.....	90
Şekil 3.114. 318 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin izotermi.....	90
Şekil 3.115. 318 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R izotermi.....	91
Şekil 3.116. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.....	91
Şekil 3.117. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich izotermi.....	92
Şekil 3.118. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir izotermi.....	92
Şekil 3.119. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin izotermi.....	93
Şekil 3.120. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R izotermi.....	93
Şekil 3.121. Cu(II) nin pH etkisi.....	93
Şekil 3.122. 298 K'deki Pb(II)nin doğal kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.....	95
Şekil 3.123. 298 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	95
Şekil 3.124. 298 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	95

Şekil	Sayfa
Şekil 3.125. 298 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	96
Şekil 3.126. 298 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	96
Şekil 3.127. 308 K'deki Pb(II)nin doğal kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.....	96
Şekil 3.128. 308 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	97
Şekil 3.129. 298 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	97
Şekil 3.130. 298 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	97
Şekil 3.131. 298 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	97
Şekil 3.132. 318 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.....	98
Şekil 3.133. 318 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	98
Şekil 3.134. 318 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	98
Şekil 3.135. 318 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	99
Şekil 3.136. 318 K'deki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi	99
Şekil 3.137. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.....	99
Şekil 3.138. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	100
Şekil 3.139. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	100
Şekil 3.141. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi.....	101

Şekil		Sayfa
Şekil 3.142.	298 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.....	103
Şekil 3.143.	298 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlic adsorpsiyon izotermi.....	103
Şekil 3.144.	298 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	103
Şekil 3.145.	298 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin adsorpsiyon izotermi.....	104
Şekil 3.146.	298 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R adsorpsiyon izotermi.....	104
Şekil 3.147.	308 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.....	104
Şekil 3.148.	308 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	105
Şekil 3.149.	308 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	105
Şekil 3.150.	308 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin adsorpsiyon izotermi.....	105
Şekil 3.151.	308 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R adsorpsiyon izotermi.....	105
Şekil 3.152.	318 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.....	106
Şekil 3.153.	308 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	106
Şekil 3.154.	318 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	106
Şekil 3.155.	318 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin adsorpsiyon izotermi.....	107
Şekil 3.156.	318 K'deki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R adsorpsiyon izotermi.....	107
Şekil 3.157.	Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermleri.....	107

Şekil		Sayfa
Şekil 3.158.	Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini.....	108
Şekil 3.159.	Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermleri.....	108
Şekil 3.160.	Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin adsorpsiyon izotermleri.....	109
Şekil 3.161.	Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R adsorpsiyon izotermleri.....	109
Şekil 3.162.	Cu(II) ve Pb(II) nin doğal ve aktif kil üzerindeki adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği.....	114

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
AT	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti
b	Langmuir izoterm sabiti
B	Temkin izoterm sabiti
Ce	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu
Cu	Bakır
Pb	Kurşun
Cu(NO₃)₂	Bakır Nitrat
Pb (NO₃)₂	Kurşun Nitrat
H₂SO₄	Sülfürik Asit
k₁	Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti
k₂	İkinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti
K_F	Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izoterm sabiti
K_L =B	Langmuir izoterm sabiti
Kc	Adsorpsiyon denge sabiti
M	Molar
q_e	Dengedeki adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı
Q_{max}	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi
HNO₃	Nitrik Asit
NaOH	Sodyum Hidroksit

Ch	Klorit
İl	İllit
Q	Kuartz
Cal	Kalsit

Kısaltmalar

FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
BET	Brunaur-Emmet-Teller
D-R	Dubin-in-Radushkevich
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
XRF	X- Işınları Floresans Spektroskopisi
XRD	X- Işınları Kırınımı (x- ışınları difraksiyonu)
A.Za	Ateş Zayıtı
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopi)
MTA	Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü
KK	Kütle kaybı
A	Aktive edilmiş kil
ABS	Absorbant

1. GİRİŞ

Dünyada sanayileşme ile birlikte üretimin artması, çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu problemler arasında günümüzde ağır metallerin doğa üzerindeki etkisi buna örnek verilebilir. Bu ağır metaller yaşam alanları olan hava, su ve toprak içerisinde fazla miktarda bulununca doğa kirliliğinin de öncüsü olmuştur. Oysaki günümüzde bu kirlilik hem doğrudan canlılara nüfuz etmekte hem de dolaylı olarak su ve toprakta bulunarak besin zinciri ile yaşamlarını devam ettiren canlılara zarar vermektedir. Böyle bir durumun yaşanmaması içinde bir takım önlemlerin alınması gerekmektedir. Bu önlemlerden biri arıtma sistemleridir. Bilim adamları arıtma sistemleri ile insanoğlunun sağlığı ve diğer canlıların yaşam koşullarını iyileştirmeyi ve dünyayı daha sağlıklı bir yaşam alanı haline getirmeyi amaçlamaktadır. Böyle bir amacı gerçekleştirirken de, toksik maddelerden insanların nasıl korunması gerektiğini tartışmakta ve bu maddeler konusunda bir takım araştırmalar yapmaktadırlar.

Toksik metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılması için birçok teknik uygulanmaktadır. Bunlar;

1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
2. Elektroliz
3. Osmoz, ters osmoz
4. Adsorpsiyon

Bu yöntemlerden en çok kullanılanlardan biri adsorpsiyondur.

1.1. Adsorpsiyon

1.1.1. Adsorpsiyon tanımı

İlk kez 1773 yılında Scheele tarafından ortaya atılan bu günkü tanımıyla adsorpsiyon, odun kömürü tarafından gazların tutulması olayıdır (Masel, 1996). Ancak günümüze kadar bir çok çalışma ve adsorpsiyon tanımı yapılmıştır. Bir kaçını yazacak olursak;

Berkem ve Baykut (1984)'a göre adsorpsiyon, likit ya da katıdaki sınır yüzeyinin konsantrasyonundaki değişim miktarıdır. Konsantrasyon farklılığında ise eğer, konsantrasyon artış sağlamışsa buna pozitif adsorpsiyon, azalma gerçekleşmiş ise buna negatif adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon, bir fazdaki maddenin çıkartılarak başka fazdaki maddenin yüzeyinde yoğunlaştırılması işlemidir (Dinçyürek, 2006). Diğer bir anlatıma göre, adsorpsiyon, atom veya moleküllerin, temas halindeki yüzeylerin çekme kuvvetine bağlı olarak etkileşime girerek birleşmesi işlemidir (A. Kutoglu, 1998)).

Yöntem olarak adsorpsiyon, ara kesit veya yüzey üzerinde maddenin derişiminin artması yani maddenin yüzeyde birikmesidir. Başka bir tanımlama da ise, adsorpsiyon, moleküllerin sahip oldukları saldırma kuvvetlerinin etkisi ile yüzeye yapışması sürecidir (Akkaya, 2012).

Günümüzde adsorpsiyon moleküllerin, atomların ya da iyonların katı yüzeyine tutunma olayı olarak tanımlanmaktadır (Uçar, 2009; Koçer, 2013). Bu ifade, madde derişiminin veya birikme miktarının bir yüzeyde ya da ara kesitte oluşması olarak ta yorumlanmaktadır (Uyanık, 2011).

Bu tanımlardan yola çıkarak, adsorpsiyon için şu şekilde bir tanıma ulaşılabilir: Adsorpsiyon, farklı fazlarda bulunan sıvı ya da gaz moleküllerinin katı veya sıvı fazda bulunan bir yüzeye tutunması sonucu gerçekleşen bir olaydır. Ya da çözelti içerisinde çözülmüş durumda bulunan maddelerin uygun ortamın sağlanması durumunda bir ara kesit üzerinde toplanması olayıdır.

Bu süreçte, yüzeyde konsantrasyonu artan maddeye adsorplanmış madde, adsorplayan yani üzerinde maddeyi tutan ise adsorplayıcı madde de adsorban ismini alır.

1.1.2. Adsorpsiyon ile yüzey gerilimi ilişkisi

Adsorpsiyon olayı maddenin hacminden ziyade yüzeyinin rol oynadığı bir süreçtir. Çünkü moleküller arasındaki kuvvetlerin sınır yüzeyinde dengelenmemesinden kaynaklanır (Berkem ve Baykut, 1984). Yani adsorpsiyon farklı fazlara sahip olan maddelerden birinden alınan maddenin diğerinin yüzeyinde yoğunlaşmasıdır. Bu da yüzeyde egemen durumda bulunan yüzey enerjilerini hem etkiler hem de ondan

etkilenir. Madde yüzeyinin özellikleri, maddenin kütlesi ile alakalı değil doğrudan yüzeyin kendisiyle ilişkilidir (Dinçyürek, 2006). Boşluklu ve tanecikli alanların absorplayıcı güçleri çok daha fazladır (Berkem ve Baykut, 1984).

Adsorpsiyonda polarize edilebilir modellerin kullanımı söz konusu ise, maddenin yığın konsantrasyonu ile yüzeyi arasında yaklaşık bir orantılı kaplama olduğu söylenebilir (Raffaella D'Auria, 2017). Adsorpsiyon olayı, katı yüzey ile adsorplanan arasında denge kuruluncaya kadar devam eder (Aksoy, 2012). İşlem süreci olarak adsorpsiyon dört aşamada gerçekleşmektedir. Birinci basamakta ilk önce sıvı haldeki maddenin bünyesinde bulunan madde, adsorban bölgesine doğru ilerler. İkinci basamakta adsorban, sıvı filmin içerisinde yer alan gözeneklere hareket eder. Üçüncü aşama da ise maddenin difüzyon olayı oluşmakta ve son aşamada adsorpsiyon gerçekleşerek olay sonlanmaktadır (Çakıroğlu, 2009). Adsorpsiyon, Sayılğan (2013)'a göre belli bir basınç ve sıcaklıkta adsorbanın yapısındaki yüzey karakteristiği ve gözeneklerine bağlı gelişen bir süreçtir. Koçer'e göre yüzey ilişkisi, bir adsorpsiyon işlemi sırasında adsorpsiyonun yüzde miktarını, kullanılan adsorbentın spesifik yüzeyi belirler. Spesifik yüzey alanı olarak kast edilen şey ise toplam yüzeyin, sadece adsorpsiyon için kullanılan bölümüdür (Koçer, 2013).

Bu tanım ve süreç açıklamalarından yola çıkarak, adsorplayan maddenin yüzey özellikleri, adsorplama işleminin en önemli unsurudur şeklinde yorumlanabilir. Çünkü adsorbantın yüzey alanı ne kadar genişse adsorplamada o oranda artış gösterir.

1.1.3. Adsorpsiyon çeşitleri

Farklı fazdaki maddeler arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisi ile gerçekleşebilen üç tür adsorpsiyon vardır.

1.1.3.1. Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon)

Fiziksel adsorpsiyon, atom ya da moleküllerin hidrojen bağı ya da Van der Waals bağı gibi zayıf kuvvetlerle bağlanarak meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyonun tersine burada moleküller hareketli oldukları için katının yüzeyinde belirli bir kısma

bağlanmazlar. Adsorplanan, adsorplayıcının üzerinde yığılarak gevşek bir katman oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon tersinmez değildir (Çakıroğlu, 2009).

Farklı bir zamanda yapılan çalışmada ise fiziksel adsorpsiyon tanımını "Van der Waals çekim kuvvetleri sonucu oluşan ve katı maddenin yüzeyi ile adsorbe ettiği maddenin molekülleri arasındaki etkileşimden kaynaklanan adsorpsiyon türüdür" şeklinde tanımlanmaktadır (Çelik, 2010). Burada Van der Waals kuvvetleri, bu maddeler arasındaki bağlantıyı oluşturur. Ancak aktivasyon enerjisinden söz edilemez. Çünkü fiziksel adsorpsiyon elektrostatik kuvvetler sayesinde oluşmaktadır.

Akkaya (2012)'ya göre ise, adsorplanan ve adsorplayan maddelerin molekülleri arasında etkili olan Van der Waals kuvvetleri zayıf etkileşimli oldukları için, bu moleküller arasında elektron alış verişi söz konusu değildir.

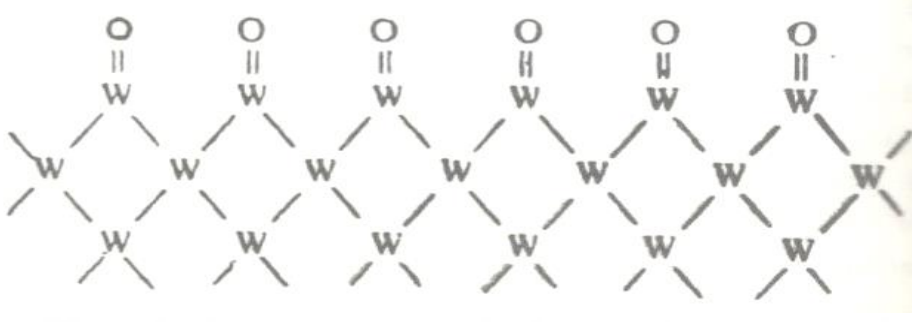
Bu tanımlamalardan yola çıkarak fiziksel adsorpsiyon sırasında Van der Waals ve hidrojen bağı gibi zayıf bağların etkili olduğu, elektrostatik kuvvetler sayesinde oluştuğu ancak elektron alış verişinin olmadığı sonucuna ulaşılabılır.

1.1.3.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemosorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorplayıcının yüzey atomları veya molekülleri arasında gerçekleşen bir reaksiyondan kaynaklanır (Berkem ve Baykut, 1984). Adsorplayan ile adsorplanan maddeler arasında kimyasal bağlanma gerçekleşmektedir. Bu nedenle aktivasyon enerjisinin açığa çıkması söz konusudur. Başka bir ifadeyle kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ile adsorplayan madde yüzeyinin arasında etkileşime giren fonksiyonel grupların etkileşmesidir (Dinçyürek, 2006). Bir başka çalışmada da kimyasal adsorpsiyon, "adsorplanan maddenin oluşturduğu kovalent bağ ile adsorbanın aktif kısmı etkileşime girerek oluşur ve moleküller hareketsizdir" şeklinde tanımlanmaktadır (Çakıroğlu, 2009). Bu oluşumda adsorbanın yüzey alanı katman halinde tamamen kapandığı zaman adsorpsiyon yığın işlemi biter, bu yüzden kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir.

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon kaynaklı birleşmeler, bileşik oluşumu sırasında meydana gelen etkileşimden farklıdır (Berkem ve Baykut, 1984). Örnek olarak belirli bir sıcaklıkta tungsten tarafından adsorplanan oksijenin 1200 °C de WO meydana

getirip buharlaşması beklenirken, absorpsiyon olayı ile 3000 °C de bile yüzeye tutunabilen WO meydana gelir. Bu olayı şekil 1.1 de göstermek mümkündür (Berkem ve Baykut, 1984).



Şekil 1.1. WO'nun yüksek sıcaklıkta yüzeyde kalması.

Sonuç olarak, kimyasal adsorpsiyon sırasında sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen değişkenlerden birisidir.

1.1.3.3. İyonik adsorpsiyon

İyonlar elektrostatik çekim gücünün etkisi ile maddelerin yüzeyindeki yüklü bölgelere doğru çekilip tutunurlar. Buradaki en önemli faktörlerden bir tanesi adsorplayıcı ile adsorplananın sahip oldukları iyonik kuvvetlerinin değeridir. Buna bağlı olarak, iyonların eş yüklü olmaları halinde daha küçük olanlar yüzeye tutunmayı tercih ediyorlar(Eren, 2004).

Tüm bunlara dayanarak, adsorpsiyon olaylarının birçoğunda bu üç tür adsorpsiyon peş peşe yahut beraber gerçekleşir.

1.1.4. Adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal yönden gerçekleşme olaylarının karşılaştırılması

Akkaya (2012), Çelik (2010), Dinçyürek (2006) ve Yıldız (2013)'ün tez çalışmaları sırasında olayda fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması yapılmış ve bunun sonucu olarak ta aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır.

- Van der Waals Kuvvetleri tarafından adsorplanan ve adsorplayıcı arasında

bağlantı oluşturulur ki bu da sadece fiziksel adsorpsiyonda mevcuttur. Hangi madde adsorplanacak ise o madde adsorplayanın yüzeyinde yoğunlaşır ve gevşek bir tabaka meydana getirir (Akkaya, 2012)

- Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ve adsorplayan arasında kimyasal bağlanma söz konusudur.
- Çoğunlukla adsorplanma işleminin gerçekleştiği yüzeyde molekül kalınlığında bir katman meydana getirir.
- Fiziksel adsorpsiyon gerçekleşirken 2 -5 kcal/mol ısı açığa çıkarır. Ancak burada aktivasyon enerjisinden söz edemeyiz. Sadece elektrostatik kuvvetler etki ederler.
- Kimyasal adsorpsiyon gerçekleşirken, açığa çıkardığı aktivasyon enerjisi ise 10-50 kcal/mol'dur. Fakat buradaki bağlar, fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan daha güçlüdür.
- Fiziksel adsorpsiyon bir veya daha çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır.
- Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplama işlemi adsorplayanın yüzeyi tamamen monomoleküler katmanla kapanırsa kapasitesi biter. Tersinmez olur.
- Fiziksel adsorpsiyonun en önemli özelliği, tersinir oluşudur.
- Fiziksel adsorpsiyon yalnızca düşük sıcaklıklarda gerçekleşmekte iken, adsorbatın kimyasal adsorpsiyonu yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirdiği tespit edilmiştir(Yiğitarıslan, 2015).
- Fiziksel adsorpsiyon az seçimseldir. Katının bütün yüzeyini bağlayıcı özelliktedir
- Kimyasal adsorpsiyon ise, katının bütün yüzeyinde oluşmazken, Taylor teorisine göre aktif merkez denilen bazı merkezlerde işlevseldir(Berkem ve Baykut, 1984).
- Genelde kimyasal adsorpsiyonu, fiziksel adsorpsiyondan ayırt etmek için, reaksiyon entalpisinin büyüklüğüne bakılır(Doğan, 2001).
- Kimyasal adsorpsiyonun hızı aktifleşme enerjisine bağlı kalırken, fiziksel adsorpsiyon olabildiğince hızlıdır.

Adsorplanan maddenin türüne göre gerçekleşebilen iki çeşit adsorpsiyondan sözedilebilir. Bunlardan birincisi gaz adsorpsiyonu olarak bilinen ve gazın moleküllerinin katının yüzeyine tutunması ile gerçekleşen adsorpsiyondur. Diğeri ise sıvı fazda çözünen bileşenlerin katının yüzeyine tutunması ile gerçekleşen adsorpsiyondur(Çelik, 2010).

1.1.5. Adsorpsiyon işlevinin gerçekleştiği alanlar

Adsorpsiyon süreç ve teknik olarak ekonomik olduğundan günümüzde en çok tercih edilen işlemlerden birisidir. Özellikle endüstri alanında, renk ve kokuyu giderme de, saflaştırma işleminde, filtrasyonda ve ayırma işlemlerinde hala en etkili yöntemlerden dir. Kul (2014)'un yaptığı çalışmaya göre, adsorpsiyon yöntemi teknik olarak ilk defa 1785 yılında rafineri edilen şekerdeki renk giderme işleminde Lowitz tarafından denenmiştir. Daha sonra 19. yüzyılın son çeyreğinde, Amerika Birleşik Devletleri'nde aktif hale gelmemiş odun kömürü filtreleri su arıtma tesislerinde adsorpsiyon tekniği olarak uygulanmıştır.1. Dünya savaşı yıllarında, çok küçük miktarda granül halindeki bentonitin gaz maskelerinde kullanıldığını ifade edilmiştir. 1920 'lerde toz bentonit (PAC) tat ve kokuyu giderme amacıyla klorofenolle kirletilen sularda kullanılmıştır.1930 yılında Michigan Bay City ve 1929 yılında da Almanya'nın Doğal bölgesinde su kaynaklarını arıtmada kullanılan ilk GAC birimleri oluşturulmuştur.

Yapılan çalışmalarda, sıvı veya gaz halindeki maddelerle ilgili uygulamalarda, organik bileşiklerin organik çözeltilerden yada sudan uzaklaştırılması yöntemi ve benzin içerisinde çözünmüş haldeki nem oranının azaltılması işlemi, sıvı fazdaki sistemlere örnek olarak verilebilir(Yiğitarıslan, 2015).

Bunun dışında , doğal gazdan kükürtün uzaklaştırılması ile havadan veya diğere çeşitli gazlardan su buharı da bu yöntemle uzaklaştırılabilir.

Adsorpsiyon tekniği en fazla su ve atık su arıtma işleminde yaygındır. Sabun, deterjan ve türevlerinin kalıntılarını sudan uzaklaştırmak için kullanılan etkili yöntemlerden birisidir. Kısmen de olsa toksik maddeleri sudan uzaklaştırmak için tercih edilir. Buna ek olarak, gaz adsorpsiyonu uygulamaları için Yamanoğlu (2015)'nin belirttiğine göre, nem giderme işlevi ile birlikte havada koku yayan zehirli gaz bileşenlerinin, doğal

gazda yer alan karbondioksit ile sülürür gazının uzaklaştırılması için etkili bir yöntemdir. Berkem ve Baykut(1984)'e göre katıların gazları adsorplamalarından kaynaklı gaz maskelerinin yapımında, vakum işlemlerinde, sıvı gaz sınırında adsorpsiyon köpüğün oluşması ve stabilizasyon yönünden de çok önemlidir. Örneğın sabunun köpürmesi, köpüklü söndürme cihazları, krema türü bir takım maddelerin hazırlanmasında adsorpsiyon yöntemi kullanılır.

Bununla birlikte adsorpsiyonda en önemli uygulamalardan birisi de kromatografik analizdir. İlk kez 1903 yılında botanik uzmanı Tswett tarafından uygulanmış ancak 30 yıl sonra önemi anlaşılmıştır. Bu gün en etkili ayırma yöntemlerinden biri olup, farklı türdeki maddelerin bir adsorban tarafından çeşitli hızlardaki adsorpsiyonuna bağılı bir yöntemdir. İlk etapta bu yöntem farklı renkteki maddelere uygulandığı için bu isim ile adlandırılmıştır.

1.1.6. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen temel faktörler arasında adsorbat ile adsorbanın yapısı, pH seviyesi, sıcaklık ve temas süresi gibi faktörler bulunmaktadır. Bu faktörlere ilişkin detaylı açıklamalar ise aşağıdaki bölümde verilmiştir

1.1.6.1. Yüzey etkileşimi

Adsorpsiyon olayı doğrudan yüzey ile ilişkili bir olaydır. Bu nedenle adsorpsiyon miktarı maksimum özgül yüzey alanı ile orantılı olarak değişir. Özgül yüzey alanı, toplam alan içerisinde adsorpsiyon için kullanılan bölümü ifade etmektedir(Yıldız, 2013).

1.1.6.2. Adsorbatın yapısının etkisi

Adsorbatın yapısal özellikleri arasında bulunan çözünürlük, molekül büyüklüğü ve iyonizasyon adsorpsiyonu adsorbat yapısını etkileyen başlıca faktörlerdendir.

Adsorpsiyon sürecine etki eden faktörlerden bir tanesi de dengeyi kontrol altında tutan adsorbatın çözünürlüğüdür. Maddenin adsorpsiyonu ile adsorpsiyonun gerçekleştiğı ortamdaki çözünürlük arasında ters bir ilişki bulunmaktadır.

Adsorpsiyonun gerçekleşmesi, çözücü ile adsorbat arasındaki bağların kopmasına (kırılmasına) bağlı olarak gerçekleşmektedir. Çözünürlüğün katsayısı arttıkça çözelti ile adsorbat arasındaki bağın kuvveti de aynı oranda artacak ve buna bağlı olarak adsorpsiyon seviyesi azalacaktır. Bunun haricinde, adsorbat molekül büyüklüğü de etken faktörlerden bir diğeridir. Adsorbanın gözeneklerine kıyasla molekül büyüklüğünün fazla olması gözeneklerde tıkanmaya yol açabilecek ve bu nedenle de aktif merkezlerin işlevlerini tam anlamı ile yerine getirememesine sebebiyet verebilecektir. Bahsi geçen durum gerçekleşir ise adsorpsiyonda azalma meydana gelir. Adsorbatın sahip olduğu iyonizasyon da adsorpsiyonu etkilemektedir (Duman, 2012).

1.1.6.3. Adsorbanın yüzey alanı etkisi

Adsorbanın yapısal özellikleri arasında bulunan yüzey alanı ve partikül boyutu adsorpsiyonu adsorban yapısı açısından etkileyen başlıca faktörlerdendir.

Adsorpsiyon gerçekleşme şekli itibari ile bir yüzey olayıdır ve bu nedenle adsorbanın sahip olduğu etken temel özelliklerden biri de yüzey alanıdır. Her katı madde adsorban olarak kullanılabilir fakat sahip olduğu yüzey yapısı adsorpsiyon kapasitesini doğrudan etkilemektedir. Maksimum adsorpsiyonun gerçekleşmesi yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle yüzey alanı boşluklu yapıya sahip ve geniş olan maddeler adsorban olarak kullanılmaya daha yatkındırlar. Bu noktada adsorbanının yüzey alanına ilişkin tahmin yürütmek veya direkt hesaplamada bulunmak kolay olmayacağından ötürü, birim ağırlık başına adsorplanan madde miktarından yola çıkılmaktadır. Adsorban açısından etken bir diğer yapısal özellik ise partikül boyutudur. Burada adsorpsiyon kapasitesi ile adsorbanın partikül boyutu arasında ters bir ilişki olduğu literatürdeki birçok çalışma tarafından ortaya konulmuştur.

1.1.6.4. pH'in etkisi

Adsorpsiyona etki eden en temel ve önemli faktörlerden birisi ise pH değeridir. Bu noktada çözeltinin sahip olduğu pH değerinin adsorpsiyona etki etmesinin birden fazla nedeni bulunmaktadır. Hidroksil ve Hidrojen iyonları kuvvetli bir biçimde adsorbe edildikleri için geriye kalan iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH değerinden

etkilenmektedir. Bileşiklerin – asidik veya bazik – iyonlaşması, adsorpsiyon üzerinde etkisi bulunan bir durumdur. Sadece spesifik pH değerlerinde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanması adsorpsiyon açısından önem teşkil etmekte iken, anyonik iyonlara ilişkin adsorpsiyon düşük pH değerlerinde %100 iyon giderme verimi göstermektedir. Her iyonun maksimum adsorpsiyona uğradığı pH değeri veya değer aralığı mevcuttur.

1.1.6.5. Sıcaklığın etkisi

Adsorpsiyonda en önemli parametrelerden birisi de sıcaklık olup, adsorpsiyonun hangi tip olduğunu karakterize etmemize yardımcı olur.

Adsorpsiyon reaksiyonlarının endotermik veya ekzotermik oluşu sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Genelde sıcaklığın azalması adsorpsiyon miktarı ile ters oranda etki yaratma ve adsorpsiyon seviyesinin artmasına yol açmaktadır. Sıcaklık değerlerindeki küçük değişimlerin etkisi ise genelde göz ardı edilmelidir, zira bu değişiklikler adsorpsiyon seviyesinde önem arz edecek değişikliklere yol açmamaktadır. Sabit basınç altında gerçekleşen reaksiyonların entalpi değişimleri (ΔH_0), adsorplandıkları ısı ile eşittir. Standart entalpi değişimi ise reaksiyona girenlerin ve ürünlerin tamamının standart durumda buldukları zaman adsorplanan ısı ile eşit değere sahiptir. Reaksiyon gerçekleşirken reaksiyona girenler ısı adsorpluyor ise ΔH_0 pozitif ve reaksiyon endotermik olarak ortaya çıkacaktır. ΔH_0 değerinin negatif olduğu durumlarda ise reaksiyon ekzotermik olarak gerçekleşir (Filiz, 2007).

1.1.6.6. Adsorbanın başlangıç konsantrasyonu

Adsorpsiyon hızı ile çözünen maddenin adsorpsiyon konsantrasyonu arasında doğru orantı vardır. Yani adsorpsiyon hızının artması için adsorpsiyon konsantrasyonu içindeki çözünen madde miktarının fazlalaşması gerekir. Bu da adsorbanın başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon hızı üzerinde etkili olduğunu gösterir.

1.1.6.7. Temas süresinin etkisi

Etken bir diğerk faktör ise temas süresidir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızı yavaşlamaktadır. Optimum sürenin bulunması ile süreçten maksimum verim elde edilebilmektedir. Bu nedenle adsorplayan maddenin adsorplama olayını en verimli yaptığı zaman dilimini belirler.

1.1.6.8. Denge süresi

Adsorplayan maddenin adsorplama olayını en verimli yaptığı zaman dilimini belirler.

1.1.6.9. Nem durumu

Adsorbanın yüzeyinde tutunabilen su moleküllerini ifade eder. Yüzey alanlarını daralttıkları için adsorpsiyon miktarını da azaltırlar.

1.1.6.10. Modifiye etme

Adsorplayanın yüzeyinde farklı maddeler kullanarak yüzeyinin yapısını değıştirme işlemidir. Bu işlemde adsorplama artan yönde veya azalan yönde olabilir (Önal, 2013).

1.1.6.11. Çalkalama zamanı

Çalkalama esnasında adsorplayan ile adsorplanan maddelerin molekülleri çarpışmaya başlar. Süre ilerledikçe, Çarpışma oranı artacağından adsorplama artacak ve bir müddet sonra dengeye ulaşılmış olacaktır.

1.1.6.12. Çalkalama hızı

Çalkalama hızına bağılı olarak moleküllerin çarpışma olasılığı artacak ve buna bağılı olarak adsorpsiyonun hızı artacaktır (Önal, 2013).

1.1.7. Adsorplayıcı maddeler

Adsorplayıcı maddeler üç temele dayalı olarak gerçekleşmektedir. Bunlar Organik, biyolojik veya mineral yapılı olabilir (Koyuncu, 2016)

Su arıtma işleminde adsorpsiyon tekniklerini kullanabilmek için bazı kimyasallar gerekmektedir. Alümina, aktif karbon, çeşitli reçineler, silikajel gibi maddeler en çok bilinenlerdir. Bunların dışında killer, çeşitli bitkiler, su sümbülü ve mavi yeşil algler sayılabilir(Ardalı, 1990; Dinçyürek, 2006).

Tektaş (2011)' a göre, adsorpsiyonun kimyasal kirliliğin azaltılmasında ve ağır metallerin maddelerden uzaklaştırılmasında önemli bir rolü vardır.Bu yüzden adsorpsiyonun uygulanma süresi ile birlikte adsorbentlerin maliyetinin düşük olması ve rahatlıkla temin edilebilmesi gözardı edilemez.. Bu nedenle, uçucu kül, aktif çamur, sentetik polimerler,doğal polimerler, zeolitler,meyve atıkları ile bitkisel ve zirai atıklar adsorban olarak tercih edilebilirler.

Adsorpsiyon, tekstildeki boyar maddeleri gidermede diğer yöntemlerden çok daha etkilidir. Bu nedenle son yıllarda hem sulardan çeşitli organik maddeleri gidermek için hem de renk giderilmesinde bu materyallerin bir veya birden fazlası bir araya getirilerek adsorplayıcı maddeler elde edilmiştir (Eren ve Acar, 2004).

1.1.8. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki temas süresini belirleyebildiği gibi, adsorpsiyonun hangi basamaklarda gerçekleştiğini de ifade etmektedir. Adsorpsiyon işlemi birkaç basamakta gerçekleşmektedir.

1. Birinci basamakta gaz veya sıvı fazdaki iyon ve moleküller katının yüzeyine doğru hareket ederler.
2. Hareket eden bu partiküller adsorbanın gözenek boşluklarına doğru ilerleyerek, gözenek difüzyonu meydana getirirler.
3. Son olarak adsorplanan madde, adsorbanın gözenek yüzeyinde fiziksel ya da kimyasal olarak birikir ve adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Bu süreç adsorpsiyonda en hızlı gerçekleşen kısımdır.

Kinetik modeller zamana bağılı olarak aşağıda belirtilen modellerde incelenmektedir.

1. Psödo Birinci Derece Denklem (Lagergen Denklemi)
2. Psödo İkinci Derece Denklem (Ho-McKAY)
3. Elovich Eşitliği
4. Weber-Morris Modeli (Orbak, 2009).

1.1.8.1. Lagergren modeli (Birinci derece kinetik model)

Lagergren'in (Lagergren1898) geliştirdiği kinetik model, yalancı birinci dereceden kinetik modelidir. Bu modelin hesaplaması ise 1.1 denklemi ile gerçekleştirilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1.1)$$

Burada k adsorpsiyonun birinci derece hız sabiti; q_e , dengede adsorplanan madde miktarını ve q_t , t süre sonunda adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir.

1.1.8.2. Ho Mc Kay modeli (İkinci derece kinetik model)

Ho Mc Kay'ın geliştirdiği bu model, ikinci derece kinetik modeldir. Adsorplama kapasitesinin zamana bağılı olarak nasıl değiştiğini gösteren bağıntı 1. 2 de olduğu gibidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.2)$$

Lagergren ve Ho Mc Kay kinetik modellerinde adsorpsiyonun hızını basamak olarak belirleyen etken, adsorplayan ile adsorplanan arasında elektronu paylaşma ya da elektronu değiştirme neticesinde bağların yeniden şekillenmesi, yani kimyasal adsorpsiyon kabul edilmektedir.

1.1.8.3. Elovich kinetik modeli

Katının yüzeyinde kimyasal adsorpsiyonun nasıl gerçekleştiğini açıklamaya yarayan bu model, Roginsky ve Zeldovich'in geliştirdiği model olarak literatürde yerini almış ve 1.3 no'lu denklem şeklinde ifade edilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.3)$$

1.1.8.4. Weber-Morris kinetik modeli

Bu modele göre sınır tabaka direnci, çözeltilinin adsorpsiyonundaki hız, denge ve bunlara bağlı olarak temas süresini etkilemektedir. Adsorplayıcının yüzeyinden adsorplanmış maddeyi uzaklaştırmada parçacık içi kütle transferi ve ya sıvı faz kütle transferi etkilidir. Hem adsorpsiyonun kinetiğine hem de sürecine difüzyonun etkisi 1.4 denklemi ile gösterilmiştir (Akkaya, 2012).

$$q_t = k_i \sqrt{t + C} \quad (1.4)$$

1.1.9. Adsorpsiyon izotermi ve denklemleri

İzoterm; Sıcaklığın sabit olması şartı ile gazların basınçları ile hacimleri arasında ilişki vardır. Bu ilişkiye bağlı olarak çizilen grafiklere izoterm grafikleri denir. Bu grafikte elde edilen eğriler hiperbol şeklindedir. En temel açıklama ile $P.V=K$ (sabit) şeklinde yazılabilen bu ifade Boyle-Mariotte yasasıdır. Adsorpsiyon izotermi, kilin bir maddeyi ne kadar adsorplayacağı konusunda bizi aydınlatmaktadır. Burada hangi maddeyi adsorplayacak ise, onun sıcaklığına, özelliklerine ve derişimine bağlı olarak madde miktarı değişiklik gösterecektir. Sıcaklık sabit olmak koşulu ile adsorbanın adsorpladığı madde miktarı ile konsantrasyon ve denge basıncı arasındaki ilişkiyi veren bağıntı adsorpsiyon izotermidir (Akyıldız, 2007).

Adsorpsiyon izotermlerinin amacı adsorpsiyon mekanizmasının matematiksel yöntemlerle ifade edilmesidir. Burada elde edilecek olan, adsorpsiyon süresince

çözeltide kalan madde miktarı ile adsorbanın yüzeyinde biriken madde arasındaki dinamik dengenin olmasıdır (Güneren, 2010).

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve McKay,1999).

Adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan kavramlar, adsorpsiyon dengesini ifade etmektedir. Burada C_e çözeltide kalan madde miktarı ile q_e olarak bilinen adsorplananın birim ağırlığı başına düşen tutulmuş madde miktarı arasındaki ilişkiyi açıklar. Konsantrasyon gazlar için genellikle kısmi basınç ya da mol yüzdesi olarak, çözeltiler için ise, kütle birimleri (mg/L, mol/L, ppm.) şeklinde ifade edilir (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyon izotermi bu çalışmalarda en önemli etkenlerdir. Bu izotermi şöyle sıralanabilir.

- Langmuir İzoterm modeli
- Freundlich İzoterm modeli
- Brunaur-Emmet-Teller (BET) İzoterm modeli

1932 yılında yüzey kimyası çalışarak nobel ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmiur (1881-1957) , 1916 yılında katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını tayin etmek ve birçok sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak için kendi adıyla anılan basit izoterm denklemini elde etmiştir.

Birinci model olan Langmiur'a göre, adsorbentin yüzeyinde doymuş halde tek bir tabaka meydana getiren adsorplanan maddenin molekülleridir. Yani bu teorik model yüzeydeki tüm modellerin aynı, tek düze olduğunu ayrıca adsorplanan maddelerin moleküllerinin kendi aralarında hiç bir etkileşimde bulunmadığını ifade eder. Irving Langmiur, özellikle kimyasal adsorpsiyonda ve daha birçok halde bir doymuşluk olduğunu ifade etmektedir. Bunu açıklamak için de adsorpsiyonun yüzeydeki dinamik denge durumunu ve tek moleküllü tabaka durumunu ele alarak kendi adıyla anılan teoremi bağıntı haline getirmiştir (Akyıldız, 2007).Bağıntı aşağıdaki şekildedir;

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.5)$$

Burada q_e (mg/g), adsorplayanın birim ağırlığı başına adsorplanmış madde miktarını, C_e ise, (mg/L) litre başına adsorpsiyon işleminden sonra artı kalan madde miktarını temsil etmektedir. Ayrıca, Q^0 ve b sabitlerinin tesbiti, $1/q_e'$ e karşı gelen $1/C_e$ eğrisinden sağlanmış olur (Yener, 1999; Eren ve Acar, 2004).

İkinci model olan Freundlich modeline göre ise, adsorbentın derişimin artmasına bağıli olarak adsorpsiyonun kapasitesi artar. Dahası aynı bağı enerjisine sahip yüzeylerde ve adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu kabul ettiğimiz durumlarda bu model, Langmuir izoterminden elde edilmiş bir denklemdir. Burada adsorban miktarı q_e olan adsorbent, dengede iken gram başına düşen adsorplanan madde miktarını, C_e ise konsantrasyonu vermektedir. Freundlich eşitliğı ise 1.6 de olduğu gibi;

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.6)$$

şeklinde yazılır ve her iki kısmın logaritması alınarak bağıntı yeniden düzenlenirse 1.7 şeklinde olur.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.7)$$

Bu bağıntıda görülen $\ln q_e$ nin, $\ln C_e$ ye karşılık gelen değeri grafik üzerindeki eğrisi bir doğru olacaktır. Burada heterojenite faktörünü $1/n$ temsil etmekte ve n doğrunun eğimini K_F ise ekstrapolasyonu temsil etmektedir. Bu bağıntıdaki $1/n$ değeri yüzeyin heterojen olması ile ilgilidir.

Brunaur-Emmet-Teller (BET) olan üçüncü yöntemde ise, Langmuir'dan farklı olarak birden fazla tabakaya sahip olan adsorpsiyon proseslerinin açıklanabilmesi amacıyla Brunaur-Emmet-Teller tarafından geliştirilmiş bir izoterm yöntemidir. Bu yöntemde göre adsorbentın yüzeyinde birden fazla tabaka oluşması durumunda Langmuir'den daha kullanışlı olduğu görüşü hakimdir. Çünkü her bir tabakaya ayrı ayrı Langmuir izotermine uygulanmış şekli gibidir (Karada, 2008).

Brunaur, Emmet ve Teller'in bu konuda ki varsayımları aşağıdaki şekildedir.

- I. Katıların yüzeyi tek molekülle tabaka ile kaplanmadan önce bir kısım çoklu moleküler tabakalar ile kaplanır

- II. İlk tabaka dışında, gazın sıvılaştırma kuvvetleri ile bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri aynı değere sahiptir.
- III. Her bir tabakanın denge halinin oluşması için adsorpsiyon dengesinin gerçekleşmesi gerekmektedir.

Brunaur-Emmet-Teller (BET)'in bu varsayımlara dayanarak oluşturdukları izoterm denklemi 1.8 deki gibidir (Akyıldız, 2007).

$$\frac{P}{n^a(P^0-P)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)}{n_m^a C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (1.8)$$

Bu bağıntıdaki n^a , P/P^0 ifadesi relatif basınçta adsorplanmış olan gaz miktarını; n^a , m ise tek tabakanın yüzeyi kaplama kapasitesini ifade eder. Ayrıca C , BET sabitidir değeri de izotermin şekline göre değişmektedir.

Bu analizde amaç katı ya da toz halde bulunan numunenin birçok boyutta (mikro, mezo, makro) fiziksel adsorpsiyon yöntemini kullanarak yüzey alanlarını, yani gözeneklerin boyutlarını ve dağılımlarını tespit etmektir. Bu işlem düşük basınç ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir

1.1.10. Farklı izotermeler

Langmuir, BET ve Freundlich izotermeleri en çok bilinen ve sık kullanılan izotermelerdir. Bunların dışında farklı izotermeler de kullanılmaktadır. Bu izotermeler genellikle özel durumlar için elde edilmişlerdir.

- *Dubinin-Radushkevich*: Adsorbanın gözenek yapısına göre, sorpsiyon eğrisini karakterize etmek amacı ile kullanılır.
- *Toth*: Kullanılan adsorbanın yüzeyi heterojen ise bu yöntem tercih edilir.
- *Sips*: Adsorpsiyonun merkezini birden çok adsorbat molekülünün kaplaması durumunda kullanılır
- *Redlich-Peterson*: Langmuir ile Freundlich izotermelerinin özellikleri tek bir denklem altında toplanmıştır(Erdoğan, 2005).
- *Temkin*: 1941 Yılında Temkin ve Pyzhev'in çalışmaları, adsorban ile adsorbat ve adsorpsiyon ısıları arasındaki etkileşimi inceleyerek yeni bir izoterm modeli

geliştirmişlerdir. Bu çalışmada yüzeydeki tüm moleküllerin enerjilerinin lineer olarak azalmasının nedeni adsorbanın yüzeyinin heterojen yapıda olmasından kaynaklanmaktadır.

Bu izotermde, adsorbe edilen maddeler arasındaki etkileşimler dikkate alınmakla birlikte, çözeltide bulunan tüm moleküller için adsorpsiyon entalpisi hesabı geliştirilmiştir. Bununla ilgili bağıntı ise 1.9 da olduğu gibidir.

$$q_e = B \ln AT + B \ln C_e \quad (1.9)$$

Burada b değeri adsorpsiyon ısıyla ilgili sabittir ($J.mol^{-1}$) ve $B=RT/bT$ şeklinde ifade edilir. bT Temkin izoterm sabitidir. AT denge bağlanma sabitidir ($L g^{-1}$). T mutlak sıcaklıktır (K). R ideal gaz sabitidir ($J mol^{-1} K^{-1}$). B ve AT değerleri sırasıyla q_e ye karşı $\ln C_e$ nin çizilen lineer grafiğin eğim ve kesim noktasından hesaplanır.

1.2. Ağır Metaller

Ağır metal, tam olarak tanımlanamamış, açık ve metalik özelliğe sahip tüm elementlere verilen genel bir isimdir. Bu metaller geçiş elementleri olarak periyodik cetvelde en geniş yer tutmaktadırlar. Ağır metallerin sayısı 60'dan fazla olup bunlardan bakır, kurşun, demir, kobalt, kadmiyum, krom, kalay, nikel, çinko, alüminyum, vanadyum, molibden, mangan en çok bilinenlerdir. Bu elementler doğada genel olarak kararlı bileşikleri olan sülfür, silikat, oksit ve karbonat bileşikleri haldedirler(Çay, 2014).

Uykun'a göre, yeryüzünde doğal halde bulunan, bozulmayan, yok edilemeyen ve yoğunlukları $5 g/cm^3$ ten daha fazla olan bileşiklerdir(Uykun, 2016). Ağır metaller biyolojik ve jeolojik olarak yapısal değişime uğramakta, buldukları bölgeden parçalanarak çok uzak yerlerde yığınlar oluşturabilmekteler. Bunun sonucunda o yerlerde konsantrasyonları artmaktadır. Bunun en güzel örneği, Grönland'daki buzullarda kurşun konsantrasyonunun gittikçe artması bu ağır metalin dağılım ve taşınmaya maruz kaldığını göstermektedir (Sarı, 2009).

Doğada önemli kirletici grubunda yer alan ağır metallerin toksik ve kansorejen etkileri bilinmektedir. Ağır metallerin biyolojik süreçlere katılma durumlarına göre,

yaşamsal veya yaşamsal olmayan olarak ayrılır. Bu ağır metallerin yaşamsal olarak bulunması yani biyolojik reaksiyonlara katılmaları için, organizmaların yapısında gerektiği oranda bulunmaları ya da düzenli bir şekilde besinler aracılığı ile alınmaları gerekmektedir. Ancak yaşamsal olmayan ağır metallerin eser miktardaki konsantrasyonları dahi ciddi sağlık problemleri oluşturabilmektedir. Ağır metalin yaşamsal değeri organizmadan organizmaya farklılık gösterir. Hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gereken nikel, bitkiler için zararlı bir elementtir (Filiz, 2007).

1.2.1. Kurşun

Bilinen en eski metallere biri olan Kurşun (Pb) periyodik tablonun 14 numaralı grubunda bulunan yumuşak, gümüşü beyaz veya grimsi bir renge sahip metaldir. Kurşun dövülebilen, biçimlendirilebilen, yoğun ve zayıf elektrik iletkenliği olan bir metaldir.. Antik Çağ'dan beri bilinmektedir ve Romalılar tarafından su taşıma borularında uzun dönem kullanılmasının da işaret ettiği üzere korozyona karşı dayanıklıdır. İÖ 6. ve 7. Binyıla ait dönemlerde İran, Mısır ve Mezopotamya da kurşundan yapılan çeşitli eşyalar yapılan kazı çalışmalarında bulunmuştur. Türkiye de ise İÖ 6500 yıllarına ait olduğu tespit edilen kurşundan yapılmış boncuklar Çatalhöyük'te bulunmuştur. İlk ve orta çağ da kullanılan kurşun özellikle savaş aletlerinde, süs eşyalarında, lehim ve kaplamacılıkta tercih edilmiştir. Daha sonra ise mancınıklar için güller ve kurşun mermiler üretilirken, mimarlıkta da kullanıldığı ortaya çıkmıştır(Çelik, 2010).

Kurşun atom numarası 82 ve atom kütlesi ise 207,19 g/ mol dür. Kurşun doğada birçok kararlı izotopa sahiptir. Doğada bulunma oranlarına göre ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb , ve ^{204}Pb yazılabilir(Güneren, 2010).

İlk kullanım yıllarında kurşun Babil'iler tarafından yazıtların kayıt altına alındığı metal levhalar olarak kullanılmıştır. Romalılar ise kurşunu tabletlerde, su borularında, madeni para yapımında ve mutfak eşyası yapımında kullanmıştır. Buna bağlı olarak nihai kullanımın neticesinde gerçekleşen kurşun zehirlenmesi Augustus Ceaser döneminde bilinmekteydi. Doğada çok miktarda bulunan elementler arasında 34.sıradadır (Eskier, 2017)

Kurşunun kullanım alanlarında tercih edilmesinin başlıca kaynağı dövülebilmesi, şekil alabilmesi, düşük erime noktasına sahip olması, yüksek yoğunluğa

ve yüksek enerjili radyasyonlara karşı yüksek absorbe etme yeteneğine sahip olması gibi faktörlerdir. Eritilmiş kurşun saf gümüş ve altın için mükemmel bir solvent ve toplayıcıdır.

İlk kesildiği anlarda kurşun hızlıca oksitlenmektedir. Kurşun seyreltik nitrik asit içerisinde çözünmesine karşılık sadece yüzeysel olarak hidroklorik ve sülfürik asit saldırısına maruz kalmaktadır. Yukarıda bahsi geçen kimyasal dayanımdan ötürü çatılarda, toprak veya su altında bulunan elektrik kabloları için yapılan kaplamalarda korozif maddelerin taşınması için tasarlanmış su borularında önemli miktarda kurşun kullanılmaktadır.

Kurşun batarya üretimi gibi birçok farklı alanda da kullanıma sahiptir. Mermi yapımında, taşıyıcı alaşım yapımında ve kalay bileşiminde de kullanılmaktadır. Ağır ve endüstriyel makinelerde gürültü ve titreşimi azaltmak için kurşun bileşiklerinden yapılmış levhalar kullanılabilir. Kurşun, kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik radyasyonu efektif bir şekilde emdiği için nükleer reaktörler, parçacık hızlandırıcıları, X-ray cihazları ve radyoaktif materyallerin taşınması ve depolanması için geliştirilen kapların etrafında koruyucu bir kalkan olarak kullanılır.

Kurşun ve bileşikleri toksik özellik göstermektedir ve vücut tarafından tutulur ve uzun süre biriktirilir. Bu durum kümülatif zehirlenme olarak da bilinmektedir ve ölümcül miktarlara kadar süreç devam edebilmektedir. Kurşun bileşikleri ele alındığında çözünürlük ve toksitlik seviyesi doğru orantılıdır. Çocuklarda kurşun birikimi kognitif bozukluklara yol açabilmektedir. Yetişkinlerde ise ileri seviyede böbrek hastalıklarına yol açabilmektedir. Kurşun zehirlenmesinin belirtileri arasında karın ağrısı, ishal ve onu takriben kabızlık, bulantı, kusma, baş dönmesi, baş ağrısı ve genel halsizlik yer almaktadır (Dündar ark., 2012).

1.2.2. Bakır

Bakır grubu metalleri olarak adlandırılan ve periyodik sistemde 1. Yan grup (29, 47, 79 atom numarasına sahip) olan altın, gümüş ve bakırdır. Cu ile sembolize edilmekte olup, atom numarası 29, atom ağırlığı 63,57dir. Değerliliği ise I ve II olan bakırın yoğunluğu ise 8,92 – 8,93 olarak bilinmekte, ergime noktası 1083 °C ile 1084 °C

arasındadır. Kaynama noktası 2300 °C olan bakırın ergime ve kaynama noktası 43 kcal/kg dır.

Bakırın tarihçesi çok eskiye dayanmaktadır. Bakır kimyasal bir element olup kendine has kırmızımsı bir renge sahiptir. Periyodik tabloda 11. grupta yer alan metal alışılmadık derecede iyi elektrik ve ısı iletkenliğine sahiptir. Doğada bakır serbest halde bulunmaktadır. Bakır ilk olarak taş devrinin ardından yeni taş devrinde taşın yerine kullanılmaya başlanmıştır. Metalürji bilimine göre bakır Mezopotamya'da M.Ö 4000 civarında kalıplar halinde şekillendirilmiştir. Roma ise bakır ihtiyacının neredeyse tamamını Kıbrıs'tan temin etmiştir.

Doğal bakır birçok yerde bazaltik lav içerisinde ana mineral olarak bulunmaktadır. Ayrıca sülfür, arsenit, klorür ve karbonat gibi bakır bileşiklerinden de elde edilmektedir. Bakır birçok mineral ile - kalkopirit, bornit, malahit ve azurit, vb. bir araya gelmektedir. Bakır, hayvanların kanındaki hemoglobininde demir gibi, mavi-kanlı yumuşakçaların ve kabukluların hemosiyanininde ise oksijen taşımacılığında rol almaktadır. İnsanlarda ise hemoglobin oluşumunu katalize etmektedir. Şili'deki Andes Dağları'ndaki yatak bilinen en büyük yataktır. Diğer büyük bakır üreticileri ise Peru, Çin ve ABD olarak sıralanabilir.

Bakır ticari olarak genelde eritme veya süzme yolu ile üretilmektedir. Bunu takip eden üretim şekli ise sülfat çözeltilerinden elektrodpozisyon ile bakır elde edilmesidir. Dünyada üretilen bakırın büyük çoğunluğu elektrik sanayisi tarafından kullanılmaktadır. Kalan miktarın büyük kısmı ise diğer metaller ile alaşım yapılmasında kullanılmaktadır. Bakırın ana bileşen olduğu önemli alaşımlar; pirinç (bakır & çinko), bronz (bakır&kalay) ve nikel gümüş (bakır&çinko&nikel&gümüş) olarak sıralanabilir. Monel de dâhil olmak üzere birçok bakır nikel alaşımı mevcuttur. Berilyum bakır ısıl işleme sertleştirilebilmesinden ötürü sıra dışı bir alaşımdır. Bakır birçok madeni parada da kullanılmaktadır. Tunç Çağı'ndan Demir Çağı'na geçilmesi ile demir ile beraber ikincil kullanımda bakır önemli bir yer tutmuştur. 1960'lar itibari ile daha ucuz ve bakıra nazaran fazla miktarda olan alüminyum bakırın yerini almıştır.

Bakır özellikle güçlü veya sert değildir ve kolaylıkla dövülüp şekillendirilebilir. Soğuk işleme vasıtası ile kuvvet ve sertlik arttırılabilmektedir. Oksijen, azot, karbondioksit ve sülfür dioksit gibi yaygın gazlar, erimiş bakırda çözünür ve katılmışı metalin mekanik ve elektriksel özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir.

Bakır oksidasyon evresinde +1 ve +2 değerler alarak bileşik oluşturmaktadır. Fakat özel koşullarda üç değerlilikli bakır bileşikleri hazırlanabilir. Üç değerlilikli bakırın sulu çözelti içerisinde birkaç saniyeden fazla dayanamadığı çalışmalarla gösterilmiştir.

Bakır (1) bileşiklerinin hepsi diyamanyetik özellik göstermektedir ve birkaç istinası hariç tamamı renksizdir. Yaklaşık olarak yıllık Dünya’da 8.500.0000 ton bakır üretimi gerçekleştirilmektedir(Çağırankaya, ve ark., 2006 ; Ethem, 2010)

1.2.3. Kil

Kil terimi kayaç anlamı taşımamasının yanı sıra, toprak ve sedimenter kayaçlardaki mekaniksel olarak yapılan analiz sonuçlarına göre, tanecik boyutunu yani taneciğin iriliğini ifade eden bir kavramdır. Wentworth, 1922 yılında tanecik boyutu 4 mikrondan (1/256 mm) daha küçük olan taneciklere kil denilmesini teklif etmiştir. Uddin’e göre; Kil, 2 μ m’den (25,400 μ m= 1 inç) daha küçük partikül boyutuna ve aynı kimyasal bileşim ile ortak kristal özelliğine sahip madencilik familyasının ortak ismidir (Uddin, 2017).

Kilin tarihçesi ile ilgili olarak yapılan araştırmalara göre, yaşadığımız gezegende büyük patlamanın ardından yerkabuğunu meydana getiren bazalt ile atmosferin etkileşimi neticesinde oluştuğu literatürde yer almaktadır. Killerin kullanımı tahmini olarak 7000 yıl öncesine dayanmakta ve eski Mısır (çamaşır toprağı) ile Yunan ve Romalıların kullandığı resim ve yazılarla günümüze kadar gelmiştir. Killerle ilgili olarak yazılan ve ilk bilimsel kaynak olarak kabul edilen “On Stones” , İ.Ö 315-314 tarihleri arasında Theophrastus tarafından yazılmış ve bu güne ulaşmıştır.

Özellikle kimya ve mineroloji açısından önemli olan bu kaynağa göre çeşitli amaçlar için kullanılan bu topraklar Samian, Melian ve Kimolian olarak kategorize edilmiştir. Samian (kaolen) kili seramik yapımı işinde, Melian, ince kuvars içerdiğinden resim ve boya malzemesi olarak kullanılıyordu. Kimolian (Ca- montmorillonit) ise iki renkli olup (Beyaz ya da kırmızı) 2000 yıl süresince çamaşır yıkanması (ağartıcı olarak) işinde ve ilaç yapımında kullanılmıştır.

Killer ile ilgili bilimsel çalışmalar ise 19. Yüzyılın ilk çeyreğinde bileşimleri ve diğer özellikleri araştırılarak başlamıştır. Karışık kimyaya sahip olan killerin tek bir

formülle ifade edilmesi mümkün değildir. Sadece saf kil olarak tabir edilen Çin kili büyük oranda kaolin içermesi nedeni ile ($2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$) şeklinde formüle edilmiştir. Bu nedenle killeri meydana getiren mineraller ve bunların yapısı incelenerek sınıflandırmalar yapılmıştır (Köroğlu, 2007).

1.2.3.1. Kil mineralleri

Kil minerallerinin karmaşık ve çok çeşitli olmalarının nedeni, bünyelerinde fazla miktarda yabancı madde barındırmalarıdır. Ayrıca oluşum yerlerinin ve özelliklerinin farklı olmasından kaynaklı olarak birçok sınıflandırmaya ayrılabilirler. Bu sınıflandırmalar;

- ❖ Mineral özelliklerine göre oluşan gruplar: Klorit, Kaolin, Montmorillonit (smektit), Mika, İllit, Attapulgit
- ❖ Ü yapısına göre kil grupları: Amorf, kristal
- ❖ Kimyasal içeriklerine göre kil grupları: Alüminyum (Büyük oranda), boksit, demir, kalsit, silikat, karbonat
- ❖ Fiziksel özelliklerine göre kil grupları: Plastiklik özelliği, tanecik boyutu, renk özelliği, Isıya dayanıklılık (refrakter) (Malayoğlu,1995).

Farklı şekillerde sınıflandırılan kil mineralleri, genel bir görüş birliği sağlamamakla beraber araştırmacılar tarafından kabul görenler aşağıda tablolarda verilen şekildedir(Köroğlu,2007; Özgüven, 2011).

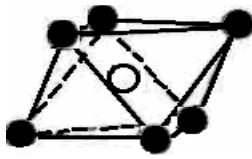
Çizelge 1.1. Degens'in kil mineralleri sınıflandırma tablosu

YAPI BİÇİMİ	GRUPLAR	TÜRLERİ
İki Tabakalılar	Kaolinit Grubu	Kaolinit
	a)Eş Boyutlu	Dikit
	Tek yönde Uzayan	Halloysit
	Smektit Grubu	Montmorillonit
Üç Tabakalılar	İllit Grubu	Bedielit
		İllit
	Vermikülit Grubu	Vermikülit
4 Tabakalılar	Klorit Grubu	Klorit
		Sepiyolit
Zincir yapıya sahip olanlar	Sepiyolit Grubu	Atapulgit Paligorskit

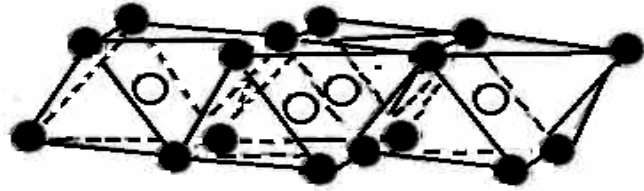
Çizelge 1.2. Kil mineralleri sınıflandırması (Jensen ve Bateman 1981)

Gruplar	Bileşimleri	Kökene	Oluşum Yerleri
A. Kaolinit			
1. Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H,A	Çin kilinde, topraklarda, yan kayaçlarda
2. Dikil	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H	Yan kayaçlarda YD
3. Nakrit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H	Yan kayaçlarda YD
4. Anoksit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	A	Topraklarda YD
5. Halloysit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H,A	Topraklarda
6. Endellit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	A	Topraklarda
B. Simektit			
1. Montmorillonit	$[Na_2, Ca]Mg_2Al_{10}Si_2O(OH)_{12}$	H,A	Topraklarda, Bentonitlerde
2. Nantronit	$[Na_2, Ca]FeSi_2 2Al_{20} O(OH)_{12}$	H	Yan kayaçlarda
3. Saponit	$[Na_2]Mg_{18}Si_{22}Al_2O_{60}(OH)_{12}$	H	Damarlarda
4. Baydellit	$[Na_2]Al_{13}Si_{19}Al_5O_{60}(OH)_{12}$	H	Damarlarda
5. Hektorit	$[Na_2]Li_2Mg_{16}Si_{24}O_{60}(OH)_{12}$	A	Salbantta
C. Hidromikalar			
İllit	$(OH)_4K_2(Si_6Al_2)Al_4O_{20}$	A	Topraklarda, denizel killerde
D. Diğerleri			
1. Atapulgit	$Mg_5Si_8(OH)_4 \cdot 4H_2O$	A	Lekeci kili
2. Sepiyolit	$Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	-	
3. Allofan	$Al+SiO_2+H_2O$	A	Killerde, topraklarda

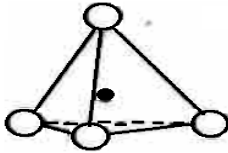
A= Kimyasal ve fiziksel ayrışma; H= Hidrotermal; YD= Yaygın değil



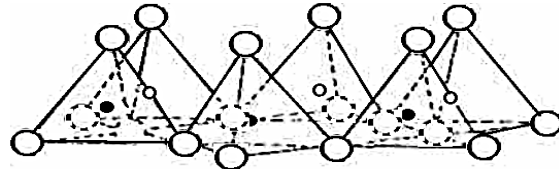
a) Tek olarak gösterilen oktahedral birim



b) Tabaka halinde gösterilen oktahedral birim



c) Tek olarak gösterilen silis tetrahedral birim



d) Tabaka halinde gösterilen silis tetrahedral birim

Şekil 1.2. a,b,c,d Oktahedral ve tetrahedral kristal yapısı.

Tetrahedral yapıtaşları köşelerden birbirleri ile birleşip merkezde bulunan silisyum atomları ile düzgün altıgen oluşturarak “ silika” adlı düzgün dörtyüzlü tabakayı meydana getirirler(Köroğlu,2007).

Killerin hangi koşullarda ve nasıl oluştuklarını belirlemek için çeşitli sentezler yapılmıştır.

Bunlardan birincisi; Yüksek basınç ve ısı etkisi ile oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler

İkincisi; Kristalin mineraller ve kimyasal ayıraç yöntemi ile yapılan sentezler

Üçüncüsü ise; Normal basınç ve sıcaklık etkisi ile oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezlerdir.

Ayrıca düşük basınç ve sıcaklıkla asidik ortamda kaolinit tipi mineral oluşurken, alkali iyon olarak potasyum bulunup yoğunluğu belirli bir miktarın üzerinde olursa, montmorillonit ya da mika oluşur. Montmorillonitin oluşması için magnezyumun varolması da gerekmektedir. Kaolin tipi mineraller ise genellikle, illit, klorit ve montmorillonitten, $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile ayrışıp, kaolinin iyi olması durumunda 2/1 oranında diğerlerinin ise 3/1 oranında olduğu belirlenmiştir (Köroğlu, 2007).

Çizelge 1.3. Çeşitli kil minerallerinin kimyasal bileşimleri

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	H_2O	Toplam
Kaolinit	46.90	37.40	0.66	0.27	0.29	0.84	0.44	0.18	12.95	99.92
Nakrit	44.75	39.48	0.53	0.19	0.13	0.34	0.22	-	14.40	100.94
Dikit	46.86	37.12	1.43	0.09	0.22	0.60	0.07	0.51	12.99	99.89
Halloysit	44.75	36.94	0.31	-	0.11	0.60	-	-	17.42	100.01
Anauxit	54.32	29.96	2.00	0.14	0.32	-	0.37	-	12.64	99.75
Nontronit	40.54	5.19	31.63	0.06	1.92	0.24	0.14	-	20.75	100.47
Klorit	31.44	17.62	-	37.64	-	-	-	-	13.19	99.89
Proklorit	23.69	21.26	26.52	17.60	3.22	-	-	-	7.63	99.92
Sepiyolit	52.50	0.60	2.99	21.31	0.47	-	-	-	21.27	99.14
Atapulgit	57.85	7.89	2.82	13.44	0.30	0.08	0.53	-	16.95	99.86

Killerle ilgili yapılan araştırmalarda, killerin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş olup, kullanım alanlarına göre farklı özelliklere sahip olması aranır. Daha derin yataklarda ise illit ve montmorillonit killeri mevcuttur. Fakat göreceli şekilde

silis içermeyen laterit, boksit ve opalin ile bunlardan ayrıcalıklı olan tripolin ise tropikal iklim koşullarını sağlayan bölgelerde oluşmaktadır (Karaağaç, 1981).

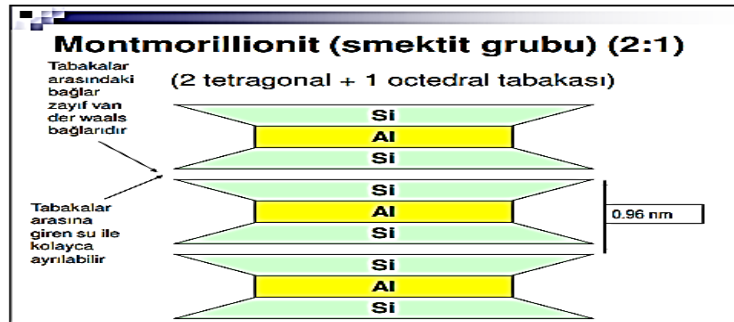
Kil minerali tanımı yapılırken, killere etki eden beş faktörün bilinmesi gerekir.

- Kilin mineral bileşimi
- İhtiva ettiği organik maddeler
- Kil dışı mineral bileşimleri
- Çözülen tuzlar ile yer değiştirebilen iyonların bulunması ve doku

Kili oluşturan minerallerin bileşimi ve cinsi kil malzemelerinin özelliklerine etkisi yönünden son derece önemlidir. Çünkü bunların bileşim ve yapısı her kil türünün farklı özellikte olduğunu ortaya koymaktadır. Kil olmayan herhangi bir mineral bileşimi kilin malzemesinde önemli rol oynayabilir. Örneğin, seramik killerinde pirit ve kalsit partikülleri zararlı madde sınıfında yer alırlar (Akıncı, 1968).

1.2.3.1.1. Montmorillonit

İlk keşfi ABD Wyoming eyaleti civarında FordBenton bölgesinde yapılmıştır. Bu kil plastisite özelliği yüksek ve kolloidal yapıdadır. Smektit ve bentonit grubunda yer alan kile ABD’de bentonit adı verilmiştir. Aynı özellikleri taşıyan başka bir kil, Fransa’nın Montmorillon bölgesinde keşfedildiğinde ise montmorillonit adını almıştır. Montmorillonit kili, Bentonit kilinin içerisinde %80 den daha çok bulunmaktadır. Endüstride çok kullanıldığı bilinen montmorillonit 2:1 tabakaya sahiptir. İki silika (tetrahedral) tabakanın arasında bir gipsit (oktahedral) tabaka mevcuttur (İşçi, 2015).



Şekil 1. 3. Montmorillonit kil minerali tabaka yapısı (M.A.Ersoy Ü. Ders Notu).

Montmorillonit, smektit grubu içerisinde yer almakla beraber bağ kuvvetleri oldukça zayıftır. Bağ kuvvetleri Van der Waals ya da katyonlarla sağlanmaktadır.

Su tabakalar arasına girerek tabakaları birbirinden ayırır. Bu grupta yer alan killer su ile şişer ve hacimleri artar. Montmorillonit kilinde Si/Al oranının 7/1 olduğu bilinmektedir. Bu nedenle illit kiline oranla daha az alkali barındırmaktadır. Ara tabakası mevcut, gevşek bağlı ve yüksek oranda iyon değişme özelliği vardır. Bu nedenle kütlelerinde plastiklik özelliği fazla olup, ara tabaka su alma özelliğinden dolayı şişmektedir (Sazcı, 2001).

Bentonit kili, montmorillonitin ticari adı olarak yer almaktadır. . Smektit grubu olan bu killerin yapıları alüminyum silikat olan kaolinit gibi olmalarına karşın görünüşleri çok farklıdır. Bunların yapılarında sodyum, magnezyum, demir ve kalsiyum gibi elementler mevcuttur.

Bentonitin eskiden en çok kullanıldığı alanlar:%40 Sondaj Çamuru,%30 Döküm kumu bağlama, %15 yağ ağartma işlemi ve % 15 ise diğer alanlar olarak belirlenmiştir. Teknolojinin gelişmesine paralel olarak bu alan gittikçe artmaya başlamış ve bunlara ek olarak; kâğıt lastik, gübre, boya, seramik, ilaç sanayi işlerinde, demir cevheri peletlemesi, kedi kumu, berraklaştırma işlemleri (Şarap, meyve suyu, bira) ve yağ sektöründe ise ağartma işlemlerinde kullanılmaktadır. Türkiye 280 milyon ton bentonit rezervi ile dünyadaki rezervin %15'lik dilimine sahiptir. Polimer katkısı olarak yeni yeni kullanılmaya başlayan bentonit, gazı engelleyerek ve sıcaklığı düşürerek tutuşmayı geciktirmede kullanılmaktadır. Örnek olarak plastik elektrik prizlerinin hem sıcağa hem de aleve dayanıklı olmaları gerektiğinden bu ürünlerde kullanılmaktadır.

Amcol firması 12 Eylül 2015 senesinde dünyaya, bentonitlerin Aids (HIV) ile grip virüslerini önlediği yönünde açıklamada bulundular. Nanoteknolojinin en önemli elemanlarından olan tek bir smektit kili kristalinin ebatının 2µm (2/1000000) den çok daha küçük olduğu görülmüştür(Çalışkan, 2018).

1.2.3.1.2 İllit

Hidromika da denilen illit %8 K₂O'lu alüminyum silikat bileşimine sahiptir. İllitler ayrışma ve hidrotermal ürünü olarak bulunmuş olsalar da, kökeni sedimentler

olarak kalkerli denizel tabakalara dayanmakta ve bu bölgelerde oldukça fazla illit yataklarının varlığı bilinmektedir. Saf olarak illit elde edilememiştir.

Genellikle bentonitler ve taban killeri ile Şeyl'lerde diğer kil mineralleri ile birlikte bulunmaktadır(Yetiş ve Demirkol,1984).

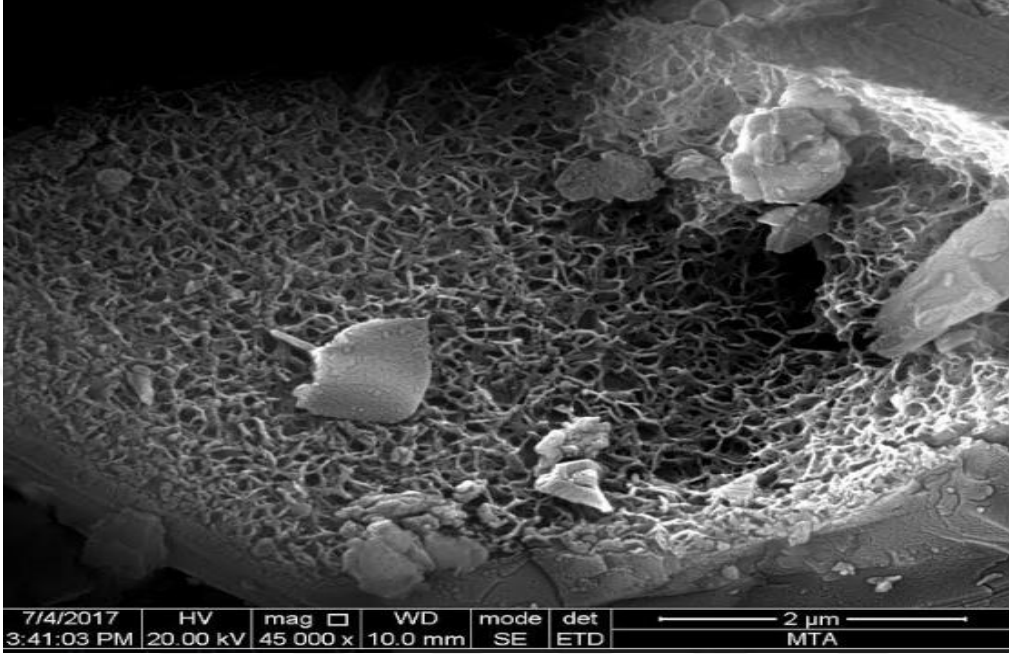
Hidrate mika kavramının kapsamı illitten daha geniş yelpazededir. İllit minerallerinde oktahedron tabakadaki bir kısım alüminyum, magnezyumla yer değiştirme yapabilir. Ayrıca muskovite oranla daha az K^+ içermektedir. Açığa çıkan enerji ile negatif yükün K^+ iyonları tarafından doyurulması, montmorillonitten farklı olarak Si atomlarının yerlerini Al atomlarına bırakmasıdır.

İllitin tabakaları arasında bulunan mesafe daima 10 Å'dur. Doyurulan katyonun cinsine bağlı değildir. Katyon değişim kapasiteleri bu minerallerde orta derecededir. Aslında illit mineralleri mika ve mika olmayan olarak iki bölümde ele alınır. Mika olanlar, mika tabakaları arasında bulunan katyonların eksilmesi sonucu oluşmakta, mika olmayanlar ise, primer minerallerin iyonlar ve koloit şeklinde ayrışması ile oluşan ürünlerin tekrar bir araya gelmesiyle oluşmaktadır (Alkan, 2008).

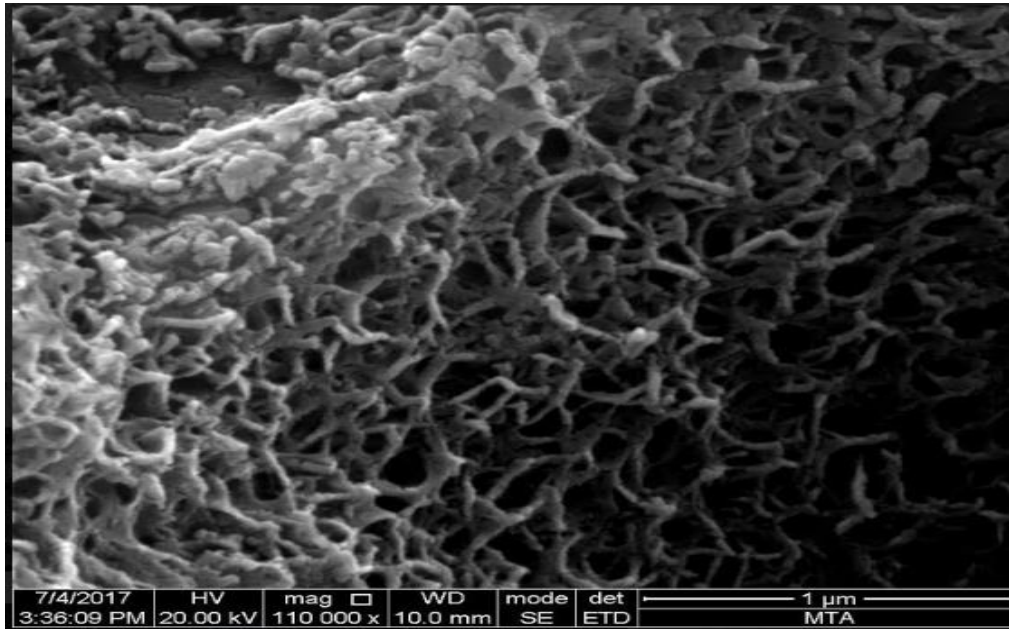
Sazcı'ya göre Glimmerin belirttiği gibi Si/Al oranı 3:1 değil, yaklaşık olarak 9:1 şeklindedir. Bu nedenle daha az alkali ihtiva etmekle birlikte valenz farkı daha da azdır ve ara tabaka bütünüyle dolmamıştır. Buna bağlı olarak iyon değişme özelliği düşüktür.

Uğur'un (2005) yaptığı araştırma da ise; İki mika cinsi olan dioktahedrik muskovit ve trioktahedrik biyotit ile yakın akrabalık ilişkisi olan illitte, tetraheder tabakaların her üç silisyum iyonuna karşılık bir alüminyum iyonu gelir. Bu yüzden de silikat tabakaların negatif olan yükleri her yarım formül için 1 olmaktadır. Silikat tabakaları arasına K iyonlarının tutunması ile yük dengesi sağlanmış olur. K iyonunun iyi polarize olması ile K iyonunun büyüklüğüne bağlı olarak, yüksek tabaka yüküne silikat tabakalarının güçlü bir şekilde tutunması gerçekleşmektedir. Bu da bir katyonun polarize olma gücü ne kadar büyük değerde ise, diğer etkenler eşit olma şartıyla tutunma o kadar güçlü hale gelir. Mikalar ile illitler arasında sürekli geçit minerallerinin olduğu bilinse de bazı yönlerden birbirlerinden farklıdırlar. Elektron mikroskobunda incelenen illitlerin düzensiz sıralanmış yaprakçıklar şeklinde olduğu görülmektedir. Kristal yapıları 10 ile 30 elementer tabakadan meydana gelmiştir. İllitin oldukça genişlemiş tabakaları mevcutsa, bu durum illit, vermikulit ya da smektitin değişken

tabakalaşması söz konusudur. Bu sırada ara tabakada yer alan Ca, Mg ve öteki katyonlar K'la yer değiştirerek suyun geçişini engellerler(Uğur, 2005).



Şekil 1.4. Doğal kilin levha halindeki SEM görüntüsü.



Şekil 1.5. Aktive edilmiş kilin levha halindeki SEM görüntüsü.

Kilin kristal yapısı levha (plakalar) şeklindedir. Ancak bunlar gözle ayırt edilemezler. Özel mikroskoplarla (elektron mikroskobu) kristal yapıları görülebilir.

MTA'ya yaptırılan SEM analizinde kilin levhalar şeklinde olduğu üstteki şekilde görülmektedir.

1.2.3.1.3. Klorit

Kimyasal Bileşimi: $(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$

Kristal Sistemi: Monoklinik kristal sistemi

Kristal Biçimi: Kristalleri plaka şeklinde, pseudo-hegzagonal, bazen prizmatik, masif, toprağımsı

Sertlik: 2 ile 3 arasında

Özgül Ağırlık: 2.6 ile 3.3

Dilini: {001} mükemmel

Renk ve Şeffaflık: Sarı, Kahverengi, yeşil ve camsı

Mika grubunun birçok özelliğini taşıyan klorit kili, birçok yönden diğer kil minerallerinin özelliklerini de taşımaktadır. Düşük ısıya sahip ortamlardaki otijenik kloritin demir yönünden zengin olduğu bilinmektedir. Klorit birincil mikaların ayrışması sonucu oluşmakta ve tüm jeolojik dönemlerdeki sedimenter kayalarda bulunmaktadır (Yetiş ve Demirkol, 1984).

Kloritler üç tabakalı ve genellikle yeşil renge sahip minerallerden oluşmaktadır. Silikat tabakaların arasında trioktahedrik hidroksit tabaka yer almaktadır. Hidroksit tabakalarla silikat tabakaları arasında çok güçlü bağlanma söz konusudur. Bu da zıt yüklerin katkısı dışında, hidroksit tabakasının OH gruplarıyla, komşusu olan tetraeder tabakasının da O iyonları ile gerçekleştirmiş olduğu hidrojen köprüleri sayesinde gerçekleşmektedir. Bu gerekçeyle klorit kili suda şişmemektedir. Bazal aralıkları 14Å değerindedir.

1.3. FT-IR

1.3.1. Infrared spektroskopisinde temel kavramlar

Molekülleri meydana getiren atomlar, sürekli hareket etmektedirler. Bu moleküllerde ötelenme, bir eksen etrafında dönme, periyodik olarak bir kimyasal bağın uzunluğunda değişme ve moleküllerdeki açılarda değişime bağlı titreşim hareketleri

sayesinde vektörel bileşenlere ayırmak olasıdır. Moleküllerde mevcut olan n tane atomun $3n$ hareket serbestisinden dönme ve öteleme hareketinden geriye kalan, $3n-(3+3)=3n-6$ ya da doğrusal pozisyondaki moleküller için $3n-(3+2)=3n-5$ adedi molekülün farklı türdeki titreşim hareketlerine aittir. Bu titreşimler esnasında atomlar tek başlarına veya gruplar halinde birbirlerine yaklaştıklarında sahip oldukları elektronlar birbirlerini iterek titreşim hareketini tam tersi yöne çevirirler. Ayrıca atomlar veya atom grupları konum olarak birbirlerinden fazla uzaklaşamazlar. Çünkü değerlik elektronlarının ortaklaşa kullanılması sonucu oluşan kimyasal bağlar bunları bir arada tutmaktadır. Aksi halde bu bağ kopar. Aynı zamanda moleküllerde mevcut olan atom veya atom gruplarını bir arada tutan bu bağ kuvvetlerinin etkisi sayesinde de titreşim hareketinin yönü tersine çevrilir. İşte bu iki sınır arasında süreli (Periyodik) olarak oluşan her bir tür titreşim hareketi kendine has bir frekansa sahiptir. Bu frekansın değeri

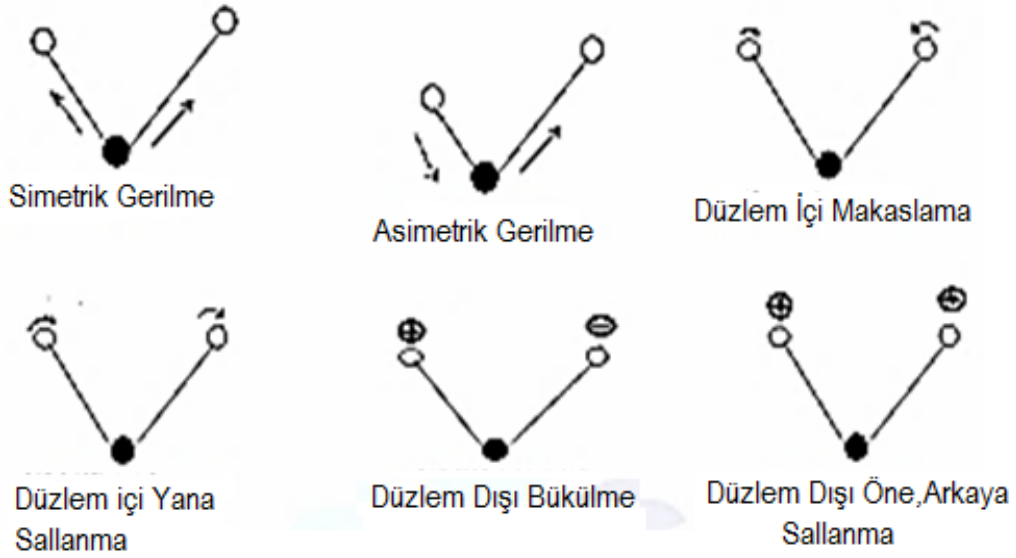
$$U = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (1.10)$$

1.10 şeklindedir. Bağındaki k titreşimin kuvvet sabitidir ve değeri dyn/cm cinsindedir. μ ise indirgenmiş kütle olarak bilinen bağın iki tarafındaki atom ya da atom gruplarının kütleleri olan (m_1 ve m_2) ile ilişkili ve ifadesi 1.11 şeklindedir.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (1.11)$$

Moleküllerdeki titreşimler, gerilme ve eğilme şeklinde ortaya çıkarlar. Ancak eğilme titreşimlerinin sahip olduğu kuvvet sabitleri, gerilme titreşimlerine nazaran daha küçüktür. Bir moleküldeki gerilme simetrik ve asimetrik olabilir, düzlem içi eğilme makaslanma ya da yana sallanma şeklinde, düzlem dışı eğilme ise bükülme veya öne arkaya sallanma formunda olabilir. Bu hareketler aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

Aşağıda verilen şekil 1.6 da (+) işareti sayfa düzleminden öne doğru olan hareketi, (-) işareti ise arka yöne doğru olan hareketi göstermektedir. Ayrıca periyodik hareketin sadece bir yarısı ifade edilmiştir.



Şekil 1.6. Moleküllerdeki gerilme şekilleri.

Çizelge 1.4. Bazı titreşimlerin infrared alanında gözlenebilme aralıkları

Titreşim Türü	Dalga sayısı aralığı, cm^{-1}
C – H gerilme	2700 – 3300
C – H eğilme	1300 – 1500
O – H gerilme	3000 – 3700
O – H gerilme (üst ton)	6700 – 7100
N – H gerilme	3000 – 3700
N – H gerilme (üst ton)	6300 – 7100
N – H eğilme	700 – 900
C – O gerilme	900 – 1300
C – N gerilme	900 – 1300
C = C gerilme	1600 – 1700
C = O gerilme	1600 – 1900
C = N gerilme	1600 – 1700
C \equiv C gerilme	2100 – 2400
C \equiv N gerilme	2100 – 2400
C – F gerilme	1000 – 1350
C – Cl gerilme	710 – 770
C – Br gerilme	500 – 670
C – I gerilme	480 – 600

Eğer molekülde rezonans söz konusu ise, ikili bağın derecesi azalma eğiliminde, tekli olan bağın derecesi ise artma eğilimindedir. Aynı zamanda ikili bağa ait olan bandın dalga sayısı 30 cm^{-1} kadar azalırken, tekli bağın sahip olduğu bandın dalga

sayısı belirli oranda artma gösterir. Molekülerde konjugasyon artarsa, buna bağlı olarak titreşim frekansları değişim gösterir. Titreşim frekansını etkileyen olaylardan bir tanesi, moleküllerde bulunan hidrojen bağlarıdır. Molekül içi hidrojen bağları incelenmekte olan molekülün derişiminden etkilenemeyebilir ancak, moleküller arasındaki hidrojen bağlarında durum tam tersidir ve incelenen molekülün derişimine bağlıdır.

1.3.2. Fourier transform infrared spektrometresi

Spektroskopik bilgi toplamak amacı ile monokromatörler aracılığı ile dalga boyları seçilerek ölçümün yapılacağı spektrofotometrelerde herhangi bir anda oluşmuş dalga boyu seçilir ve bu bilgi elde edilir. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede mevcut olan dalga boylarından o an için faydalanılmaz. Fakat dalga boyu taraması ile bir değerden diğerine değiştirilen dalga boyu farklı zamanlarda toplanır ve frekans ölçeğine dayanan absorpsiyon spektrumu elde edilir. Buna karşın bazı özel yöntemler sayesinde spektrofotometrelerde aynı anda tüm frekanslardaki bilgileri bir araya getirmek mümkün değildir. Fakat bu tür spektrofotometrelerde monokromatör yerine ışık kaynağından elde edilen tüm frekansların örnek ile etkileşimi aynı anda sağlanarak, tüm bu frekansları kapsayan bilgilerin zamana bağlı değişimi izlenir. Bir başka ifade ile taramalı yöntemdeki gibi frekans ölçeği yerine spektrum, zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeği kullanılarak elde edilen bilgilerin adı *interferogramdır*. Yani interferogram, bilinen absorpsiyon spektrumunun *Fourier transformudur*.

Fourier transform infrared spectroscopy, kısaca (FTIR), katı, sıvı veya gazın absorpsiyon, emisyon, fotokondaktivite veya raman dağılımının, bir infrared spektrumunu elde etmek için oluşturulan yöntemlerden biridir. Aslında kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmakla beraber, tüm dalga boylarını ayrı ayrı taramaya gerek kalmaksızın hızlı ve yüksek çözünürlüklü spektrumlar oluşturur. Numune miktarı az olsa dahi kısa sürede sonuç elde edilmektedir.

FTIR spektrometresi geniş spektral aralıktaki spektral bilgiyi genelde toplamaktadır. Bu da dağılım spektrometre üzerinde önemli avantajlar sağlar. Ölçümler; KBr ve ITR (elmas dedektör) ile yapılabilmektedir (Büyüksırt, 2014).

Ayrıca IR olarak bilinen infrared spektrofotometre, katı yüzeyinde mevcut olan sıvı ve gaz adsorpsiyonunun incelenebilmesi için kullanılan bir tekniktir, sadece

(Cl₂, N₂, O₂, vb.dışında kalanlar). İnfrared ışınlarını adsorplama özelliklerinden dolayı infrared spekturumu gerçekleştirir. İnfrared spektro-fotometre, kantitatif analizlerden ziyade kalitatif analizlerde kullanılmaktadır. Maddelerin spektrumları kendilerine özgü olduğundan, bu spektrumlar aracılığı ile kalitatif analizler yapılmaktadır. Hazırlık aşamasından geçirilen granül şeklindeki numune örnekleri, infrared metoduyla ölçülmektedir(Karataş,2011).

1.4. Termal Analiz Yöntemleri (TGA)

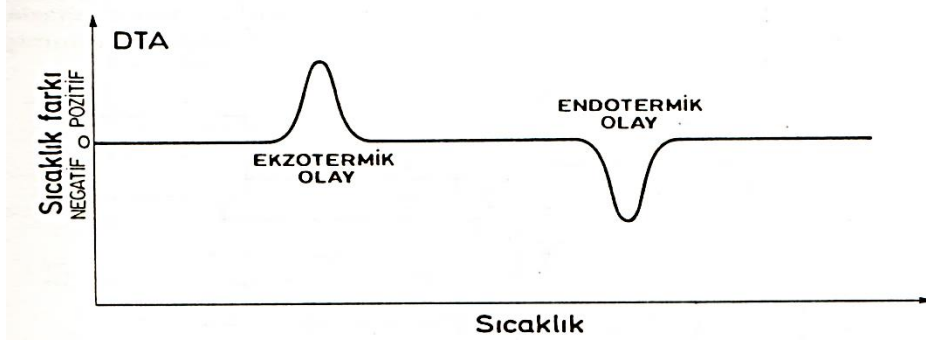
Herhangi bir tepkimedede adsorplanan ve ya açığa çıkan ısının izlendiği ya da numuneye ait olan fiziksel özelliğin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülebildiği yöntem şeklindedir. Bu yöntemlerin en önemlileri, TG (termogravimetri), doğrudan enjeksiyon entalpimetrisi, DTA (diferansiyel termal analiz), termometrik titrasyon ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) şeklinde yazılabilir.

1.4.1. Termogravimetri

TG yöntemi numunenin kütlesinde meydana gelen değişim sıcaklık artışına karşılık gelecek şekilde ölçülür. *Termogram*, sıcaklık- kütle eğrisine verilen addır. Herhangi bir olayda kütle değişimi söz konusu ise, bu değişim termogravimetri ile incelenebilir. Burada kütle değişiminin nedeni maddenin ayrışması ya da uçucu bileşenlerin uzaklaşması olarak gösterilebilir.

1.5. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA, numune ile ısısal olarak reaksiyon vermeyen (inert) madde ile numune arasındaki sıcaklık farkının karşılaştırılması yöntemidir. Burada her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçüm yapılır. Isısal eğri ise, maddelerden sadece bir tanesinin sıcaklığının fonksiyonu olarak elde edilir. Numune ile karşılaştırılan madde arasında sıcaklık farkı varsa, faz değişimi, kimyasal tepkime ya da yapısal değişim söz konusu olduğunda gözlemlenebilecektir. Şayet bu olaylarda ΔH pozitif ise, numune sıcaklığı karşılaştırma maddesinin sıcaklığının gerisindedir (endotermik tepkime) denir. Numunenin sıcaklığı, karşılaştırma maddesinin sıcaklığını aşmış ise ΔH negatif demektir (ekzotermik tepkime).



Şekil 1.7. Ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi.

TG kullanımını DTA dan daha azdır. Sadece kütle değişimini kapsayan tepkimelerle sınırlı kalmayıp, DTA ısının verildiği veya adsorplanabildiği tüm olaylara uygulanabilmektedir. Adsorpsiyon, erime, süblimleşme, desorpsiyon, endotermik olaylara örnek teşkil ederken, adsorpsiyon olayı ise genelde ekzotermik olaydır. Buna karşın kimyasal tepkimeler ile kristal faz değişimleri her iki olayda da pikler oluştururlar.

Pik alanı ise hem madde miktarı hem de tepkime ısısı ile doğru orantılıdır. Taneciğin boyutu, ısıtmanın hızı ve fırının ilk sıcaklığı orantı katsayısını etkileyen parametrelerdir. DTA pik alanları (A), tepkime ısısı, madde miktarı ve numune den veya numuneye ısı akışına bağlıdır.

$$A = k \cdot m (-\Delta H) \quad (1.12)$$

1.12 numaralı formülden de anlaşılacağı gibi kütle ile pik alanı arasında doğru orantı söz konusudur. Nicel analizde aynı şartlara sahip kütlesi bilinen bir numunenin pik alanı (A) ile bilinmeyen numune ninki karşılaştırılarak 1.13 ifadeden bulunur (Yıldız 1997).

$$m_{\text{bilinmeyen}} = m \left(\frac{A_{\text{bilinmeyen}}}{A} \right) \quad (1.13)$$

1.6. X Işınları Yöntemleri

W. C. Röntgen tarafından 1895 yılında bulunan ve özellikleri henüz bilinmediği için x ışınları olarak adlandırılan, dalga boyları 0,01 nm – 10 nm arasında değişen ışınlar x ışınları denir. Röntgen boşaltım tüpleri ile çalışmaları sırasında tesadüfen bulunmuştur. X ışınları, atomlarda iç kabukta meydana gelen boşluğa dış kabuk elektronunun geçişi esnasında yayılır. İç kabukta meydana gelen boşluğun oluşmasından 10^{-12} ile 10^{-14} saniye sonra dış kabuk elektronu bu boşluğu doldurarak ışın enerjisinin yayılmasına neden olur. Bu enerji iki kabuk arasındaki enerji farkı kadardır. Çeşitli yollarla iç kabukta elektron boşluğu meydana gelebilir.

- Yeterli enerjiye sahip tanecikler ile atom bombardıman edilerek, iç kabuktaki bir elektron atomdan uzaklaştırılabilir. Bu sayede iç kabuk boşluğu olan bir iyon oluşur.
- Yüksek enerjiye sahip x ışınları ile atomu etkileştirerek
- Yalnızca radyoaktif elementlerde görülebilen bir olay ile de iç kabuk boşluğu meydana getirilebilir. Çekirdek bir iç kabuk elektronunu yakalar ve iç kabuk boşluğu bulunan, atom numarası bir birim daha küçük olan başka bir element meydana gelir.

X ışınlarının kimyasal analiz amacı ile kullanılmasının önemli özelliklerinden bir tanesi de, bunların adsorpsiyon ve emisyonları esnasında gözlemlenen spektral hat sayılarının çok az olmasıdır. Bu nedenle spektrumları da basittir. Önceden ifade edildiği gibi x ışınlarının elde edilmesinde en çok kullanılan yöntem, yüksek enerjiye sahip taneciklerle elementi bombardıman etmektir. Bu sayede geliştirilen düzenek *x-ışını tüpüdür*. Bu tüpün havası boşaltılmış olup içerisinde hedef olarak isimlendirilen element bombardıman edilir. Aynı zamanda ısıtılan bir flaman elektron kaynağı olarak kullanılır. Yayılan elektronların hedefe doğru hızlandırılmaları, hedef ile flamanın arasına uygulanan elektrik gerilimi sayesinde gerçekleşir. Uygulanan gerilim sayesinde, elektronların çarpmadan önceki enerjileri kontrol edilir. Bu tüpte hedef madde daima soğutulmalıdır. Bu soğutma işlemi su ile gerçekleştirilmektedir. Çünkü hedefe gönderilen elektronların kinetik enerjilerinin neredeyse % 99 undan daha çoğu ısıya dönüşmekte iken geri kalan çok az kısmı ise x ışını fotonuna dönüşmektedir.

1.6.1. X ışınları floresans spektroskopisi (XRF)

X ışınları bölgesinde çalışılan absorpsiyonun ölçümlerindeki temel ilke, görünür bölge ile ultraviyole bölgesinde yapılan ölçümlerin aynı sonucu vermesidir. Burada x ışını kaynağının yaptığı ışıma, numune içinden geçirilir ve ışımının şiddet ölçümü alınır. Absorpsiyonun gerçekleştiği esnada numuneye ulaşan x ışınları, numunenin iç kabuk elektronunu uzaklaştırıp iç kabuk boşluğu yaratarak bir iyon meydana getirirler. - Gönderilen x ışınının enerjisi, fırlatılan elektronun kinetik enerjisi ile iyonun potansiyel enerjisinin toplamı kadardır. Burada potansiyel enerjinin artmasına, ultraviyole ve görünür bölge ışınması esnasında absorplanan enerjinin tümü neden olur. Bu olayın neticesinde x-ışınları absorpsiyon spekturumu hem görünür bölge hem de ultraviyole absorpsiyon spekturumlarından farklı şekilde oluşur. Aynı zamanda x- ışınlarının absorpsiyon spekturumu geniş bantlara sahip iken, diğerlerinin absorpsiyon spekturuları düşük ve yüksek enerji seviyeleri arasındaki farklara karşılık gelen çok dar hatlara sahiptirler. Bunun nedeni elektronu atomdan uzaklaştırmak için gerekli olan enerjiden çok daha büyük enerjiye sahip olan fotonlarında absorplanmalarından kaynaklanmaktadır (Atilla Yıldız, 1997).

1.6.2. X- ışınları kırınımı (X- ışınları difraksiyonu- XRD)

Kırınım, elektromanyetik ışımının dalga özelliklerinden biridir. Işık demetleri çok küçük yarıklardan geçerken ışıma yolu üzerinde oluşan kırınım olayının bir benzeri de x- ışınlarının bir kristalin yüzeyinden saçılması esnasında gerçekleşir. X ışınları bir θ açısı ile kristalin yüzeyine gönderildiğinde, iki türlü olay gerçekleşir. Bir kısım ışıma yüzey atomları ile etkileşime girmeleri neticesinde saçılmaya uğrarken, saçılmayan kısım ise kristalin içine girip ikinci tabaka atomları ile etkileşirler. Süreç devam eder ve yine bir kısmı saçılmaya uğrarken geri kalanlar da üçüncü tabakaya geçerler. Bu olayın adı *x- ışınları difraksiyonudur*.

XRD, Kimyasal analiz yöntemi olarak ilk kez 1912 yılında Von Laue tarafından, “kristal yapıdaki atomların yerleşimleri ve tabakaları arasındaki mesafenin belirlenmesi” amacı ile kullanılmıştır.

1.7. Scanning Electron Microscope (SEM)

Küçük cisimleri görme konusunda, insanoğlunun göz yapısı yetersiz kalmaktadır. Ayrıntıların merak edilmesi sonucunda insanlar çeşitli cihazlar ve yöntemler geliştirmiştir. SEM (taramalı elektron mikroskobu) adı verilen cihazda bunlardan biridir. Özellikle elektrik ve kuantum mekaniğinin gelişmesi SEM' in ihtiyaç olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu cihaz sayesinde numune analizi yapılmakta ayrıca birçok alanda da görüntü elde edilmektedir. Elektrooptik prensiplere dayalı olarak çalışan bu cihaz birçok alanda araştırma ve geliştirme yapmak için kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra yonga üretimi, hata analizi, mikro elektronik, tıp, sanayi ve kriminal laboratuvarlarında sıkça kullanılmaktadır.

Bilimsel olarak ilk kez 1928 yılında bu konuda araştırma yapan Ernst RUSKA, 1931 yılına gelindiğinde Dr. Max KNOLL ile birlikte SEM cihazının ilk örneğini tasarladılar. Daha sonra 1937 yılında Manfred Von ARDENNE Berlin'de kendisine ait olan laboratuvarında çözünürlüğü yüksek olan bir SEM geliştirmeyi başarmıştır. Cambridge Scientific Instrument Company tarafından 1965 yılında ilk ticari SEM üretilmiştir(Giryan, 2017).

SEM yani taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi, elektron kaynağından elde edilen elektronların numune ile etkileşimi sağlanır. Bu işlem neticesinde elde edilen veriler algılayıcılar sayesinde işlenerek görüntü elde edilir. Hızlandırılan elektronların numune üzerine odaklanması ancak yüksek voltaj sayesinde gerçekleşmekte ve görüntü elde edilebilmektedir. Elektron demeti numunenin yüzeyinde taratılırken, numune atomları ile elektron arasında çeşitli girişimler meydana gelmekte ve bu etkiler uygun alıcılarla toplanarak sinyal güçlendiriciye gönderilmektedir(Selçuk Üniversitesi İleri teknoloji araş. uygulama mrkz. müd, 2009).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Orijinal kil 110 °C de 24 saat süreyle Memmert UN55 marka etüv de kurutulup, desikatörde soğutuldu. Daha sonra hazır hale gelen numune Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilim Uygulama ve Araştırma Merkezinde spektrumunun alınması için laboratuvara verildi. Nicolette is 10 FT-IR Spectrometre cihazında ATR ile 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısında çekim yapılmıştır.

- ❖ Kırma ve öğütme işleminin yapıldığı cihaz Baysan marka çeneli kırıcıdır.
- ❖ Numunenin eleme işlemi, Protech marka analog ve frekans kontrollü elek sarsma cihazı ile (-100+120), (-120+140), (-140+170), (-170+200) ve - 200 mesh' lik eleklerde gerçekleştirildi.
- ❖ Doğal kilin aktivasyonu için Merck marka 5N H₂SO₄ ve 0,2 N BaCl₂ kullanıldı.
- ❖ Isıtmalı çalkalayıcı (shaker), markası Memmert (WNB14) olan cihazda 12 adet erlen haznesi bulunmaktadır. Bu cihazın sıcaklığı, hızı ve süresi dijital olarak ayarlanmaktadır.
- ❖ 5000 rpm'e sahip santrifüj (Hettich EBA 35) marka olup çözeltiler 15'er dakika santrifüjlenmiştir.
- ❖ Santrifüjlenen çözeltilerdeki metallerin derişimini belirlemek için markası Unicam 929 AAS olan cihaz kullanılmıştır.
- ❖ PH ölçümleri ise, Hanna Instruments (HI 2211) markalı cihazda yapılmıştır.
- ❖ Kil tartım işlemi Denver instrument TP214 markalı elektronik terazide gerçekleştirilmiştir.
- ❖ Farklı boyutlara sahip erlenler, mezür, çeşitli tiplerde balon joje, pipet, huni, porselen kroze ve beher cam malzeme olarak kullanılmıştır.
- ❖ Adsorbantın kimyasal bileşimini belirlemek amacı ile XRF analizi için numuneler, MTA Genel Müdürlüğü bünyesindeki laboratuvarlara analiz edilmek üzere gönderilmiştir. Burada numuneler 105⁰C de kurutulmuş olup analiz sonuçları Thermo ARL marka XRF cihazının UQ programından verilmiştir.
- ❖ MTA 'ya gönderilen numuneler Cu-X ışın tüplü Panalytical X' Pert Powder XRD analiz cihazı ile (4-70⁰ tüm kayaç, 4-30⁰ detay kil) gerçekleştirilen XRD analizi,

Panalytical X' Pert Highscore Plus programı ve ICSD veri tabanı kullanılarak Rietveld (1969) metodu ile kantitatif analiz olarak yapılmıştır.

- ❖ SEM FEI Quanta 400 MK2 SEM EDAX Genesis XM4İ EDS analiz sistemi ile yaptırıldı.

Aşağıda verilen analizler ise Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilim Uygulama ve Araştırma Merkezinde yaptırılmıştır.

- ❖ TGA-DTA analizleri Labsys Evo markalı cihazda yaptırılmıştır.
- ❖ FT-IR (Nicolete İS 10 FT-IR Spectrometre ATR) ile $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında çekilmiştir.
- ❖ BET (Quantachrome Nova Win) markalı cihazda yaptırılmıştır.

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

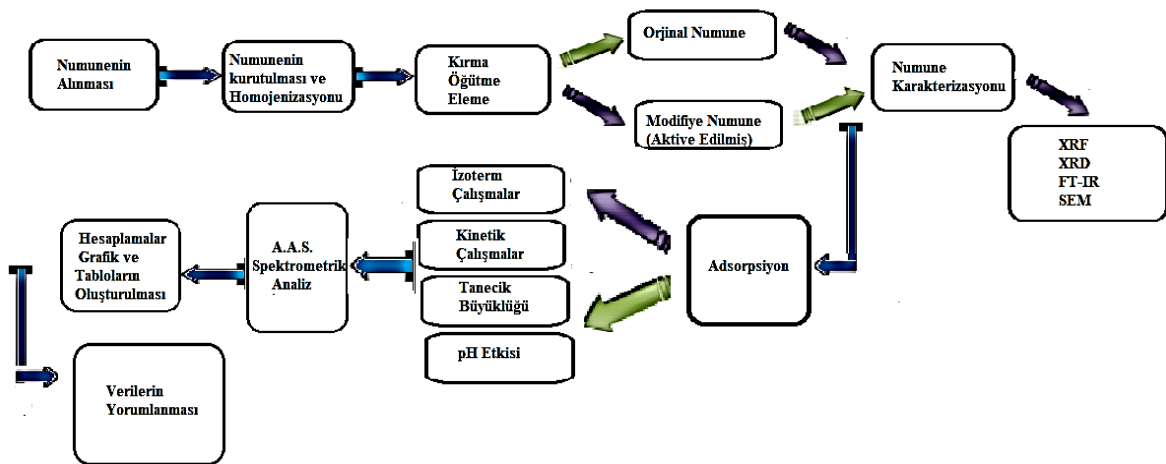
Merck marka $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltileri ile kilin yüzeyini değiştirmek (aktive etmek) maksadı ile $\text{H}_2(\text{SO}_4)$ kullanılmıştır.

2.1.2. Adsorbanlar

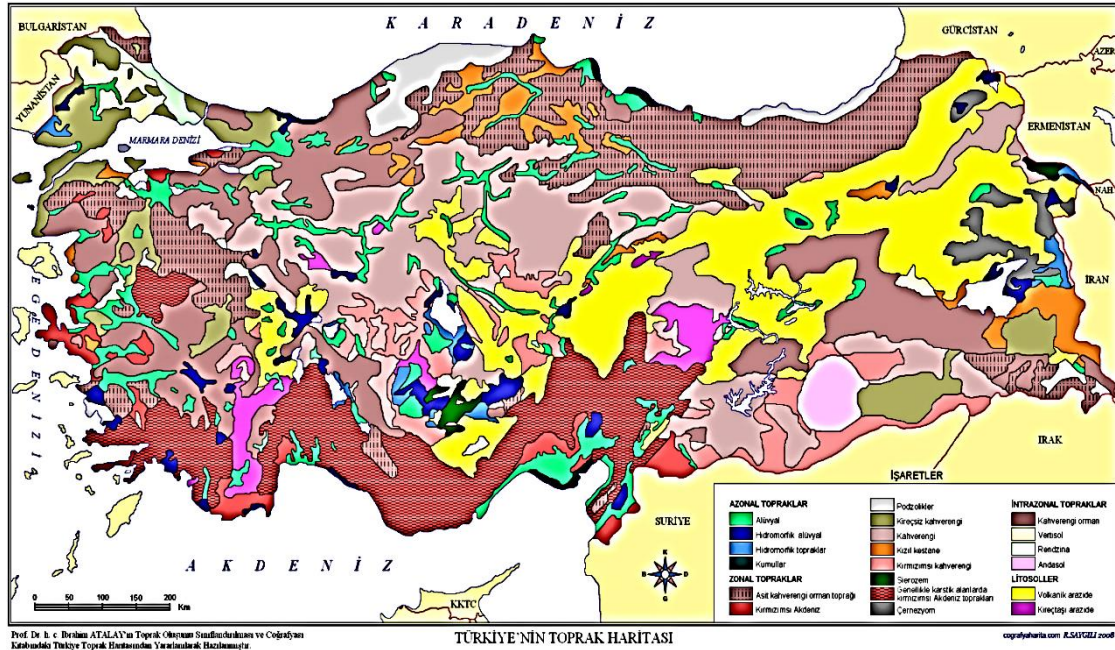
Doğal (montmorillonit, illit ve Klorit) killeri ve asit $\text{H}_2(\text{SO}_4)$ ile aktive edilmiş killeri kullanıldı.

2.2. Yöntem

2.2.1. Çalışma akış şeması



Şekil 2.1. Çalışma akış şeması.



Şekil 2.2. Türkiye toprak haritası ve Siirt ili Kurtalan ilçesi Ağaçalıpınar köyü harita uydü görüntüsü.



Şekil 2.2. Türkiye toprak haritası ve Siirt ili Kurtalan ilçesi Ağaçalıpınar köyü harita uydü görüntüsü (devam).

Kullanılan kimyasal malzemelerden kil, Siirt ili Kurtalan ilçesi (DD- 37.895123. 41.705520) koordinatlara sahip Ağaçalıpınar (Ayndere) köyünden temin edildi. Sonrasında taşlaşan numune öğütücüde öğütülerek ufaltıldı. (-100+120),(-120+140), (-140+170), (-170+200) ve - 200 mesh'lik eleklerde 30 dakika elendi. Elenen numune

110 °C de etüvde kurutuldu. Kurutma işleminden sonra kapalı kaplara alınarak tartma işlemine hazır hale getirildi. Ağır metal stok çözeltileri (20200 mg/L Pb) ve (1277 mg/L Cu) hazırlandı. Daha sonra uygun oranlarda seyreltmeler yapılarak istenen konsantrasyonlar da çözeltiler hazırlandı. pH ayarlamaları için % 1N HNO₃ ve NaOH kullanıldı.

2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri 3 grupta yapıldı. Bunlar kinetik, izoterm ve sıcaklık deneyleridir. Deneylerde ağır metal çözeltileri 25 ml alınarak, daha önceden tartımı yapılan erlenmayerdeki 1'er g lık killerin üzerine bırakıldı. Isıtmalı çalkalayıcıda (Shaker) uygun zaman dilimlerinde çalkalanıp, katı ve sıvı fazlara ayrılmaları için 15'er dakika santrifüjlendi. Geriye kalan kil ve çözelti uzaklaştırılarak AAS cihazında analiz edildi. Adsorplanan miktarlar 1.14 denklemi kullanılarak hesaplandı.

$$q = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (1.14)$$

Burada C_i ve C_e başlangıç ve denge konsantrasyonlarıdır. V, ağır metalin çözelti hacmini, m ise alınan kilin kütlesini ifade etmektedir.

2.3.1. Kinetik deneyler

Dengeye ulaşım süresini tayin etmek için belirli konsantrasyonda çözelti alınarak 15 dakika ile 400 dakika saatleri arasında çalkalandı.

2.3.2. İzoterm deneyler

Kinetik çalışmada yapılan işlemlere benzer olarak farklı konsantrasyonlardaki çözeltilere uygulandı. Bu işlemin süresi 24 saat olarak alındı.

2.3.3. Sıcaklık deneyleri

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek için kinetik ve izoterm deneylerinde farklı sıcaklıklarda (298 K, 308 K, 318 K) tekrarlandı. Doğal kil, 5 normal H₂SO₄ ile(Merck marka) muamele edildi. Bu işlemin ardından H₂SO₄ uzaklaştırıldı. H₂SO₄ in uzaklaşıp uzaklaşmadığı BaCl₂ ile belirlendi.

3. BULGULAR

3.1. FT-IR

FT-IR Spektrumu incelendiğinde, 3500 ile 3700 cm^{-1} arasındaki pikler OH esneme pikini, Klorit OH, 3580 cm^{-1} OH (iç tabaka) ve 3440 cm^{-1} H₂O (sudaki) OH esnemesi olduğu görülmektedir.

Bununla birlikte 3400 cm^{-1} civarındaki geniş adsorpsiyon bandı montmorillonit veya sulu illit adsorpsiyonundan kaynaklanabilir. 800 ile 830 cm^{-1} deki ise bize doublet vermektedir. 1200-900 cm^{-1} deki montmorillonitte ise (Si-O) adsorpsiyon bandı görülür, Montmorillonitt bandında görüldüğü gibi, burada da 915 cm^{-1} e yakın pik görülmektedir. Aynı zamanda 1020 cm^{-1} de ise en keskin adsorpsiyon piki oluşmaktadır. Alüminyum-klorit burada birbiri ile çakışabilir, Burada Mg ve Fe zengin kloritlerde ise Si-O titreşiminden dolayı 660-650 cm^{-1} de pik görülmektedir. Alüminyumca zengin kloritlerde ise 690 ile 700 cm^{-1} Si adsorpsiyonu görülür.

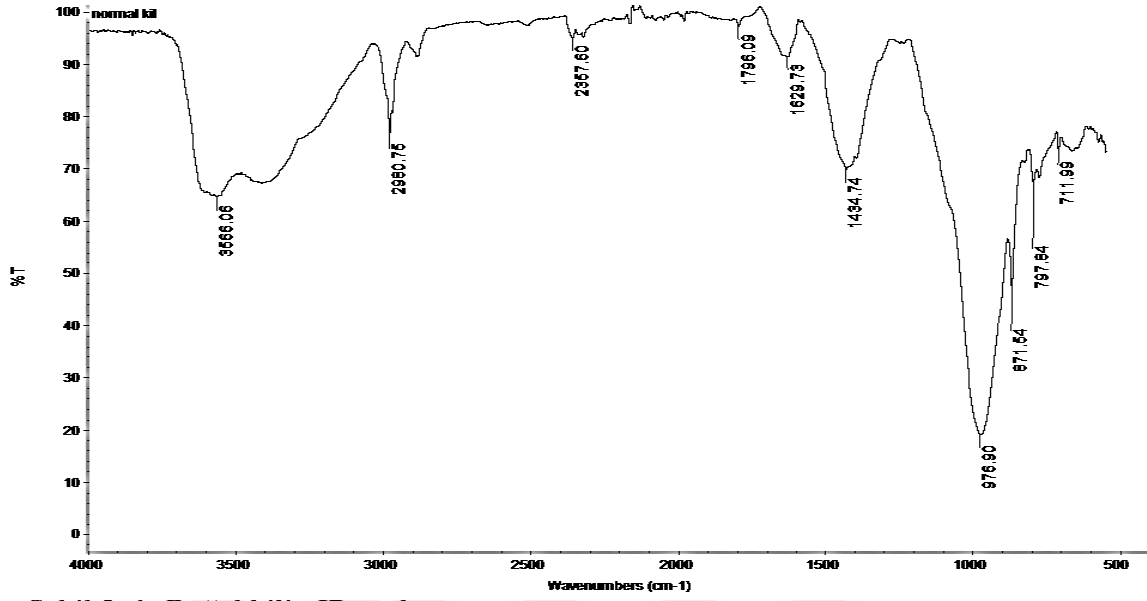
Çizelge 3.1. IR piklerinden elde edilen veriler

Kil Mineralleri	Dalga Sayısı(cm^{-1})	Referanslar
Klorit	3670, 3580 (İnterlayer) İç tabaka 3440 (Water) su	(Paul Djomgoue,2013)
Illit	3600	(Paul Djomgoue,2013)
Montmorillonit	3624 (Al- OH), 3422 (Su)	(Paul Djomgoue,2013)

Şekil 3.1 de verilen IR grafiğine göre; 3400 cm^{-1} civarındaki geniş adsorpsiyon bandı montmorillonit veya sulu illit adsorpsiyonundan kaynaklanabilir. 800- 830 cm^{-1} deki doublet verir.

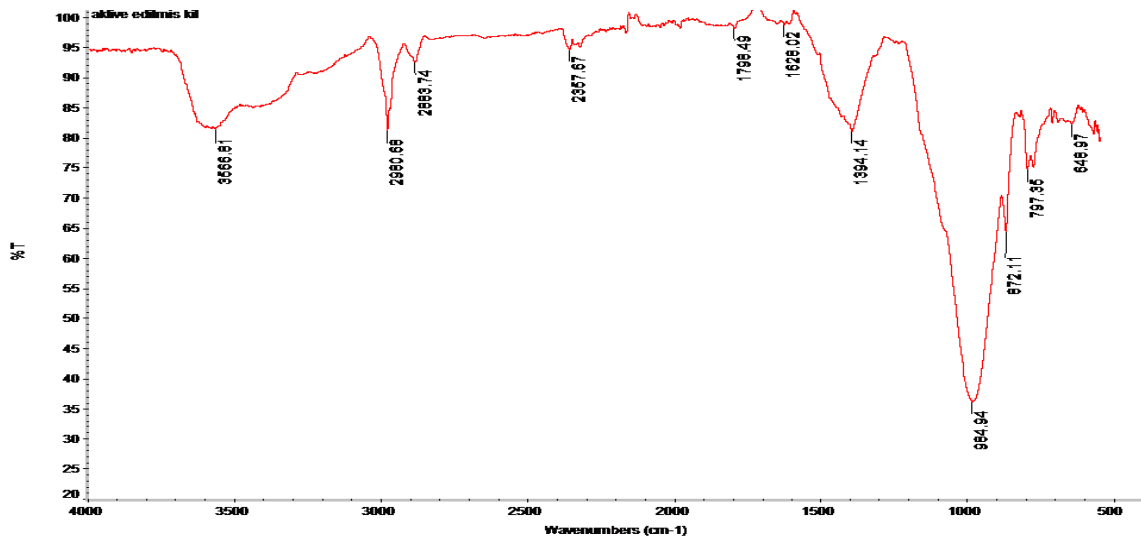
1200-900 cm^{-1} deki montmorillonitin (Si-O) adsorpsiyon bandı görülür. Montmorillonit te ki gibi 915 cm^{-1} yakın olduğu görülmektedir.

1020 cm^{-1} de ise en keskin adsorpsiyon piki izlenmektedir. Ayrıca Al-Chlorite burada birbiriyle çakışabilir. Mg ve Fe' ce zengin kloritlerde Si-O titreşiminden dolayı 660 – 650 cm^{-1} de pik görülür. Alüminyumca zengin kloritlerde ise 690-700 cm^{-1} de Si adsorpsiyonu görülür



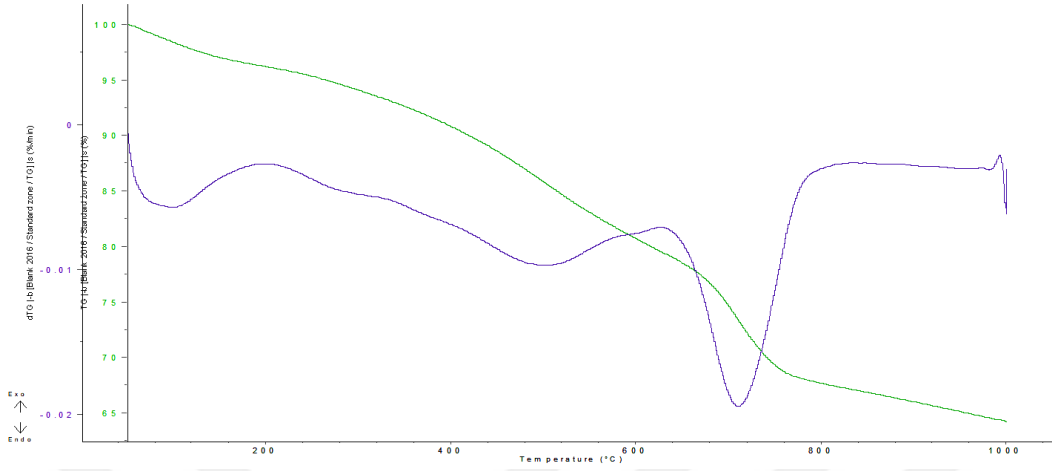
Şekil 3. 1. Doğal kilin IR spekturumu.

Aynı şekilde aktive edilmiş kilin IR şekli incelendiğinde, 3566,81 ile 2980,68, 2357,67, 1798,49, 1628,02, 984,94, 872,11, 797,35 cm^{-1} olan pikler fazla değişim göstermeyip hemen hemen doğal kil ile aynı piklere sahiptir. Sadece Doğal kilde 1434,74 iken aktive edilmiş kilde 1394,4 e kaydığı görülmektedir. 711,99 cm^{-1} olan pik ise aktive edilen kilde, 648,97 cm^{-1} olduğundan OH deformasyonundan dolayı kayma gösterdiği düşünülmüştür.



Şekil 3.2. Aktive edilen kilin IR spekturumu.

3.2. TGA ve DTA



Şekil 3. 3 Doğal kilin TGA ve DTA eğrileri.

İllit minerali 100-200, 500-650 ve yaklaşık olarak 900 °C de 3 farklı endotermik pik gösterirler.

1.Pik: 100 - 200 arasındaki pik yüzey neminden kaynaklanmaktadır.

2.Pik: 500 – 650 arasındaki ekzotermik pik ise yapısındaki suyun ayrışmasından kaynaklanmaktadır

3.Pik: Bu son pik ise illit yapısındaki son bozunmadan kaynaklanmaktadır.

Grim ve Bradley'in yaptığı çalışmalara göre ise illit'in kristal yapısı su kaybetmesine rağmen bozunuma uğramamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise spinel yapı oluşumu ile sonuçlanmaktadır.

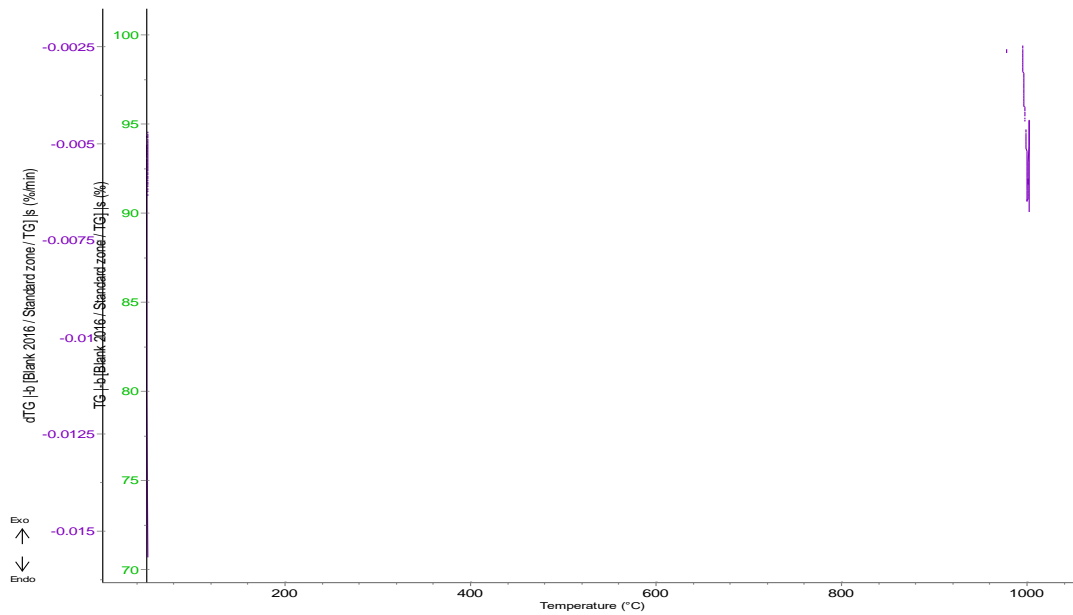
Ekzotermik reaksiyonu izleyen 3. Pik muhtemelen spinel yapının oluşması ile açıklanabilir. Halloysit, kaolinit ve illitlerin tümü 500 ile 650 °C arasında endotermik bir reaksiyon gösterirler. Kaolinit ve halloysitlerdeki reaksiyon illitteki reaksiyondan yaklaşık 10 kat daha şiddetlidir. Çünkü farklı kil mineralleri için dirençlerde farklılık gösterebilir. 500 ve 650 °C arasındaki iki tabakalı (bire- bir) kaolinit tipi minerallerde endotermik reaksiyon şiddeti bu yapıdan dolayı daha büyüktür. Üç katmanlı yapılarda ise aynı sıcaklıkta şiddet daha az olmaktadır. Çünkü üç katmanlı yapıların bozunuma uğraması daha güçtür. İki katmanlı yapılardaki su kaybı üç katmanlı yapıya göre daha fazladır. Bu nedenle üç katmanlı yapılarda daha yüksek sıcaklıklarda yıkım ve buna bağlı olarak ta ayrı bir reaksiyon meydana gelir. Aynı zamanda bu sıcaklıklarda

aynı pik özelliğini göstermezler. İllit grafiğinin eğrileri, kaolinit grafiğinin eğrilerine göre daha düzensiz ve daha değişkendirler.

Montmorillonit: Çalışılan bütün montmorillonit örnekleri göstermiştir ki 100-250 °C deki endotermik pik, kristal yapının bazı düzlemleri arasında tutulmuş olan suyun kaybını göstermektedir. Hendricks ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre montmorillonit piki sıklıkla 2’li karakter göstermektedir. Bu da mineralin temel bileşiminin değişmesinden kaynaklanmaktadır.

Bu başlangıç piki illit mineralinden daha büyük ve geniştir. Aynı zamanda çalışılan altı kil minerali içinden, üç kil mineralinin su kaybı (yapısındaki nem) gözenek yapısından, daha yüksek sıcaklıklardaki ise kristal yapıdaki su kaybindan kaynaklanmaktadır.

Montmorillonit, kristal su kaybindan dolayı 600 ile 700 °C arasında endotermik pik vermektedir. 100 °C deki kristal yapıdaki montmorillonitteki su kaybı, illittekinden daha fazladır. Ama nedeni bilinmemektedir. (Ralp ve Rowland, 1942)



Şekil 3.4. (H₂SO₄) ile aktive edilmiş kilin TGA ve DTA eğrileri.

3.3. Kilin Kimyasal Analizi (XRF)

Bu çalışmada klorit, montmorillonit ve illit ihtiva eden Doğal kil ve aktive edilmiş kil kullanılmıştır. Kilin yapılan kimyasal analizi çizelge 3.2 de verilmiştir.

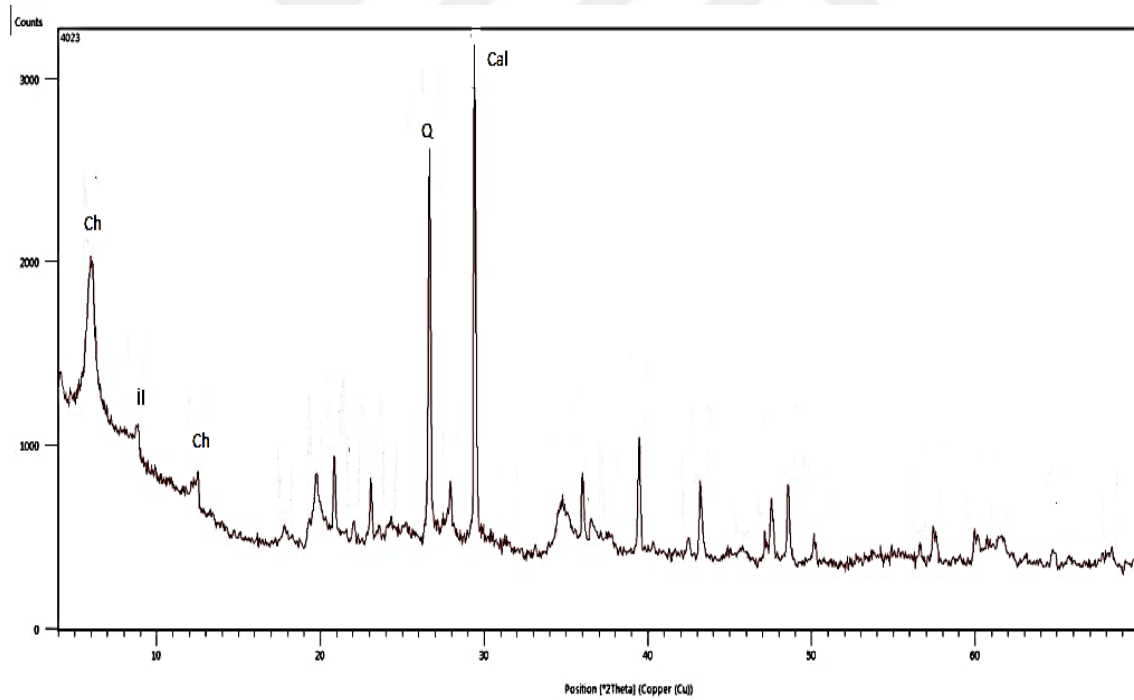
Çizelge 3. 2. XRF le yapılan kilin kimyasal analizi

ÖrnekAdı	Kimyasal Bileşim %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	KK
Doğal Kil	56,0	11,3	9,8	5,8	2,1	1,2	3,1	0,1	0,1	0,8	9,50
Aktif Kil	51,7	14,6	3,8	8,6	6,0	3,2	0,9	0,1	0,1	0,7	10,0

KK: 1000 °C deki kütle kaybı.

3.4. Normal Kil Difraktogramı (XRD Analizi)

Bu çalışmada kullanılan Doğal kil ve aktive edilmiş kil numuneleri MTA'ya gönderilerek XRD analizleri yaptırıldı. Doğal ve aktif kilin difraktogramı şekil 3.5. te verilmiştir.

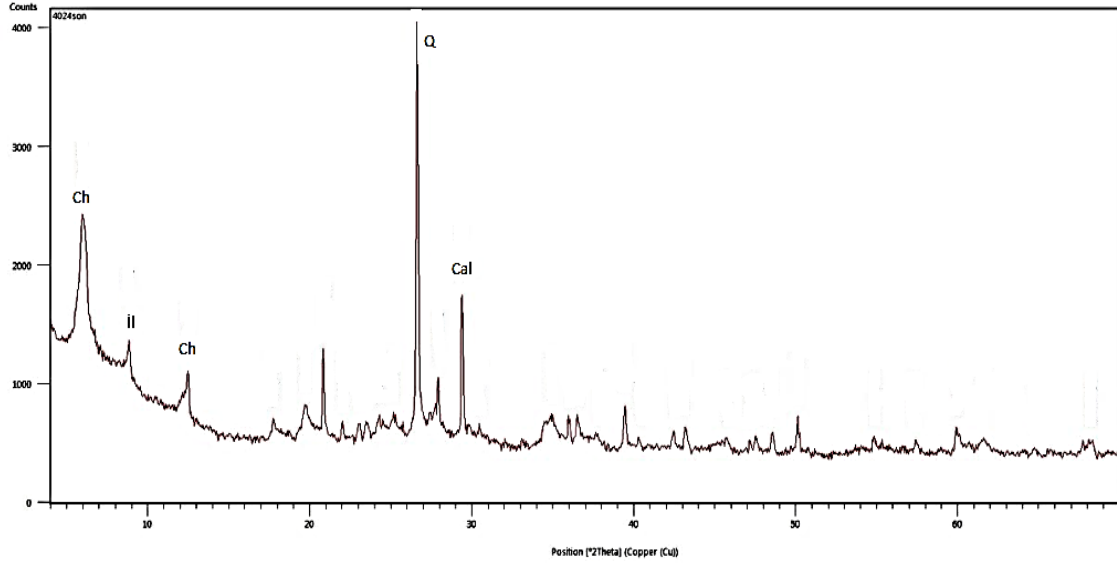


Şekil 3.5. Doğal kilin XRD difraktogramı Ch: klorit, İl: İllit, Q: Kuartz ve Cal: Kalsit.

MTA analiz sonuçlarına göre kullanılan doğal numune Kalsit: % 15, Kuvars: %9, Plajiolaz:%15, Muskovit:%32, Kil Mineralleri: %29 oranlarına sahiptir. Detay kil

analizinde ise bu numunedeki kil mineralinin bileşenleri: Klorit:%62, Montmorillonit:%21, İllit:% 17 şeklindedir.

Aktive edilmiş kildeki kalsit oranının düşmesi, numunenin aktive olduğunu göstermektedir. Yapılan XRD analizleri petrografik, XRF ve SEM analizleri desteklendiği MTA analiz raporunda belirtilmektedir.



Şekil 3.6. (H_2SO_4) ile aktive edilmiş kilin difragtrogramı Ch: klorit, İl: İllit.

Aktive edilen numunenin MTA verileri aşağıdaki gibidir.

Kalsit: % 12

Kuars: %20

Plajiolaz:% 10

Muskovit:% 14

Alkali Feldispat:%5

Kil Mineralleri: %36

Detay aktif kil analizinde ise bu numunedeki kil mineralinin bileşenleri:

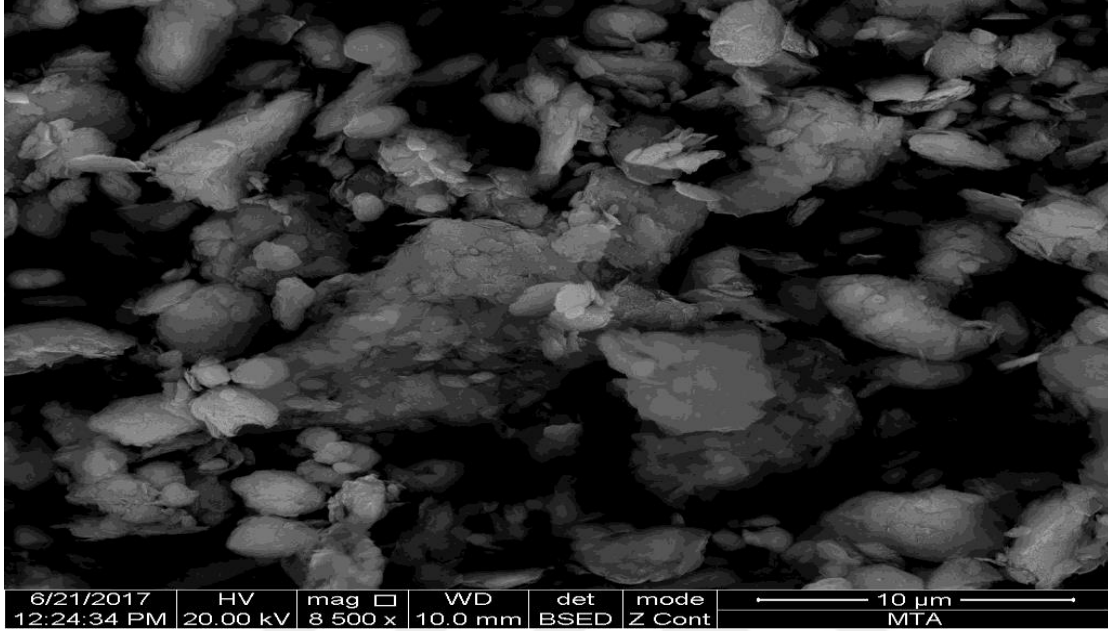
Klorit:%61

Montmorillonit:% 11

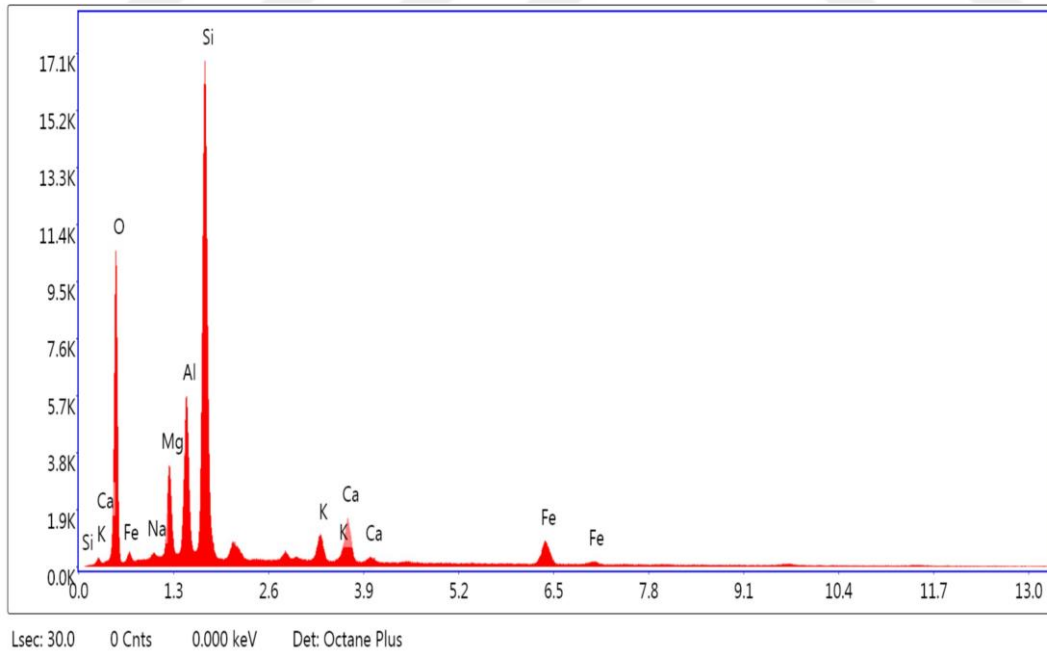
İllit:% 28

3.5. SEM Analizi

Aşağıda Doğal kil ile aktive edilmiş kilin SEM görüntüleri verilmiştir.



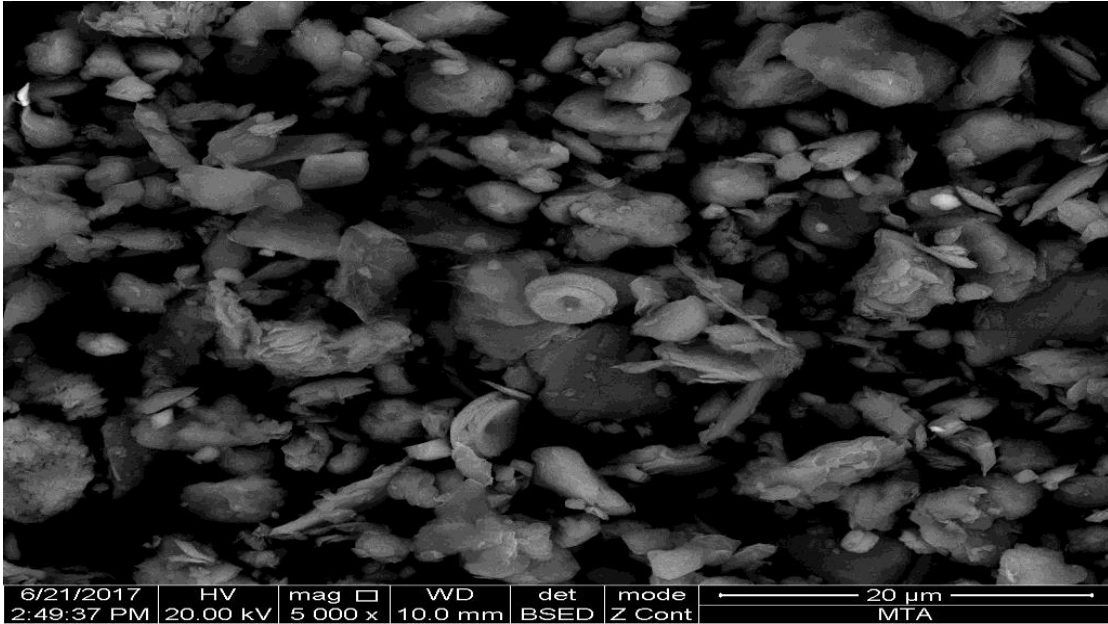
Şekil 3.7. Aktive edilmemiş numunenin SEM görüntüsü.



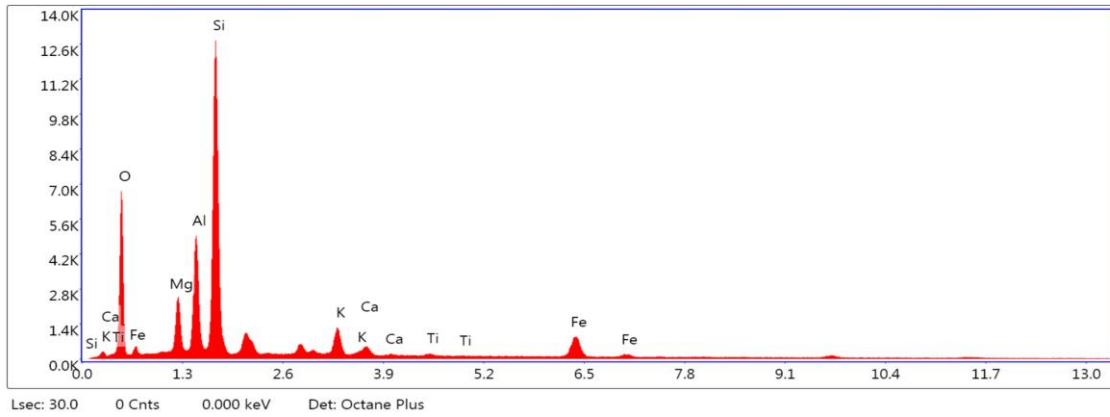
Şekil 3.8. Aktive edilmemiş numunenin EDS-1 verileri.

Çizelge 3.3. Normal numunenin kimyasal bileşen verileri

Element	Weight %	Atomic	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	44.54	59.88	2176.16	8.15	0.1504	1.0638	0.3175	1.0000
NaK	1.10	1.03	80.60	13.11	0.0038	0.9675	0.3600	1.0023
MgK	5.29	4.68	713.85	6.68	0.0269	0.9844	0.5142	1.0037
AlK	11.32	9.03	1760.38	5.44	0.0658	0.9482	0.6105	1.0047
SiK	26.42	20.24	4279.54	4.92	0.1638	0.9692	0.6386	1.0017
K K	3.25	1.79	429.24	4.67	0.0264	0.8993	0.8883	1.0149
CaK	1.52	0.82	175.45	7.69	0.0130	0.9158	0.9118	1.0179
TiK	0.34	0.15	34.17	23.79	0.0028	0.8302	0.9582	1.0371
FeK	6.21	2.39	370.27	3.72	0.0530	0.8169	0.9989	1.0458



Şekil 3.9. Aktive Edilmiş Numunenin SEM görüntüsü.



Şekil 3. 10. Aktive edilmiş numunenin EDS-1 verileri.

Çizelge 3.4. Aktive edilmiş numunenin kimyasal bileşen verileri

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	38.60	54.56	1260.40	8.60	0.1219	1.0743	0.2939	1.0000
MgK	5.75	5.35	562.43	7.04	0.0296	0.9946	0.5159	1.0035
AlK	11.14	9.34	1243.35	5.63	0.0650	0.9582	0.6068	1.0046
SiK	29.41	23.69	3433.80	4.97	0.1839	0.9795	0.6372	1.0017
K K	3.91	2.26	368.61	4.90	0.0317	0.9092	0.8784	1.0148
CaK	1.53	0.86	125.48	9.73	0.0130	0.9259	0.9011	1.0184
TiK	0.40	0.19	29.06	25.01	0.0033	0.8395	0.9515	1.0386
FeK	9.27	3.75	394.83	3.52	0.0791	0.8263	0.9962	1.0367

EDS grafiklerine göre (DET.1) çizelgedeki veriler elde edilerek kildeki majör elementlerin (Si, O, Al, Mg, K, Ca, Fe) atomlarının olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.5. EDS grafik veri analizi tablosu

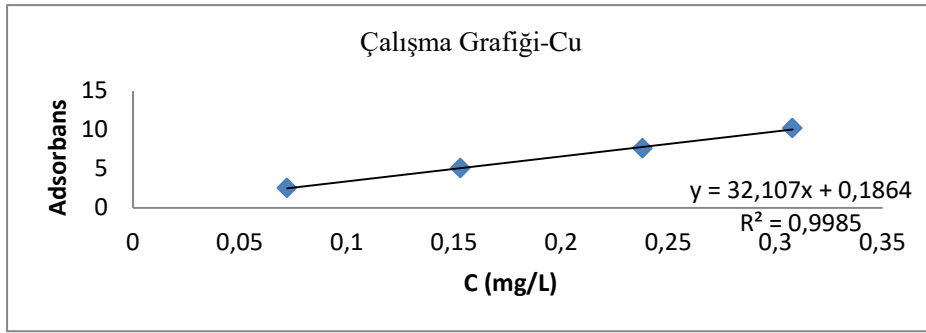
	Normal Kil	Aktive Edilmiş Kil
Si	27,53	29,41
O	44,07	38,60
Al	9,34	11,14
Fe	5,81	9,27
Mg	5,73	5,75
Ca	4,48	1,53
K	2,24	3,91
Na	0,77	-

EDS verilerine göre kilin asit ile aktivasyonu sonucu numunedeki CaCO_3 çözünmesi sonucu ortamdaki Ca'nın azaldığı ve diğer bileşenlerin arttığı gözlemlenmiştir.

3.6. Deneysel Çalışmalar

3.7. Cu (II)'nin Kinetik Çalışmaları

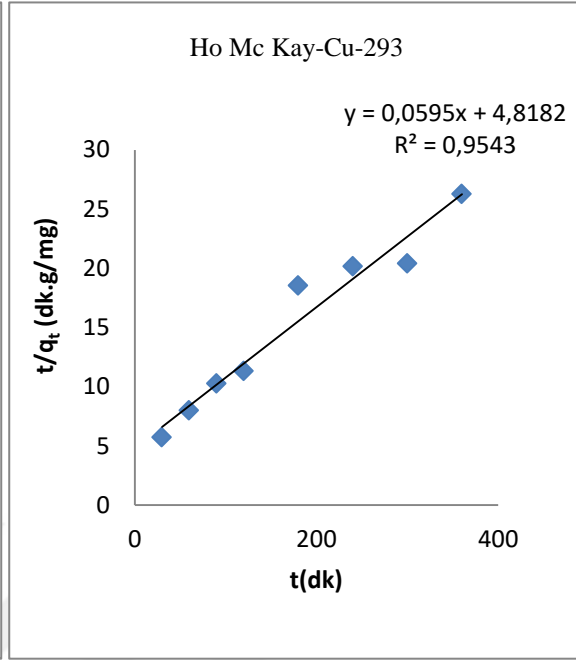
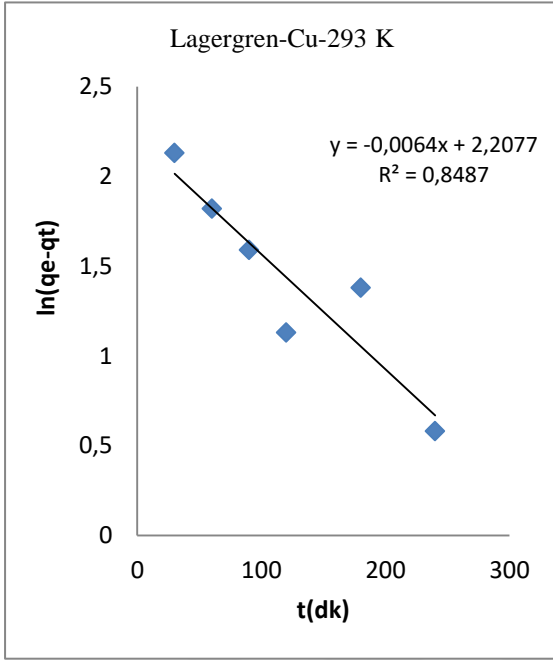
Doğal kilin bakır adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi incelendi veriler şekil ve tablolarda da verilmiştir.



Şekil 3. 11. Cu kalibrasyon grafiği.

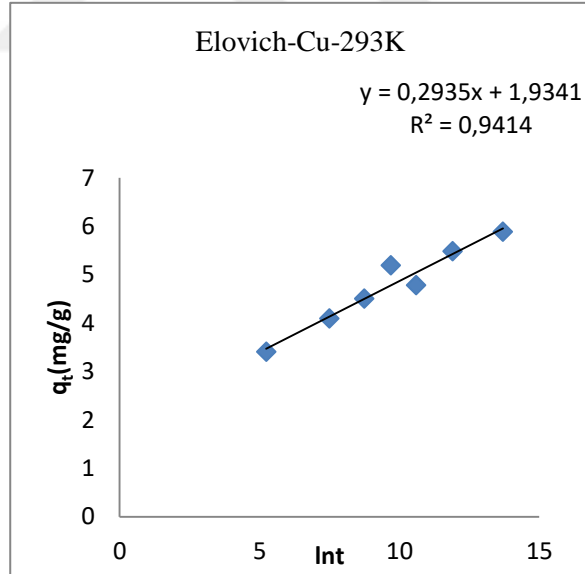
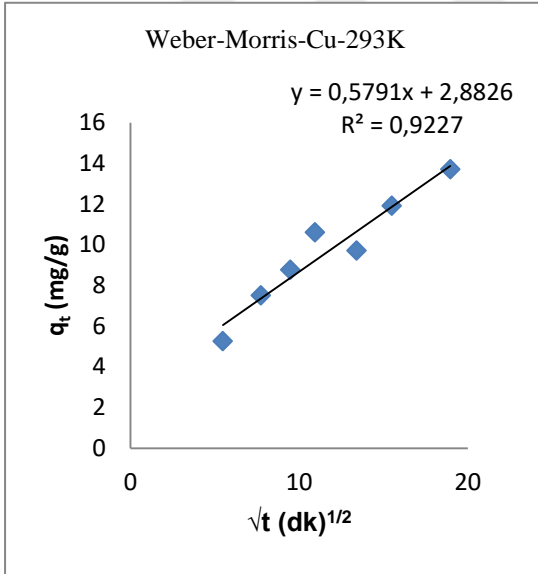
Çizelge 3.6. Doğal kil üzerine Cu(II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

Sıcaklık (K)	Süre (dakika)	C _i (mg/L)	C _t (mg/L)	ln t	q _t (mg/g) q _e =13,7	√t	ln(q _e -q _t)	t/q _t (dk g/mg)
293	30	1277	067,4	3,40	5,24	5,48	2,13	5,73
	60	1277	977	4,09	7,5	7,74	1,82	8
	90	1277	927	4,50	8,75	9,48	1,59	10,28
	120	1277	853	4,78	10,6	10,95	1,13	11,32
	180	1277	889	5,19	9,7	13,41	1,38	18,55
	240	1277	801	5,48	11,9	15,49	0,58	20,16
303	30	1277	1037	3,40	6	5,48	2,25	5
	60	1277	721	4,09	13,9	7,74	0,47	4,31
	90	1277	709	4,50	14,2	9,48	0,26	6,33
	120	1277	717	4,78	14,0	10,95	0,4	8,57
	180	1277	693	5,19	14,6	13,41	-0,1	12,3
	240	1277	657	5,48	15,5	15,49	0	15,48
313	30	1277	683,5	3,40	14,8	5,48	1,19	2,03
	60	1277	597	4,09	17	7,74	0,1	3,52
	90	1277	589	4,50	17,2	9,48	-0,1	5,23
	120	1277	573	4,78	17,6	10,95	-0,69	6,81
	180	1277	565	5,19	17,8	13,41	-1,2	8,43
	240	1277	553	5,48	18,1	15,49	0	9,94
Pseudo - First Order (Lagergren) Denklemi ln(q _e -q _t) = lnq _e - k ₁ t				Pseudo - Second Order (Ho McKay) Denklemi t/q _e = t/q _e + 1/k ₂ q _e ²				
(°K)	Doğru Denklemi	R ²	k ₁ -m	n = lnq _e	Doğru Denklemi	R ²	q _e (mg/g)	k ₂
293	y=-0,0064x+2,2077	8487),0064	2,2077	y=0,0637x +4,5029	0,9718	15,7	0,0009
303	y=-0,0124x+1,8508	6124	0,0124	1,8508	y=0,0555x +2,0097	0,9652	18,01	0,00153
313	y=-0,0186x +1,531	9534	0,0186	1,531	y=0,0532x +0,4073	0,9997	18,8	0,0069
Weber- Morris (İntrapartikül Difüzyon Modeli) q _t = C _b + K _{wm} √t				Elovich Modeli		qt = 1/β ln(αβ) + 1/β ln t		
	Doğru Denklemi	R ²	K _{wm}	C _b	Doğru Denklemi	R ²	β	A
293	Y=0,5791x+2,8826	9227	0,5791	2,8826	Y=0,2935x+1,9341	0,9414	3,4071	213,55
303	Y=0,7275x+5,4495	5842),7275	5,4495	Y=0,1826x+2,193	0,7119	5,4764	9,01
313	Y=0,2814x+14,15	7571	0,2814	14,15	Y=0,5932x+5,561	0,8671	1,6858	6692



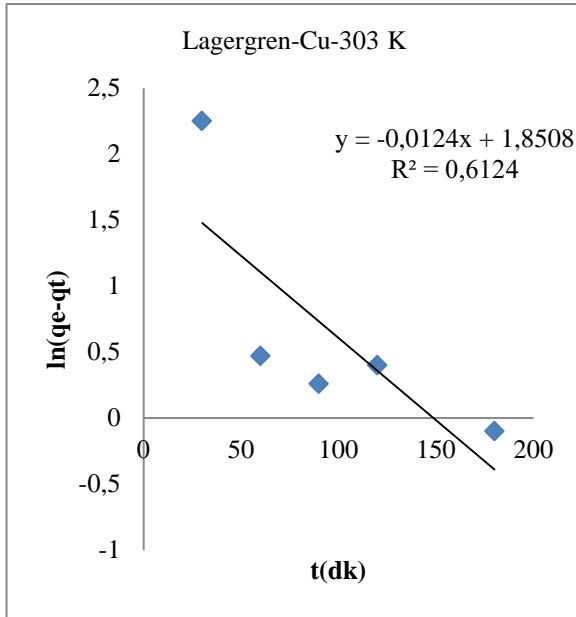
Şekil 3.12. Cu (II)'nin 293 K deki Lagergren grafiği

Şekil 3.13. Cu (II)'nin 293 K deki Ho Mc Kay grafiği.

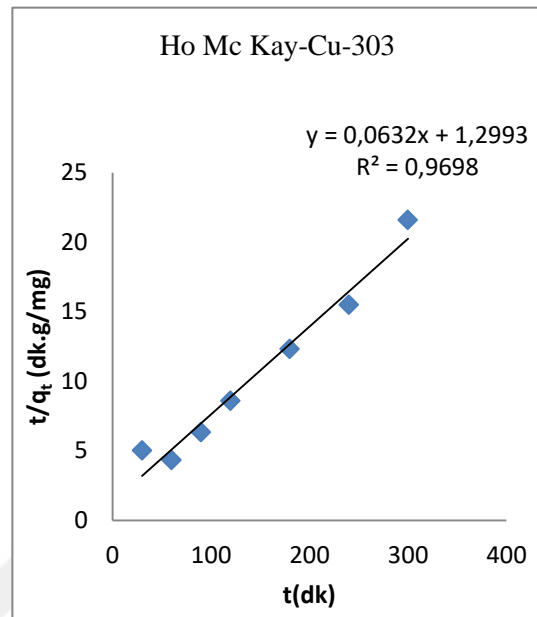


Şekil 3. 14. Cu (II)'nin 293 K deki Weber-Morris grafiği.

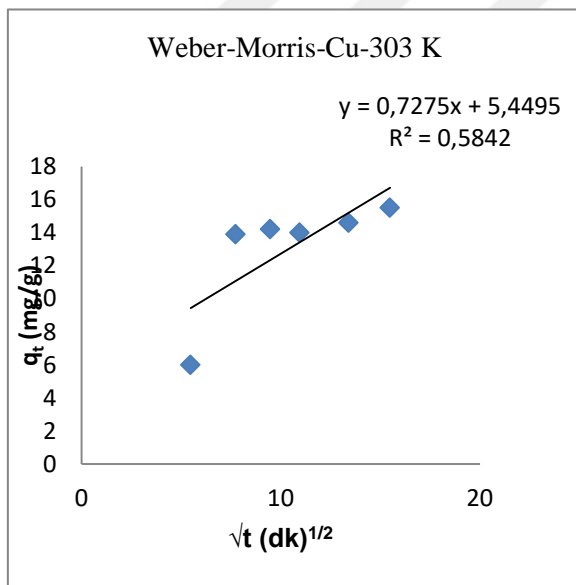
Şekil 3. 15. Cu (II)'nin 293 K deki Elovich grafiği.



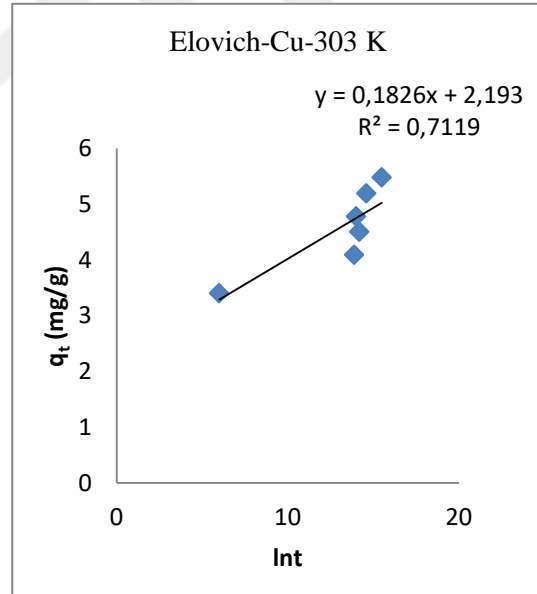
Şekil 3.16. Cu (II)'nin 303 K deki Lagergren grafiği.



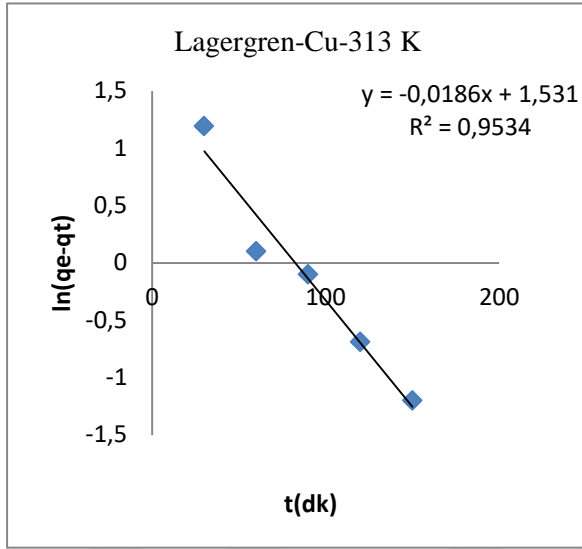
Şekil 3.17. Cu (II)'nin 303 K deki Ho Mc Kay grafiği.



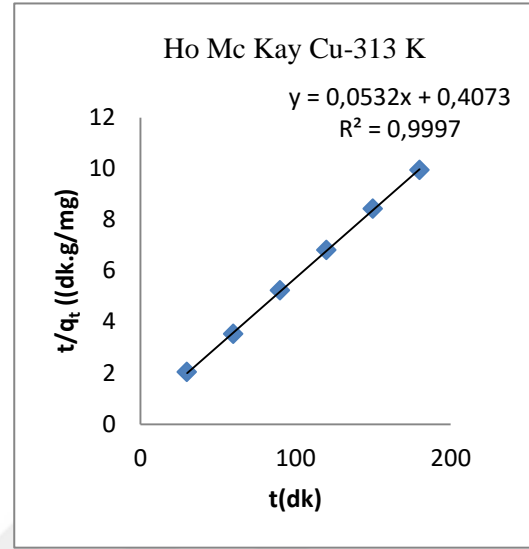
Şekil 3.18. Cu (II)'nin 303 K deki Weber-Morris grafiği.



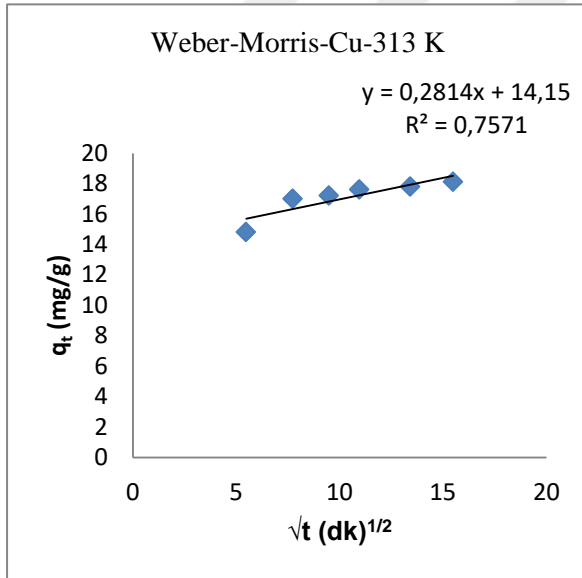
Şekil 3.19. Cu (II)'nin 303 K deki Elovich grafiği.



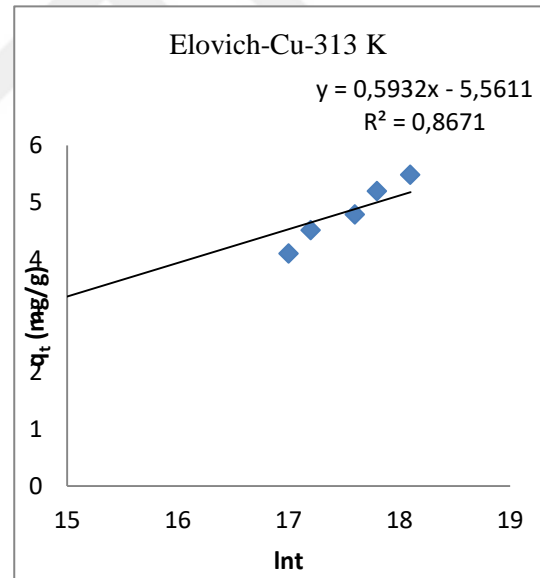
Şekil 3.20. Cu (II)'nin 313 K deki Lagergren grafiği.



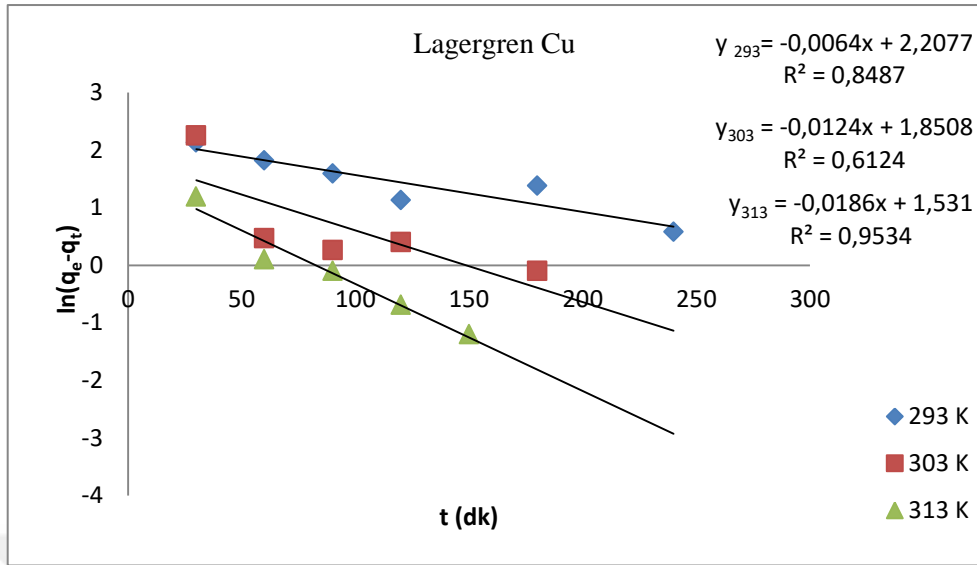
Şekil 3.21. Cu (II)'nin 313K deki HoMc Kay grafiği.



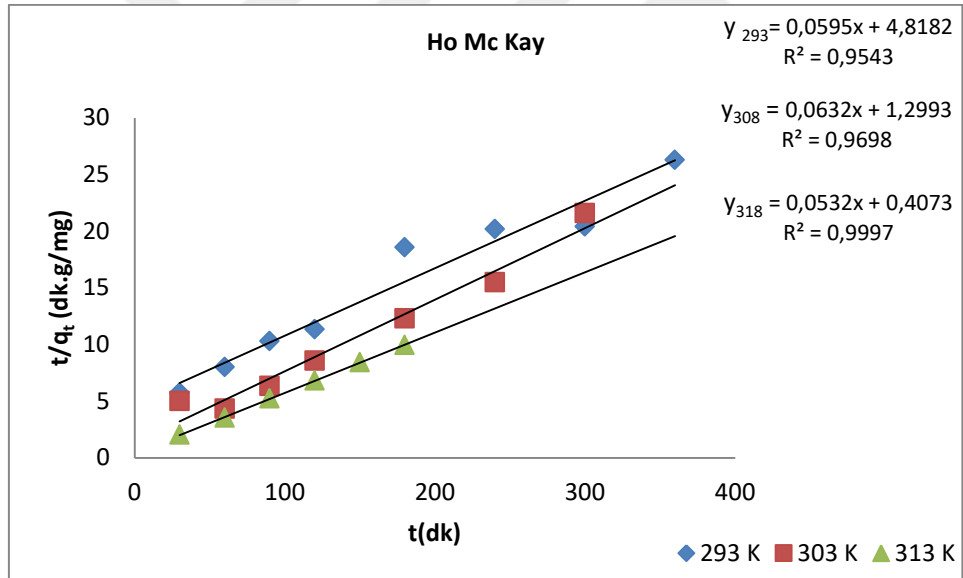
Şekil 3.22. Cu (II)'nin 313 K deki Weber-Morris grafiği.



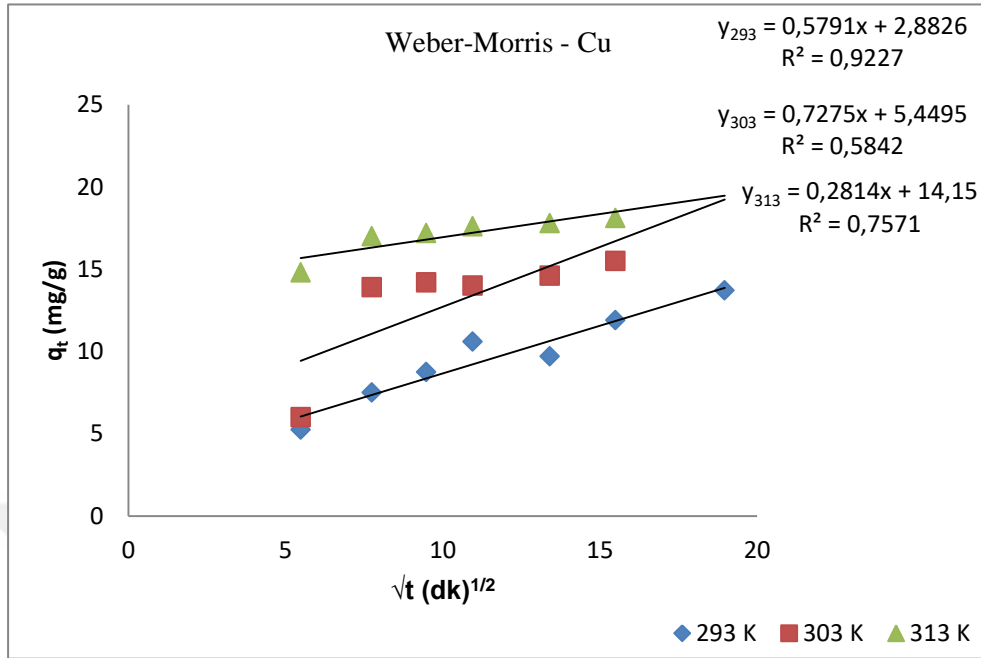
Şekil 3.23. Cu (II)'nin 313 K deki Elovich grafiği.



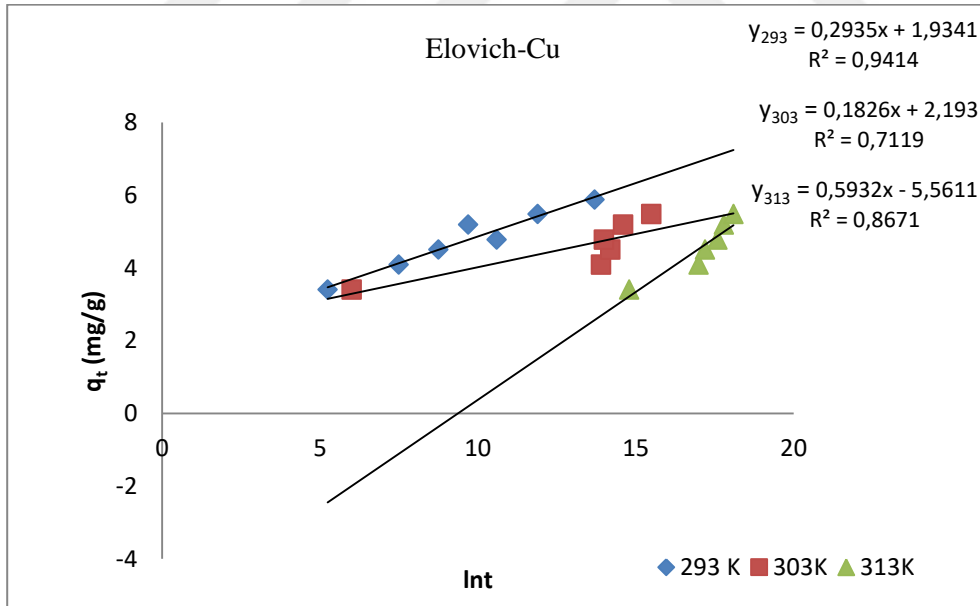
Şekil 3.24. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklardaki Lagergren grafiği.



Şekil 3.25. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklardaki Ho Mc Kay grafiği.



Şekil 3.26. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklardaki Weber-Morris grafiği.



Şekil 3.27. Cu (II)'nin farklı sıcaklıklardaki Elovich grafiği.

3.6.1 Cu (II) nin Aktive Edilmiş Kil Üzerindeki Kinetik Çalışmaları

Çizelge 3.7. Aktive edilmiş kil üzerine Cu(II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

Sıcaklık (K)	Süre (dak)	C _i (mg/L)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)	t/q _t (dkg/mg)	√t	ln(t)
298	15	300	228,84	8,89	0,02	1,68	3,87	2,71
	30	300	214,44	10,69		2,8	5,48	3,4
	45	300	226,8	9,15	-0,27	4,91	6,71	3,81
	60	300	223,32	9,58	-1,11	6,26	7,74	4,09
	90	300	224,34	9,46	-0,80	9,51	9,49	4,5
	120	300	220,74	9,91			10,95	4,79
	15	300	210,66	11,17	2,17	11,17	3,87	2,71
308	30	300	199,92	12,51	2,00	12,51	5,48	3,4
	45	300	190,20	13,72	1,83	13,72	6,71	3,81
	60	300	169,02	16,37	1,27	16,37	7,74	4,09
	90	300	192,54	13,43	1,87	13,43	9,49	4,5
	120	300	148,20	18,97	-0,03	18,97	10,95	4,79
	150	300	168,48	16,44	1,25	16,44	12,25	5,01
	180	300	142,02	19,74		19,74	3,87	5,19
318	15	300	209,80	11,26	2,29	1,332	3,87	2,71
	30	300	173,52	15,81	1,67	1,898	5,48	3,4
	45	300	176,64	15,42	1,75	2,918	6,71	3,81
	60	300	188,46	13,94	1,98	4,304	7,74	4,09
	90	300	157,92	17,76	1,22	5,068	9,49	4,5
	120	300	144,82	19,39	0,57	6,189	10,95	4,79
	150	300	130,72	21,16		7,089	12,25	5,01

Pseudo - First Order (Lagergren) Denklemi
 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

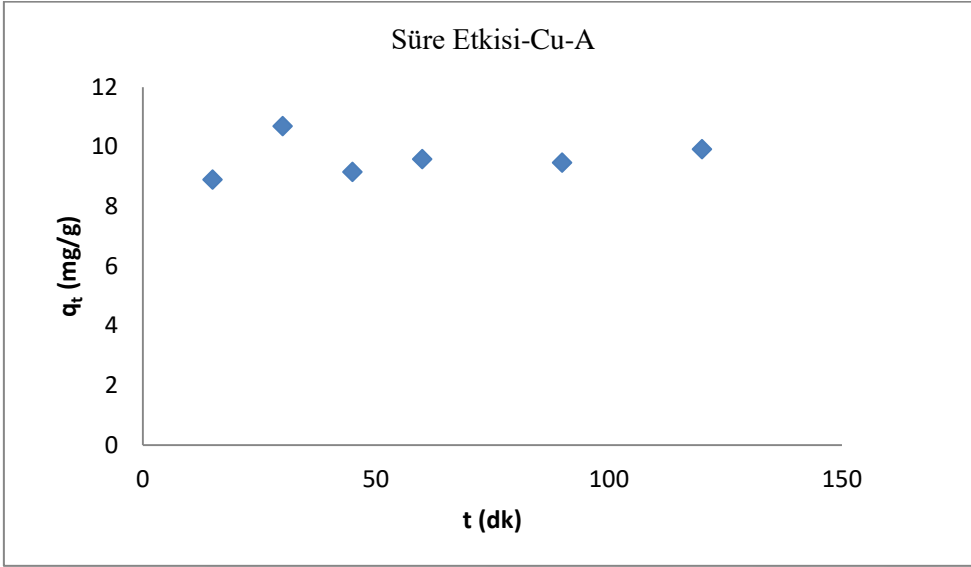
Pseudo - Second Order (Ho McKay) Denklemi
 $t/q_e = t/q_e + 1/k_2 q_e^2$

Sıcaklık (°K)	Doğru Denklemi	R ²	k ₁ (dak ⁻¹)	lnq _e (mg/g)	Doğru Denklemi	R ²	k ₂ (g/mg*dak)	q _e (mg/g)
298	Y=-0,0126x+0,1226	0,6028	0,0126	0,1226	Y=0,1017x+0,1076	0,9963	0,0962	9,83
308	Y=-0,0179x+2,6405	0,6719	0,0179	2,6405	Y=0,0547x+0,9663	0,9512	0,0042	18,28
318	Y=-0,0142x+2,4341	0,8362	0,0142	2,4341	Y=0,0432x+0,9663	0,9665	0,0019	23,15

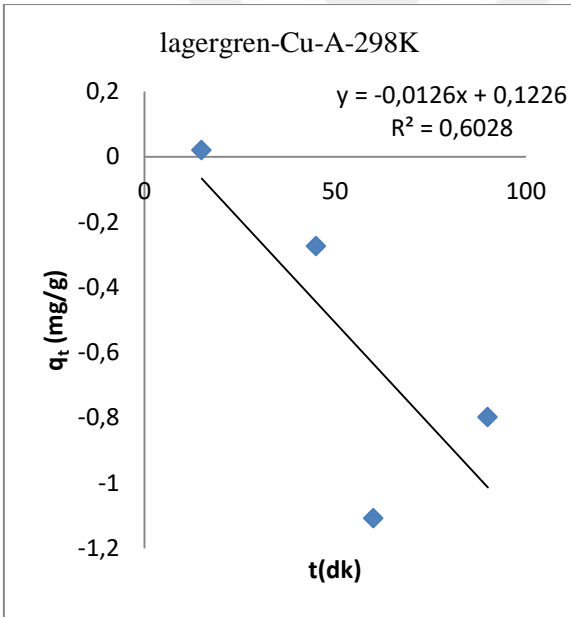
Weber- Morris (İntrapartikül Difüzyon Modeli)
 $q_t = C_b + K_{wm} \sqrt{t}$

Elovich Modeli
 $q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t$

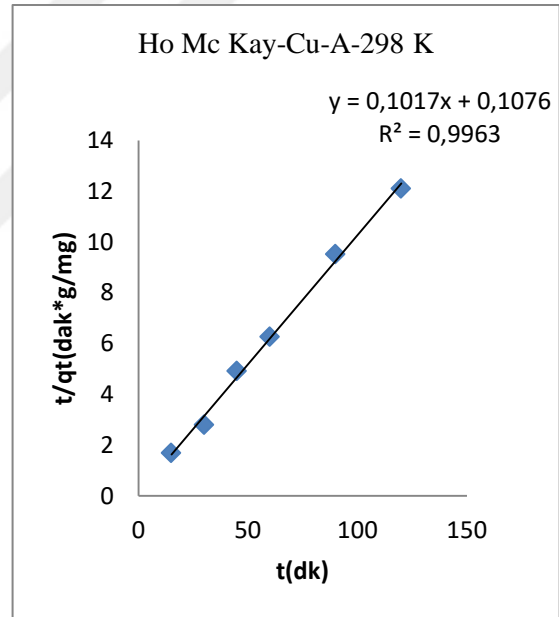
Sıcaklık (°K)	Doğru Denklemi	R ²	K _{wM}	C _b	Doğru Denklemi	R ²	B	α (mg/dk*g)
298	Y=0,0453x+9,2792	0,0344	0,0453	9,2792	Y=0,1852x+8,8941	0,0488	5,40	1,33.10 ²⁰
308	Y=0,794x+8,355	0,7507	0,7940	8,3550	Y=3,101x+2,3083	0,7375	0,32	6,53
318	Y=1,0298x+8,0812	0,8532	1,0298	8,0812	Y=3,7484x+1,2316	0,8253	0,26	5,23



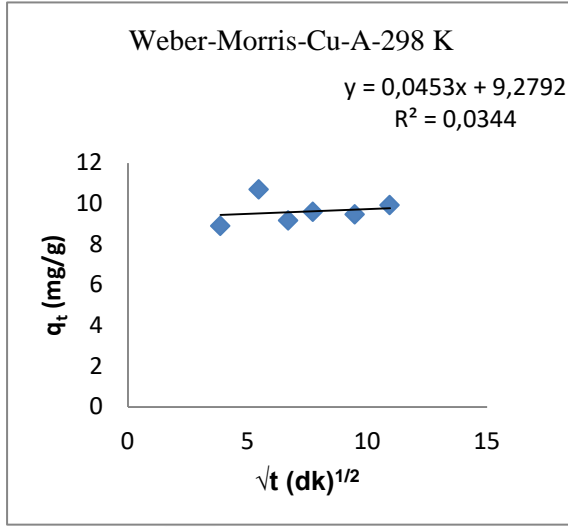
Şekil 3.28. Cu-A'nın (aktive edilmiş) 298 K deki kinetik grafiği.



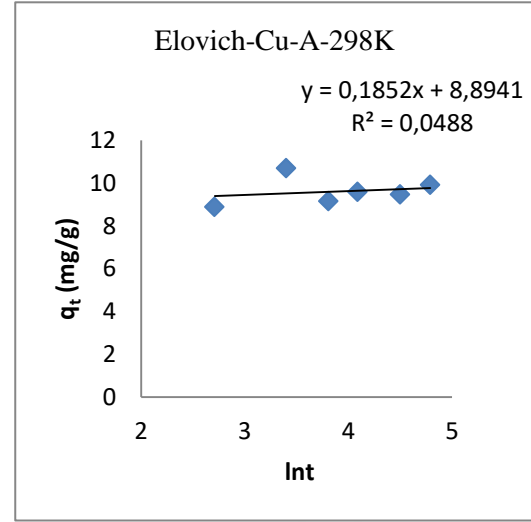
Şekil 3.29. Cu-A'nın 298 K deki Lagergren grafiği.



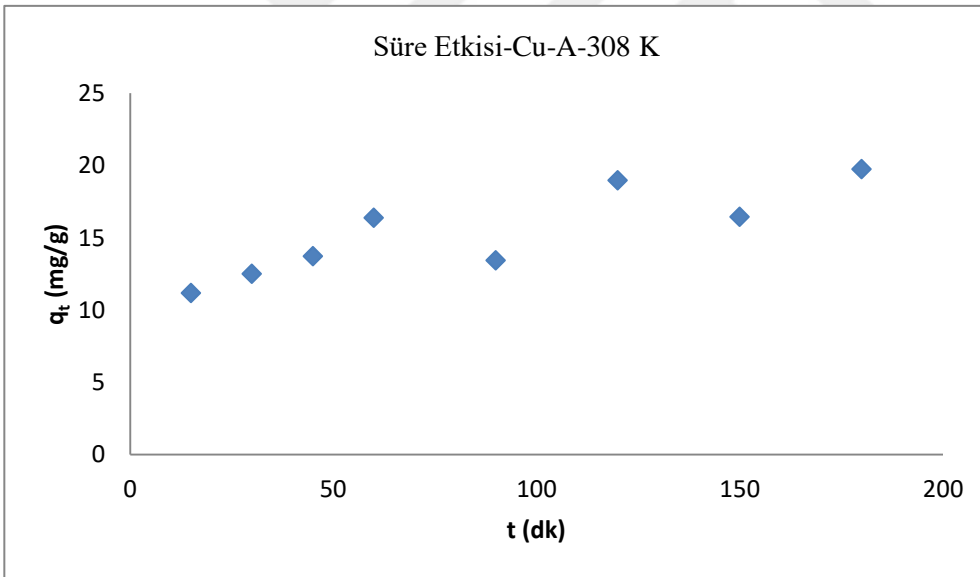
Şekil 3.30. Cu-A'nın 298 K deki Ho Mc Kay grafiği.



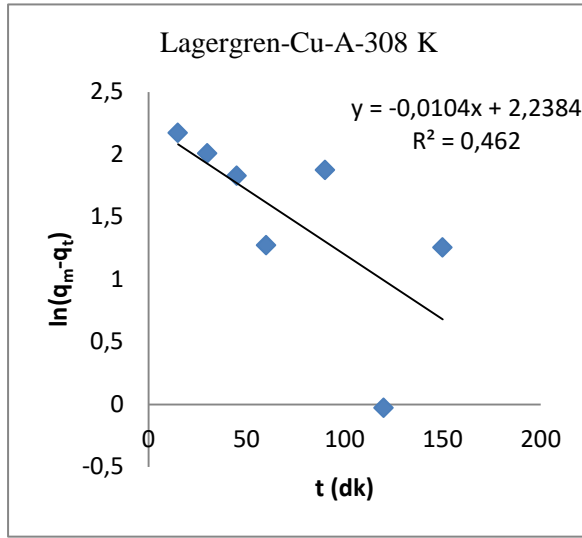
Şekil 3.31. Cu-A'nın 298 K deki Weber-Morris grafiği.



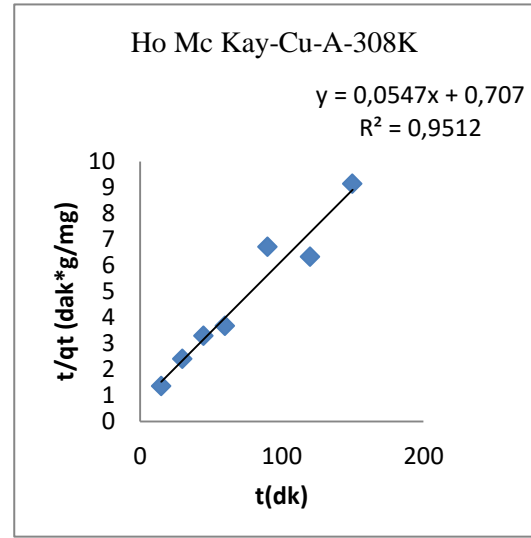
Şekil 3.32. Cu-A'nın 298 K deki Elovich grafiği.



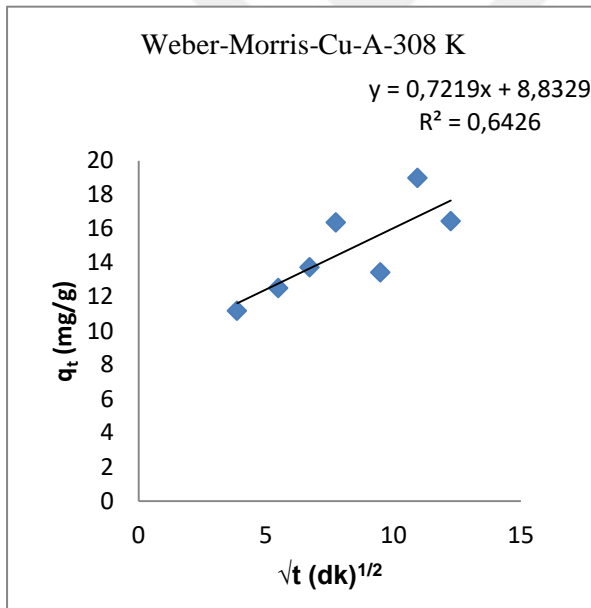
Şekil 3.33. Cu-A'nın 308 K deki kinetik grafiği.



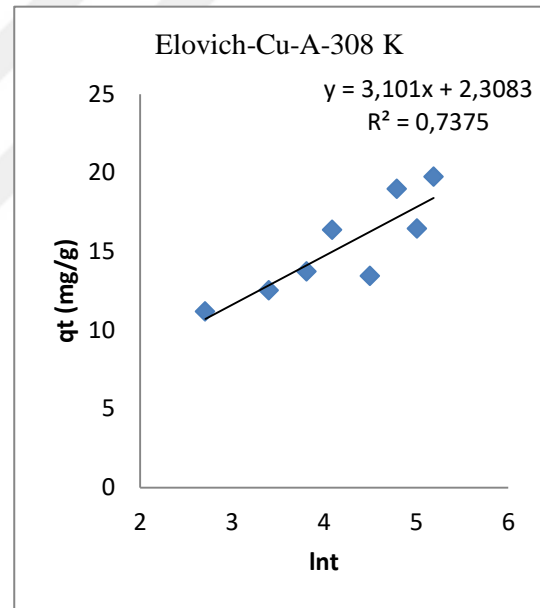
Şekil 3.34. Cu-A'nın 308 K deki Lagergren grafiği.



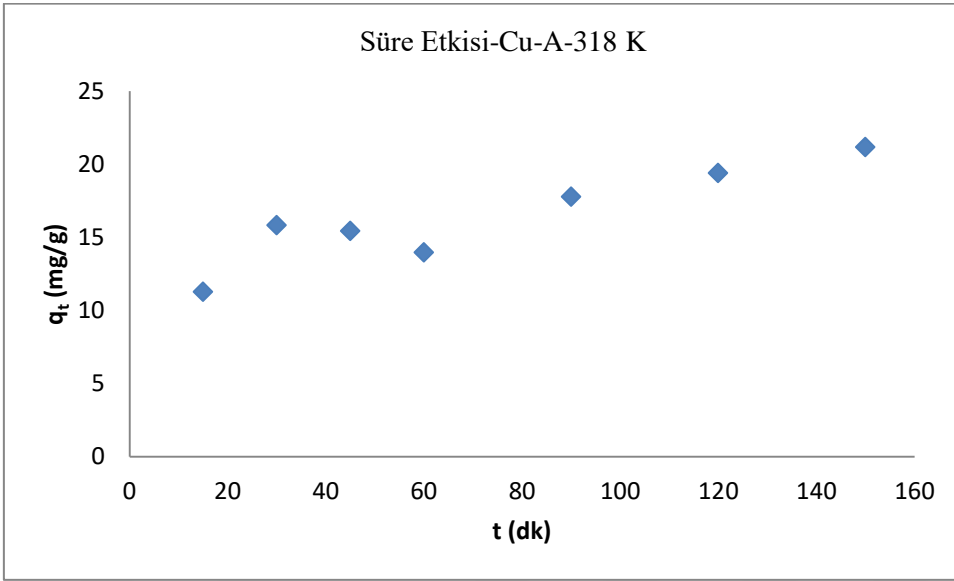
Şekil 3.35. Cu-A'nın 308 K deki Ho Mc Kay grafiği.



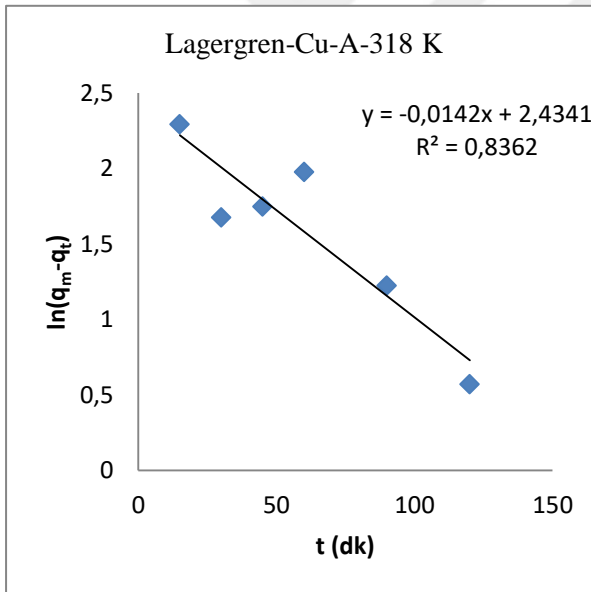
Şekil 3.36. Cu-A'nın 308 K deki Weber-Morris grafiği.



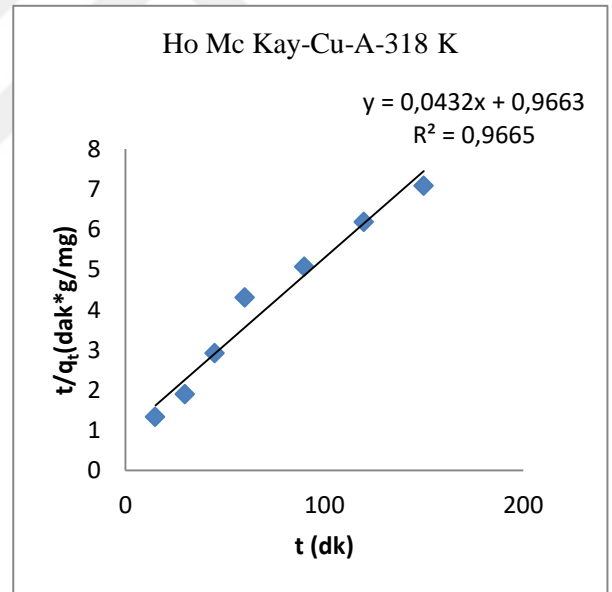
Şekil 3.37. Cu-A'nın 308 K deki Elovich grafiği.



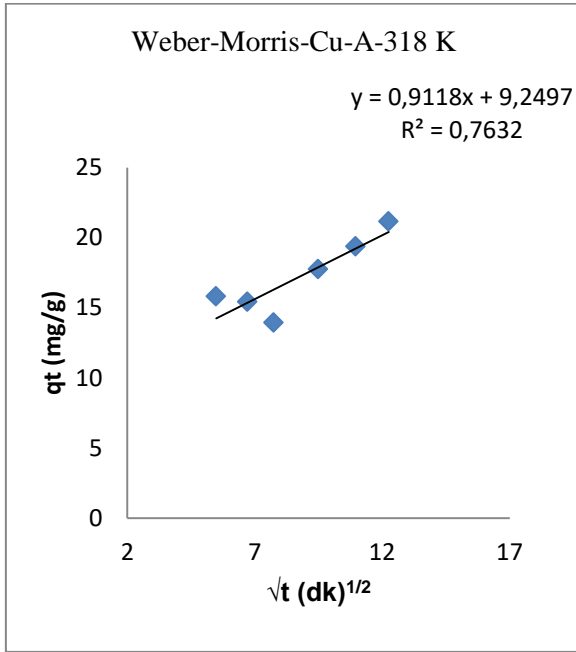
Şekil 3.38. Cu-A' nın 318 K deki kinetik grafiği.



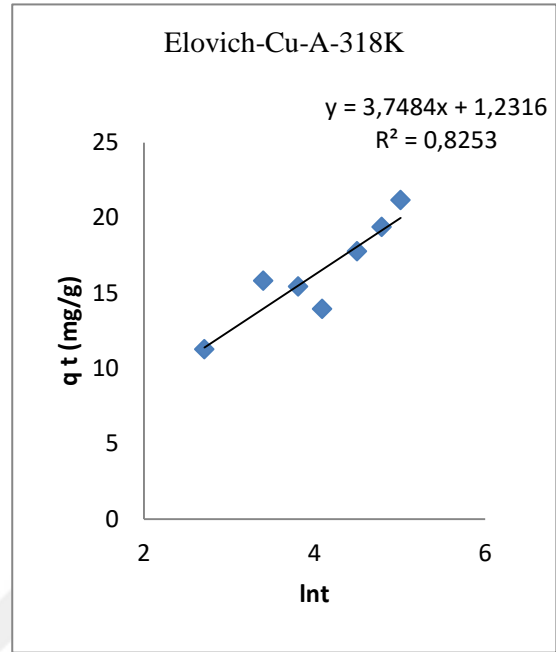
Şekil 3.39. Cu-A' nın 318 K deki Lagergren grafiği.



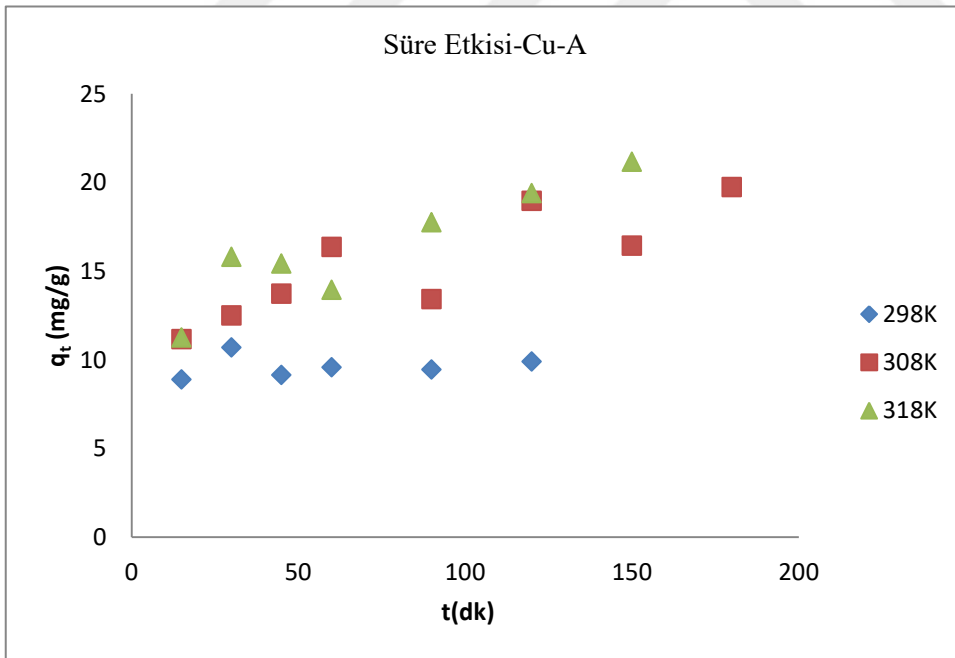
Şekil 3.40. Cu-A' nın 318 K deki Ho Mc Kay grafiği.



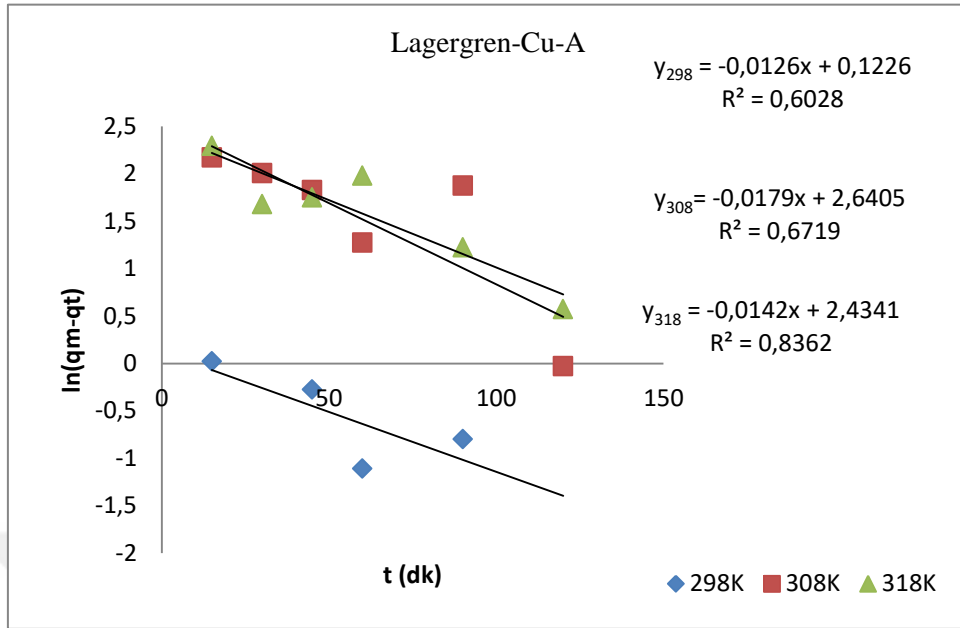
Şekil 3.41. Cu-A'nın 318 K deki Weber-Morris grafiği.



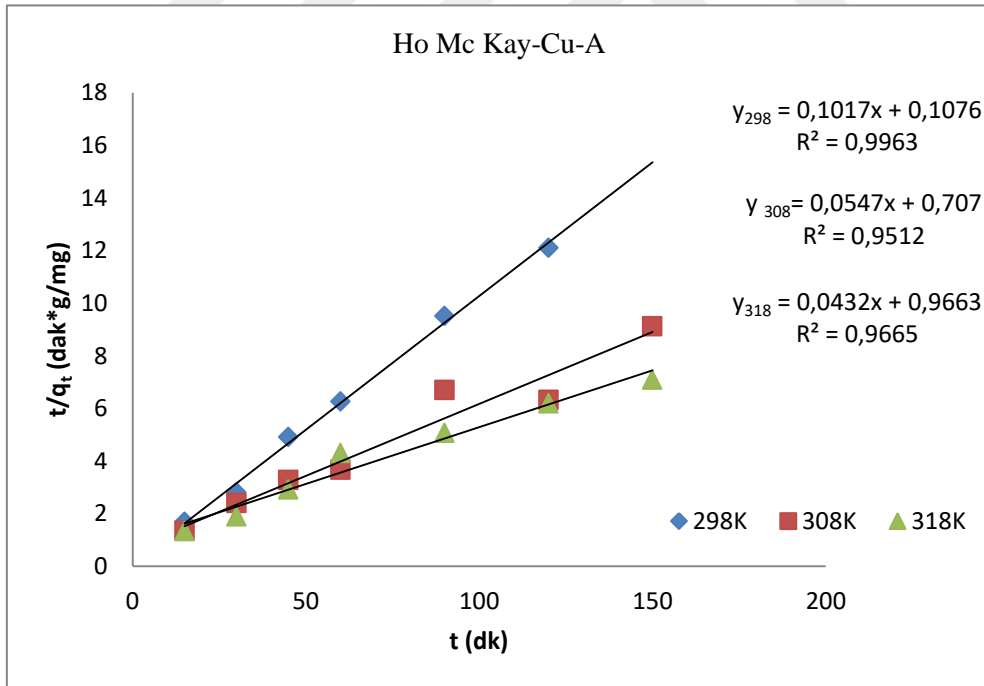
Şekil 3.42. Cu-A'nın 318 K deki Elovich grafiği.



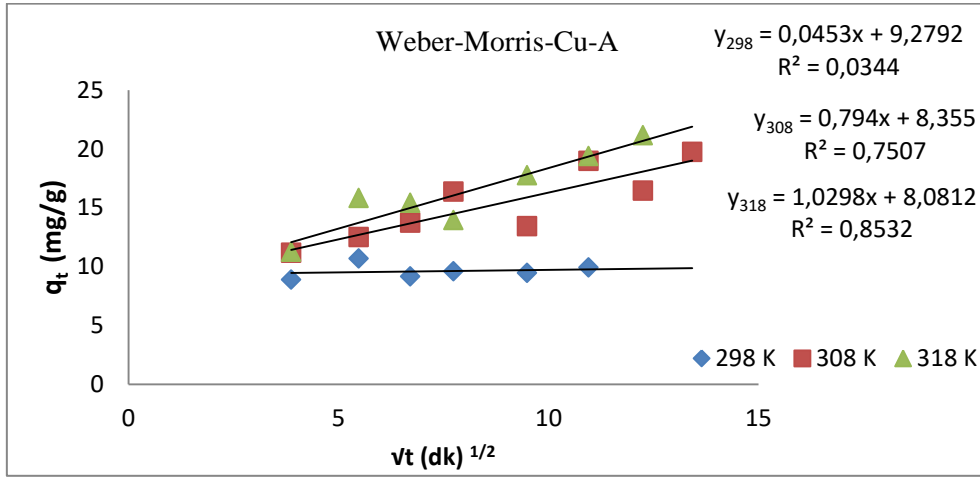
Şekil 3.43. Cu-A'nın farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri.



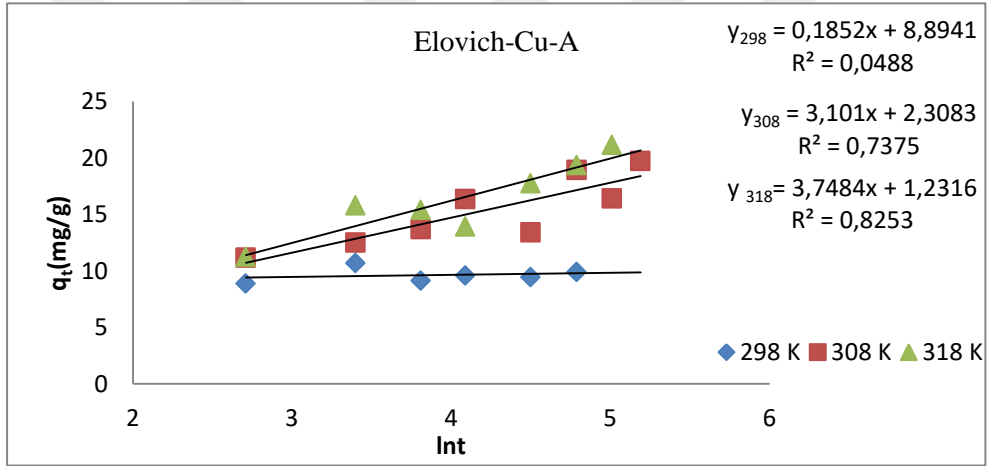
Şekil 3.44. Cu-A'nın farklı sıcaklıklardaki Lagergren grafikleri.



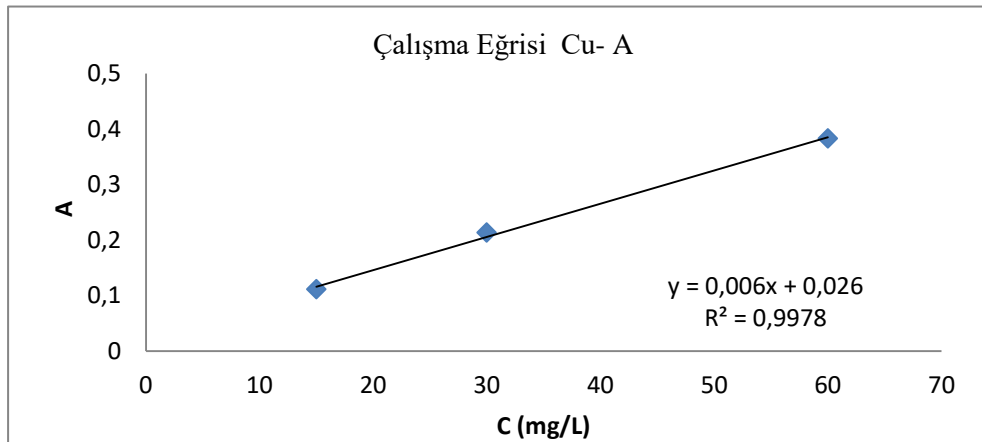
Şekil 3.45. Cu-A'nın farklı sıcaklıklardaki Ho Mc Kay grafikleri.



Şekil 3.46. Cu-A'nın farklı sıcaklıklardaki Weber-Morris grafikleri.



Şekil 3.77. Cu-A'nın farklı sıcaklıklardaki Elovich grafikleri.



Şekil 3.48. Cu-A'nın çalışma eğrisi grafiği.

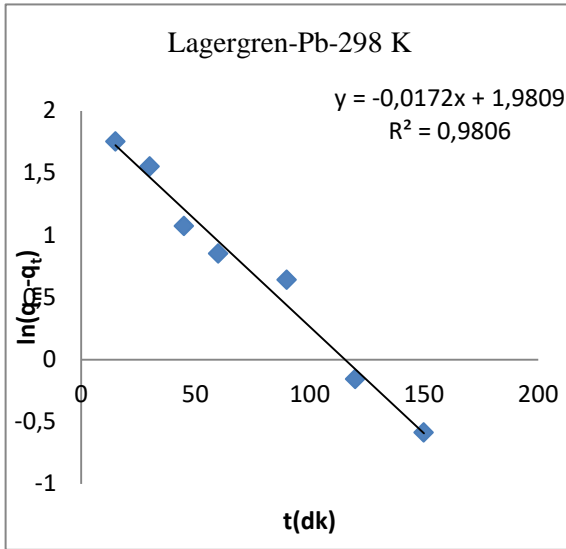
3.6.3 Pb (II) nin Doğal Kil Üzerindeki Kinetik Çalışmaları

Çizelge 3.8 Doğal kil üzerine Pb(II) 'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik veriler

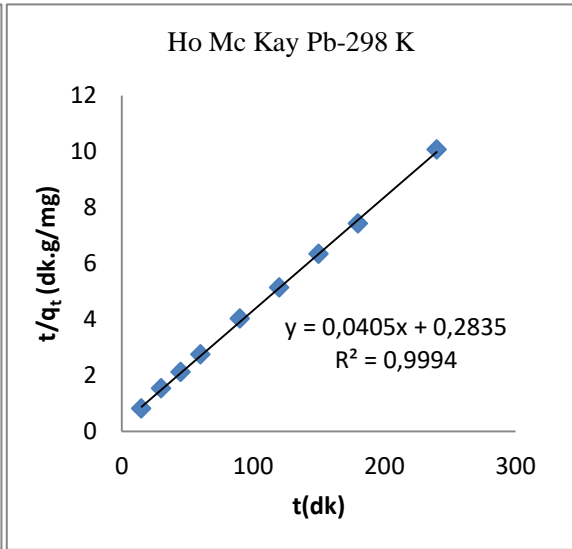
Sıcaklık (K)	Süre (dakika)	C _i (mg/L)	C _t (mg/L)	ln(t)	q _t (mg/g) q _e =24.173	√t	ln(q _e -q _t)	t/q _t (dk g/mg)
298	15	1010	309	2.171	17.1525	3.187	1.197	0.186
	30	1010	338.18	3.140	16.187	5.148	2.107	1.179
	45	1010	298	3.181	17.180	6.171	1.194	2.153
	60	1010	204.18	4.109	20.113	7.174	1.152	2.198
	90	1010	220.18	4.150	19.173	9.148	1.161	4.156
	120	1010	128	4.178	22.105	10.195	0.198	5.144
	150	1010	155	5.119	21.138	13.141	1.12	7.102
	240	1010	108.18	5.148	22.153	15.149	0.179	10.165
308	300	1010	20.18	5.188	24.173	18.197		12.113
	15	1000	178.18	2.171	20.153	3.187	1.149	0.173
	30	1000	164.19	3.140	20.188	5.148	1.141	1.144
	45	1000	122.14	3.181	21.194	6.171	1.111	2.105
	60	1000	220.10	4.109	19.150	7.174	1.170	3.107
	90	1000	9.14	4.150	24.176	9.148	-1.151	3.163
	120	1000	46.15	4.178	23.184	10.195	0.113	5.103
	150	1000	2.16	5.119	24.193	13.141	-2.199	6.101
318	240	1000	0.19	5.148	24.198	15.149		9.160
	15	1000	53.174	2.171	23.166	3.187	0.1285	0.163
	30	1000	15.18	3.140	24.161	5.148	-0.196	1.122
	45	1000	5.162	3.181	24.186	6.171	-2.104	1.181
	60	1000	1.14	4.109	24.196	7.174	-3.15	2.140
	90	1000	0.182	4.150	24.197	9.148	-3.191	3.160
	120	1000	0.129	4.178	24.199	10.195		3.180
	150	1000	0.153	5.119	24.198	13.141		6.100
240	1000	0.111	5.148	24.197	15.149		9.161	

Sıcaklık (°K)	Pseudo- First Order (Lagergren) Denklemi ln(q _e -q _t) = lnq _e - k ₁ t				Pseudo-Second Order (Ho McKay) Denklemi t/q _e = t/q _e + 1/k ₂ q _e ²			
	Doğru Denklemi	R ²	k ₁	q _e (mg/g)	Doğru Denklemi	R ²	q _e = 1/m (mg/g)	k ₂ = qe ² /n
298	Y=-0.10172x+1.19809	0.19806	0.10172	7.125	Y=0.10405x+0.1285	0.19994	24.169	0.10058
308	Y=-0.10300x+2.1437	0.1718	0.10300	24.125	Y=0.1038x+0.1329	0.1996	26.131	0.10044
318	Y=-0.1057x+0.1745	0.1909	0.1057	2.111	Y=0.1039x+0.1015	1.1000	25.106	0.11014

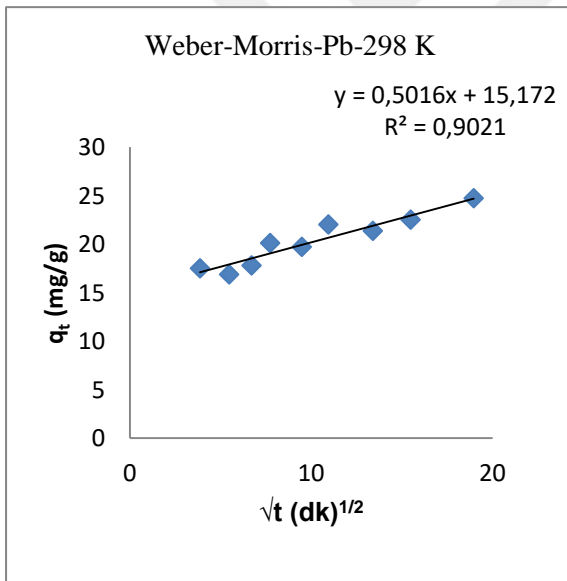
Sıcaklık (°K)	Weber- Morris (İntrapartikül Difüzyon Modeli) q _t = C _b + K _{wm} √t				Elovich Modeli qt = 1/β ln(αβ) + 1/β ln t			
	Doğru Denklemi	R ²	K _{wm}	C _b	Doğru Denklemi	R ²	β	A
293	Y=0.15016x+15.1172	0.19021	0.15016	15.1172	Y=2.13813x+9.1769	0.18707	0.14199	143.172
308	Y=0.14612x+18.1454	0.16834	0.14612	18.1454	Y=1.19418x+14.147	0.16607	0.15150	3272.15
318	T=0.10773x+24.1043	0.14513	0.10773	24.1043	Y=0.1394x+23.1078	0.16385	2.15381	1.108x10 ²⁵



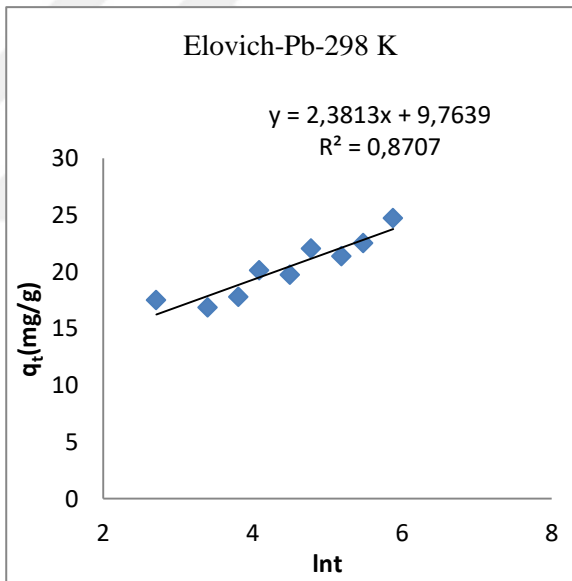
Şekil 3.49. 298 K deki Lagergren grafiği.



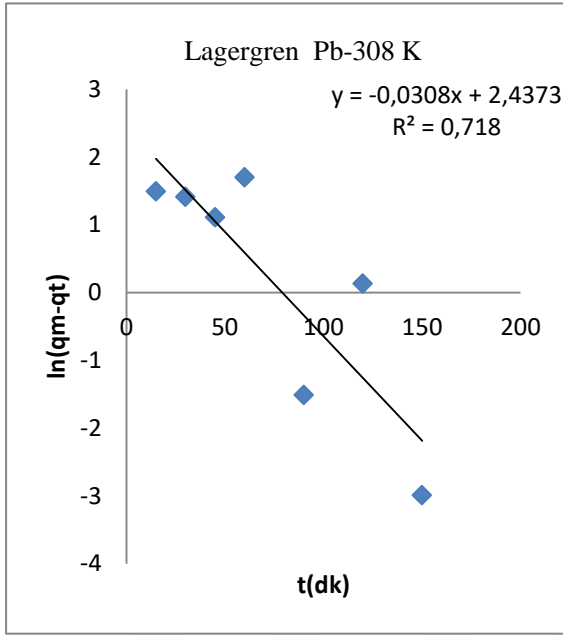
Şekil 3.50. 298 K deki Ho Mc Kay grafiği.



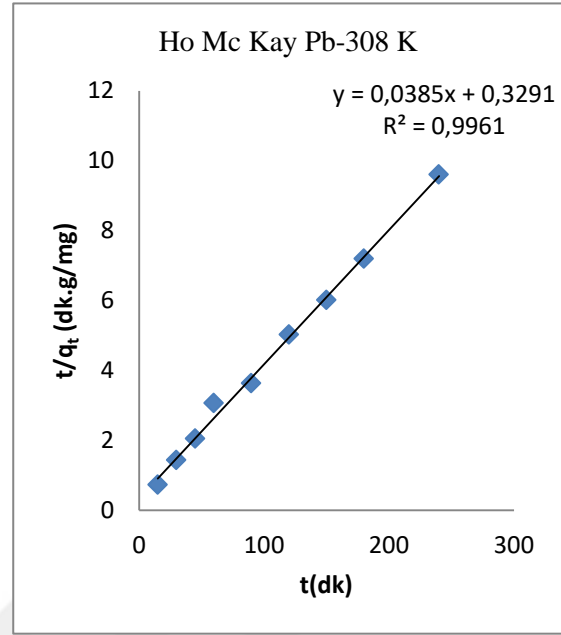
Şekil 3.51. 298 K deki Weber-Morris grafiği.



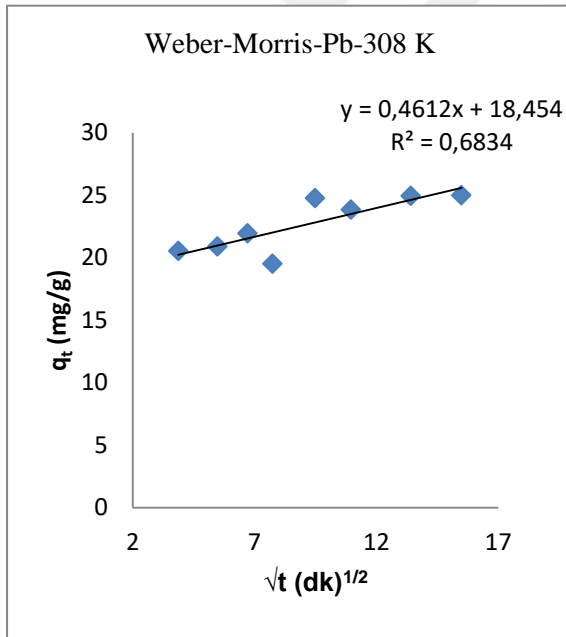
Şekil 3.52. 298 K deki Elovich grafiği.



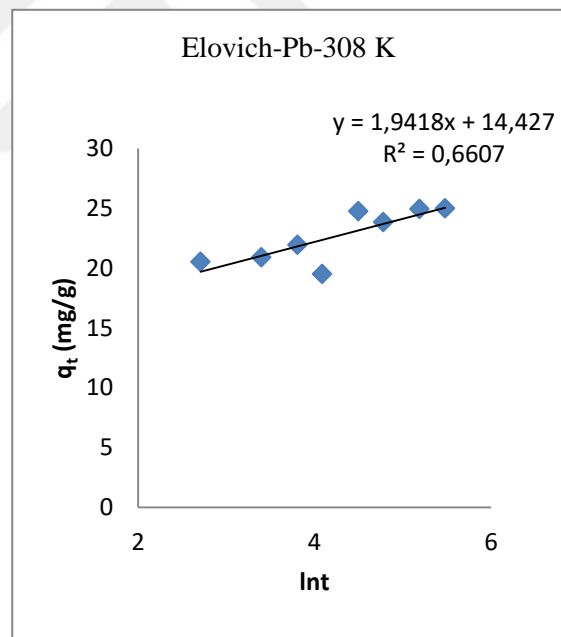
Şekil 3.53. 308 K deki Lagergren grafiği.



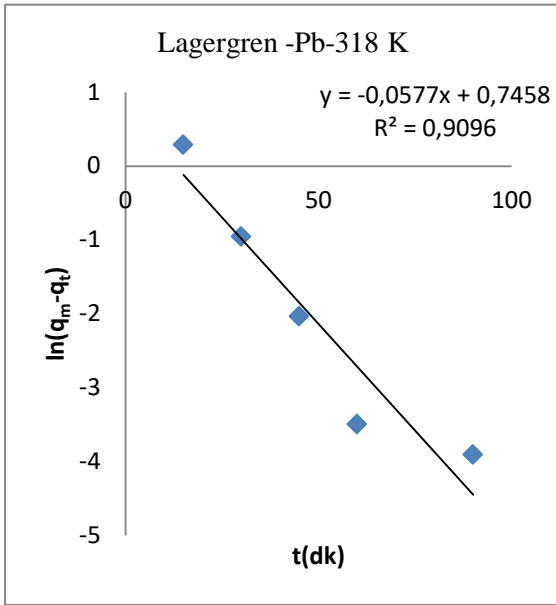
Şekil 3.54. 308 K deki Ho Mc Kay grafiği.



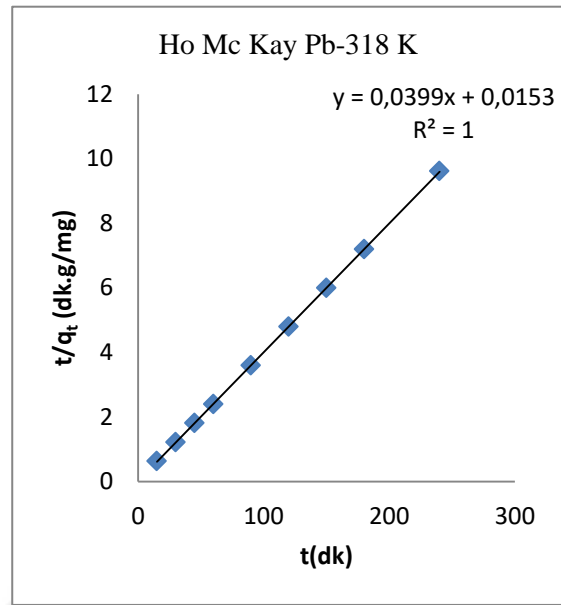
Şekil 3.55 308 K deki Weber Morris grafiği.



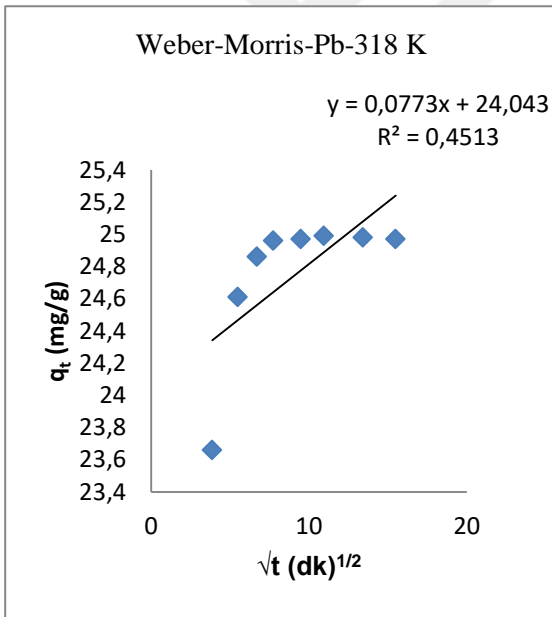
Şekil 3.56. 308 K deki Elovich grafiği.



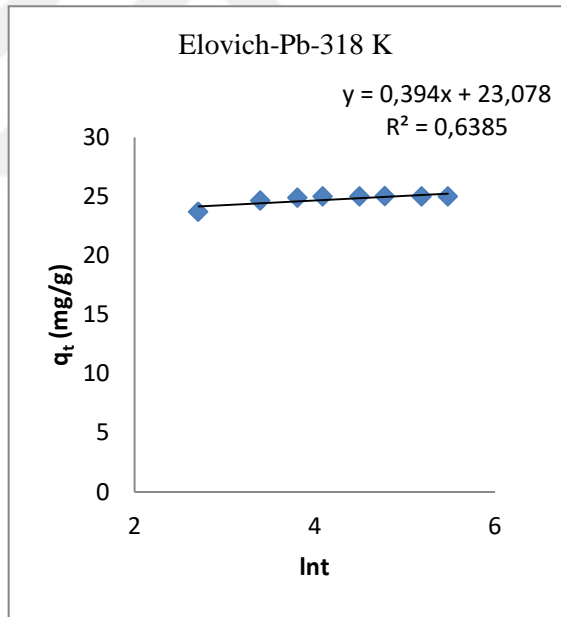
Şekil 3.57. 318 K deki Lagergren grafiği.



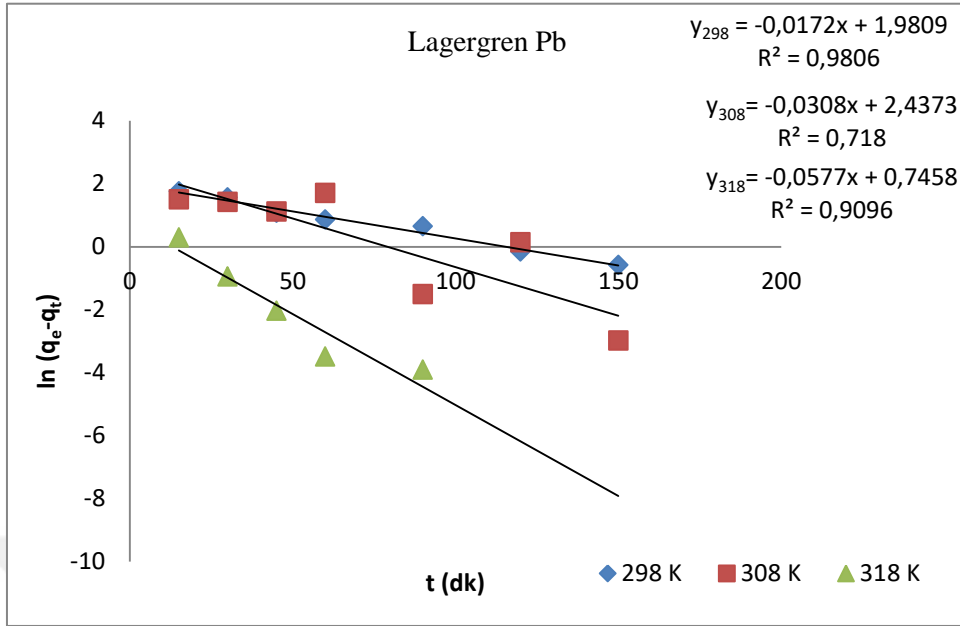
Şekil 3.58. 318 K deki Ho Mc Kay grafiği.



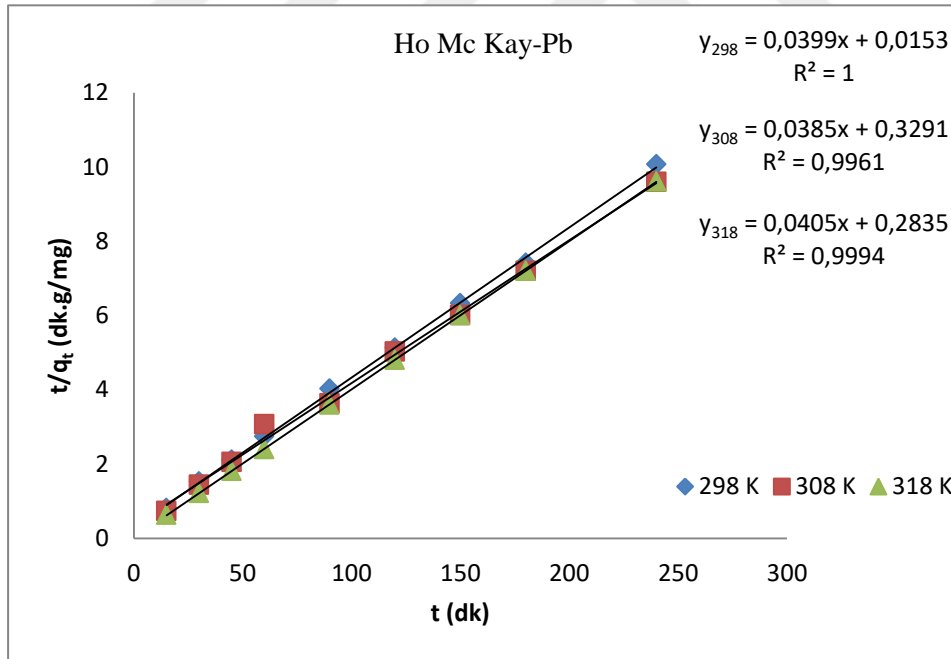
Şekil 3.59. 313 K deki Weber Morris grafiği.



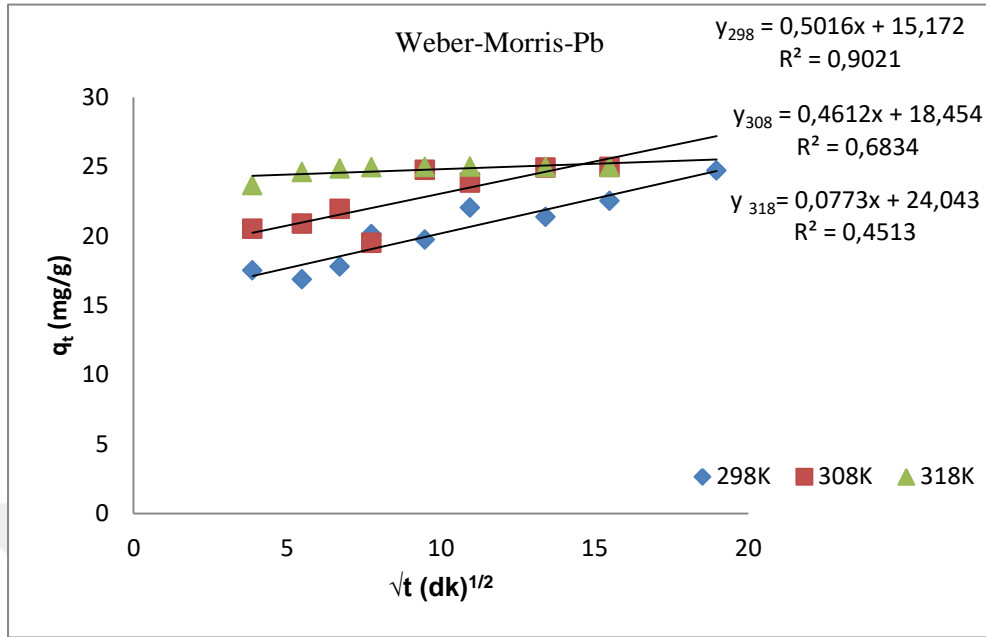
Şekil 3.60 318 K deki Elovich grafiği.



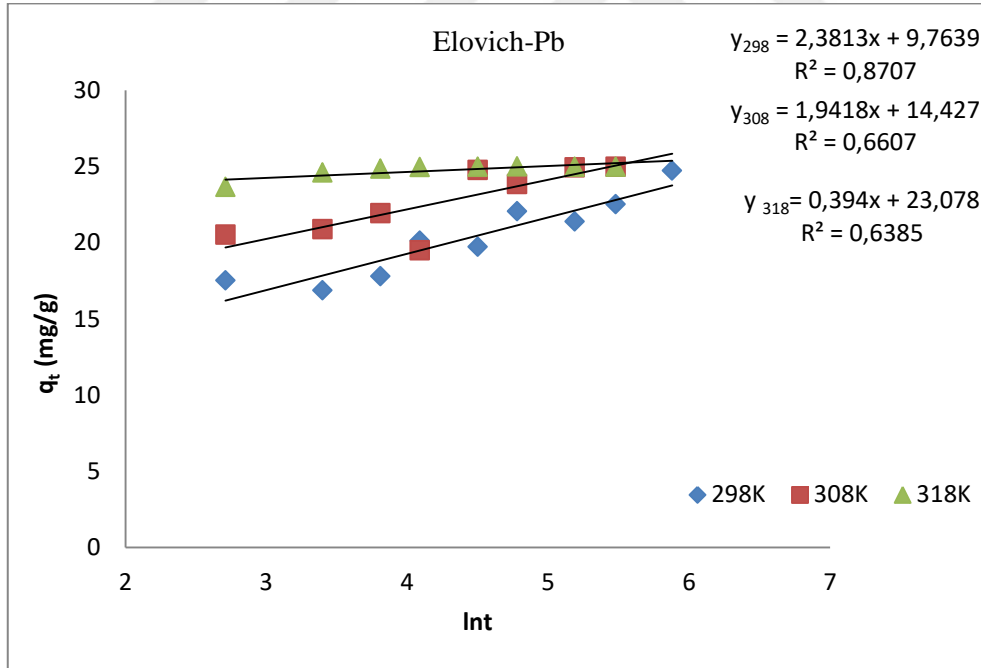
Şekil 3.61. Farklı sıcaklıklardaki Lagergren grafikleri.



Şekil 3.62. Farklı sıcaklıklardaki Ho Mc Kay grafikleri.



Şekil 3.63. Farklı sıcaklıklardaki Weber-Morris grafikleri.



Şekil 3.64. Farklı sıcaklıklardaki Elovich grafikleri.

3.6.4 Pb(II)' nin Aktive Edilmiş Kil Üzerindeki Kinetik Çalışmaları

Çizelge 3.9. Asitle Aktive edilen kil üzerindeki Pb(II)'nin kinetik verileri

Sıcaklık (K)	Süre (dakika)	C _i (mg/L)	C _t (mg/L)	ln(t)	q _t (mg/g)	√t	ln(q _e -q _t)	t/q _t (dk g/mg)
298	15	200	49.18	2.71	18.85	3.87	1.32	0.79
	30	200	34.78	3.40	20.65	5.48	0.67	1.45
	45	200	37.54	3.81	20.31	6.71	0.83	2.21
	60	200	38.03	4.09	20.24	7.74	0.86	2.96
	90	200	30.18	4.50	21.22	9.48	0.33	4.4
	120	200	25.51	4.78	21.81	10.95	-0.21	5.5
	150	200	22.2	5.01	22.22	12.25	-0.91	6.75
	180	200	21.68	5.19	22.29	13.41	-1.1	8.08
308	240	200	19.01	5.48	22.62	15.49	1.32	10.61
	15	200	29.85	2.71	21.27	3.87	1.16	0.7
	30	200	23.41	3.40	22.07	5.48	0.88	1.36
	45	200	19.85	3.81	22.52	6.71	0.67	2
	60	200	19.3	4.09	22.59	7.74	0.63	2.66
	90	200	14.77	4.50	23.15	9.48	0.28	3.89
	120	200	12.68	4.78	23.42	10.95	0.04	5.12
	150	200	9.26	5.01	23.86	12.25	-0.49	6.22
318	180	200	12.39	5.19	23.45	13.41	0.02	7.68
	240	200	4.216	5.48	24.47	15.49		9.8
	15	200	49.56	2.71	18.8	3.87	1.8	0.8
	30	200	42.2	3.40	19.72	5.48	1.64	1.52
	45	200	16.5	3.81	22.94	6.71	0.65	1.96
	60	200	13.91	4.09	24.26	7.74	-1.39	2.47
	90	200	9.225	4.50	24.85	9.48		3.62
	120	200	4.607	4.78	24.42	10.95		4.91
	150	200	8.897	5.01	23.89	13.41		6.28
	180	200	4.312	5.19	24.46	15.49		7.36
	240	200	8.875	5.48	23.89			10.05

Pseudo - First Order (Lagergren) Denklemi
 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

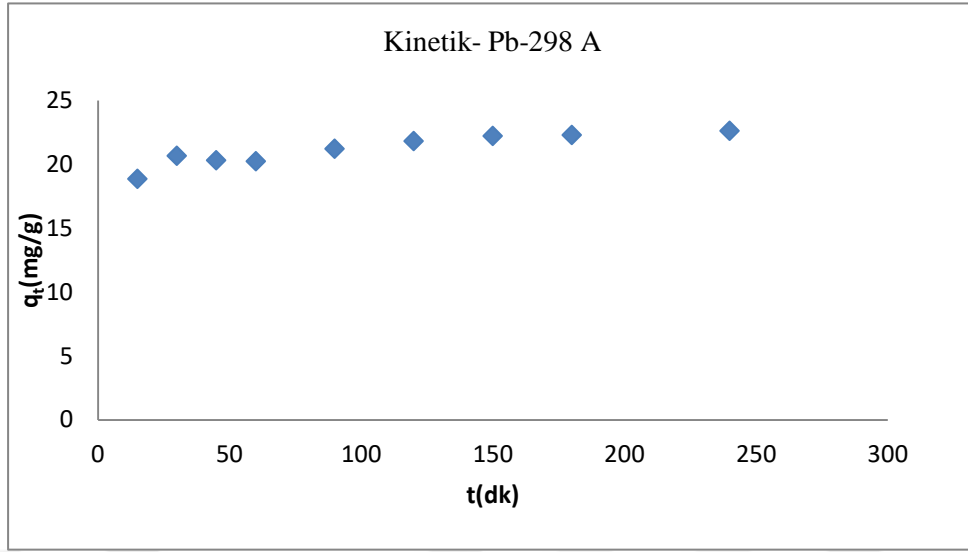
Pseudo-Second Order(Ho McKay) Denklemi
 $t/q_e = t/q_e + 1/k_2 q_e^2$

Sıcaklık (°K)	Doğru Denklemi	R ²	k ₁	q _e (mg/g)	Doğru Denklemi	R ²	q _e (mg/g)	k ₂
298	Y=0.014x+1.464	0.948	0.014	4.32	Y= 0.043x+0.236	0.999	23.26	0.0043
308	Y= -0.008x+1.11	0.832	0.08	3.03	Y=0.040x+0.172	0.999	25	0.0093
318	Y= -0.07x+0.745	0.862	0.07	2.11	Y=0.04x +0.0117	0.998	25	0.0147

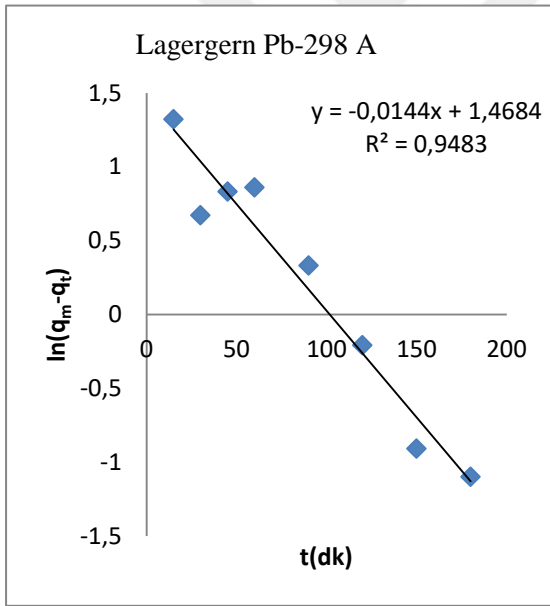
Weber- Morris (İntrapartikül Difüzyon Modeli)
 $q_t = C_b + K_{wm} \sqrt{t}$

Elovich Modeli $qt = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t$

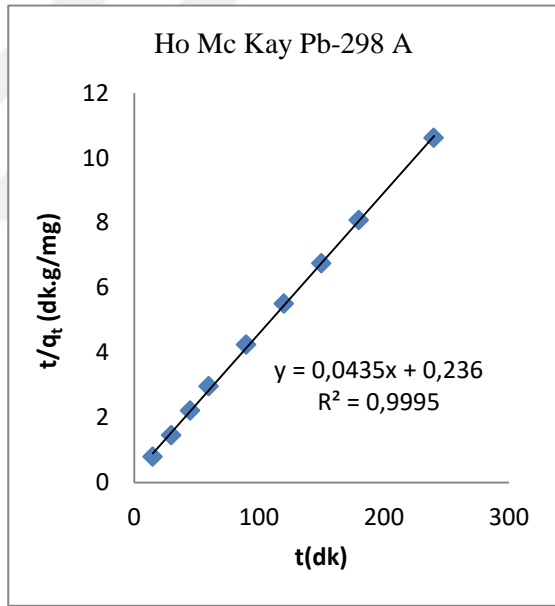
	Doğru Denklemi	R ²	K _{WM}	C _b	DoğruDenklemi	R ²	β	A
298	Y=3016x+18.273	0.8976	0.3016	18.273	Y=1.3013x+15.5	0.9186	0.77	1.94x10 ⁻⁵
308	Y=0.2431+20.671	0.9358	0.2431	20.671	Y=1.0485x+18.48	0.9567	0.95	4.55x10 ⁻⁷
318	Y=0.4206x+19.035	0.5405	0.4206	19.035	Y=2.0148x+14.15	0.7001	0.49	2.12x10 ⁻³



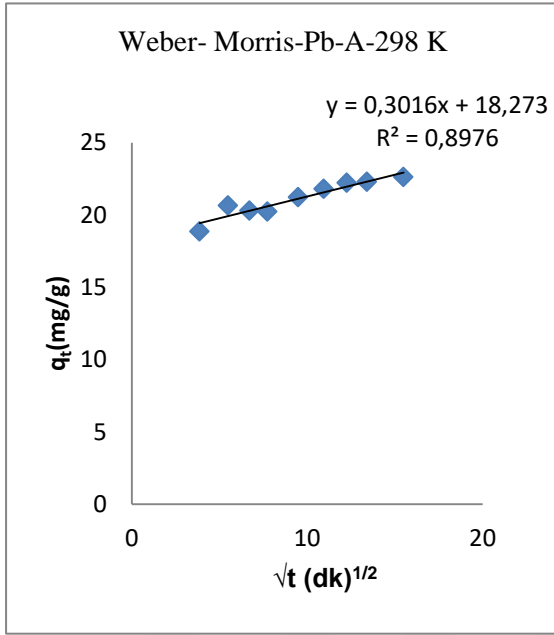
Şekil 3.65. Pb-A'nın 298 K deki kinetik grafiği.



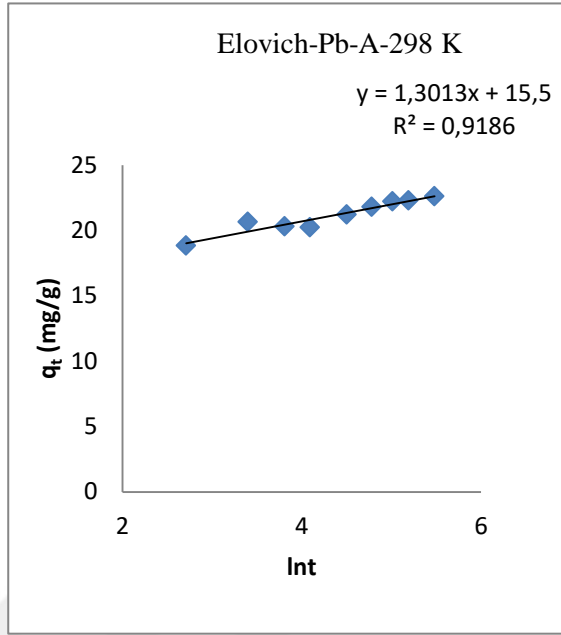
Şekil 3.66. Pb-A'nın 293 K deki Lagergren grafiği.



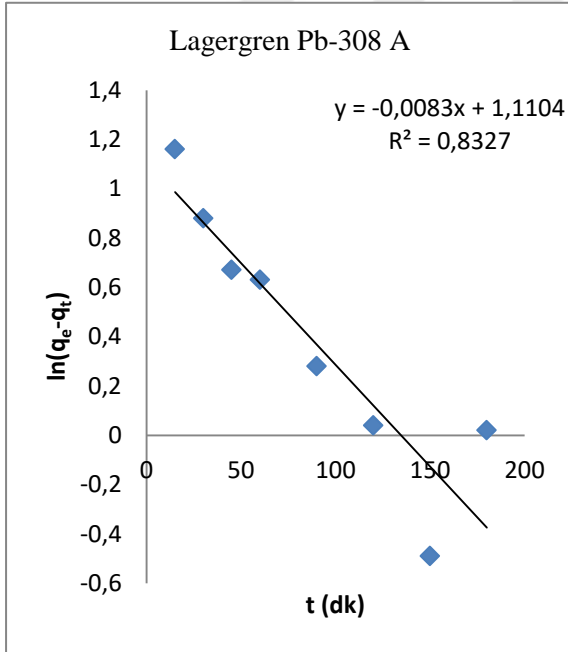
Şekil 3.67. Pb-A'nın 298 K deki Ho Mc Kay grafiği.



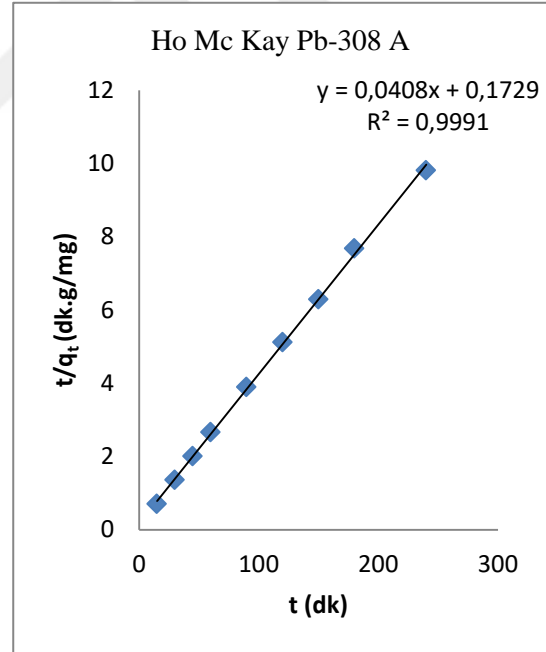
Şekil 3.68. Pb-A'nın 298 K deki Weber-Morris grafiği.



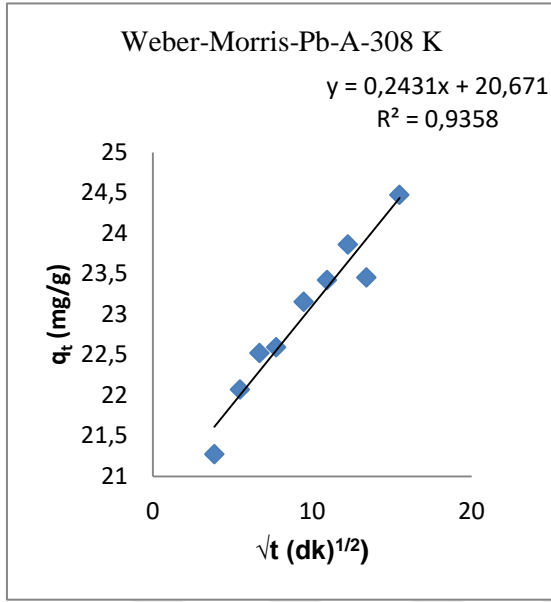
Şekil 3.69. Pb-A'nın 298 K deki Elovich grafiği.



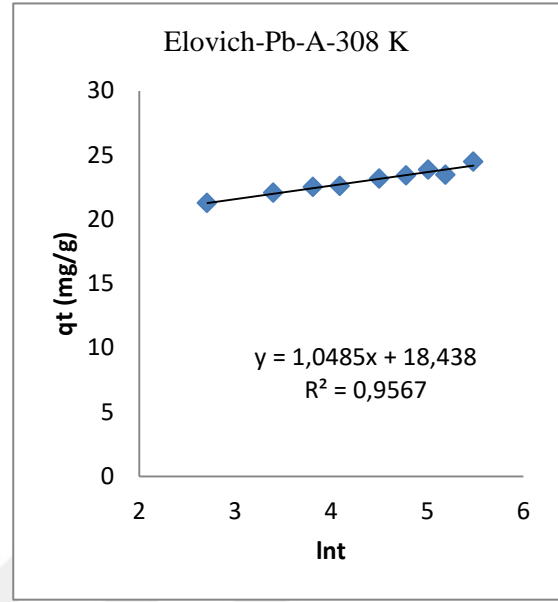
Şekil 3.70. Pb-A'nın 308 K deki Lagergren grafiği.



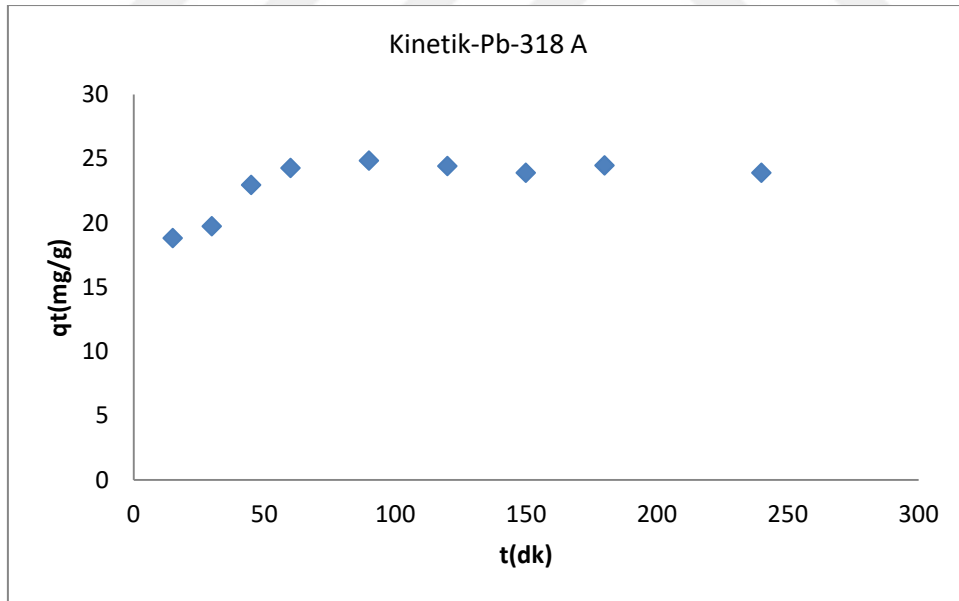
Şekil 3.71. Pb-A'nın 308 K deki Ho Mc Kay grafiği.



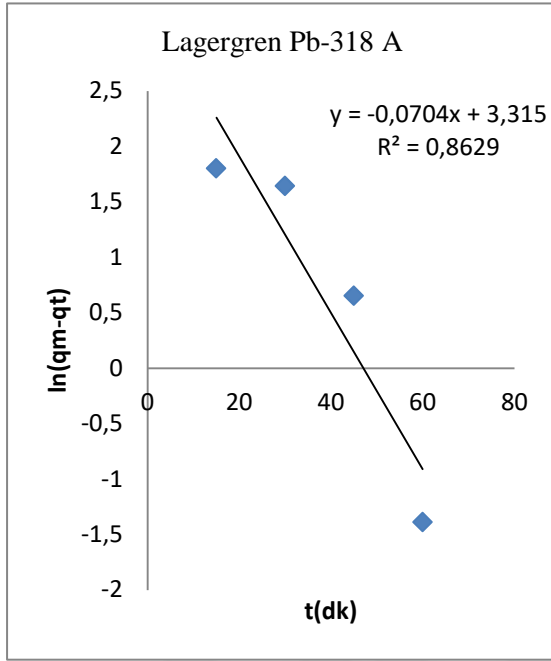
Şekil 3.72. Pb-A'nın 308 K deki Weber-Morris grafiği.



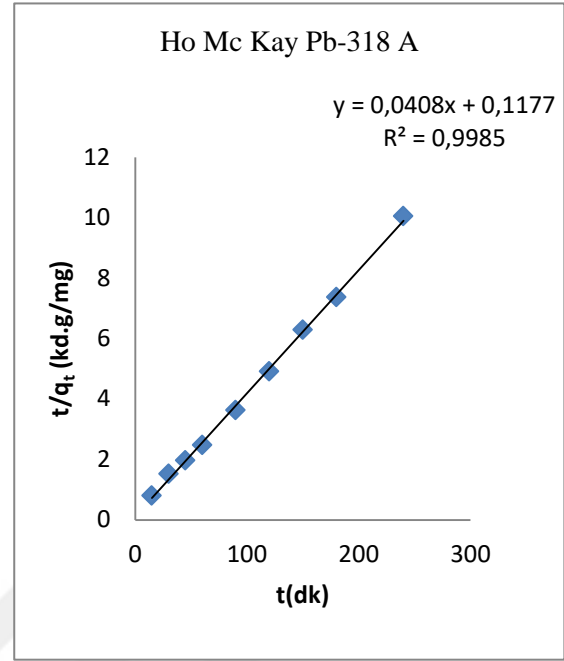
Şekil 3.73. Pb-A'nın 308 K deki Elovich grafiği.



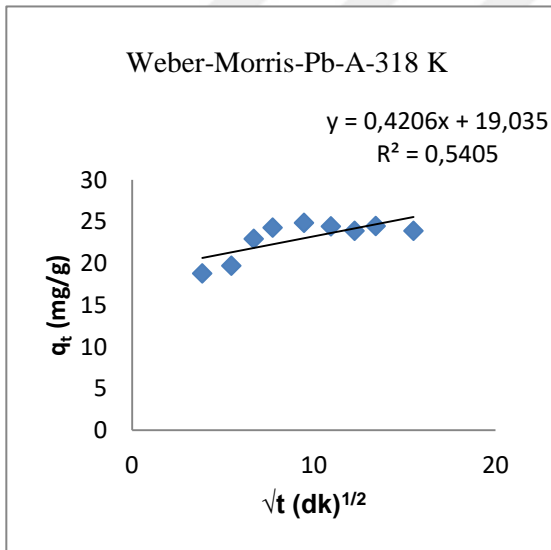
Şekil 3.74. Pb-A'nın 318 K deki Kinetik grafiği.



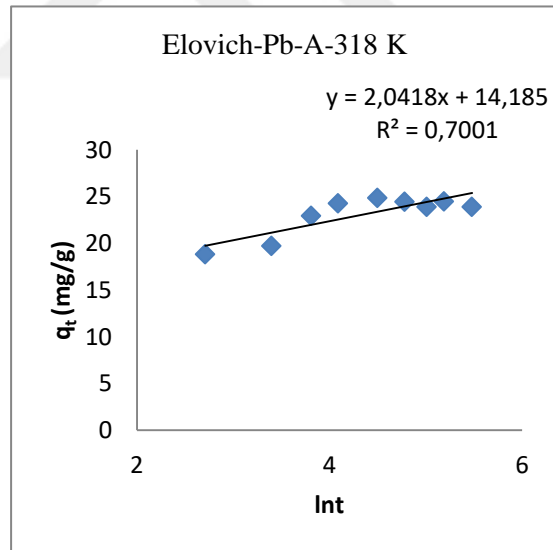
Şekil 3.75. Pb-A'nın 318 K deki Lagergren grafiği.



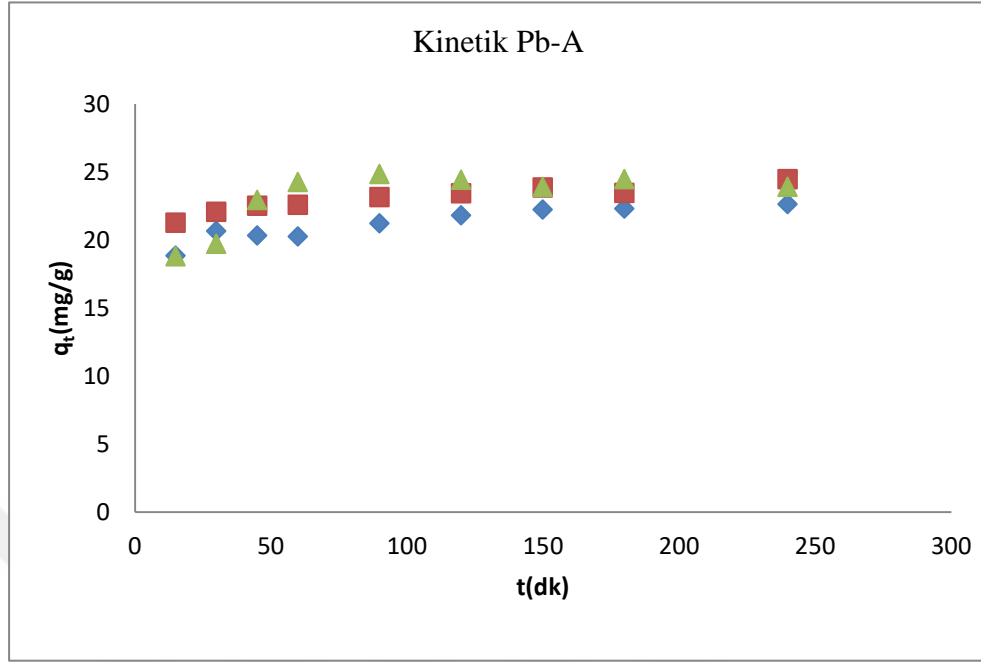
Şekil 3.76. Pb-A'nın 318 K deki Ho Mc Kay grafiği.



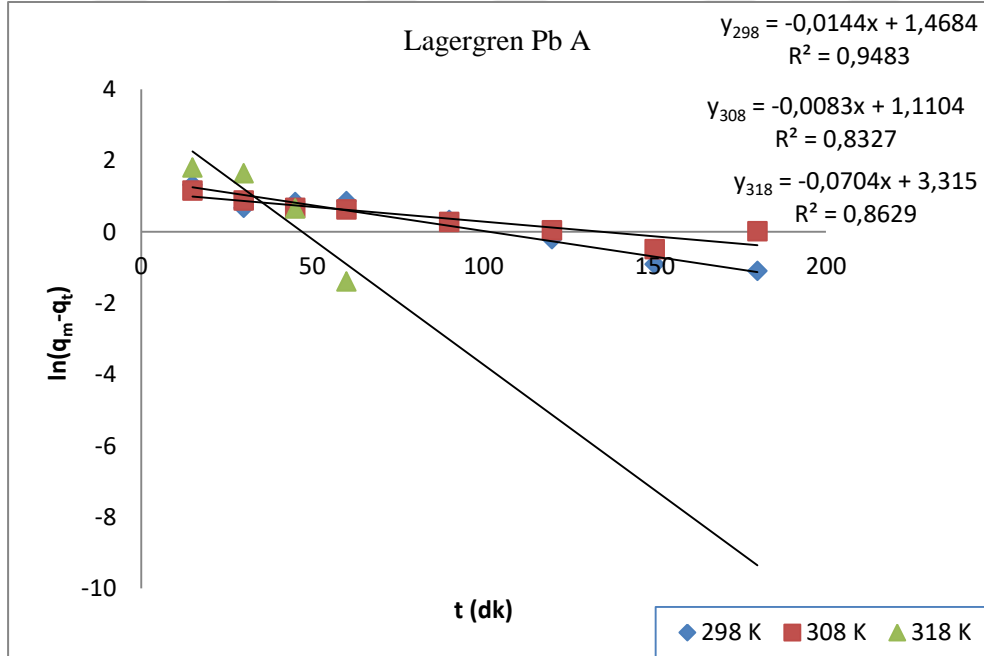
Şekil 3.77. Pb-A'nın 318 K deki Weber-Morris grafiği.



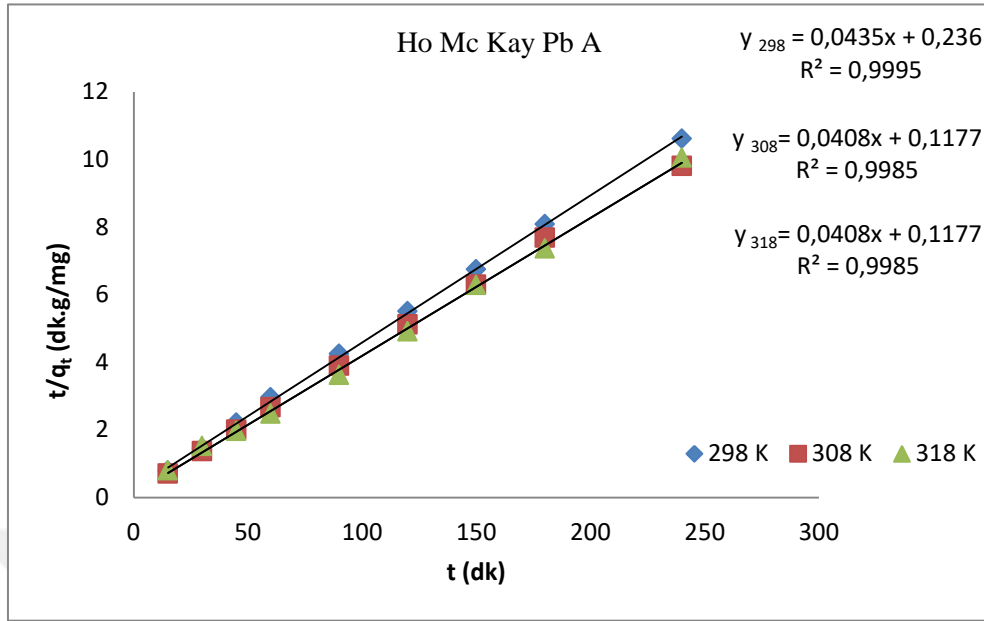
Şekil 3.78. Pb-A'nın 313 K deki Elovich grafiği.



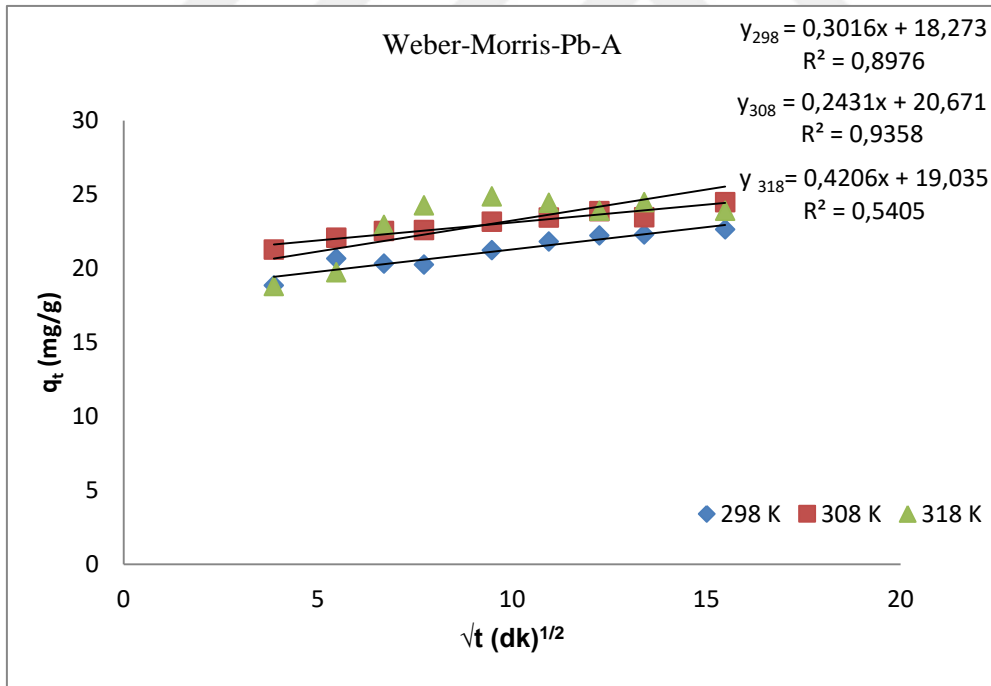
Şekil 3.79. Pb-A'nın farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri.



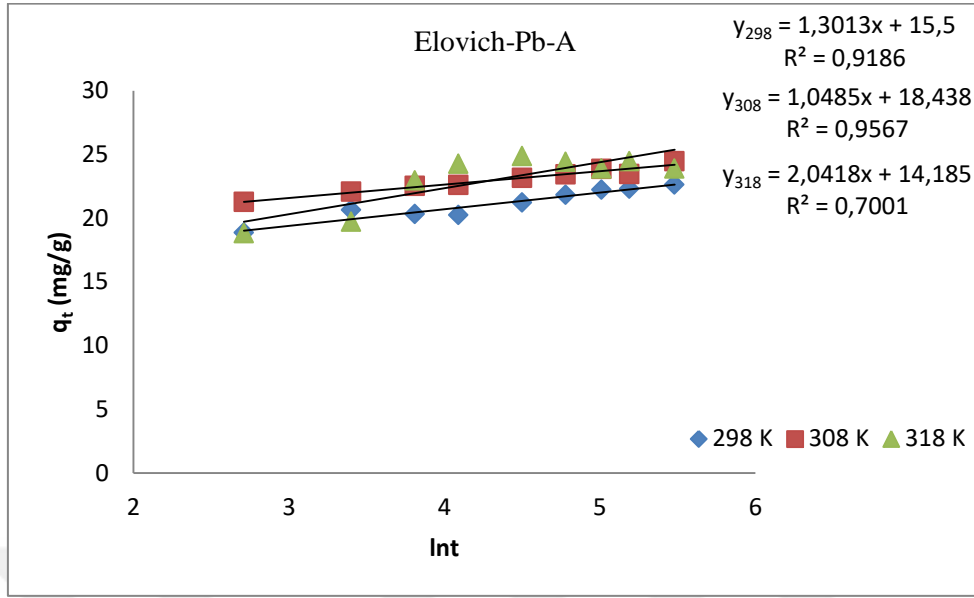
Şekil 3.80. Pb-A'nın farklı sıcaklıklardaki Lagergren grafikleri.



Şekil 3.81. Pb-A'nın farklı sıcaklıklardaki Ho Mc Kay grafikleri.

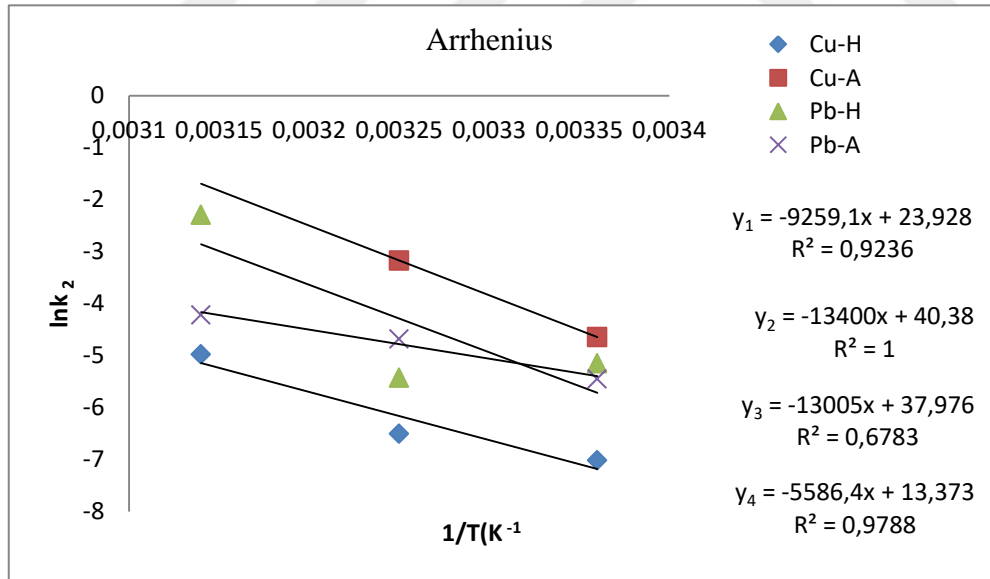


Şekil 3.82. Pb-A'nın farklı sıcaklıklardaki Weber-Morris grafikleri.



Şekil 3.83. Pb-A'nın farklı sıcaklıklardaki Elovich grafikleri.

3.11. Aktivasyon Enerjilerinin Bulunması



Şekil 3.84. Cu (II) ile Pb (II)'nin doğal ve aktive edilen kile ait Arrhenius grafiği.

Şekildeki grafiğin eğiminden ve $-5700 \times 8,314 \times 10^{-3}$ çarpımından aktivasyon enerjisinin 47,39 kJ/mol olduğu bulunur.

3.6.6 Cu (II) İyonlarının Doğal Kil Üzerindeki Adsorpsiyon Etkisi

Çizelge 3.10. Cu(II) iyonlarının doğal kil üzerindeki adsorpsiyon verileri

T (K)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	lnC _e (mg/L)	lnq _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	lnq _e (mol/g)	ε ² (j ² /mol ²)
298	205	0.6	5.11	-0.51	1.63	0.12	-9.42823	8.22E+08
	308	28.2	7	3.34	1.95	4.02	-9.11351	3.66E+08
	409	45.6	9.1	3.82	2.21	5.01	-8.85115	3.22E+08
	510	95.6	10.4	4.56	2.34	10.51	-8.71762	2.59E+08
	619	185.1	10.85	5.22	2.38	17.13	-8.67526	2.09E+08
	1021	365.7	16.38	5.9	2.79	22.33	-8.26336	1.64E+08
308	205	0.36	5.14	-1.02	1.64	0.07	-9.42237	8.96E+08
	308	1.52	7.6	0.42	2.03	0.2	-9.03128	6.95E+08
	409	1.42	10.14	0.35	2.32	0.14	-8.74294	7.04E+08
	510	2.7	12.86	0.99	2.55	0.21	-8.5053	6.22E+08
	531	17	15.04	2.83	2.71	1.13	-8.34871	4.15E+08
	817	106	17.76	4.66	2.87	5.97	-8.18248	2.51E+08
318	1021	268	18.83	5.59	2.94	14.23	-8.12397	1.84E+08
	205	0.31	10.22	-1.17	2.32	0.03	-8.73508	9.18E+08
	308	0.46	15.38	-0.78	2.73	0.03	-8.32636	8.60E+08
	409	0.98	20.4	-0.04	3.02	0.05	-8.04389	7.54E+08
	510	7.54	25.12	2.02	3.22	0.3	-7.83576	5.02E+08
	531	24.5	29.72	3.2	3.39	0.82	-7.6676	3.79E+08
318	817	94.9	36.1	4.55	3.59	2.63	-7.47313	2.60E+08
	1021	282	36.94	5.64	3.61	7.63	-7.45013	1.80E+08

Freundlich İzoterm Modeli
lnq_e = ln K_F + 1/n ln C_e

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi
C_e/q_e = 1/K_Lq_{max} + C_e/q_{max}

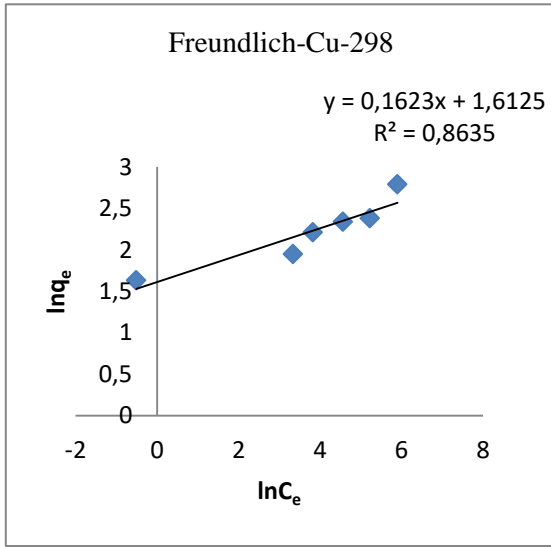
T (K)	Denklem	K _F	n	R ²	Denklem	K _L (L/mg)	q _{max} (mg/g)	R ²
298	Y=0.1623x+1.6125	5.02	6.16	0.8635	Y=0.0904x+0.9343	0.096	11.06	0.9874
308	Y=0.1753x+2.091	8.09	5.70	0.8246	Y=0.053x+0.1326	0.399	18.86	0.9995
318	Y=0.1656x+2.8082	16.58	6.04	0.8782	Y=0.0269x+0.0645	0.417	37.17	0.9996

Temkin İzoterm Modeli
lnq_e = BlnK_T + BlnC_e

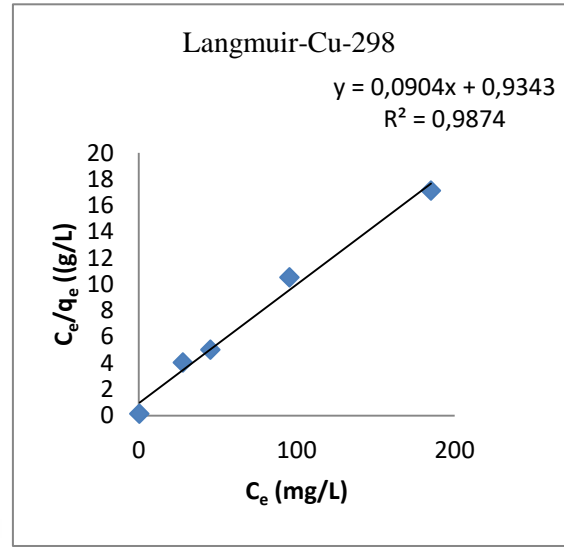
Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli
lnq_e = lnq_{max} - B_{D-R} ε² ε = RTln(1+1/C_e)

T (K)	Denklem	K _T	B	R ²	Denklem	K _{D-R} X10 ⁹	E (kj/mol)	q _{max} (mg/g)	R ²
298	Y=1.4465x+4.4231	21.28	1.4465	0.7178	Y=-1.10 ⁻⁹ x-8.3133	1	22.37	15.47	0.787
308	Y=2.0085x+8.5161	69.40	2.0085	0.919	Y=-2.10 ⁻⁹ x-7.7077	2	15.81	28.55	0.876
318	Y=3.7212x+17.706	116.52	3.7212	0.9622	Y=-2.19 ⁻⁹ x-7.093	2	15.81	52.79	0.916

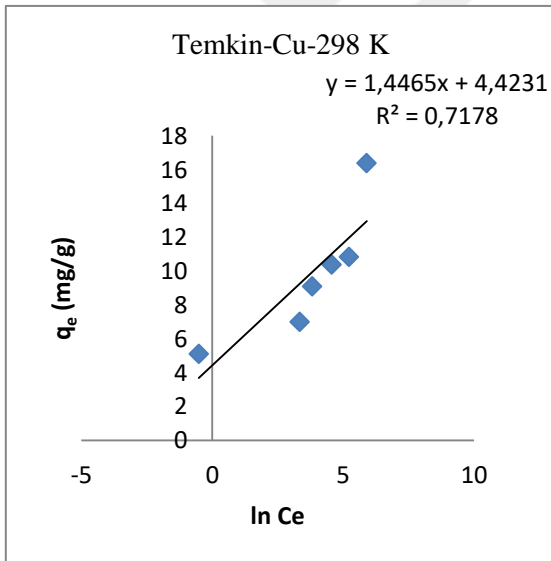
Cu(II)' nin Doğal kilin adsorpsiyonuna konsantrasyon ve sıcaklığın etkisi incelendi veriler şekil ve Çizelge 4.5. 'te verilmiştir.



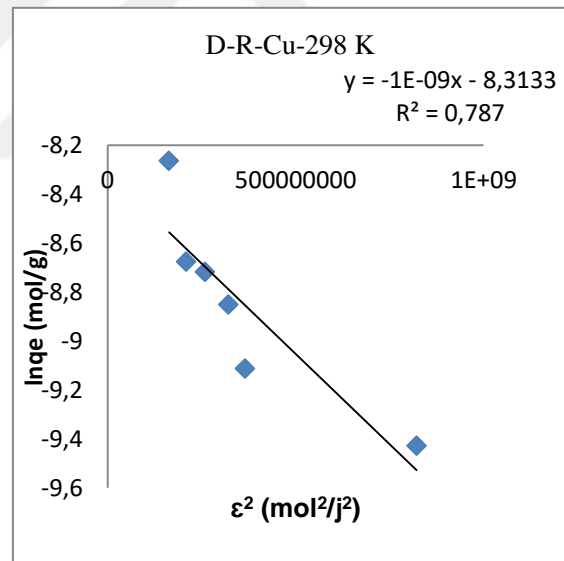
Şekil 3.85. 298 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Freundlich izotermi.



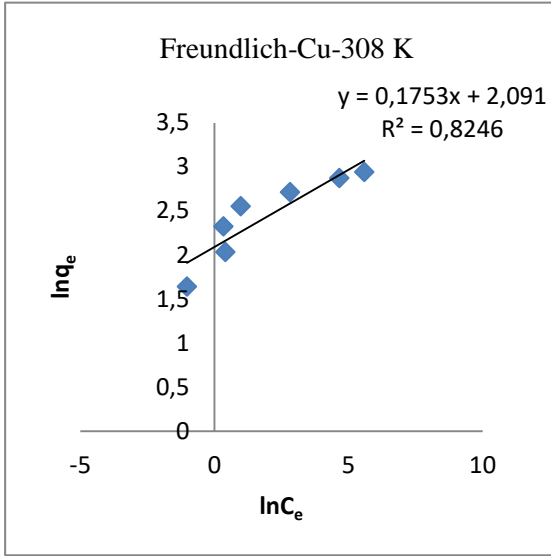
Şekil 3.86. 298 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Langmuir izotermi.



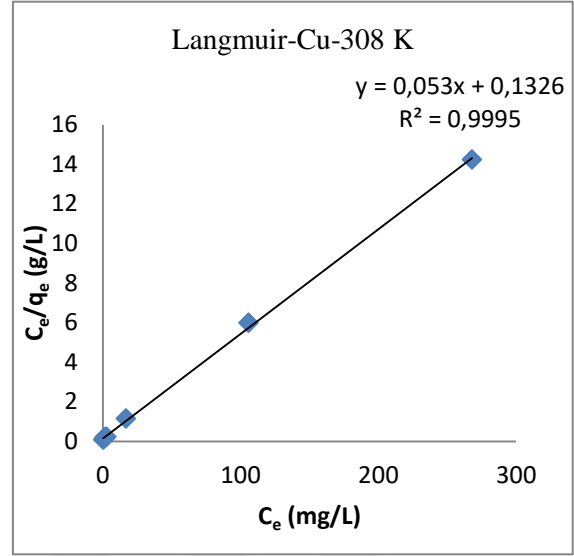
Şekil 3.77. 298 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Temkin izotermi.



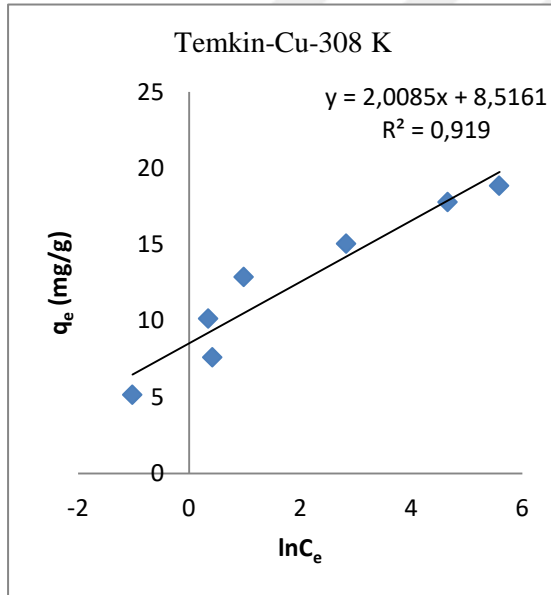
Şekil 3.78. 298 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel D-R izotermi.



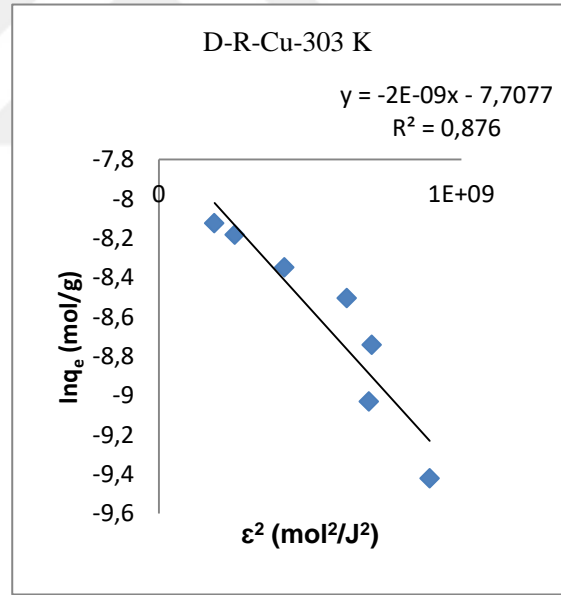
Şekil 3.89. 308 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Freundlich izotermi.



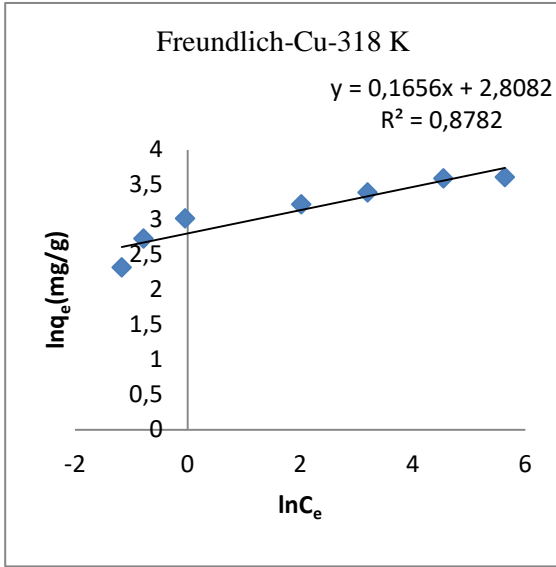
Şekil 4.90. 308 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Langmuir izotermi.



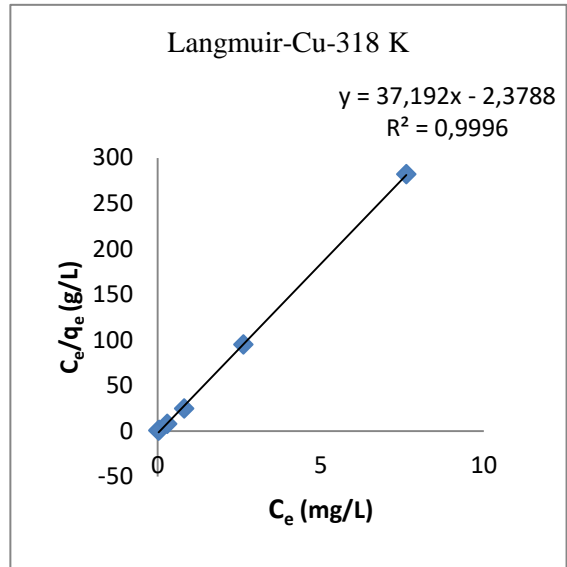
Şekil 3.91. 308 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Temkin izotermi.



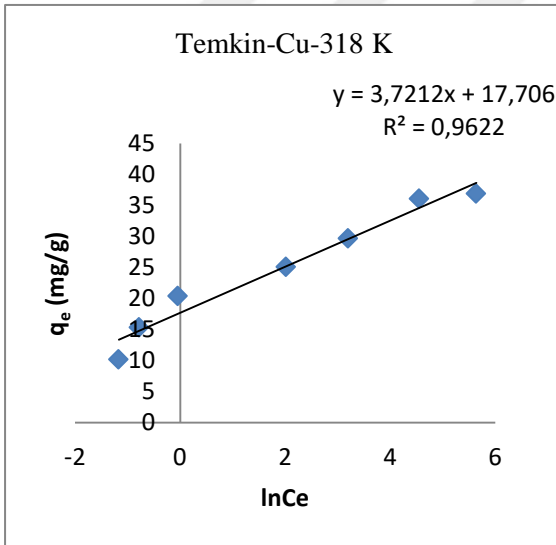
Şekil 4.92. 308 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel D-R izotermi.



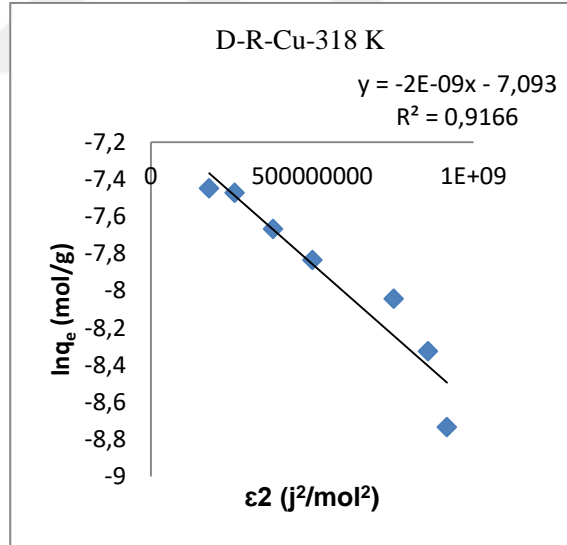
Şekil 3.93. 318 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Freundlich izotermi.



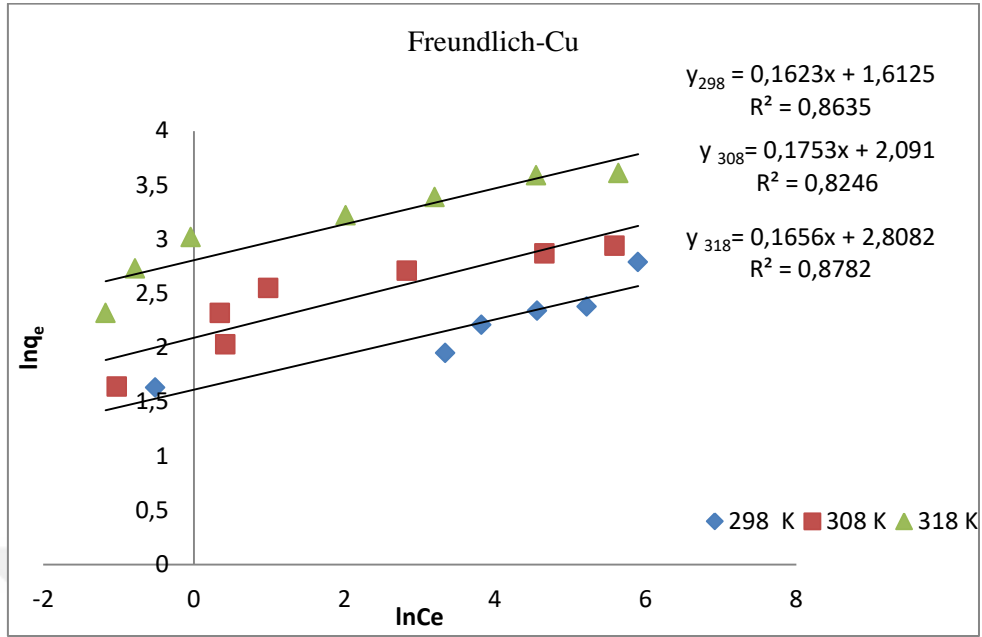
Şekil 3.94. 318 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Langmuir izotermi.



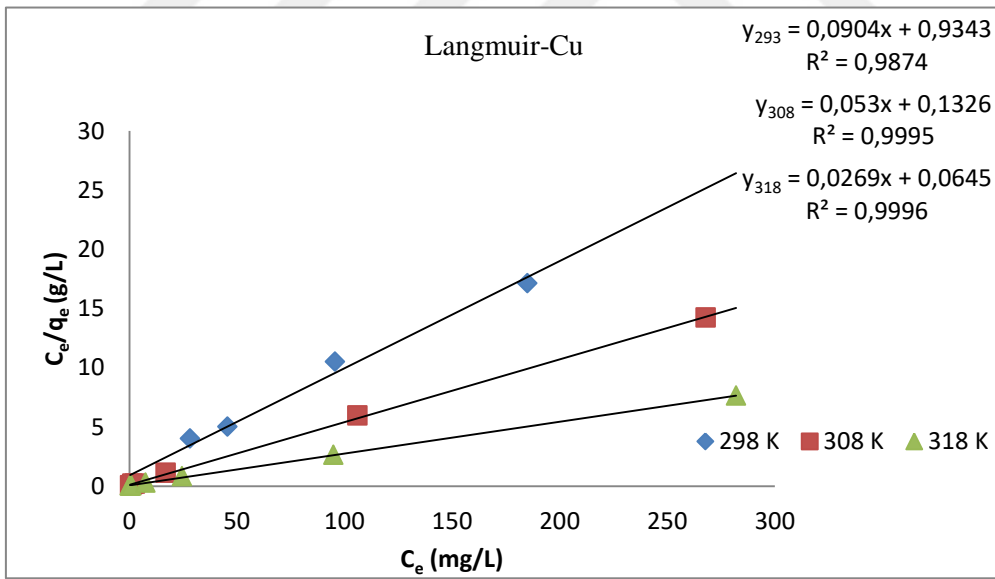
Şekil 3.95. 308 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Temkin izotermi.



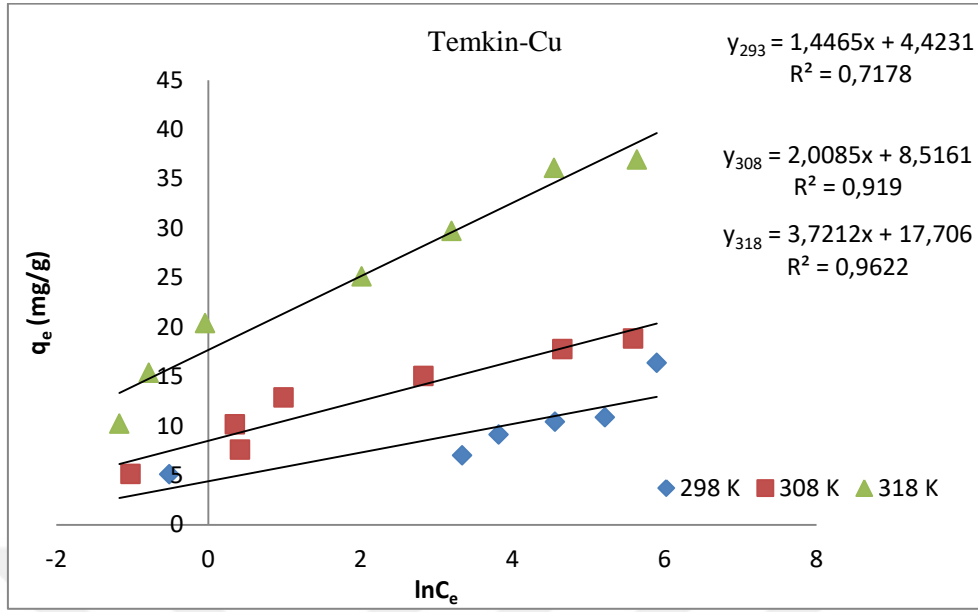
Şekil 3.96. 318 K deki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel D-R izotermi.



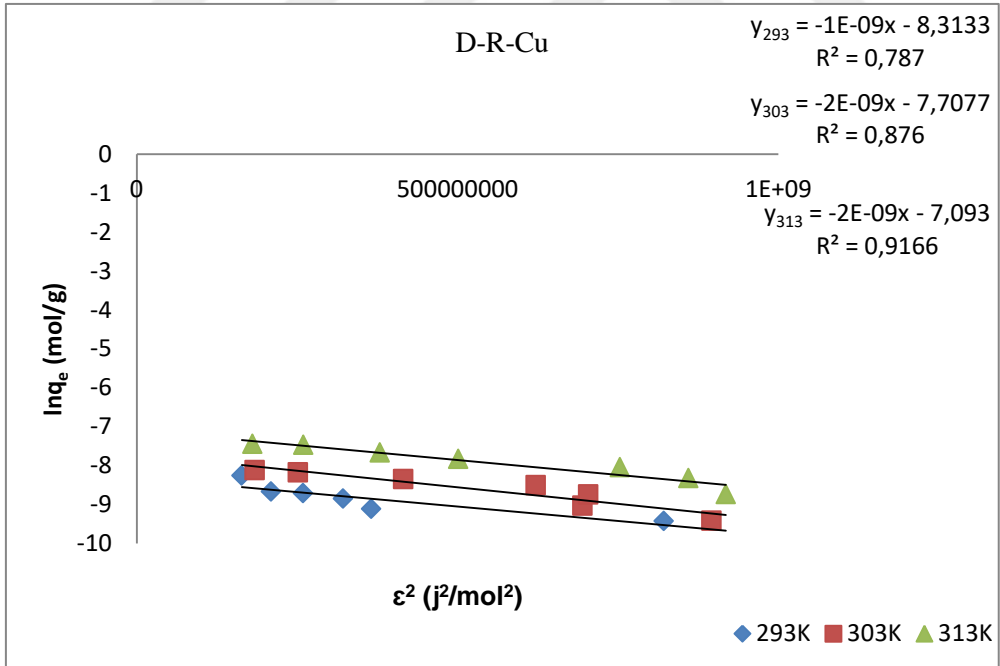
Şekil 3.97. Farklı sıcaklılardaki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Freundlich izotermi.



Şekil 3.98. Farklı sıcaklılardaki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Langmuir izotermi.



Şekil 3.99. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Temkin izotermi.



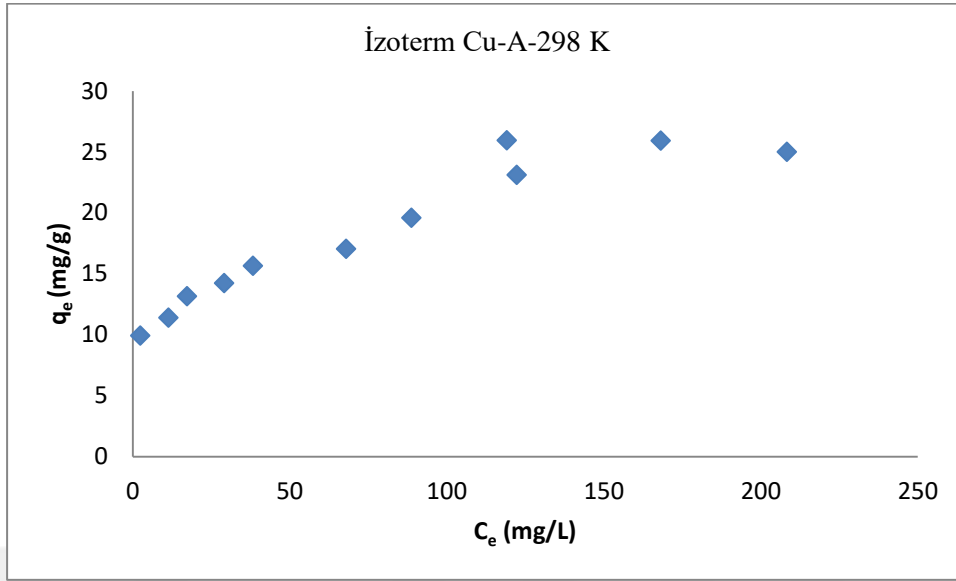
Şekil 3.100. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel D-R izotermi.

Çizelge 3.11. Cu(II) iyonlarının aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon verileri

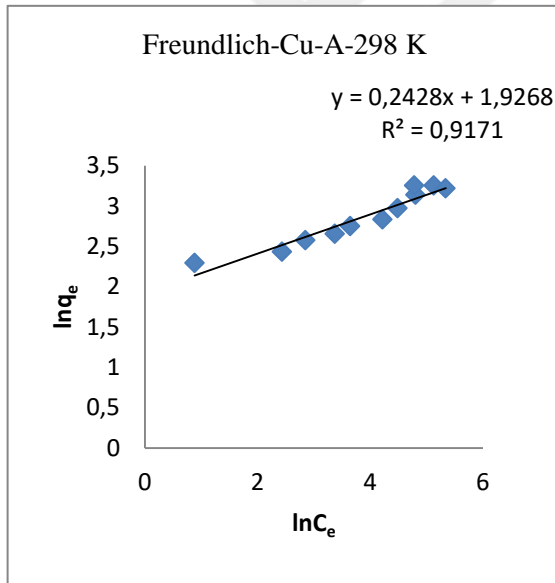
T (K)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	lnC _e (mg/L)	lnq _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	lnq _e (mol/g)	ε ² (j ² /mol ²)	
298	81.68	2.422	9.91	0.884	2.293	0.244	-8.766	614345903	
	102.52	11.42	11.39	2.435	2.432	0.997	-8.626	441363880.4	
	122.52	17.29	13.15	2.850	2.576	1.315	-8.483	399941031.4	
	142.94	29.13	14.23	3.371	2.655	2.047	-8.404	350747825.4	
	163.36	38.36	15.63	3.647	2.749	2.454	-8.310	326095515.8	
	204.20	67.94	17.03	4.218	2.834	3.989	-8.224	277782410.4	
	245.04	88.77	19.57	4.486	2.973	4.536	-8.085	256517328.3	
	285.88	122.3	23.1	4.806	3.139	5.294	-7.919	232162443.5	
	326.72	119.2	25.94	4.781	3.255	4.595	-7.804	234068633.8	
	367.66	168.2	25.92	5.125	3.255	6.489	-7.804	209159173	
	408.40	208.4	25	5.339	3.219	8.336	-7.840	194374462.6	
	308	81.68	0.106	10.21	-2.244	2.323	0.010	-8.736	1160564150
		102.52	0.091	12.56	-2.397	2.53	0.007	-8.529	1187337604
122.52		4.297	14.72	1.458	2.689	0.292	-8.370	604514147.7	
142.94		4.912	17.25	1.592	2.847	0.285	-8.212	587789132.4	
163.36		13.23	18.77	2.582	2.932	0.705	-8.127	471216850.2	
204.20		34.8	21.75	3.55	3.079	1.600	-7.980	369864297.5	
245.04		82.21	20.35	4.409	3.013	4.040	-8.046	290103490	
285.88		101.1	23.1	4.616	3.139	4.377	-7.919	272366986.1	
326.72		99.53	28.35	4.6	3.344	3.511	-7.715	273689352.2	
367.66		155.3	26.53	5.043	3.278	5.854	-7.781	237361552	
408.40		201.6	25.85	5.303	3.252	7.799	-7.807	217274816.9	
318		81.68	0.35	10.21	-1.049	2.323	0.034	-8.736	1160564150
		102.52	0.032	12.82	-3.44	2.551	0.030	-8.508	1187337604
	122.52	1.18	15.32	0.165	2.729	0.080	-8.330	604514147.7	
	142.94	2.939	17.87	1.078	2.883	0.164	-8.176	587789132.4	
	163.36	0.479	20.42	-0.736	3.016	0.023	-8.042	471216850.2	
	204.20	21.4	22.85	3.063	3.128	0.940	-7.930	369864297.5	
	245.04	49	30	3.891	3.401	1.633	-7.658	290103490	
	285.88	69.8	34.9	4.245	3.552	2.000	-7.507	272366986.1	
	326.72	56.2	40.1	4.028	3.691	1.401	-7.368	273689352.2	
	367.66	126.7	44.4	4.841	3.793	2.853	-7.266	237361552	
	408.40	150.2	49.1	5.011	3.893	3.059	-7.165	217274816.9	

Freundlich İzoterm Modeli $\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$					Langmuir Adsorpsiyon İzotermi $C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + C_e/q_{max}$			
T (K)	Denklem	K _F	n	R ²	Denklem	K _L (L/mg)	q _{max} (mg/g)	R ²
298	Y=0.2428x+1.9268	1.27	0.52	0.9171	Y=0.0330x+1.1399	0.0236	30.30	0.9748
308	Y=0.1123+2.6569	1.12	0.38	0.9075	Y=0.0382x+0.1673	0.2283	26.18	0.9861
318	Y=0.1681+2.8557	1.18	0.45	0.8278	Y=0.0212x+0.1888	0.1123	47.17	0.9577

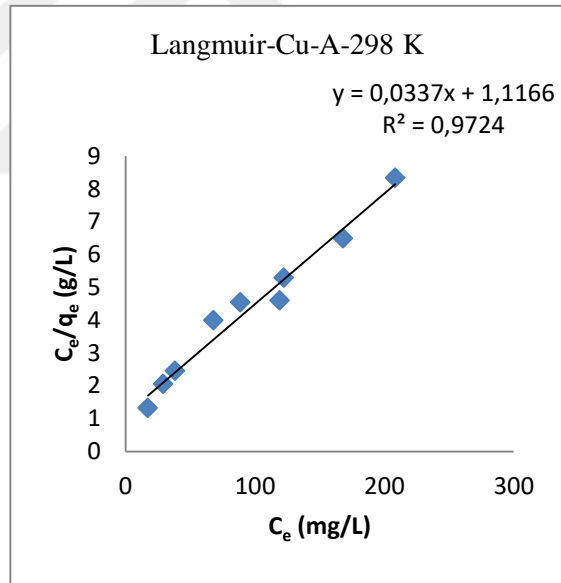
Temkin İzoterm Modeli $\ln q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$					Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli $\ln q_e = \ln q_{max} - B_{D-R} \epsilon^2 \quad \epsilon = RT \ln(1+1/C_e)$				
T (K)	Denklem	K _T	B	R ²	Denklem	K _{D-R}	E (KJ/mol)	q _{max} (mg/g)	R ²
298	Y=4.0631x+2.7692	1.98	4.0631	0.8449	Y=-3x10 ⁻⁹ x-7.3871	3.10 ⁻⁹	12.9	39.34	0.8741
308	Y=1.9724x+14.837	1848.8	1.9724	0.8538	Y=-9x10 ⁻¹⁰ x-7.6648	9.10 ⁻¹⁰	23.6	29.80	0.8741
318	Y=4.1441x+19.142	101.4	4.1441	0.7789	Y=-1x10 ⁻⁹ x-7.1857	1.10 ⁻⁹	22.4	48.12	0.8082



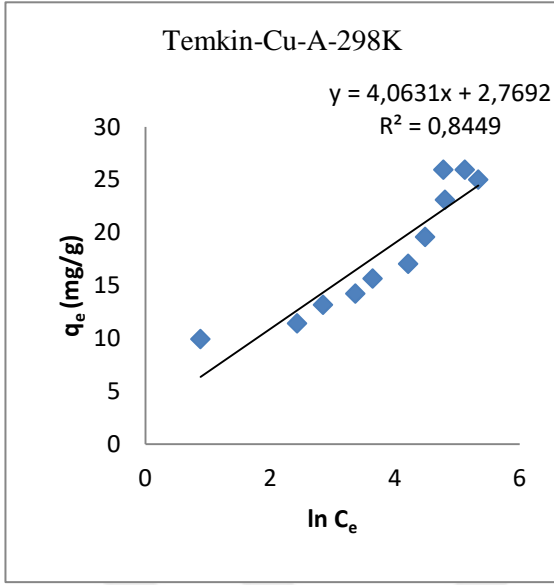
Şekil 3.101. 298 K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



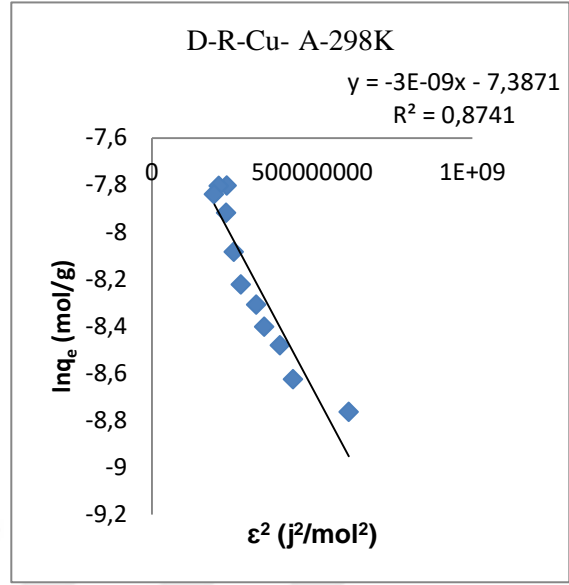
Şekil 3.102. 298 K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich izotermi.



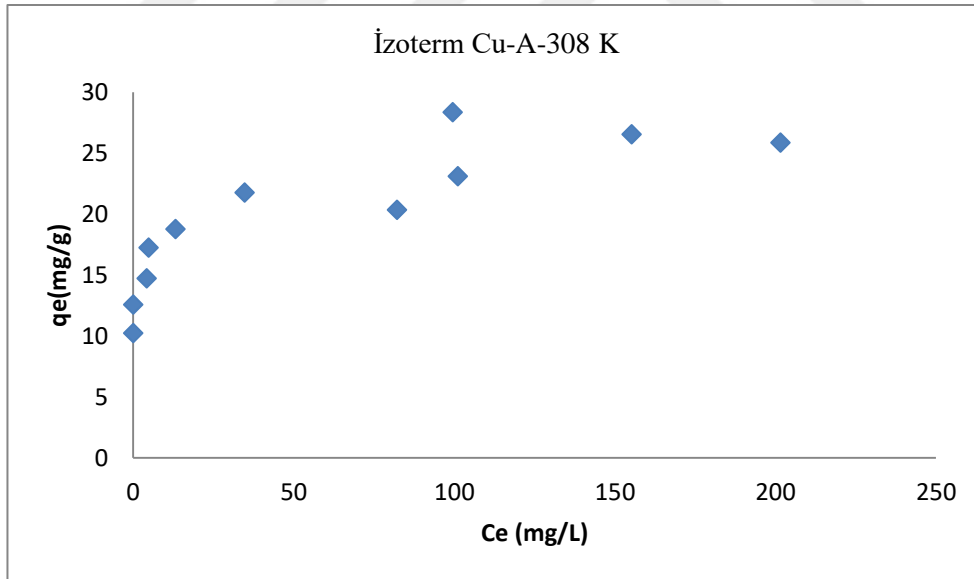
Şekil 4.103. 298 K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir izotermi.



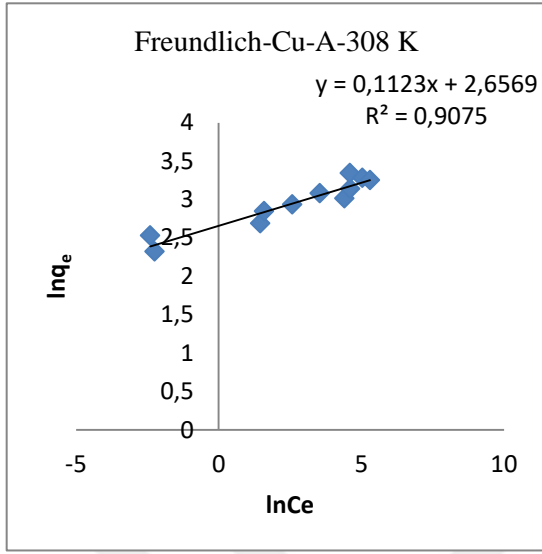
Şekil 3.104. 298 K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin izotermi.



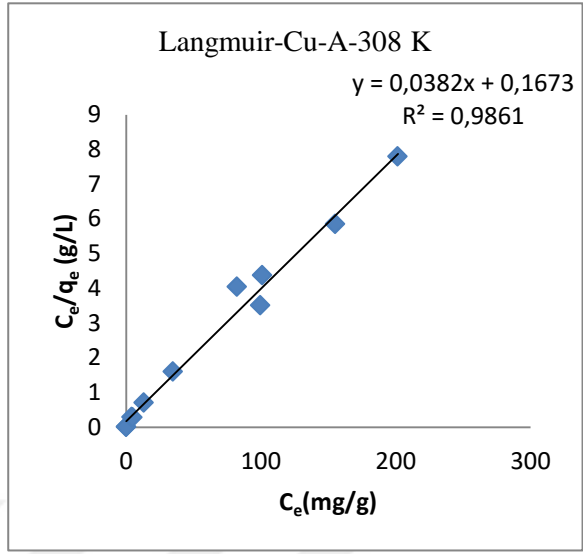
Şekil 3.105. 298 K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R izotermi.



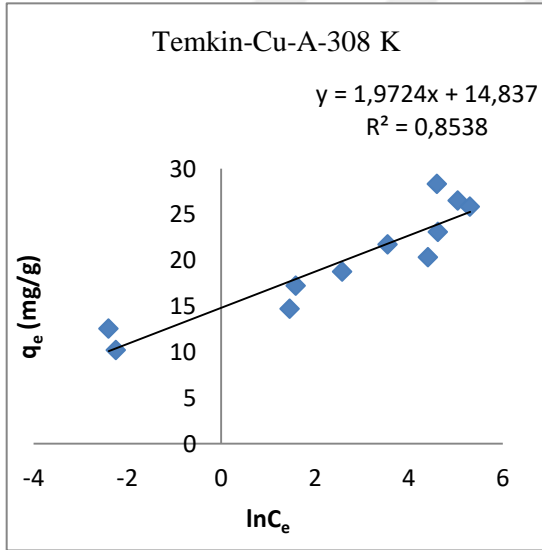
Şekil 3.106. 308 K'deki Cu(II) nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



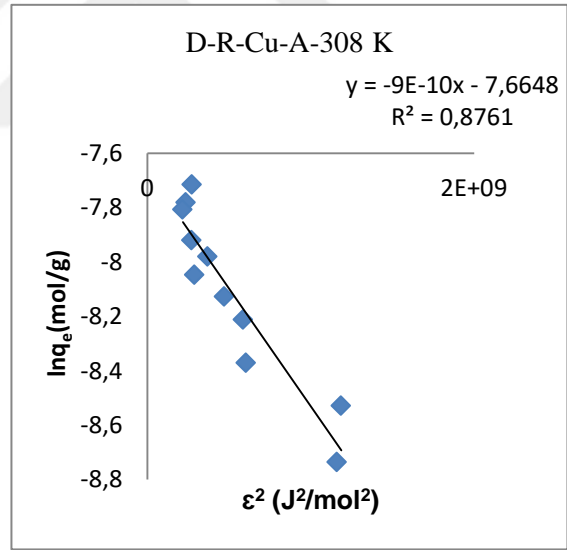
Şekil 3.107. 308 K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich izotermini.



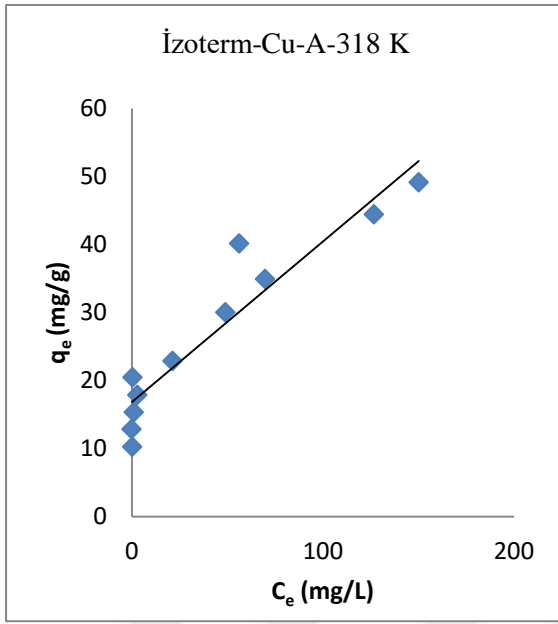
Şekil 3.108. 308 K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir izotermini.



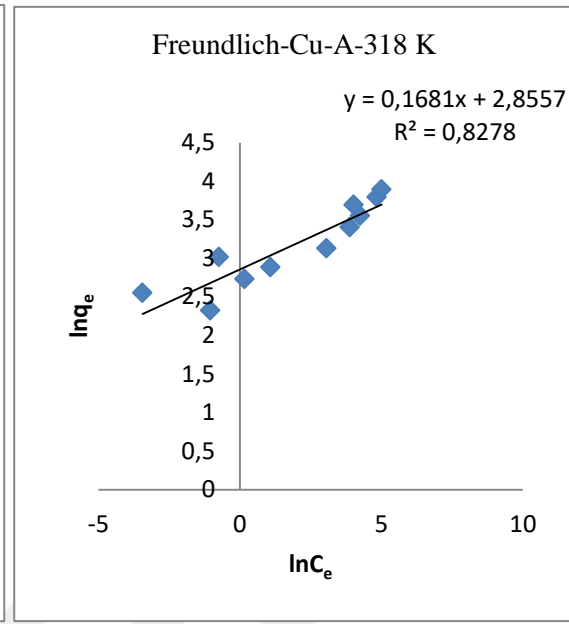
Şekil 3.109. 308K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin izotermini.



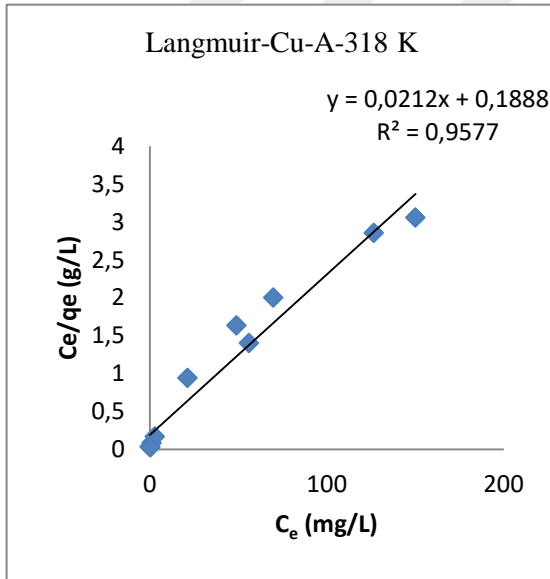
Şekil 3.110. 308 K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R izotermini.



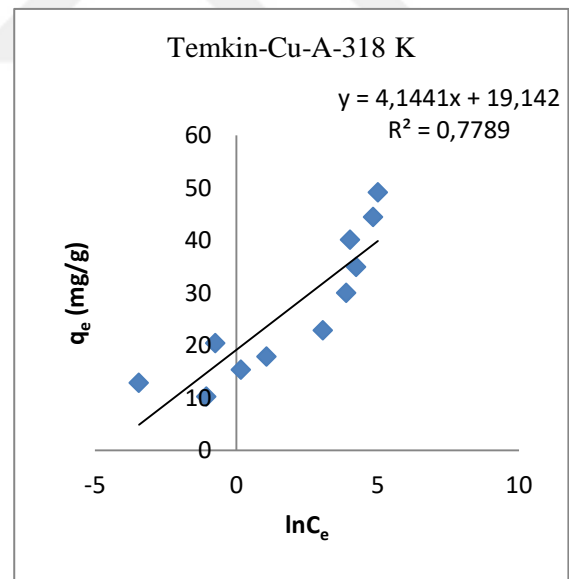
Şekil 4.111. 318 K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



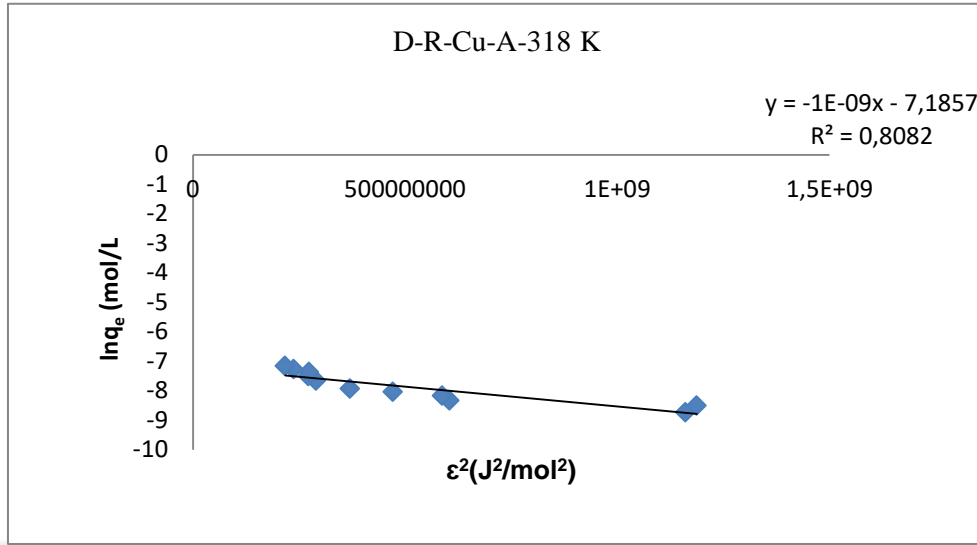
Şekil 3.112. 318 K'deki Cu(II)'nin aktif edilmiş kil üzerindeki Freundlich izotermi.



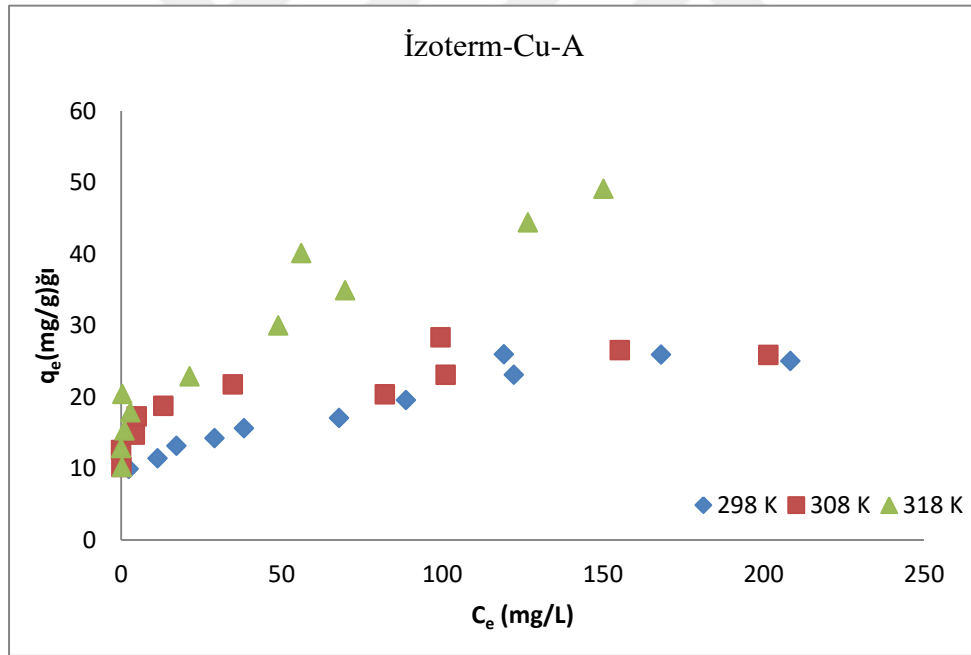
Şekil 4.113. 318 K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir izotermi.



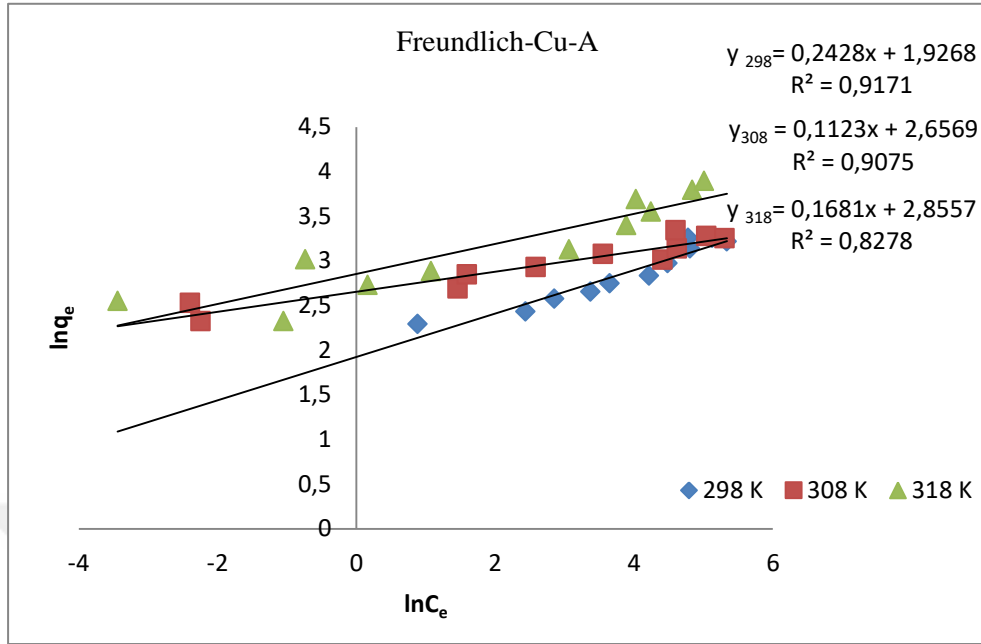
Şekil 3.114. 318 K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin izotermi.



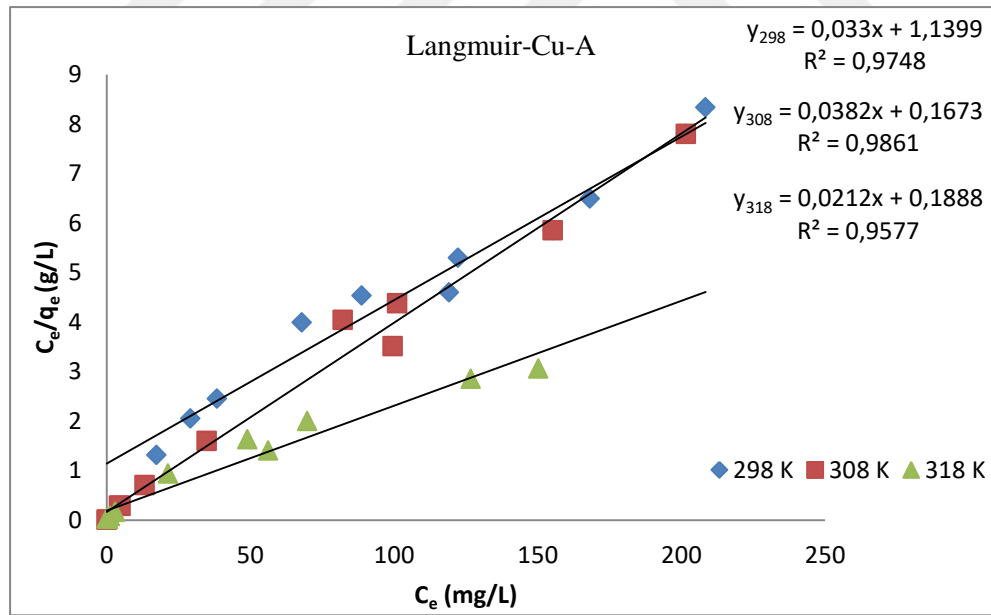
Şekil 4.115. 318 K'deki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R izotermi.



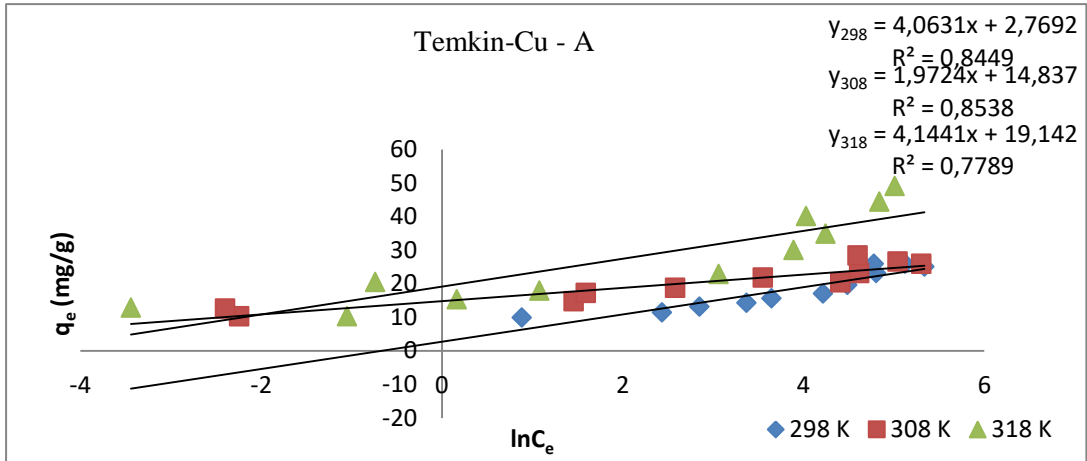
Şekil 3.116. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



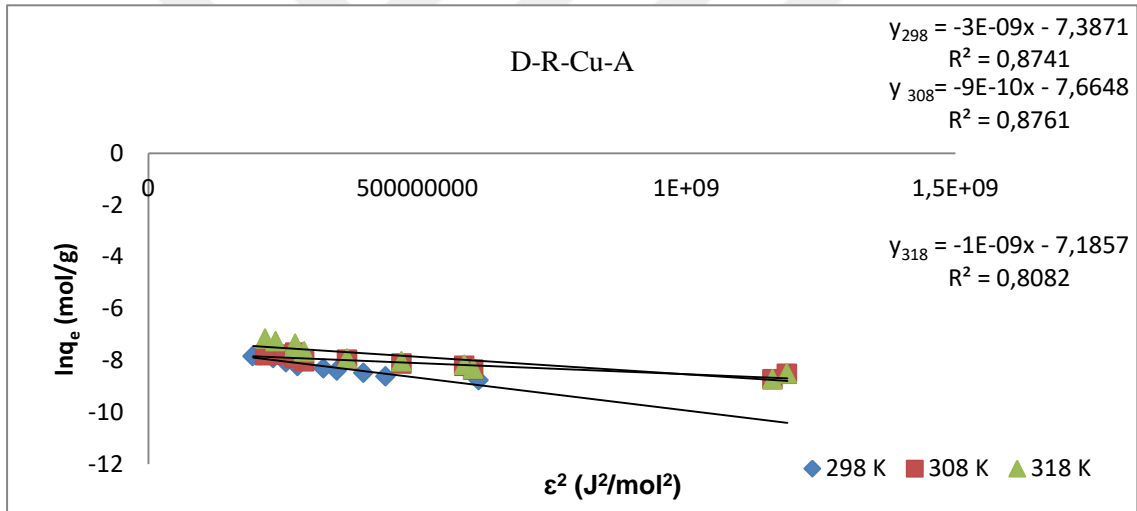
Şekil 3.117. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich izotermi.



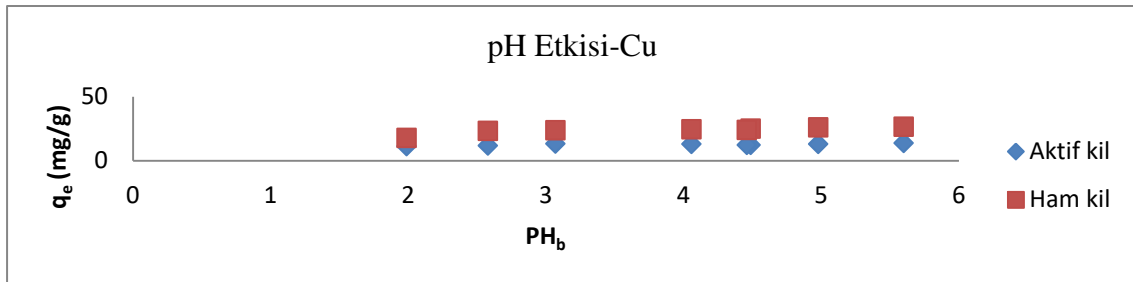
Şekil 3.118. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir izotermi.



Şekil 3.119. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin izotermeleri.



Şekil 3.120. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R izotermeleri.



Şekil 3.121. Cu(II)'nin pH etkisi.

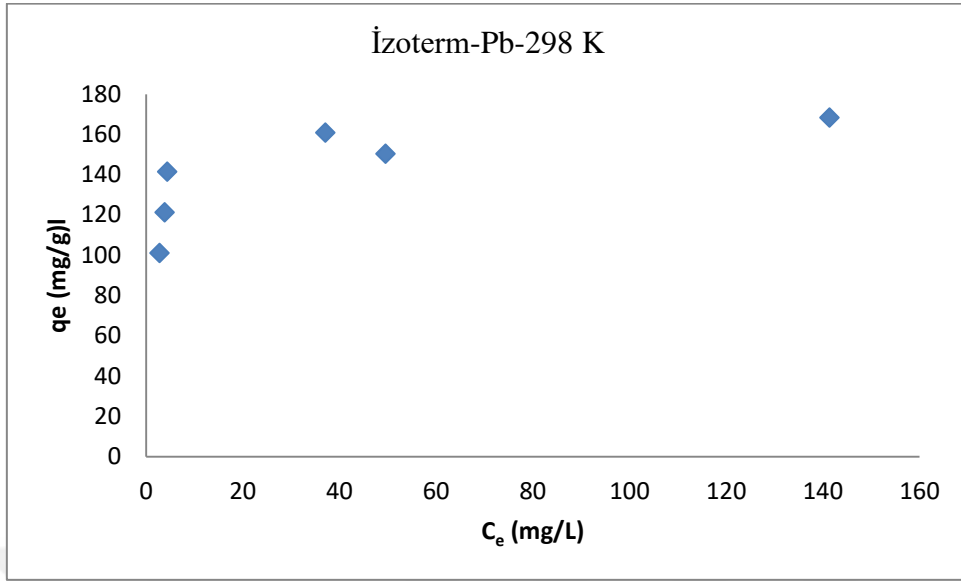
3.6.7 Pb (II) İyonlarının Doğal Kil Üzerindeki Adsorpsiyon Etkisi

Çizelge 3.12 Pb(II) iyonlarının doğal kil üzerindeki Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R adsorpsiyonuna ilişkin izoterm parametreleri

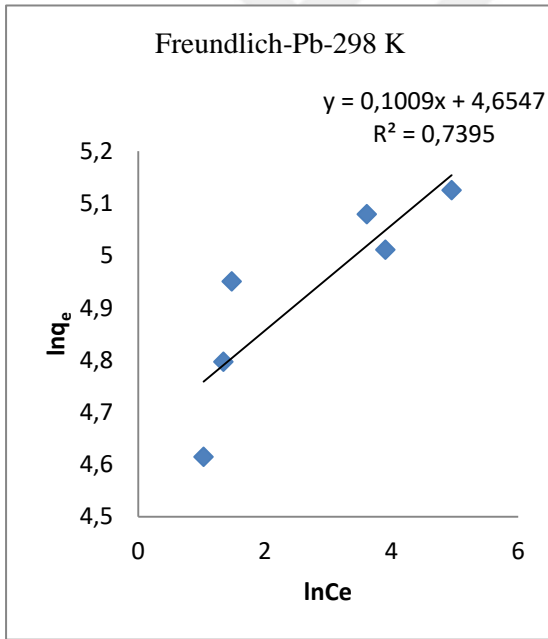
T (K)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	lnC _e (mg/L)	lnq _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	lnq _e (mol/g)	ε ² (j ² /mol ²)
298	4040	2,807	100,9	1,032	4,614	0,0277	-7,67	751899430
	4848	3,854	121,1	1,349	4,796	0,0318	-7,49	710147629,3
	5656	4,385	141,3	1,478	4,95	0,031	-7,34	693488341,7
	6060	49,59	150,2	3,903	5,011	0,33	-7,28	417217731,1
	6464	37,14	160,7	3,614	5,079	0,231	-7,21	446477063
	6868	141,4	168,2	4,951	5,125	0,84	-7,16	319497250,5
308	4040	2,229	100,9	0,8	4,61	0,022	-7,67	837376732,3
	4848	7,884	121	2,06	4,8	0,065	-7,49	663327258,8
	5656	17,17	141	2,84	4,95	0,122	-7,34	566179594
	6060	3,753	151,4	1,32	5,02	0,025	-7,27	763140675,7
	6464	4,454	161,5	1,49	5,08	0,028	-7,20	739492610,6
	6868	10,62	171,4	2,36	5,14	0,062	-7,14	625235553,7
	7272	165,5	177,6	5,11	5,18	0,932	-7,11	327188674
	7676	38,35	190,9	3,65	5,25	0,2	-7,04	473950960,9
318	8080	684,6	184,9	6,53	5,22	3,702	-7,07	210758632,6
	4040	4	100,9	1,386	4,614	0,0028	-7,67	804905336,3
	4848	4	121,1	1,386	4,796	0,0021	-7,49	804905336,3
	5656	4	141,3	1,386	4,95	0,0041	-7,34	804905336,3
	6060	8	151,3	2,079	5,019	0,0047	-7,27	705812775,4
	6464	8	161,4	2,079	5,083	0,005	-7,20	705812775,4
	6868	20	171,2	2,995	5,142	0,122	-7,14	584809461,1
	7272	16	181,4	2,772	5,2	0,098	-7,09	613229374,3
	7676	24	191,3	3,178	5,253	0,125	-7,03	562089645,1
	8080	148	198,3	4,997	5,289	0,742	-7,00	360086739,9

Freundlich İzoterm Modeli $\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$					Langmuir Adsorpsiyon İzotermi $C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + C_e/q_{max}$			
T (K)	Denklem	K _F (mg/g)	n	R ²	Denklem	K _L (L/mg)	q _{max} (mg/g)	R ²
298	Y=01009x+4,6547	105,08	9,91	0,7395	Y=0,0059x+0,0134	0,44	169,49	0,9985
308	Y=0,0755x+4,8084	122,54	13,2	0,4545	Y=0,0054x+0,0127	0,42	185,18	0,9999
318	Y=0,1531x+4,6598	105,61	6,53	0,6583	Y=0,0051x-0,0118	0,43	196,08	0,9929

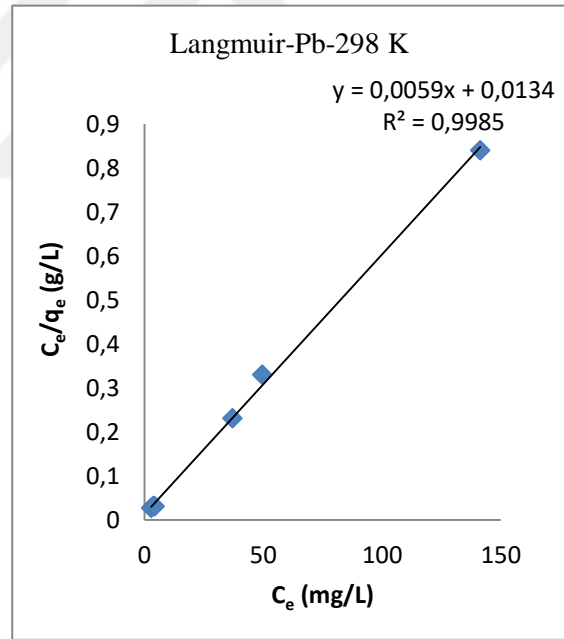
Temkin İzoterm Modeli $\ln q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$					Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli $\ln q_e = \ln q_{max} - B_{D-R} \epsilon^2 \quad \epsilon = RT \ln(1+1/C_e)$				
T (K)	Denklem	K _T (L/g)	B (kJ/mol)	R ²	Denklem	K _{D-R}	E (kJ/mol)	q _{max} (mg/g)	R ²
298	Y=13,666X+103,21	7,55	13,67	0,7818	Y=-9.10 ⁻¹⁰ x-6,5812	9.10 ⁻¹⁰	23,57	229,8	0,756
308	Y=11,082X+123,41	11,1	11,08	0,4803	Y=-7.10 ⁻¹⁰ x-6,8504	7.10 ⁻¹⁰	26,73	301,3	0,484
318	Y=23,52X+99,41	4,23	23,52	0,7291	Y=-1.10 ⁻⁹ x-6,417	1.10 ⁻⁹	22,36	354,8	0,700



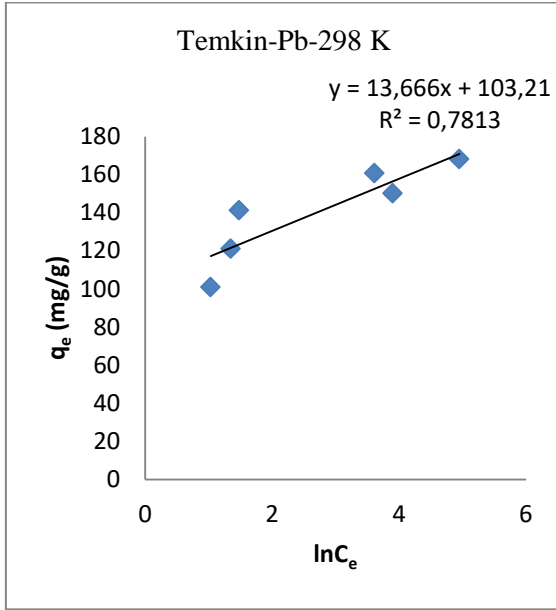
Şekil 3.122. 298 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



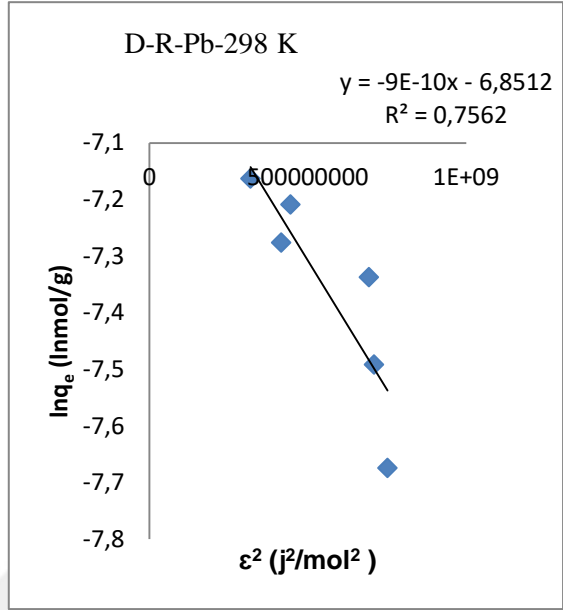
Şekil 3.123. 298 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi.



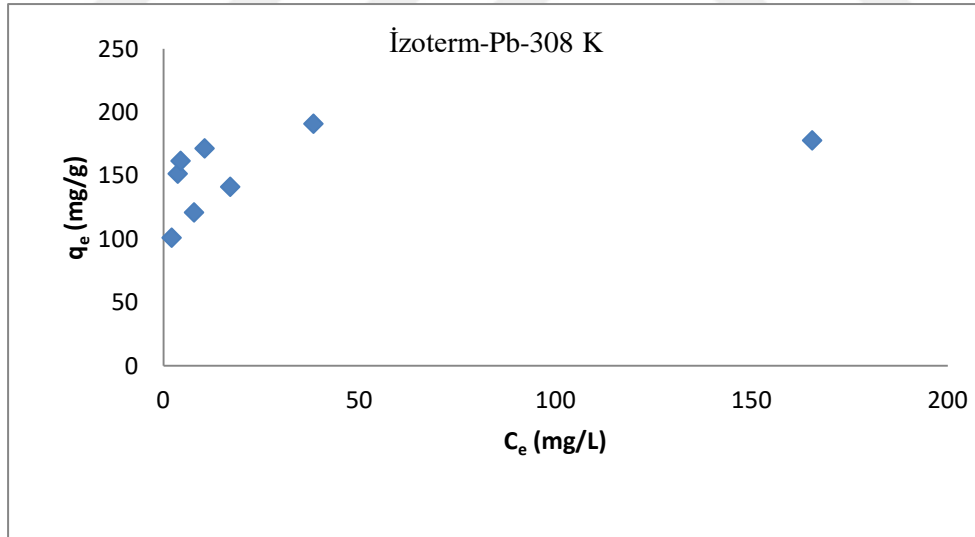
Şekil 3.124. 298 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi.



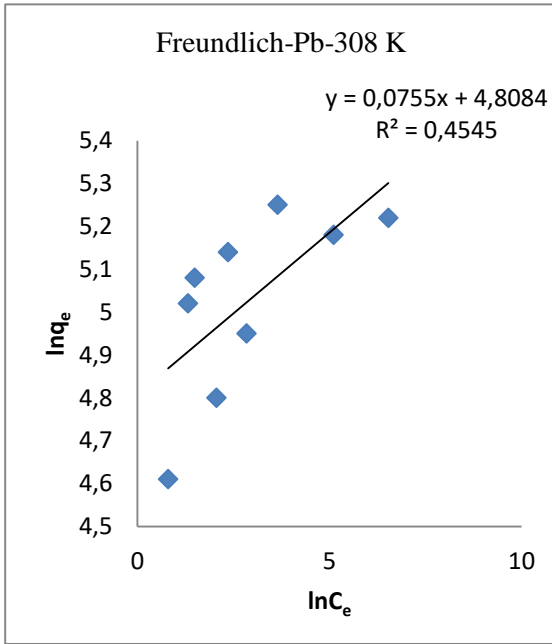
Şekil 3.125. 298 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi.



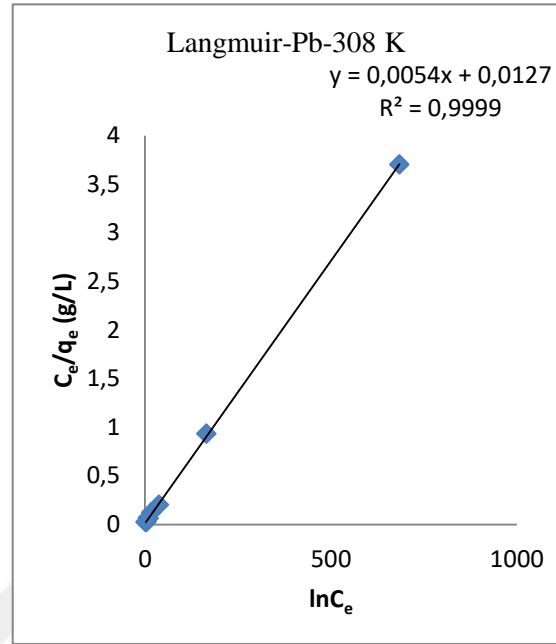
Şekil 3.126. 298 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi.



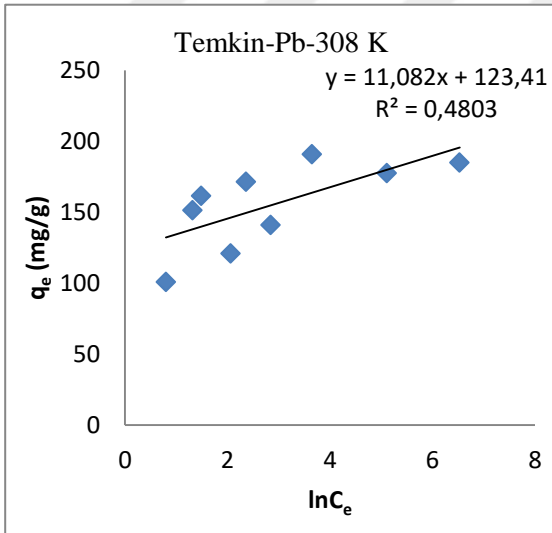
Şekil 3.127. 308 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



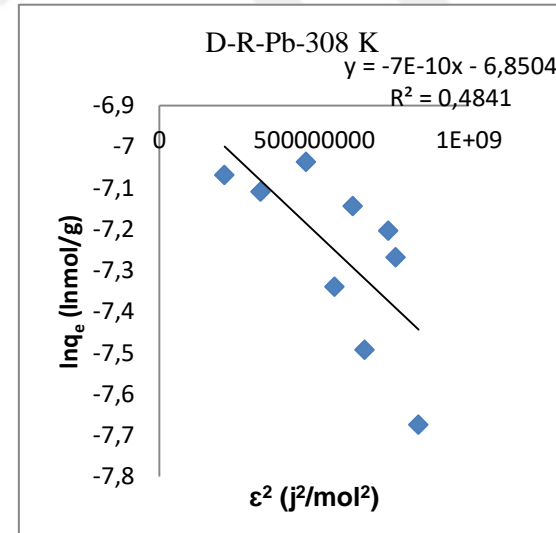
Şekil 3.128. 308 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi.



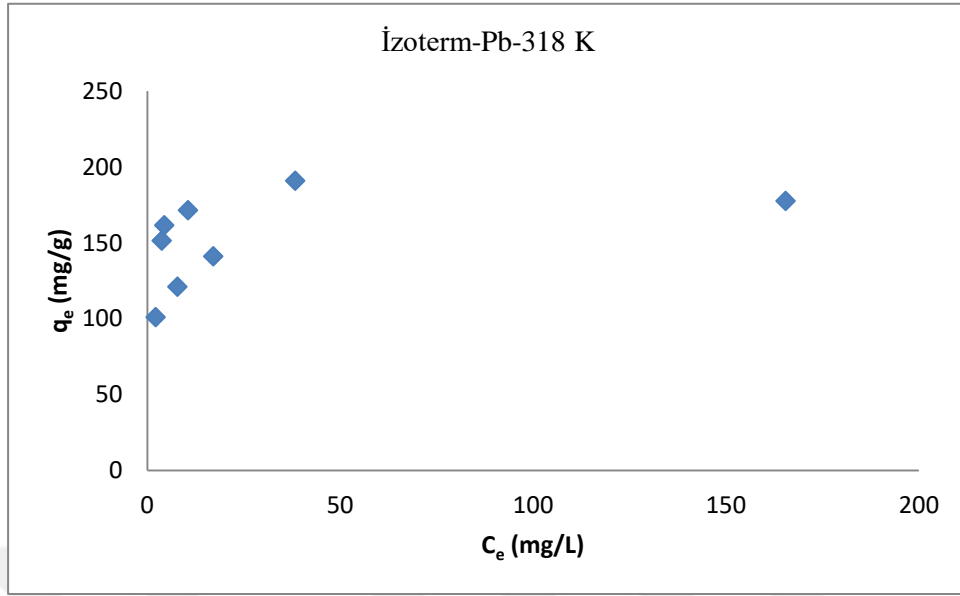
Şekil 3.129. 308 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi.



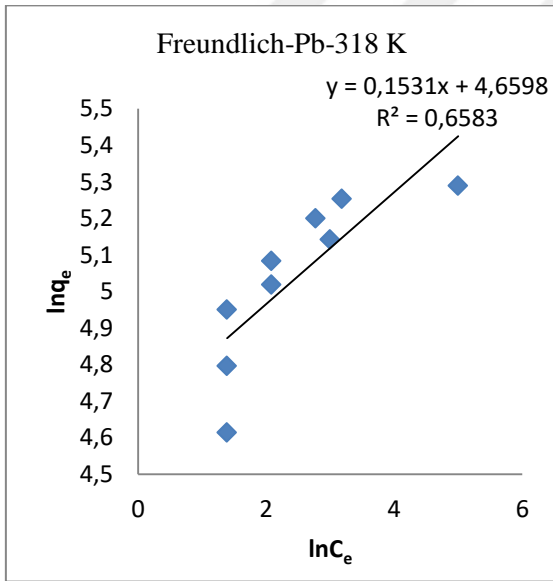
Şekil 3.130. 308 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi.



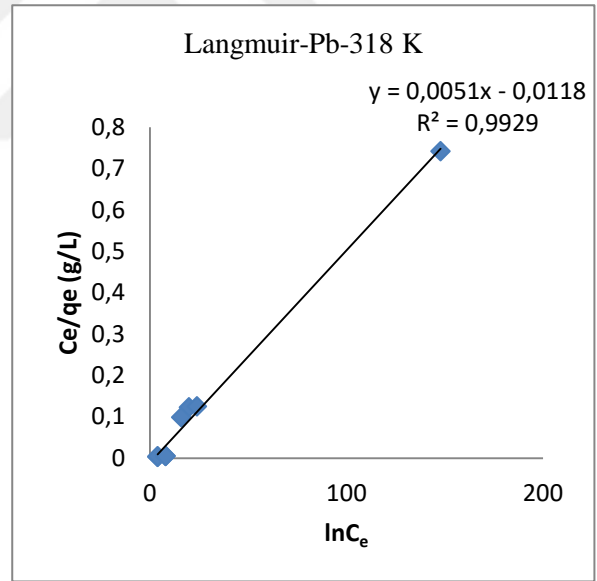
Şekil 3.131. 308 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi.



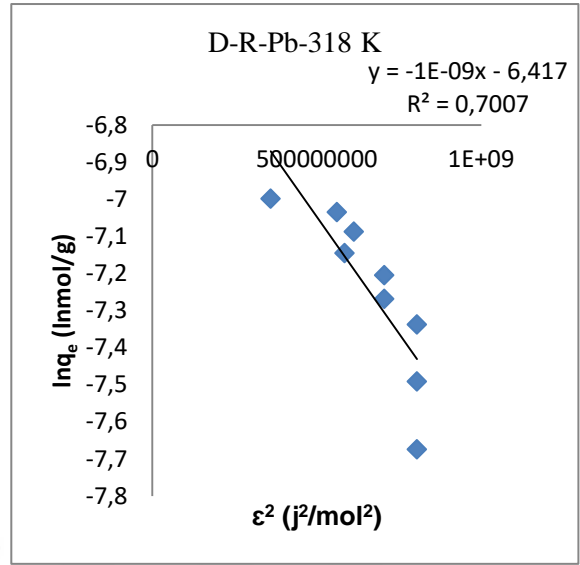
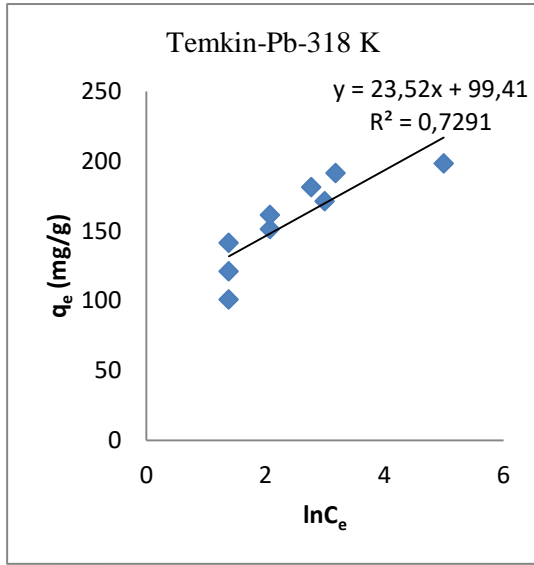
Şekil 3.132. 318 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



Şekil 3.133. 318 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi.

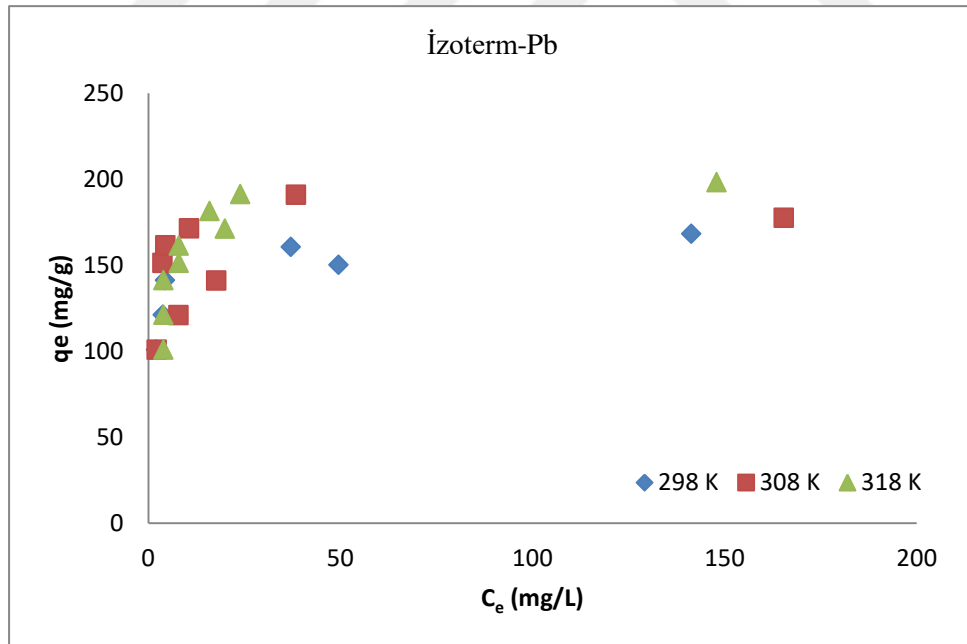


Şekil 3.134. 318 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi.

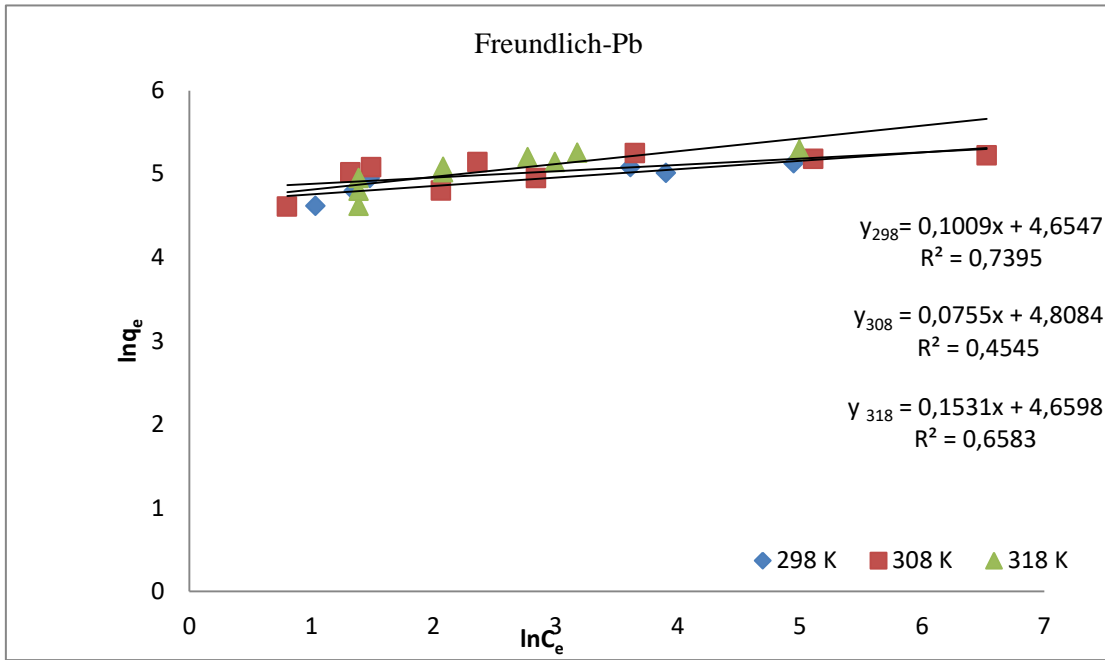


Şekil 3.135. 318 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermini.

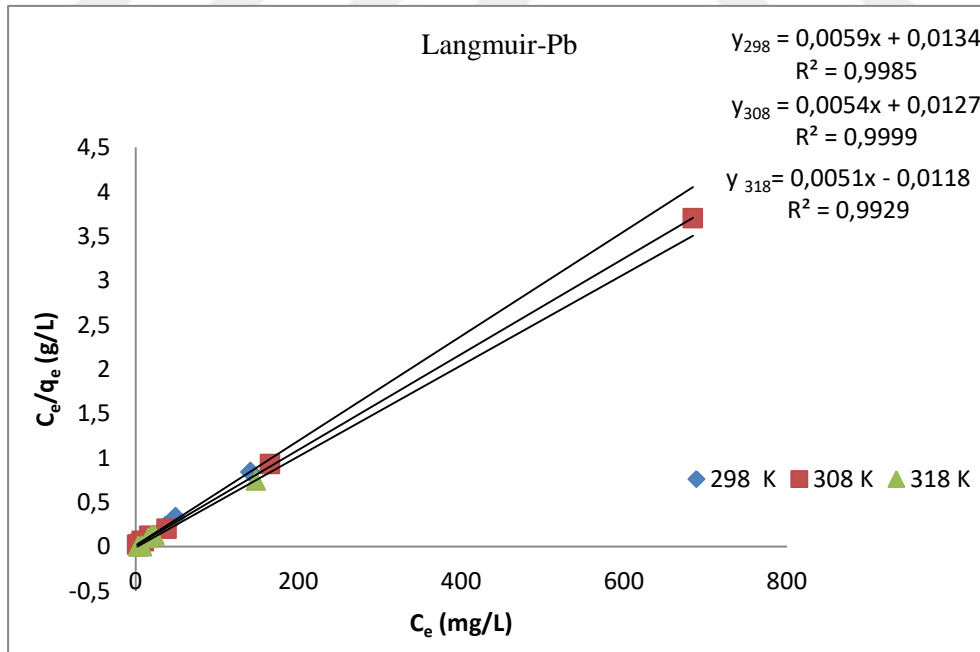
Şekil .136. 318 K'deki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermini.



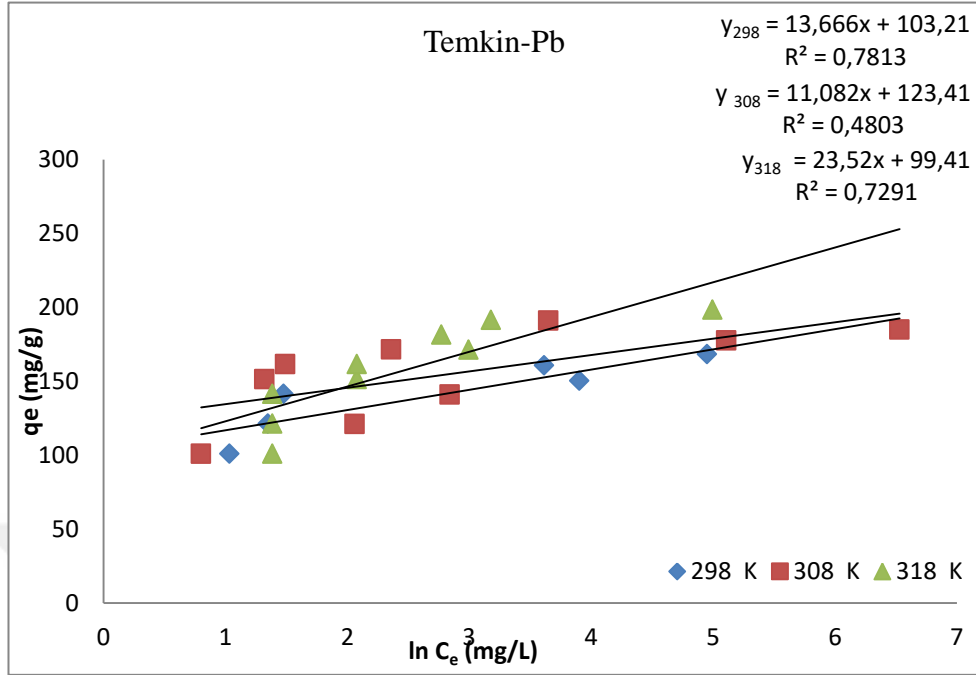
Şekil 3.137. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



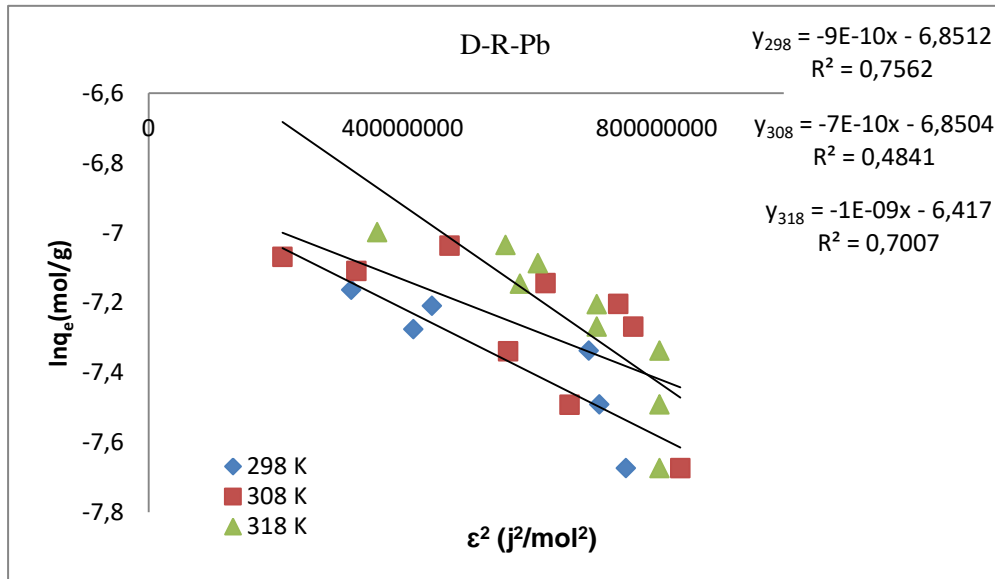
Şekil 3.138. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II) nin doğal kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi.



Şekil 3.139. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi.



Şekil 3.140. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II)'nin doğal kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermeleri.



Şekil 3.141. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II)'nin Doğal kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermeleri.

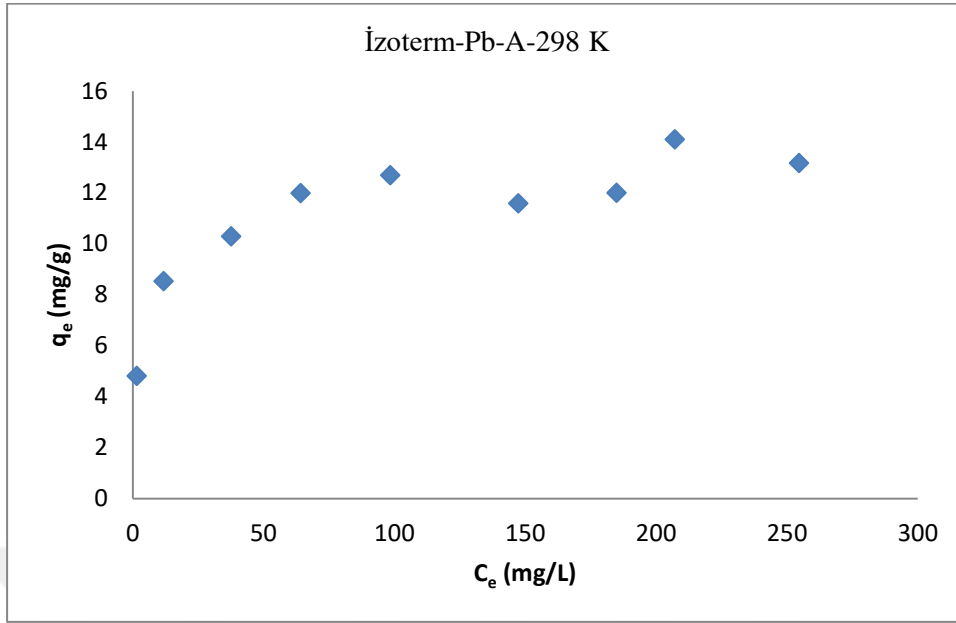
Çizelge 3.13. Pb(II) iyonlarının Aktive Edilmiş Kil Üzerindeki Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Parametreleri

T (K)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	lnC _e (mg/L)	lnq _e (mg/g)	C _e /q _e (g/L)	lnq _e (mol/g)	ε ² (j ² /mol ²)
298	40	1,63	4,8	0,49	1,57	1,04	-10,72	785849155,6
	80	11,80	8,52	2,49	2,14	1,38	-10,15	703624443,5
	120	37,65	10,29	3,63	2,33	3,66	-9,96	677569275,5
	160	64,17	11,98	4,16	2,48	5,36	-9,80	656936365,3
	200	98,50	12,69	4,59	2,54	7,77	-9,75	649207580,4
	240	147,35	11,58	4,99	2,45	12,72	-9,84	661516388,6
	280	184,90	12	5,22	2,48	15,41	-9,80	656711806,8
	320	207,27	14,09	5,33	2,64	14,74	-9,64	635276722,9
308	360	254,70	13,16	5,54	2,58	19,35	-9,71	644349279,7
	40	0,78	4,9	-0,25	1,59	0,16	-10,70	744050476,8
	80	11,93	8,51	2,48	2,14	1,40	-10,15	668936305,5
	120	32,46	10,94	3,48	2,39	2,96	-9,90	636079850,7
	160	52,47	13,44	3,96	2,59	3,90	-9,69	609775632,2
	200	58,50	17,68	4,07	2,87	3,30	-9,42	575594178,6
	240	93,00	18,37	4,53	2,91	5,06	-9,38	570900105,4
	280	114,15	20,73	4,74	3,03	5,50	-9,26	556207401,7
318	360	206,82	19,14	4,79	3,21	4,82	-9,34	565886968
	40	3,69	4,53	1,3	1,51	0,81	-10,78	843166672,3
	120	16,41	12,95	2,79	2,56	1,26	-9,73	629616537,2
	160	20,61	17,42	2,85	2,82	1,18	-9,43	599746213,5
	200	25,35	21,83	2,23	3,08	1,16	-9,20	573242857,9
	240	36,4	25,45	3,59	3,23	1,43	-9,05	528361059,4
	280	51,45	28,57	3,94	3,35	1,80	-8,94	487146960,2
	320	70,21	31,22	4,25	3,44	2,25	-8,85	451550292,3
360	80,55	34,93	4,39	3,55	2,30	-8,74	436250340,9	
400	114,4	34,70	4,74	3,54	3,29	-8,74	398381423,8	

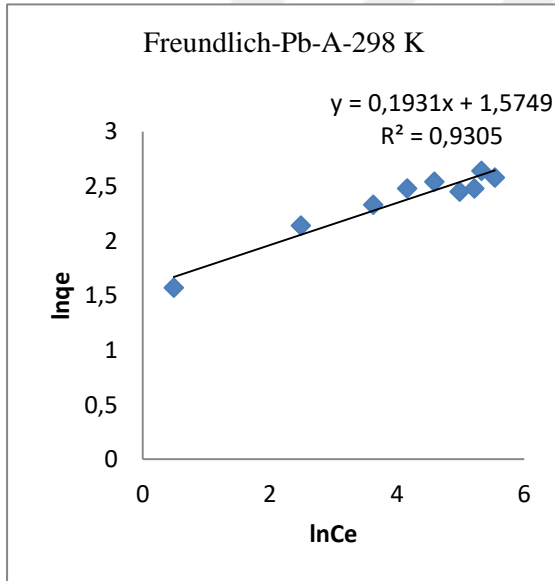
Freundlich İzoterm Modeli					Langmuir Adsorpsiyon İzotermi			
lnq _e = ln K _F + 1/n ln C _e					C _e /q _e = 1/K _L q _{max} + C _e /q _{max}			
T (K)	Denklem	K _F	n	R ²	Denklem	K _L (L/mg)	q _{max} (mg/g)	R ²
298	Y=0,1931x-1,5749	4,83	5,18	0,905	Y=0,0733x+0,8414	0,087	13,67	0,9885
308	Y=0,304x-1,535	4,64	3,29	0,9185	Y=0,047x+0,768	0,061	21,28	0,9747
318	Y=0,515x+2864	3,62	1,94	0,7972	Y=0,0214x+0,7229	0,030	46,73	0,9816

Temkin İzoterm Modeli					Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli				
q _e = BlnK _T + BlnC _e					lnq _e = lnq _{max} - B _{D-R} ε ² ε = RTln(1+1/C _e)				
T (K)	Denklem	K _T	B	R ²	Denklem	K _{D-R}	E (Kj/mol)	q _{max} (mg/g)	R ²
298	Y=0,5608x-21266	0,30	1,783	0,9342	Y=-7.10 ⁻⁹ x-5,0966	7.10 ⁻⁹	8,5	1267,5	0,9996
308	Y=0,2698x-0,3602	0,91	3,706	0,8292	Y=-8.10 ⁻⁹ x-4,9931	8.10 ⁻⁹	7,9	1405,8	0,9995
318	Y=0,1023x+0,9373	1,10	9,775	0,8740	Y=-5.10 ⁻⁹ x-6,6516	5.10 ⁻⁹	10,0	280,6	0,9817

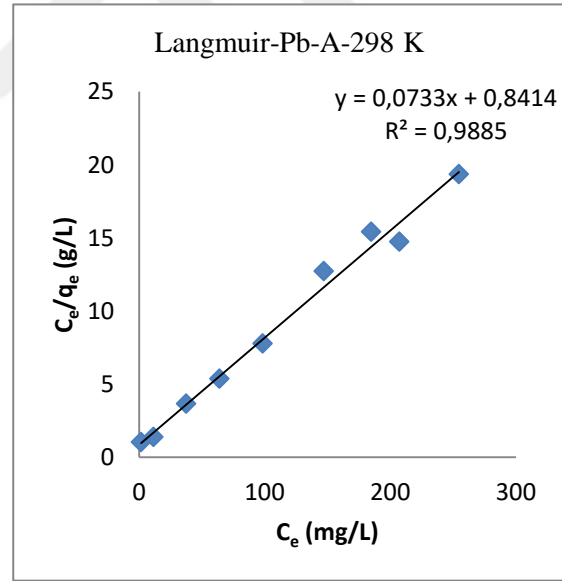
q_e = (C_i-C_e)xV/1000m C_i (mg/L): Başlangıç Derişimi C_e(mg/L): Denge Derişimi
V (mL): Çözelti hacmi, q_e (mg/g): Dengedeki birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı



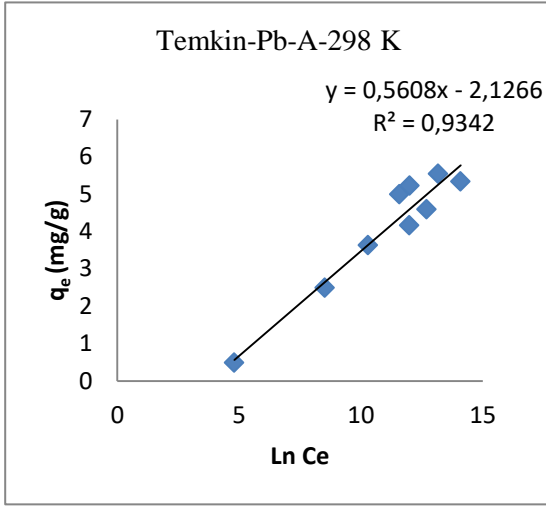
Şekil 3.142. 298 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



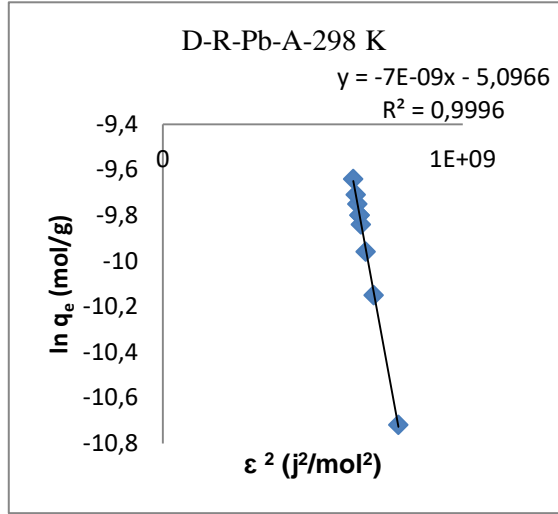
Şekil 3.143. 298 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon İzotermi.



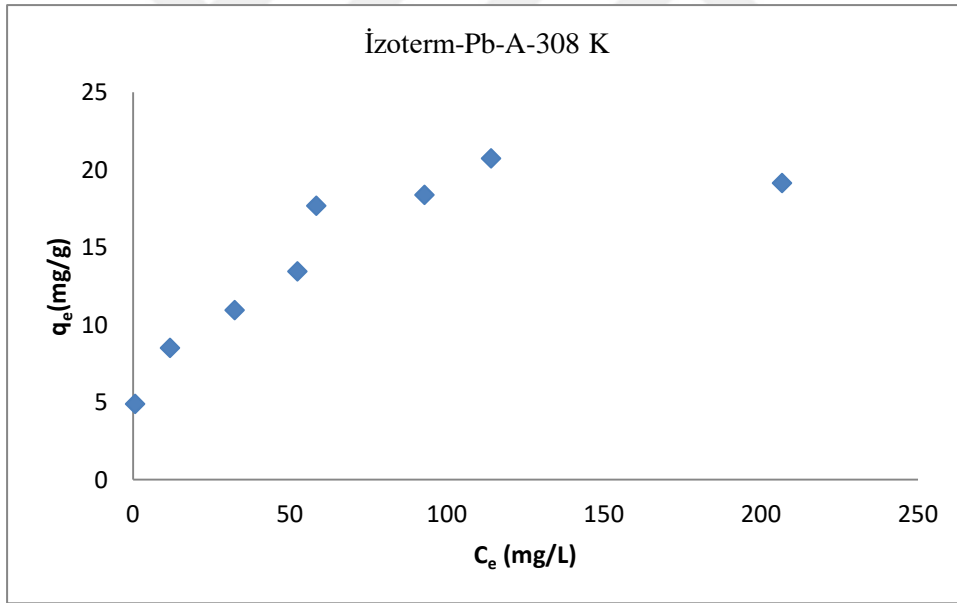
Şekil 3.144. 298 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.



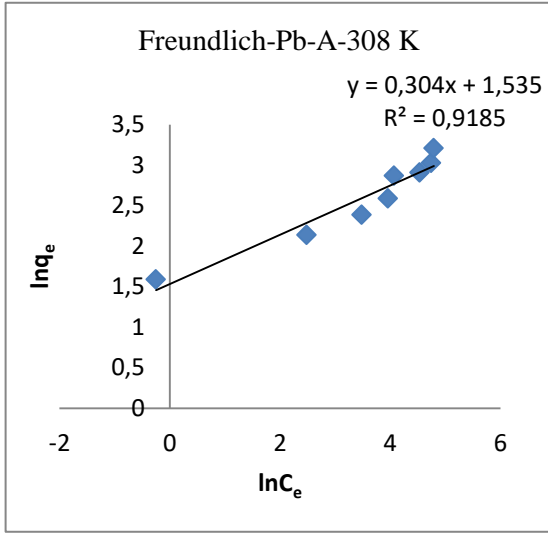
Şekil 3.145. 298 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin adsorpsiyon izotermi.



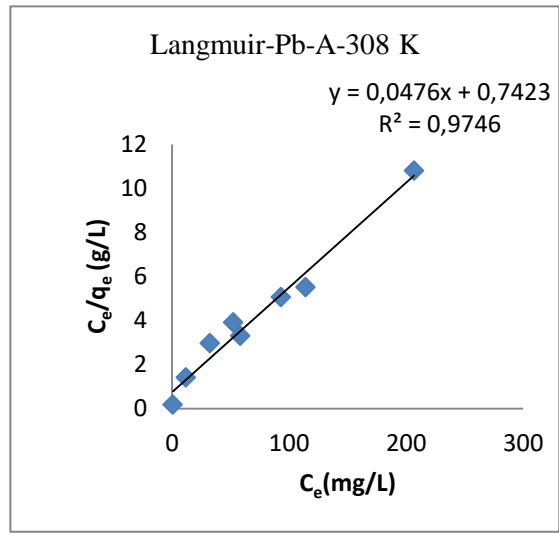
Şekil 3.146. 298 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R adsorpsiyon izotermi.



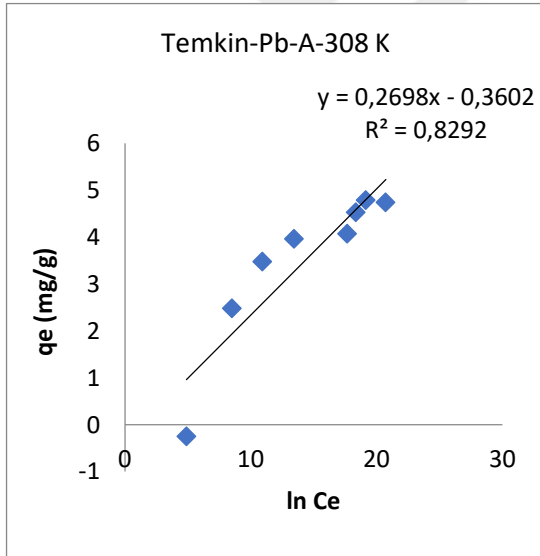
Şekil 3.147. 308 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



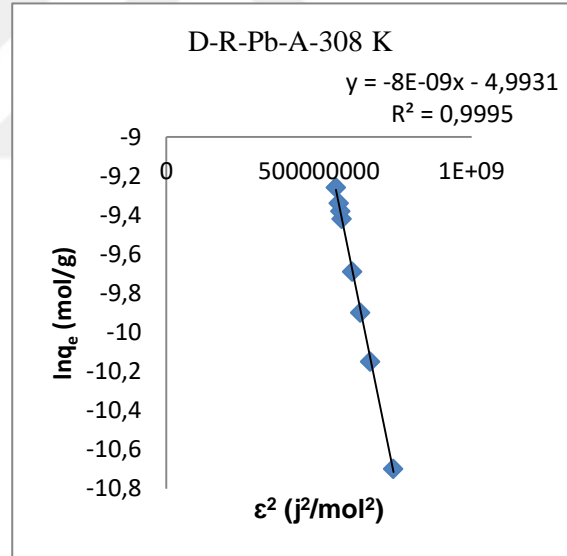
Şekil 3.148. 308 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi.



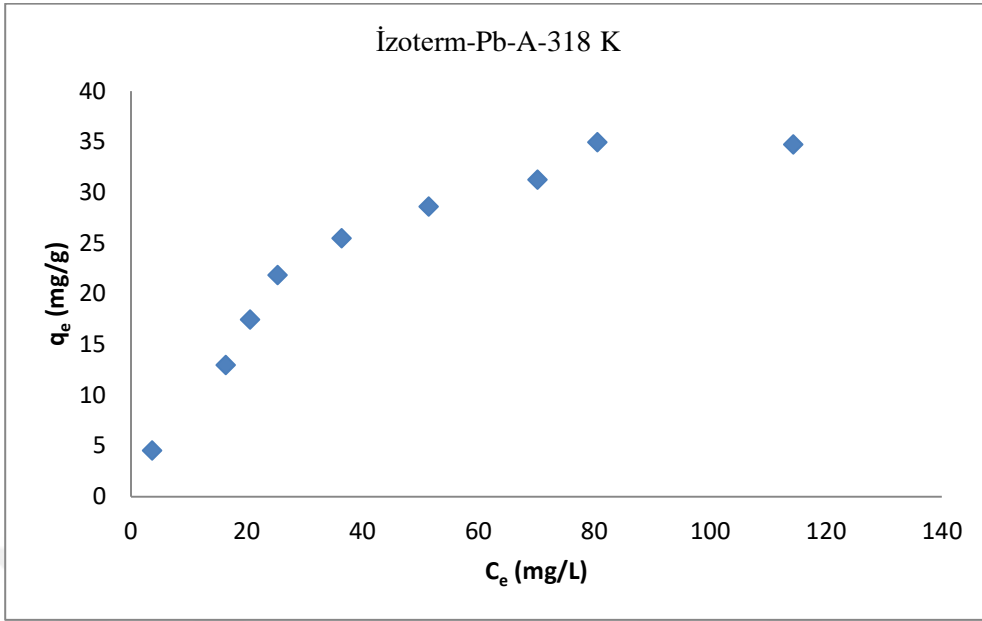
Şekil 3.149. 308 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.



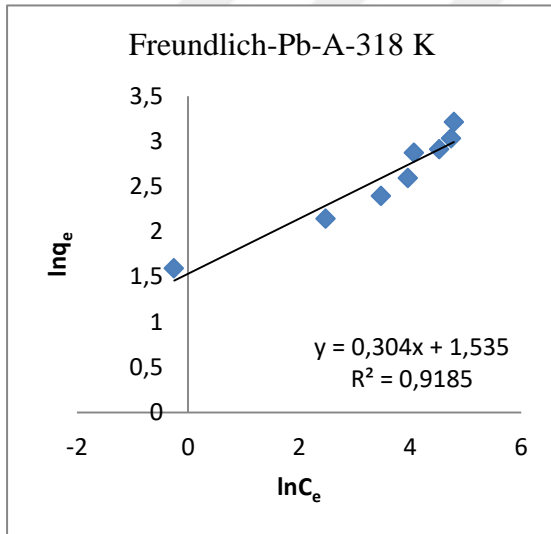
Şekil 3.150. 308 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin adsorpsiyon izotermi.



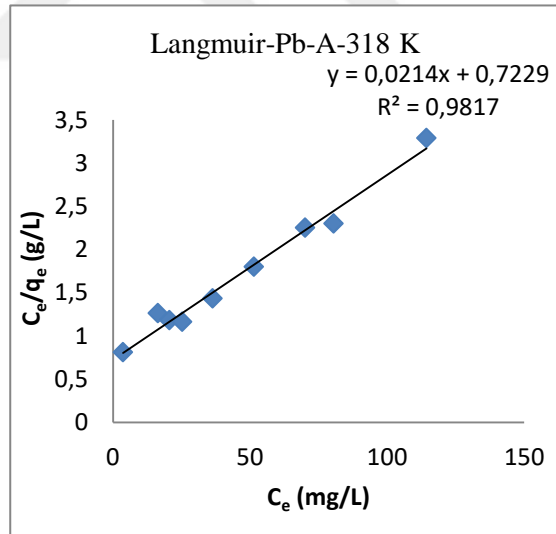
Şekil 3.151. 308 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R adsorpsiyon izotermi.



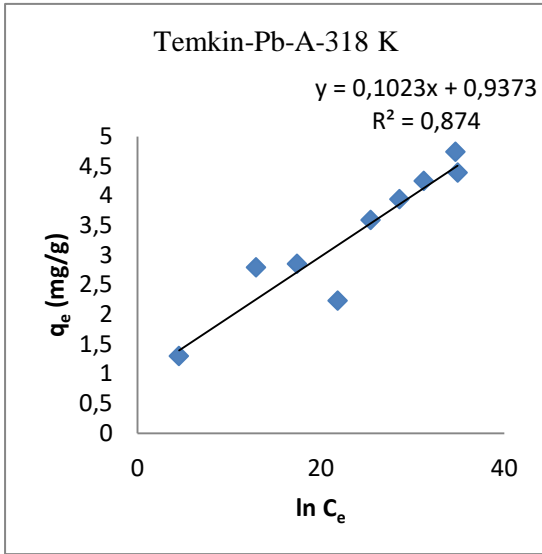
Şekil 3.152. 318 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



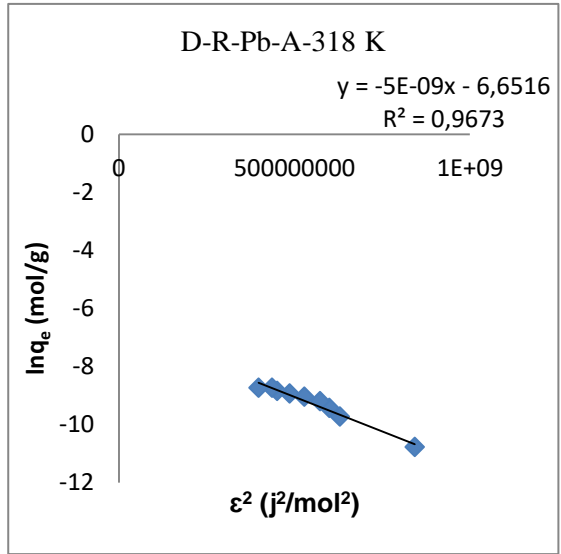
Şekil 3.153. 308 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermi.



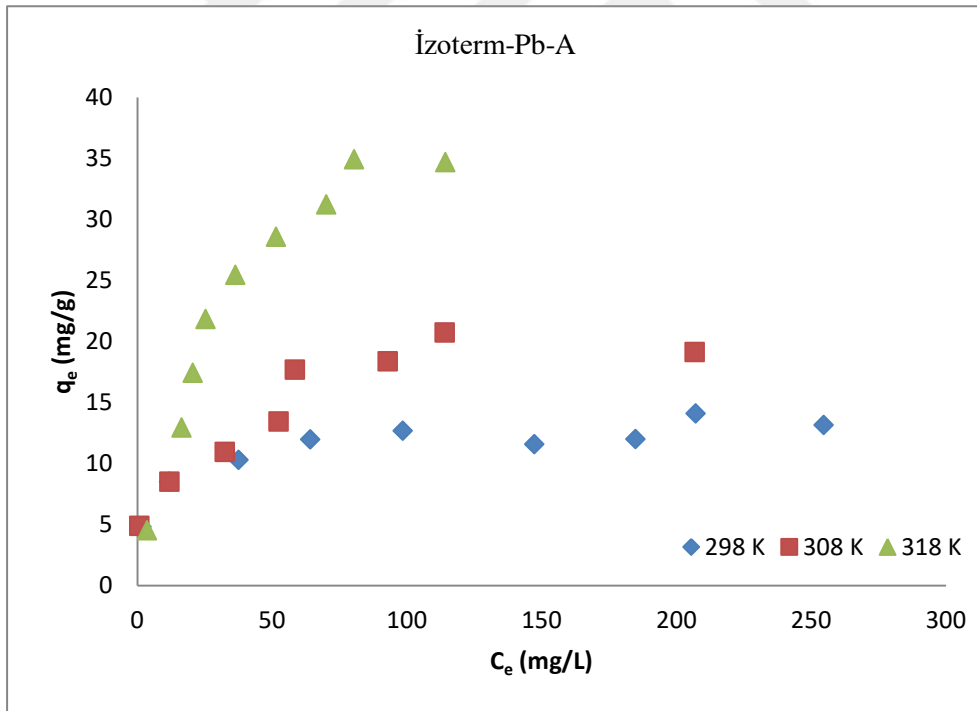
Şekil 3.154. 318 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.



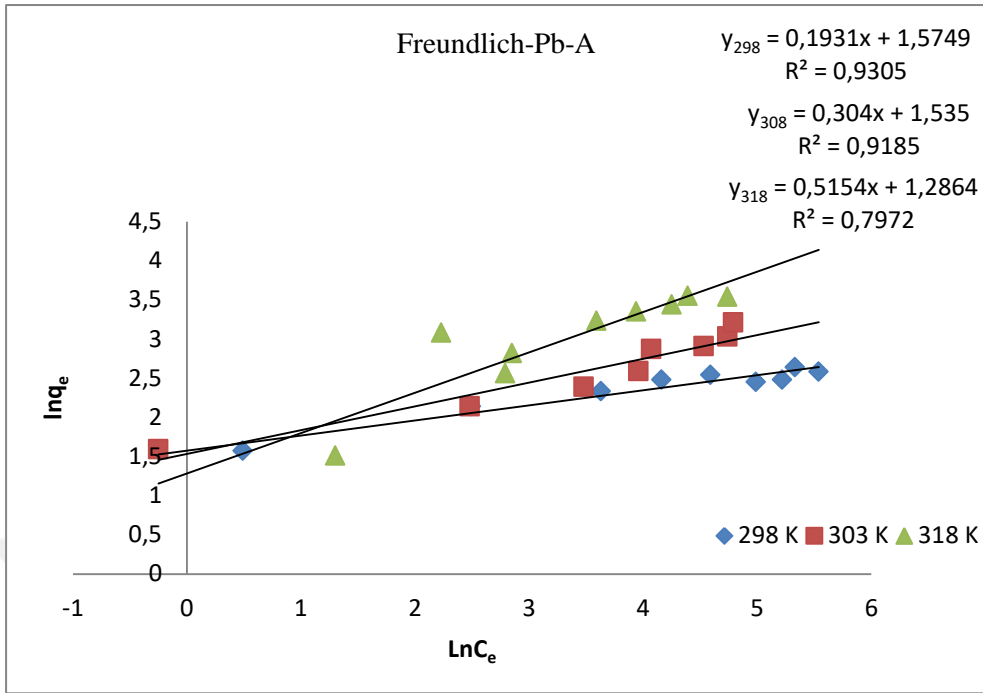
Şekil 3.155. 318 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin adsorpsiyon izotermi.



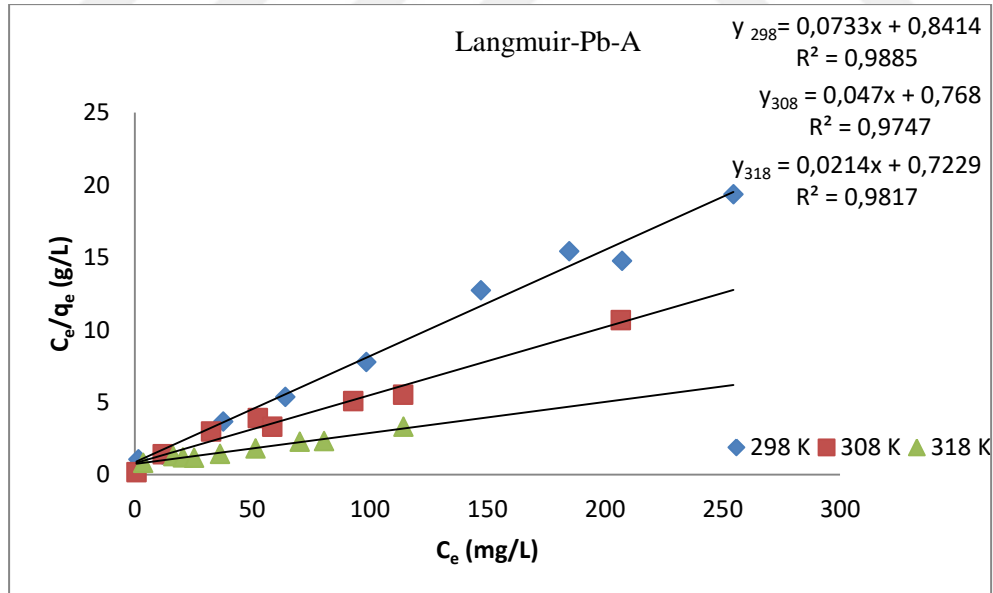
Şekil 3.156. 318 K'deki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R adsorpsiyon izotermi.



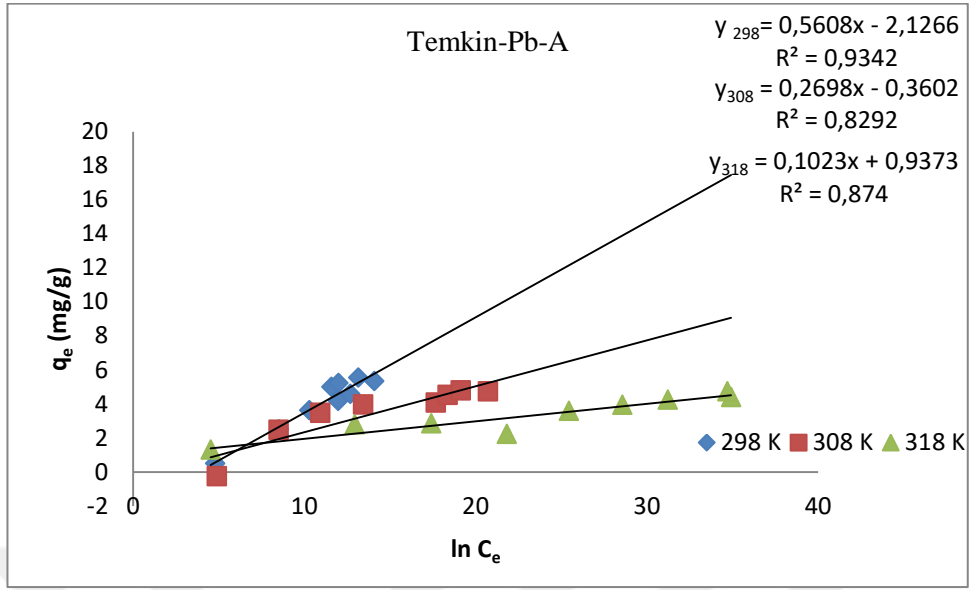
Şekil 3.157. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi.



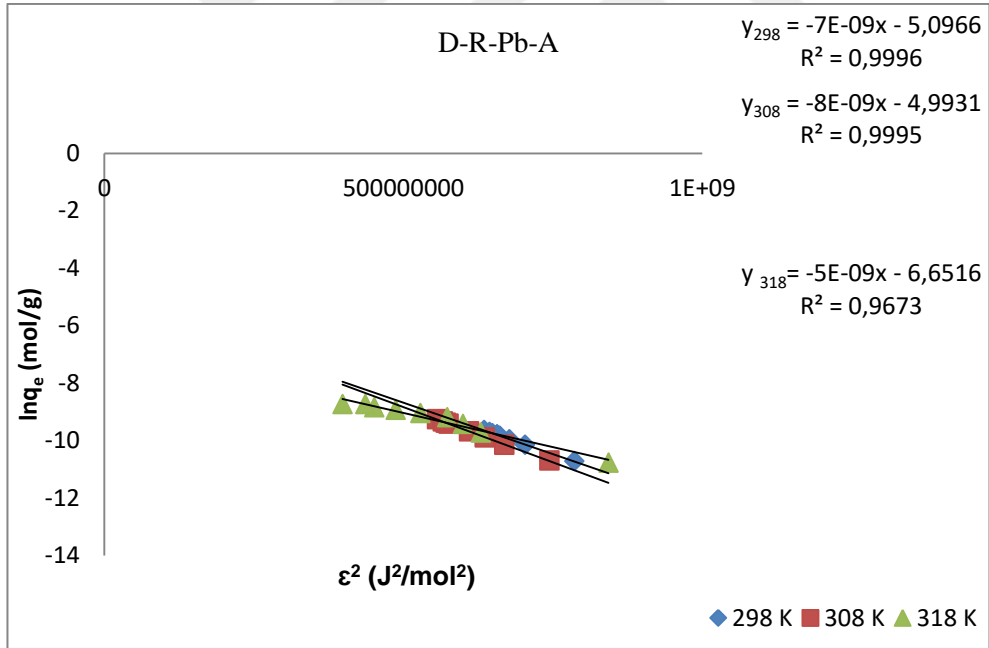
Şekil 3.158. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermini.



Şekil 3.159. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Langmuir adsorpsiyon izotermleri.



Şekil 3.160. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki Temkin adsorpsiyon izotermeleri.



Şekil 3.161. Farklı sıcaklıklardaki Pb(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki D-R adsorpsiyon izotermeleri.

3.6.8 Termodinamik Verilerin Hesaplanması

Çizelge 3.14. Cu(II) iyonlarının doğal kil üzerindeki adsrpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler

T (K)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	K (C _i - C _e)/C _e	lnK _c	lnK _c ^o	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)
293	205	0.6	340.6667	5.830904				
	308	28.2	9.921986	2.294753	3.3413	- 8.46		
	409	45.6	7.969298	2.075596				
	510	95.6	4.334728	1.466659				
	619	185.1	2.344138	0.851918				
	1021	365.7	1.791906	0.58328				
	81.68	0.106	769.566	6.645827				
	102.52	0.091	1125.593	7.026066				
	122.52	4.297	27.51292	3.314656	5.124	-12	60.69	0.236
	142.94	4.912	28.10016	3.335775				
308	163.36	13.23	11.34769	2.429015				
	204.2	34.8	4.867816	1.582645				
	245.04	82.21	1.980659	0.68343				
	285.88	101.1	1.827695	0.603056				
	326.72	99.53	2.282628	0.825328				
	367.66	155.3	1.367418	0.312924				
	408.4	201.6	1.025794	0.025467				
	81.68	0.35	232.3714	5.448337				
	102.52	0.032	3202.75	8.071765				
	122.52	1.18	102.8305	4.633082				
	142.94	2.939	47.63559	3.86358				
	163.36	0.479	340.0438	5.829075	5.2017	-14.36		
	204.2	21.4	8.542056	2.145002				
	245.04	49	4.000816	1.386498				
	285.88	69.8	3.095702	1.130015				
	326.72	56.2	4.813523	1.571429				
	367.66	126.7	1.901815	0.642809				
	408.4	150.2	1.719041	0.541767				

Çizelge 3.15. Cu(II) iyonlarının aktive edilmiş kil üzerindeki adsrpsiyonuna ilişkin termodinamik veriler

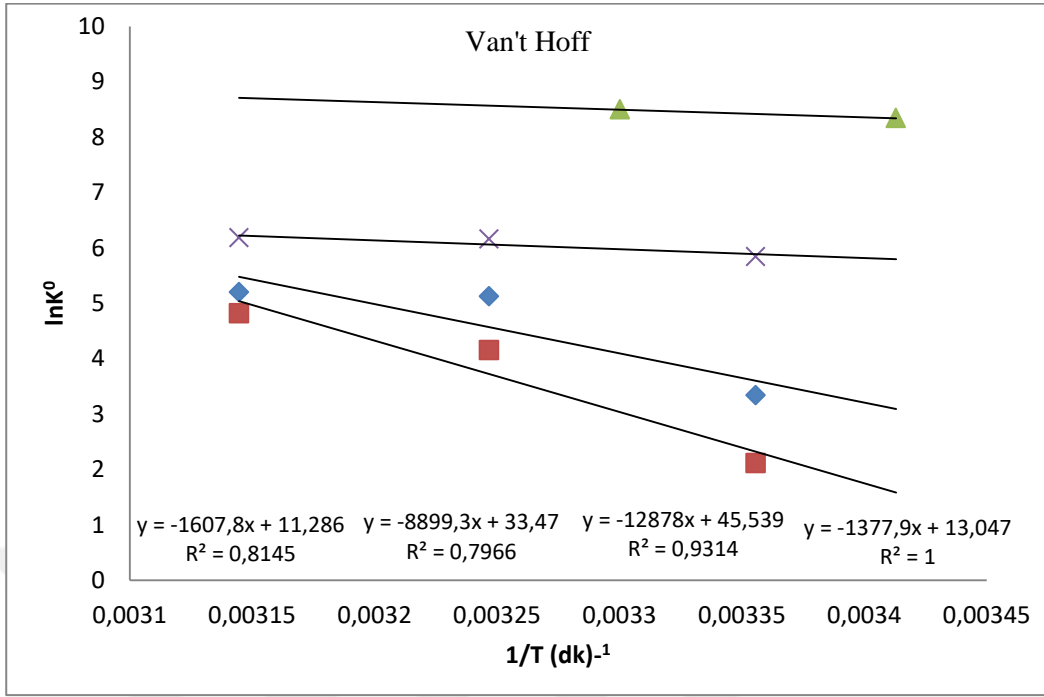
T (K)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	K(C _i -C _e)/C _e	lnK _c	lnK _c ^o	ΔG (KJ/mol)	ΔH(KJ/mol)	ΔS(KJ/mol)
298	81.68	2.422	32.72419	3.488115	2.1181	-5.75		
	102.52	11.42	7.977233	2.076592				
	122.52	17.29	6.086177	1.80602				
	142.94	29.13	3.906969	1.362762				
	163.36	38.36	3.258603	1.181298				
	204.2	67.94	2.005593	0.69594				
	245.04	88.77	1.760392	0.565537				
	285.88	122.3	1.337531	0.290825				
	326.72	119.2	1.74094	0.554425				
	367.66	168.2	1.18585	0.17046				
308	408.4	208.4	0.959693	-0.04114	4.1531	-9.54	107.07	0.3786
	81.68	0.106	769.566	6.645827				
	102.52	0.091	1125.593	7.026066				
	122.52	4.297	27.51292	3.314656				
	142.94	4.912	28.10016	3.335775				
	163.36	13.23	11.34769	2.429015				
	204.2	34.8	4.867816	1.582645				
	245.04	82.21	1.980659	0.68343				
	285.88	101.1	1.827695	0.603056				
	326.72	99.53	2.282628	0.825328				
318	367.66	155.3	1.367418	0.312924	4.8222	-13.32		
	408.4	201.6	1.025794	0.025467				
	81.68	0.35	232.3714	5.448337				
	102.52	0.032	3202.75	8.071765				
	122.52	1.18	102.8305	4.633082				
	142.94	2.939	47.63559	3.86358				
	163.36	0.479	340.0438	5.829075				
	204.2	21.4	8.542056	2.145002				
	245.04	49	4.000816	1.386498				
	285.88	69.8	3.095702	1.130015				
326.72	56.2	4.813523	1.571429					
367.66	126.7	1.901815	0.642809					
408.4	150.2	1.719041	0.541767					

Çizelge 3.16. Pb(II) iyonlarının Doğal Kil Üzerindeki Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Veriler

T (K)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	K(Ci-Ce)/Ce	lnK _c	lnK _c ^o	ΔG (KJ/mol)	ΔH(KJ/mol)	ΔS(KJ/mol)
298	4040	2.807	1438.259	7.271189	6.8858	-16.55		
	4848	3.854	1256.914	7.136415				
	5656	4.385	1288.852	7.161507				
	6060	49.59	121.2021	4.797459				
	6464	37.14	173.0442	5.153547				
	6868	141.4	47.57143	3.862232				
308	4040	2.229	1811.472	7.501895	6.5033	-17.73	18.31	0.117
	4848	7.884	613.9163	6.419859				
	5656	17.17	328.4118	5.794268				
	6060	3.753	1613.708	7.38629				
	6464	4.454	1450.28	7.279512				
	6868	10.62	645.7043	6.470342				
	7272	165.5	42.93958	3.759794				
	7676	38.35	199.1565	5.294091				
	8080	684.6	10.80251	2.379779				
	318	4040	4	1009				
4848		4	1211	7.099202				
5656		4	1413	7.25347				
6060		8	756.5	6.628703				
6464		8	807	6.693324				
6868		20	342.4	5.83598				
7272		16	453.5	6.116995				

Çizelge 3.17. Pb(II) İyonlarının Aktive Edilmiş Kil Üzerindeki Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Veriler

T (K)	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	K=(C _i -C _e)/C _e	lnK _c	lnK _c ^o	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)
298	4040	2.807	1438.26	7.271				
	4848	3.854	1256.91	7.136				
	5656	4.385	1288.85	7.162				
	6060	49.59	121.20	4.797	3.344	-20.3		
	6464	37.14	173.04	5.153				
	6868	141.4	47.57	3.862				
308	4040	2.229	1811.47	7.501894				
	4848	7.884	613.92	6.419865				
	5656	17.17	328.41	5.794263				
	6060	3.753	1613.71	7.386291				
	6464	4.454	1450.28	7.279512	8.495	-21.41	11.5	108.47
	6868	10.62	645.70	6.470335				
	7272	165.5	42.94	3.759804				
	7676	38.35	199.16	5.294109				
	8080	684.6	10.80	2.379546				
318	4040	4	1009.00	6.916715				
	4848	4	1211.00	7.099202				
	5656	4	1413.00	7.25347				
	6060	8	756.50	6.628703	7.489	-22.49		
	6464	8	807.00	6.693324				
	6868	20	342.40	5.83598				
	7272	16	453.50	6.116995				
	7676	24	318.83					
	8080	148	53.59					



Şekil 3.162. Cu(II) ve Pb(II)'nin doğal ve aktif kil üzerindeki adsorpsiyonu için Van't Hoff grafiği.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan deneysel çalışmada, Cu(II) ile Pb (II) iyonlarının doğal ve asit ile modifiye edilmiş kilin adsorpsiyonu üzerindeki sıcaklık, süre, karıştırma hızı, pH gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Her iki metal iyonlarının adsorpsiyonu için gereken optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır.

Kullanılan adsorbantın XRF, XRD, SEM, TGA-DTA, FT-IR ve BET görüntüleri çekilmiş, EDS grafikleri elde edilmiştir. Cu (II) ve Pb (II) iyonlarının Doğal ve aktive edilen killere giderimi için kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmış olup, termodinamik hesaplamaları yapılmıştır.

Siirt/Kurtalan doğal kili üzerindeki sorpsiyon kinetiğinin Lagergren (Pseudo First Order), Ho Mc Kay (Pseudo SecondOrder) Weber- Morris ve Elovich modellerine göre [Cu (II) ve T =293 K] yapılan deney sonuçları neticesine göre çizilen; Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'in R^2 değerleri sırasıyla (0.8487, 0.9543, 0.227 ve 0.914) olarak hesaplandı.

Cu (II) ve T =303 K için, Şekil 3.6, Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'un R^2 değerleri sırasıyla (0.6124, 0.9698, 0.5842 ve 0.7119) olarak elde edildi.

Cu (II) ve T =318 K için, Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'ün R^2 değerleri sırasıyla (0.9534, 0.9997, 0.7571 ve 0.8671) olarak bulundu.

Aynı şekilde Aktive edilen doğal kilin sorpsiyon kinetiğinin Lagergren, Ho Mc Kay, Weber- Morris ve Elovich modellerine göre [(Cu (II)-A ve T = 298 K)] yapılan deney sonuçları neticesine göre çizilen; Şekil 3.19, Şekil 3.20, Şekil 3.21 ve Şekil 3.22'nin R^2 değerleri sırasıyla (0.6028, 0.9963, 0.344 ve 0.488) olarak hesaplandı.

Cu (II) -A ve T =308 K için, Şekil 3.24, Şekil 3.25, Şekil 3.26 ve Şekil 3.27'nin R^2 değerleri sırasıyla (0.462, 0.9512, 0.6426 ve 0.7375) olarak elde edildi.

Cu (II) -A ve T =308 K için, Şekil 3.24, Şekil 3.25, Şekil 3.26 ve Şekil 3.27'nin R^2 değerleri sırasıyla (0.8362, 0.9665, 0.7632 ve 0.8253) şeklinde hesap edildi.

Siirt/Kurtalan doğal kili üzerindeki sorpsiyon kinetiğinin Lagergren, Ho Mc Kay, Weber- Morris ve Elovich modellerine göre [(Pb(II) ve T = 298 K)] yapılan deney sonuçlarına göre çizilen; Şekil 3.39, Şekil 3.40, Şekil 3.41 ve Şekil 3.42'in R^2 değerleri sırasıyla (0.9806, 0.9994, 0.9021 ve 0.8707) olarak elde edildi.

Pb(II) ve T =308 K için, Şekil 3.43, Şekil 3.44, Şekil 3.45 ve Şekil 3.46'nın R^2 değerleri sırasıyla (0.718, 0.9961, 0.6834 ve 0.6607) bulundu.

Pb(II) ve T =318 K için, Şekil 3.47, Şekil 3.48, Şekil 3.49 ve Şekil 3.50'nin R^2 değerleri sırasıyla (0.9096, 1, 0.4513 ve 0.6385) olarak hesaplandı.

Pb(II) -A ve T =298 K için, Şekil 3.56, Şekil 3.57, Şekil 3.58 ve Şekil 3.59'un R^2 değerleri sırasıyla (0.9483, 0.9995, 0.8976 ve 0.9186) bulundu.

Pb(II) -A ve T =308 K için, Şekil 3.60, Şekil 3.61, Şekil 3.62 ve Şekil 3.63'ün R^2 değerleri sırasıyla (0.8327, 0.9991, 0.9358 ve 0.9567) olarak elde edildi..

Pb(II) -A ve T =318 K için, Şekil 3.65, Şekil 3.66, Şekil 3.67 ve Şekil 3.68'nin R^2 değerleri sırasıyla (0.8629, 0,9985, 0.5405 ve 0.7001) olarak hesaplandı.

Bakır ve kurşun iyonlarının bütün farklı zaman ve sıcaklık değerleri için doğal ve aktive edilmiş Siirt/Kurtalan kili üzerindeki sorpsiyon kinetiğinin Pseudo Second Order (Ho MacKAY) kinetik modeline iyi uyum sağladığı, korrelasyon faktörün R^2 'nin 0,95 üzerinde olması ile tespit edilmiştir.

Ayrıca Siirt/Kurtalan doğal kili üzerindeki adsorpsiyonunun Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izoterm modellerine göre [(Cu (II) ve T = 298 K)] yapılan deney sonuçları neticesine göre çizilen; Şekil 3.75, Şekil 3.76, Şekil 3.77 ve Şekil 3.78'in R^2 değerleri sırasıyla (0.8635, 0.9874, 0.7178 ve 0.787) olarak hesaplandı.

Cu (II) ve T =308 K için, Şekil 3.79, Şekil 3.80, Şekil 3.81 ve Şekil 3.882'nin R^2 değerleri sırasıyla (0.8246, 0.9995, 0.919 ve 0.876) olarak elde edildi.

Cu (II) ve T =318 K için, Şekil 3.83, Şekil 3.84, Şekil 3.85 ve Şekil 3.86'ün R^2 değerleri sırasıyla (0.8782, 0.9996, 0.9622 ve 0.9166) bulundu.

Cu (II) -A ve T =298 K için, Şekil 3.92, Şekil 3.93, Şekil 3.94 ve Şekil 3.95'in R^2 değerleri sırasıyla (0.9171, 0.9724, 0.8449 ve 0.8741) olarak hesaplandı.

Cu (II) -A ve T =308 K için, Şekil 3.97, Şekil 3.98, Şekil 3.99 ve Şekil 3.100'ün R^2 değerleri sırasıyla (0.9075, 0.9861, 0.8538 ve 0.8761) elde edildi.

Cu (II) -A ve T =318 K için, Şekil 3.101, Şekil 3.102, şekil 4.103 ve Şekil 3.104'ün R^2 değerleri sırasıyla (0.8278, 0.9577, 0.7789 ve 0.8082) sonucu elde edildi.

Pb (II) ve T =298 K için, Şekil 3.113, Şekil 3.114, Şekil 3.115 ve Şekil 3.116'nın R^2 değerleri sırasıyla (0.7395, 0.9985, 0.7813 ve 0.7562) olarak hesaplandı.

Pb (II) ve T =308 K için, Şekil 3.118, Şekil 3.119, Şekil 3.120 ve Şekil 3.121'in R^2 değerleri sırasıyla (0.4545, 0.9999, 0.4803 ve 0.4841) elde edildi.

Pb (II) ve T =318 K için, Şekil 3.123, Şekil 3.124, Şekil 3.125 ve Şekil 3.126'nın R^2 değerleri sırasıyla (0.6583, 0.9929, 0.7291 ve 0.7007) sonucu elde edildi.

Pb (II) -A ve T =298 K için, Şekil 3.133, Şekil 3.134, Şekil 3.135 ve Şekil 3.136'nın R^2 değerleri sırasıyla (0.9305, 0.9885, 0.9342 ve 0.9996) olarak hesaplandı.

Pb (II) -A ve T =308 K için, Şekil 3.138, Şekil 3.319, Şekil 3.140 ve Şekil 3.141'in R^2 değerleri sırasıyla (0.9185, 0.9746, 0.8292 ve 0.9995) elde edildi.

Pb (II) -A ve T =318 K için, Şekil 3.143, Şekil 3.144, Şekil 3.145 ve Şekil 3.146'nın R^2 değerleri sırasıyla (0.9185, 0.9817, 0.874 ve 0.9673) sonucu elde edildi.

Doğal ve aktive edilen kil üzerindeki Cu (II) ve Pb (II) izoterm (konsantrasyon) sonucuna bakıldığında ise, genelde Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu belirlenmiş olup. R^2 değerlerinin 0.96'nın üzerinde olduğu bulunmuştur. Doğal ve aktive edilmiş kilin üzerindeki adsorpsiyon izoterm tiplerinden (IUPAC izoterm sınıflandırılması) tip 3 ile açıklanabilir. Böyle adsorpsiyon proseslerinde zayıf adsorpsiyon kuvvetlerinin etkili olduğu, ama kuvvetli adsorplayıcı-adsorplanan etkileşmelerinin meydana geldiği söylenebilir.

Langmuir, Freundlich, Dubinin- Radushkevich ve Temkin parametrelerinin hesaplanması için çizilen eğrilerde korrelasyon faktörü Sırasıyla $R^2 >0,99$ $R^2 >0,87$, $R^2 >0,91$ ve $R^2 >0,96$ olarak bulunmasına rağmen Langmuir izotermelerinde daha büyük değerler bulunmuştur. Cu (II) ve Pb (II)'nin doğal ve modifiye edilmiş Siirt/Kurtalan kili üzerindeki adsorpsiyonu lineer olması nedeniyle Langmuir izotermine daha iyi uyum sağlamaktadır. Deneylerde adsorban olarak kullanılan Doğal kilin özgül yüzey alanı (BET), 58.737 m²/g ve aktive edilmiş kilin özgül yüzey alanı,164,896 m²/g olduğu belirlenmiştir.

Termodinamik hesaplamalar sonucuna göre, bakır ve kurşun iyonlarının Doğal ve aktive edilmiş kil adsorpsiyonunda $\Delta H_{ortalama}$ ve $\Delta S_{ortalama}$ değerleri pozitif olup;

Pb (II) aktif kil için $\Delta H_0=13.37$ k j/mol, $\Delta S_0=0.094$ k j/mol ve $\Delta G_{298}= - 14.64$ k j/mol, $\Delta G_{308}= -15.58$ k j/mol, $\Delta G_{318}= - 16.52$ k j/mol,

Pb (II) doğal kil için, $\Delta H_0= 18.31$ k j/mol, $\Delta S_0=0.117$ k j/mol ve $\Delta G_{298}= - 16.55$ k j/mol, $\Delta G_{308}= -17.73$ k j/mol, $\Delta G_{318}= - 19.90$ k j/mol,

Cu (II) aktif kil için $\Delta H_0 = 107.07$ k j/mol, $\Delta S_0 = 0.378$ k j/mol ve $\Delta G_{298} = - 5.75$ kJ/mol, $\Delta G_{308} = -9.54$ kJ/mol, $\Delta G_{318} = - 13.32$ kJ/mol,

Cu (II) Doğal kil için, $\Delta H_0 = 60.69$ k j/mol, $\Delta S_0 = 0.236$ k j/mol ve $\Delta G_{298} = - 8.46$ kJ/mol, $\Delta G_{308} = -12.00$ kJ/mol, $\Delta G_{318} = - 14.$ kJ/mol hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, ΔH_0 değeri pozitif olduğundan reaksiyon endotermiktir.

Gibbs serbest enerjisi entropisinin negatif değeri bakır ve kurşun iyonlarının doğal ve modifiye edilmiş Siirt/Kurtalan kil mineralleri üzerindeki sorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔG değeri artan sıcaklıkla azalma eğilimindedir ki bu prosesin yüksek sıcaklıkla daha kolay yapılabileceği anlamına gelmektedir.

ΔS 'nin pozitif değeri sorpsiyon sırasında bakır ve kurşun çözeltileri ile doğal ve aktive edilmiş kil minerallerinin ara yüzeyinde ki düzensizliğin arttığını göstermektedir. Sorpsiyon prosesleri entalpi ve entropik katkılarla oluşur ki bu tepkimenin kendiliğinden olup olmadığını gösterir.

ΔH toplam sorpsiyon enerjisiyle kıyaslandığında daha büyük değerde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte entropik katkı, Gibbs serbest entalpisinden daha küçüktür. Bu yüzden bakır ve kurşunun doğal ve aktive edilmiş killer üzerindeki sorpsiyonunun entalpi katkısıyla yönlendirildiği kolaylıkla söylenebilir.

Ayrıca Doğal ve aktive edilmiş kil arasında adsorpsiyon yönünden bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Bunun nedeni kilde CaCO_3 bulunduğu ve her iki metalin, metal hidroksitlerinin çökmesinden dolayı daha fazla adsorpsiyon olayı gerçekleşiyormuş gibi algılanması olduğu yönündedir.

Adsorpsiyon için pH 6.0 değerinin uygun olduğu bulunmuştur. Bilindiği üzere adsorpsiyon süreçlerinde ortamın pH'ı oldukça önemli bir faktördür. Çünkü pH, adsorbentin yüzey yüküne ve adsorplayıcının iyonlaşma derecesine etki eden bir parametredir. Bu çalışmada Cu (II) ve Pb (II) 'nin doğal ve aktive edilmiş Siirt/Kurtalan kili üzerindeki sorpsiyonuna pH etkisi incelenmiş, ancak farklı pH 'larda tekrarlanacak çalışmalarla bu sorpsiyon proseslerine daha fazla açıklıklar getirilebilir.

Derişim arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon 120 - 150 dakikalar arasında dengeye ulaşmıştır. Çevre yönünden zararlı etkileri oldukça fazla olan ağır metal atıklarının maddelerden uzaklaştırılması için adsorpsiyon işlemi etkili ve başarılı bir yöntemdir.

Uygun işlemler ve uygun değer koşullarının sağlanmasına bağlı olarak doğal ve aktive edilmiş kilin Cu (II) ve Pb (II) iyonlarının giderilmesinde adsorban olarak kullanılması söz konusudur.

Yapılan çalışmada adsorban olarak kullanılan (Siirt/Kurtalan) kili farklı kimyasallarla veya farklı sıcaklıklarda ısı aktivasyonu yapılarak (yüzey alanı değiştirilerek) adsorpsiyon kapasitesi arttırılmak suretiyle, endüstriyel alanda adsorban madde olarak kullanılması önerilebilir.



KAYNAKLAR

- Akıncı, Ö. 1968. Seramik Killeri ve jeolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*. (71)
- Akkaya, G.2012. *Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Aksoy, Ö. 2012. *Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmaddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorplayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi* Dicle üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır
- Akyıldız, H. 2007. *H₃PO₄ Aktivasyonu İle Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi*, (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Alkan, E. 2008. *Bardakçı Kili Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Uzaklaştırılması ve Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Ardalı, Y. 1990. *Atıksulardan Ağır Metallerin Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması (Doktora Tezi, Yayınlanmamış)*. 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
- Atilla Yıldız, Ö. G. 1997. *Infrared Spektroskopisi*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64.
- Berkem, A. R., Baykut, S., 1984. *Fizikokimya*. İstanbul Üniversitesi Yayınlan Sayı: 3217, Mühendislik Fakültesi No: 62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul
- Büyüksırt, T. ve Kuleaşan, H. 2014. Fourier dönüşümlü kızılötesi (Ftir) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı. *Gıda*, 39(4): 35-241.
- Coğrafya Harita 2018 http://cografyaharita.com/turkiye_toprak_haritalari1.html
Erişim Tarihi: 10.09.2018.
- Çağırankaya, L. B., Avcu, N., Hatipoğlu, M. G. ve Dağlı, F. 2006. Wilson hastalığı Vaka raporu. *Hacettepe Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 30(3): 50-53.
- Çakıroğlu, E. 2011. *Titanyum Dioksit Esaslı (tio₂) Fotokatalizör Kullanılarak Toksik Madde İçerikli Atık Suların Detoksifikasyonu*. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- Çalışkan, F. 2018. *Seramik Hammaddeleri*. http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/70511/47190/seramik_Doğal_maddeleri.pdf. Erişim Tarihi: 25.10.2018
- Çay, S. 2014. *Ağır Metal İyonlarıyla Kirletilmiş Toprakların Karadeniz Bölgesinde Yetişen Bazı Süs Bitkileri Kullanılarak Temizlenebilirliğinin Araştırılması*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Samsun
- Çelik, B. 2010. *Şırnak Külünün Cd (II) ve Zn (II) Adsorpsiyonununun Araştırılması*. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır
- Dinçyürek, Ö. 2006. *Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması*. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana

- Doğan, M. Alkan, M. *Adsorption of Copper (II) Onto Perlite*. Journal of Colloid and Interface Science. 243, 280-291 (2001). 63
- Duman, O. 2012. *Doğal Nano Killer ile Atıksulardan Zn+2 ve Pb+2 Ağır Metallerinin Giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Dündar, M. Ş., Altundağ, H., Kaygaldurak, S., Şar, V, Acar, A. 2012. Çeşitli endüstriyel atık sularda ağır metal düzeylerinin belirlenmesi. *Sakarya University Journal of Science*, 16(1): 6-12.
- Erdoğan, Y. A. 2005. *Atıksulardan Çeşitli Adsorbanlarla Arsenik Giderimi*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Eren, Z. ve Acar, F. N. 2004. Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(2): 253-258.
- Eskier, U. 2017. En eski metallerden kurşun. <https://www.makaleler.com/kursun-nedir?> Erişim Tarihi: 25.09.2018
- Ethem, M. Y. 2010. Bakırın Özellikleri, Alaşımları ve Mineralleri. <http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/c0991344c3d760a> Erişim tarihi: 15.08.2018
- Filiz, E. 2007. *Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Giryan, Ç., İ. (2017). Bilim ve Teknoloji "taramalı elektron mikroskopu (sem) nedir?". <https://www.tech-worm.com/taramali-elektron-mikroskopu>.
- Güneren, E. 2010. *Sulu Çözeltideki Kurşun ve Bakır İyonlarının Bentonit ile Adsorpsiyonu*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ho, Y. S., G. McKay 1999. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes *Process Biochemistry* 34: (1999) 451-465
- İşçi, Y. 2015. *Farklı Kil Minerallerinin Nanokompozitlere Etkisi ve Vermiküler/Polimer Nanokompozitlerinin Özellikleri*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Jülide YENER, Z. A. 1999. Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu. *Tr. J. of Engineering and Environmental Science* 23: 93-104.
- Karaağaç, Ö. (1981). www.jmo.org.tr/resimler/ekler/9f793b37dccbff7. Jeoloji Müh. Odası Dergisi.
- Karada, A. 2008. *Endüstriyel Atık Sulardan Bazı Metal İyonlarının Biyoadsorbent Kullanılarak Giderimi* (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Karataş, D. (2011). *Sepiyolit Kiline Kuvaterner Amin Sürfaktanlarının Adsorpsiyonunun Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi*. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kayacan, S. 2007. *Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Koçer, O. 2013. *Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis
- Koyuncu, F. 2016. *Mandalina Kabuklarından Nano- Gözenekli Aktif Karbon Üretilmesi Ve Sulu Fazdan Bazı Toksik Boyar Madde Ve Karışımları İçin Adsorplama Yeteneğinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Koroğlu, Ç. 2007. *Ağaçlı Ve Bolluca (İstanbul) Yöresi Seramik Killerinin Malzeme Özelliklerinin Araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kul A.R., Selçuk A., Ardalı Y., Ocak S., Alacabey İ., Erge H. 2014 "Citrus Aurantium Kabuklarının Ağır Metal Gideriminde Adsorbent Olarak Kullanılması. *Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi UKAY 2014*, Van, Türkiye, 1-4 Eylül 2014, 63-63
- Kutoğlu, A., Zhang, L., Ahsbahs, H. *Hydrostatic compression and crystal structure of pyrope to 33 GPa.*, **25**:301-307
- Malayoğlu, U., Akar 1995. Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranılan Kriterlerin İrdelenmesi. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*. İzmir / Türkiye 21-22 Nisan 1995
- Masel, R.L. 1996 *Principles Of Adsorption And Reaction On Solid Surfaces, Wiley Series On Chemical Engineering, John Wiley & Sons Inc. 108-110*: 235-252, Isbn 0- 471-51185-4.
- Orbak, İ. 2009. *Aktif Karbon İle Çevre Kirlenici Bazı Unsurların Giderilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Önal, G. 2013. *Doğal Kil Ve Ticari Kil İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Özcan, A. S. 2010. Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun(II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*. **12(2)**: 85-97.
- Özgül, F. E. 2011. *Bir Bentonitik Kil İçindeki Simektit Mineralinin Nicel Olarak Belirlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Paul Djomgoue, D. N. 2013. FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 275-282.
- Raffaella, D'auria, 2017. Specific Anion Effects on Na⁺ Adsorption at the Aqueous Solution–Air Interface: MD Simulations, SESSA Calculations, and Photoelectron Spectroscopy Experiments. *The Journal of Physical Chemistry B* **122(2)** ·DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06981
- Ralp, E. G. ve Rowland, R. A. 1942. *Differential Thermal Analysis Of Clay Minerals and Other Hydrous Materials*. State of Illinois, Department of Registration and Education, Illinois, USA.
- Sarı, T. 2009. *Edirne Ve Çevresinde Otoban Kenarlarındaki Topraklarda Bazı Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

- Sayılgan,Ş.,Ç. 2013. ***Determination of Characteristics of Adsorbent for Adsorption Heat Pumps***. Master's Thesis.The Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology. İzmir
- Sazcı, H. 2001. Seramikte Kullanılan Killerin Tanımı. ***4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*** 118-19 Ekim 2001, İzmir, Türkiye
- Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araş. Uygulama Mrkz. Müd. 2009. <https://www.webmaster.selcuk.edu.tr>. Erişim Tarihi:10.10.2018.
- Tektaş, O. 2011.. ***Çitosan/Kil Kompozitlerinin Sentezi,Karakterizasyonu ve Cu(II) Adsorpsiyonunda Kullanımı***. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır
- Uçar, B. 2009. ***Tekstil Aatık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi***. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Uddin, M. K. 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. ***Chemical Engineering Journal***, 308: 438-462.
- Uğur, F. A.,2005 ***Kil Minerallerinin Radyoaktif Maddeleri Tutma Özelliklerinin, Kilin Yapısına ve İşlem Koşullarına Bağlılığının İncelenmesi*** Çukurova Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi.
- Uyanık, İ. 2011. ***Sıvı, Sıvı Ara Yüzeyde Adsorpsiyon ve Kompleks Oluşumu*** (DoktoraTezi). Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- Uygun, Ö. A. (2016). ***Ağır Metal Tayini İçin Biyosorpsiyon Temelli Mikrobiyal Sensör Geliştirilmesi***. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- Yamanoğlu, R. 2015.Powder Metallurgy.(**Toz Metalurjisi**)/Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Notları
- Yener, J. ;Z. A. 1999. Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu. ***Tr. J. of Engineering and Environmental Science*** 23, 93-104.
- Yetiş, C., Demirkol, C.,1984 Kil Minerallerinin Diyajenetik ve Ortamsal Nitelikleri ***DergiPark Jeoloji Mühendisliği Dergisi*** Cilt 8, Sayı 3 Sayfalar 39 - 44
- Yıldız, C. 2013. ***Maxilon Yellow 4GL Boyar Maddesinin Bazı Oksit Mineralleri Yüzeyine Adsorpsiyonuna Ait Deneysel Dizaynı ve Optimizasyonu***. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 98
- Yiğitarıslan, S. 2015. ***Adsorpsiyon***. Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı(II) Ders Notu

ÖZ GEÇMİŞ

1962'de Ergani'de doğan Nilgün ONURSAL, 1980 - 1984 arasında Dicle Üniversitesinde okumuştur. 1998 yılına kadar değişik illerde fizik öğretmenliği yapmıştır. 1998 yılında, Dicle Üniversitesi Siirt Eğitim Fakültesinde öğretim görevlisi olarak göreve başlamış olup, Siirt Üniversitesin de çalışmaya devam etmektedir. 2004-2007 yılları arasında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesinde yüksek lisansını tamamlamıştır. 2014 Yılında aynı üniversitede doktora eğitimine başlamış ve devam etmektedir.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih:14 /01./2019

Tez Başlığı / Konusu: **BAZI AĞIR METAL İYONLARININ DOĞAL VE MODİFİYE EDİLMİŞ KİL MİNERALLERİ (SİRT/KURTALAN) ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN İZOTERM KİNETİK VE TERMODİNAMİK ANALİZİ**

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 179 sayfalık kısmına ilişkin, 14/01/2019 tarihinde şahsım/tez danışmam tarafından İthenticate/intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 10 (10) dır.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimededen daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

14/01/2019
Tarih ve İmza
Nilgün ONURSAL

Adı Soyadı: Nilgün ONURSAL

Öğrenci No:149102008

Anabilim Dalı:Kimya

Programı:Fizikokimya

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

Dr.Öğrt.Ü.Ali Rıza KUL

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

(Unvan, Ad Soyad, İmza)