T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİKEL(II) VE MANGAN(II)'IN SULU ÇÖZELTİDEN KLORİT İHTİVA EDEN KİLLERLE UZAKLAŞTIRILMASI

Emine BULDAĞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Aralık 2018

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Emine BULDAĞ tarafından yapılan "Nikel(II) ve Mangan(II)'ın Sulu Çözeltiden Klorit İhtiva Eden Killerle Uzaklaştırılması" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ömer Yavuz

Üye : Prof. Dr. Fırat Aydın

Üye : Prof. Dr. Abdulkadir Levent

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 27 /12 /2018

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2018

Prof.Dr.Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Akademik yolda attığım ilk adımdan bu aşamaya kadar geçen süreçte bana yol gösteren, gerekli bilgiye ulaşma ve kattettiğim yolda bu donanımı doğru şekilde kullanarak, bilgi ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ömer YAVUZ'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Aralık 2018

Emine BULDAĞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR……..…… I

İÇİNDEKİLER……..... II

ÖZET……..... VI

ABSTRACT……..... VII

ÇİZELGE LİSTESİ……..... VIII

ŞEKİL LİSTESİ…….…….. IX

KISALTMA VE SİMGELER…….…….…….. XIV

1. GİRİŞ .....…..……..…….…….... 1

1.1. Ağır Metaller 1

1.1.1. Nikel 1

1.1.2. Mangan 2

1.2. Killer 3

1.2.1. Kilin Genel Tanımı 3

1.2.2. Kil Mineralleri 3

1.2.3. Klorit Mineralleri ……. 5

1.3. Adsorpsiyon …….. 5

1.3.1. Adsorpsiyon Türleri ……. 5

1.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon ……..... 5

1.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon …… 6

1.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler …….. 6

1.3.3. Adsorplananın Özellikleri …… 6

1.3.4. Adsorplayıcının Özellikleri …….. 6

1.4. Adsorplayıcının Türleri ve Özellikleri ……. 7

1.5. Adsorpsiyon İzotermleri ……... 7

1.5.1.	Freundlich İzotermi ……..….	8
1.5.2.	Langmuir İzotermi ……...…..	8
1.5.3.	D-R (Dubinin-Radushkevich) İzotermi …….....	9
1.5.4.	Temkin İzotermi ……	10
1.6.	Adsorpsiyon Kinetik Modelleri ……	11
1.6.1.	Yalancı Birinci dereceden Kinetik Model (Pseudo-first order kinetik model) ……	11
1.6.2.	Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo-second order kinetik model) ……	11
1.6.3.	Parçacık İçi (Weber ve Morris) Difüzyon Modeli …….	12
1.6.4.	Elovich Modeli ……..	12
1.7.	Aktivasyon Enerjisi (E_a) ……	12
1.8.	Termodinamik Parametreler ……..	13
1.8.1.	Entalpi (ΔH) ……...	13
1.8.2.	Entropi (ΔS) ……...	13
1.8.3.	Serbest Enerji Değişimi (ΔG) ……	13
2.	**ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ……... **	**17**
3.	**MATERYAL VE METOT ……. **	**21**
3.1.	Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler ……	21
3.1.1.	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ……	21
3.1.1.1.	AAS Yöntemi ile Nicel Tayin ……..	21
3.1.1.2.	Kalibrasyon Yöntemi …….	21
3.1.1.3.	Standart Ekleme Yöntemi …….....	22
3.2.	AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler …….	23
3.2.1.	Duyarlılık ……...	23
3.2.2.	Doğruluk …….....	23

3.2.3.	Kesinlik …….....	23
3.2.4.	Gözlenebilme Sınırı ……	24
3.2.5.	Tayin Sınırı ……..	24
3.2.6.	pH Metre ……..	26
3.2.7.	Çalkalamalı Su Banyosu ……..	**26**
3.2.8.	Santrifüj …….....	**26**
3.2.9.	Terazi …….....	26
3.2.10.	Saf Su Cihazı ……...	26
3.3.	Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları ……...	26
3.4.	Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması ……..	27
3.5.	Kullanılan Adsorplayıcı …….....	27
4.	**ARAŞTIRMA BULGULARI ……... **	**29**
4.1.	Adsorpsiyon Deneyleri …….....	29
4.1.1.	Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi ……...	29
4.1.2.	Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi ……	29
4.1.3.	Denge Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi …….	29
4.1.4.	pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi …….....	30
4.2.	Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi …….	30
4.2.1.	Ni(II) ve Mn(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun Model Denklemlerle Değerlendirilmesi ……	30
4.3.	Termodinamik Sabitlerin Belirlenmesi ……..	55
4.4.	Adsorpsiyon Kinetiği …….....	56
4.5.	Aktivasyon Enerjisinin Bulunması ……...	81
4.6.	Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi ……...	82

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 85

6. KAYNAKLAR 87

ÖZGEÇMİŞ 91

ÖZET

Mn(II) ve Ni(II) İYONLARININ DOĞAL KLORİT KİLİ KULLANARAK SULU ÇÖZELTİDEN UZAKLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine BULDAĞ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2018

Bu çalışmada, doğal klorit kili (DKK) ile sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Nikel(II) ve Mangan(II) giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen adsorban dozajı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır. Her iki iyon için kinetik, izoterm ve termodinamik incelemeler yapılmıştır. İzoterm verileri Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich (D–R) isoterm modellerine uyarlandı. Adsorpsiyon verilerinin en çok Langmuir adsorpsiyon modeline uyduğu regrasyon katsayılarından anlaşılmaktadır. 298K, 308K ve 318K de Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla Mn(II) iyonları için 6.70, 7.53, 9.97 mgMn/g kil ve Ni(II) iyonları için 5.69, 12.03 ve 14.26 mgNi/g kil olarak bulunmuştur. Mangan(II) ve Nikel(II) adsorpsiyon kinetik verileri, pseudo-firstorder, pseudo-secondorder, Elovich equation ve intraparticle diffusion hız denklemlerine uyarlanmış ve kinetik pseudo-secondorder, modeline uyum gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca termodinamik veriler, 298K, 308K ve 318 K sıcaklıkları için Gibbs Serbest Enerjisinin negatif olması (Mn (II) için −14,6; -15,58; −16,6 kJ/mol ve Ni(II) için -18,24; 21,00; ve -23,75 kJ/mol) adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini ve ekzotermik olduğu (Mn(II) için ΔH_o = 8,57 kJ/mol Ni(II) için ΔH_o 63,92kJ/mol) ve (Mn(II) için ΔS_o = 275,7 J/mol Ni(II) için ΔS_o 77,76 J/mol) göstermiştir. Sonuç olarak, doğal klorit kili sulu çözeltilerden nikel ve mangan iyonlarının giderilmesinde etkili ve ekonomik bir adsorban olarak kullanılabileceği yargısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Uzaklaştırma, Mangan(II), Nikel(II), Langmuir, Kinetik, pseudo-secondorder, Klorit , Kil

ABSTRACT

REMOVAL OF MANGANESE(II) AND NICKEL(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY USING NATURAL KLORITE CLAY

MASTER THESIS

Emine BULDAĞ

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2018

In this study, an natural klorite clay (NKC) was utilized as a low-cost adsorbent for the removal of Mn(II) and Ni(II) ions from aqueous solution. Batch adsorption methodology was used to evaluate the effect of solution pH, initial metal ion concentration, contact time, and temperature on adsorption. The equbilirium isotherm data were analyzed using the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich (D–R) isotherm model. The Langmuir isotherm model provided the best fit to the experimental data for manganese and nickel ions as indicated by the values of the regression coeffinent. The Langmuir monolayer maximum adsorption capacities for Mn(II) 6.70, 7.53, 9.97 mgMn/g clay and, 5.69, 12.03 and 14.26 mgNi/g clay at different temperatures, respectively. The kinetic data were analyzed using the pseudo-firstorder, pseudo-secondorder, the Elovich equation and intraparticle diffusion rate equation. The pseudo-second order equation gave the best fit to the experimental data for Mn(II) and Ni(II) ions. Also, thermodynamic studies indicated an endothermic(ΔH_{mean}, are 8,57 kJ/mol 63,92kJ/mol for Mn(II) and 63.92 J/mol, respectively) and spontaneous and a chemisorption process between Manganese(II), Nickel(II) ions and NKC. The negative data of the Gibbsfree energy $\Delta G^{\circ}ads$ values are −16,6, -15,58 and -16.6 kJ/mol for Mn (II) and -18,24; -21.00 and -23.75 kj/mol to -23,75 at 298K to 318K, respectively. The data showed that the adsorption process is spontaneous and favourable. The results showed that the (NKC) can be utilized as a low-cost adsorbent for the removal of Mn(II) and Ni(II) ions from solution.

Keywords: Adsorption, , Removal, Manganese, Langmuir, Kinetic, Klorite , Clay

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 1.1.	Nikel elementinin bazı özellikleri	2
Çizelge 1.2.	Mangan elementinin bazı özellikleri	3
Çizelge 1.5	Kil minerallerinin sınıflaması (R.L. Bates'e göre)	4
Çizelge 3.1.	Nikel ve Mn için aletsel parametreler	25
Çizelge 4.1.	Mn(II) iyonlarının klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon verileri	31
Çizelge 4.2.	Ni(II) iyonlarının klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon verileri	32
Çizelge 4.3.	Mn (II)'nin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R izoterm verileri	53
Çizelge 4.4.	Ni(II)'nin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R izoterm verileri	54
Çizelge 4.5.	Ni adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler	56
Çizelge 4.6.	Mn adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler	56
Çizelge 4.7.	Klorit ihtiva eden kili üzerine Mn (II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verileri	57
Çizelge 4.8.	Klorit ihtiva eden kili üzerine Ni(II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verileri	58
Çizelge 4.9.	Klorit ihtiva eden kili üzerine Ni (II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerden elde edilen parametreler	80
Çizelge 4.10.	Klorit ihtiva eden kili üzerine Mn (II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerden elde edilen parametreler	80
Çizelge 4.11.	Mn(II) ve Ni(II) iyonlarının Arrhenius Aktivasyon parametreleri	82

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 3.1.	Standart ekleme eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin (C_x) bulunması için bir grafik örneği	22
Şekil 3.2.	Ni için çalışma grafiği	25
Şekil 3.3.	Mn için çalışma grafiği	26
Şekil 4.1.	298 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi	33
Şekil 4.2.	298 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi	33
Şekil 4.3.	298 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi	34
Şekil 4.4.	298 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi	34
Şekil 4.5.	298 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi	35
Şekil 4.6.	308 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi	35
Şekil 4.7.	308 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi	36
Şekil 4.8.	308 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi	36
Şekil 4.9.	308 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi	37
Şekil 4.10.	308 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi	37
Şekil 4.11.	318 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi	38
Şekil 4.12.	318 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi	38
		39

Şekil 4.13. 318 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi 39

Şekil 4.14. 318 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi 40

Şekil 4.15. 318 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi 40

Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermleri 41

Şekil 4.17. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermleri 41

Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermleri 42

Şekil 4.19. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermleri 42

Şekil 4.20. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermleri 43

Şekil 4.21. Ni(II) için çalışma grafiği 43

Şekil 4.22. 298 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi 44

Şekil 4.23. 298 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi 44

Şekil 4.24. 298 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi 45

Şekil 4.25. 298 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi 45

Şekil 4.26. 298 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi 46

Şekil 4.27. 308 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi 46

Şekil 4.28. 308 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi 47

Şekil 4.29. 308 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi 47

Şekil 4.30. 308 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi 48

Şekil 4.31. 308 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi 48

Şekil 4.32. 318 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi 49

Şekil 4.33. 318 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi 49

Şekil 4.34. 318 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi 50

Şekil 4.35. 318 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi 50

Şekil 4.36. 318 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi 51

Şekil 4.37. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermleri 51

Şekil 4.38. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II)'nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermleri 52

Şekil 4.39. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermleri 52

Şekil 4.40. Farklı sıcaklıklardaki Ni (II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermleri 53

Şekil 4.41. Farklı sıcaklıklardaki Ni (II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermleri 55

Şekil 4.42. Ni(II) Van't Hoff Grafiği 55

Şekil 4.43. Mn(II) Van't Hoff Grafiği 59

Şekil 4.44. Mn(II) Çalışma Grafiği 59

Şekil 4.45. Mn(II) 298K kinetik çizimi 60

Şekil 4.46. 298K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi 60

Şekil 4.47. 298K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 61

Şekil 4.48. 298K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 61

Şekil 4.49. 298K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 62

Şekil 4.50. 308K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimi 62

Şekil 4.51. 308K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi 63

Şekil 4.52. 308K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 63

Şekil 4.53. 308K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 64

Şekil 4.54. 308K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 64

Şekil 4.55. 318K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimi 65

Şekil 4.56. 318K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi 65

Şekil 4.57. 318K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 66

Şekil 4.58. 318K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 66

Şekil 4.59. 318K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 67

Şekil 4.60. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimleri 67

Şekil 4.61. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimleri 68

Şekil 4.62. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimleri 68

Şekil 4.63. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri 69

Şekil 4.64. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimleri 69

Şekil 4.65. Ni(II) çalışma grafiği 70

Şekil 4.66. 298K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimi 70

Şekil 4.67. 298K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi 71

Şekil 4.68. 298K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 71

Şekil 4.69. 298K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi 72

Şekil 4.70. 298K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 72

Şekil 4.71. 308K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimi 73

Şekil 4.72. 308K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi 73

Şekil 4.73. 308K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi 74

Şekil 4.74. 308K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber- Morris çizimi 74

Şekil 4.75. 308K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 75

Şekil 4.76. 318K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimi 75

Şekil 4.77. 318K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi 76

Şekil 4.78. 318K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho- Mc Kay çizimi 76

Şekil 4.79. 318K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber Morris çizimi 77

Şekil 4.80. 318K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi 77

Şekil 4.81. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimleri 78

Şekil 4.82. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren kinetik çizimleri 78

Şekil 4.83. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-Mc Kay kinetik çizimleri 79

Şekil 4.84. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber- Morris kinetik çizimleri 79

Şekil 4.85. Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius grafiği 81

Şekil 4.86. Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius grafiği 82

Şekil 4.87. Klorit ile Mn(II) adsorpsiyonuna ait pH grafiği 83

Şekil 4.88. Klorit ile Ni(II) adsorpsiyonuna ait pH grafiği 84

KISALTMA VE SİMGELER

Å	: Angström
B	: Langmuiradsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (L/mg)
Ce	: Çözünenin çözeltideki denge derişimi (mg/L)
C_i	: Çözünenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)
K_d	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_F	: Freundlichadsorpsiyon izotermi katsayısı (mg(1-1/n) L1/n/g)
K_{WB}	: Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk1/2)
k_1	: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
k_2	: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)
m	: Adsorban kütlesi (g)
n	: Freundlichadsorpsiyon izotermi katsayısı
q_e	: Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	: Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_{max}	: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	: İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)
R_L	: Boyutsuz ayırma faktörü
R^2	: Regresyon katsayısı
t	: Zaman (dk)
T	: Sıcaklık (°C, K)
V	: Çözelti hacmi (L)
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	: Entropi değişimi (J/molK)
AAS	: Atomik AbsorpsiyonSpektrofotometresi
BET	: Brunauer, Emmett, Teller
dk	: Dakika

DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
ve ark.,	: ve arkadaşları
G	: Gram
J	: Joule
K	: Kelvin
L	: Litre
ln	: Doğal logaritma
log	: Logaritma
M	: Molar
m	: Metre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
µm	: Mikrometre
TS	: Türk Standartları
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Su hayatın temel unsurlarından biridir. Bir besin maddesi olmasının yanı sıra, su içerdiği mineraller ve bileşikler ile vücudumuzdaki her türlü biyokimyasal reaksiyonun gerçekleştirilmesinde inanılmaz aktif rol oynar. Vücudumuzun pH dengesini korumak, gıda ve kalıntı maddeleri ilgili yerlere taşımak gibi birçok görevi üstlenir. Bu nedenle susuz hayat düşünülemez. Su hayatın kendisidir. Aynı zamanda canlılar için yaşam ortamdır (Akın, 2015).

Ülkemizde nüfusun hızla artmasıyla birlikte, kişi başına düşen yaşam alandaki azalma, sanayinin yayılması, tarımın modernizasyonu, çevrenin ve dolayısıyla suyun kirlenmesine neden olan faktörlerdir. En önemlisi, insanların genel olarak yaşam için çevresel koşulların önemini yeterince bilmemeleridir (Akın, 2015).

1.1. Ağır Metaller

Tanım olarak ağır metal, fiziksel açıdan yoğunluk değeri 5 g/cm^3'ten daha büyük olan, açık renkli metalik özelliğe sahip elementlerin genel ismidir. Bu grupta 60 tan fazla element vardır. Bunlar , kobalt, kurşun, bakır, mangan, nikel, civa, kadmiyum v.s olarak örneklendirilebilir (Çimen, 2014).

Ağır metaller yoğun biçimde kirletici olarak çeşitli kaynaklardan ortaya çıkmaktadır. Çevre şartlarına dayanıklı olan ağır metaller, tüm canlılarda biriktikleri için kimyasal kirleticiler içerisinde önemli bir yer tutarlar. Toksik özellikleri bilinen ağır metaller günümüzde kanserojen etkisi yönünden neredeyse ilk sıralarda yer almaktadırlar. Ağır metaller birçok alanda kullanılmaktadır. Madencilik, tekstil, elektronik, elektrokaplamacılık, deri ve birçok sanayi alanı bunlardan birkaç tanesidir.

1.1.1. Nikel

İlk kez İsveçli bilim insanı Axel Cronstedt (1751) minerolojik çalışmalar yaparken, (NiAsS) araştırma esnasında tesadüfen bulmuştur. Göksel kayaçlarda Co ve Fe ile birlikte yer alır. Yer kabuğunda bulunma oranı % 8.10^{-3}' dır. Nikelit (NiAs), mineralit(NiS), pentlandite [(Ni,Fe)S], garniyerite $(Ni,Mg)SiO_3.xH_2O$) ve prritonit (NiS,2FeS) gibi mineralleri mevcuutur. Türkiye'de Sivas, Muğla ve Afyonkarahisar'da bulunur. Nikelin % 65 kadarı alaşımlarda ve nikelaj işlemlerinde kullanılır. Fiziksel

özellik bakımdan Nikel; sert, parlak, korozyona karşı dayanıklı bir metaldir. Ayrıca hidrejanasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılır.

Nikelin suda çözünen tuzları, kolloidal halde bulunanan katı ve gaz parçacıkları insan sağlığını olumsuz yönde etkiler. Örneğin sigara içerken oluşan nikel tetra karbonil, [$Ni(CO)_4$] kansorojen bir etkiye sahiptir (Çimen, 2014).

Çizelge 1.1. Nikel elementinin bazı özellikleri (Öz, 2012).

TEMEL ÖZELLİKLERİ	
Elementin Sembolü	Ni
Element Serisi	8B Geçiş Elementi
Elementin Atom Numarası	28
Elementin Değerliği	+2, +3
Elementin Elektron Dizilimi	Ar $3d^8$ $4s^2$
Elementin Kristal Örgü Yapısı	Kübik
Elementin Atom Yarıçapı	1,24 ^{0}A
Elementin İyon Yarıçapı	1,15 ^{0}A
Elementin Atom Kütlesi	58,71g/mol

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
Maddenin Fiziksel Hali	Katı
Özkütlesi	8,9 g/cm^3
Sıvı Halinde Özkütlesi	7,81 g/cm^3
Kaynama Noktası	1730 ^{0}C
Erime Noktası	1453 ^{0}C
Erime Isısı	4,21 kcal/mol
Buharlaşma Isısı	91,0 kcal/mol
Özgül Isısı	0,105 cal/g ^{0}C
Rengi	Parlak, Gümüş ve Metalik

1.1.2.Mangan

1774 yılında keşfedilen Mangan veya Manganez çelik alaşımlarında bulunan ve çeliğin dayanıklılığını arttıran bir elementtir. Yer kabuğunda yaklaşık olarak %0,08 oranında Mangan bulunmaktadır. Birçok minerali bulunan Manganın en önemli minerali siyah renkli olan pirolusit [MnO_2]' tir. Manganez elementi çeliğe sertlik kazandırmasının yanı sıra, çeliği korozyana dayanıklı hale getirir (Öz, 2012).

Çizelge 1.2. Mangan elementinin bazı özellikleri (Öz, 2012).

TEMEL ÖZELLİKLERİ	
Elementin Sembolü	Mangan yada Manganez
Element Serisi	7B Geçiş Elementi
Elementin Atom Numarası	25
Elementin Değerliği	+7, +6, +4, +3, +2
Elementin Elektron Dizilimi	Ar $3d^5$ $4s^2$
Elementin Kristal Örgü Yapısı	Hacim Merkezli Kübik
Elementin Atom Yarıçapı	1,35 ^{0}A
Elementin İyon Yarıçapı	1,17 ^{0}A
Elementin Atom Kütlesi	54,94 g/mol

Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
Maddenin Fiziksel Hali	Katı
Özkütlesi	7,43 g/cm^3
Sıvı Halinde Özkütlesi	5,95 g/cm^3
Kaynama Noktası	2150 ^{0}C
Erime Noktası	1245 ^{0}C
Erime Isısı	3,50 kcal/mol
Buharlaşma Isısı	53,7 kcal/mol
Özgül Isısı	0,115 cal/g ^{0}C
Rengi	Metalik Gümüş

1.2. Killer

1.2.1. Kilin Genel Tanımı

Killer çok küçük parçacıklar olup ağırlıklı olarak silika, alümina ve su ihtiva eden doğal minerallerdir. Parçacık boyutu 2µm' den küçük olan taneciklerdir. Yaşadığımız gezgende çok fazla miktarda kil bulunması, büyük patlamanın hemen ardından oluşan mağmanın soğuması sonucu oluşan bazaltın (Feldispat ve piroksen) atmosferle etkileşmesi sonucu oluşmuştur. Kullanımı 7000 yıl öncesine dayanan killer eski Mısır, Ortadoğu ve birçok medeniyette kullanıldığı, yapılan kazılarda o döneme ait kil tabletlerinden anlaşılmaktadır (Biçer, 2016).

1.2.2. Kil Mineralleri

Killer magmatik kayaçların değişik iklim koşullarında bozunması sonucu killer oluşur. Kil yapısında bulunan alüminyum (oktahedral), silika (tetrahedral) birimlerinin değişik şekilde kristallenmesi sonucu değişik türde killer meydana gelebilir. Kil

mineralleri ikiye ayrılır. Amorf Killer (Allofen Grubu) ve Kristal yapıdaki killer. Kristal yapıdaki killer ise kendi arasında 4'e ayrılır.

1. İki Tabakalı Killer(T-O): örneğin Kaolinit ve Hallosit grubu
2. Üç tabakalı Killer(T-O-T): örneğin Smektit grubu, Sodyum Montmorillonit Kalsiyum Montmorillonit, Vermikülit, İllit
3. Düzenli Karışık Tabakalı Killer: Klorit grubu
4. Zincir Yapılı Türler: Sepiyolit

Çizelge 1.3. Kil minerallerinin sınıflaması (R.L. Bates'e göre) (Köroğlu, 2007).

Grup	**Mineral**	**Bileşim**	**Köken**
Kaolinit 1:1(T-O)	Kaolinit	$Al_2Si_2O_5\ (OH)_4$	Ayrışma, hidrotermal ayrışma
	Dikit	$Al_2Si_2O_5\ (OH)_4$	Hidrotermal ayrışma
	Nakrit	$Al_2Si_2O_5\ (OH)_4$	Hidrotermal ayrışma
	Anaksit	$Al_2Si_2O_5\ (OH)_4$	Hidrotermal ayrışma
	Halloysit	$Al_2Si_2O_5\ (OH)_4$	Ayrışma
	Endelit	$Al_2Si_2O_5\ (OH)_4\ 2H_2O$	Ayrışma
Smektit 2:1(T-O-T)	Montmorillonit	$Mg_2Al_{10}Si_{24}(OH)_{12}$ (Na, Ca)	Hidrotermal ayrışma
	Nontronit	$FeSi_{22}Al_{22}O_{60}(OH)_{12}(Na_2)$	Hidrotermal ayrışma
	Saponit	$Mg_{18}Si_{22}Al_2O_{60}(OH)_{12}(Na_2)$	Hidrotermal ayrışma
	Beidellit	$Al_{13}Si_{19}Al_5O_{60}(OH)_{12}(Na)$	Hidrotermal ayrışma
	Hektorit	$Li_2(Al,Fe,Mg)(Si_2Al_2)O_5OH)$	Ayrışma
İllit (Dioktahedral mika) 2:1 (T-O-T)	İllit	$(Al_4Fe_4Mg_6)O_{20}(OH)_4Ky(Si_{8-y}Al_y)$	Ayrışma (Hidromika Grubu)
Klorit 2:1 (T-O-T)	Atappulgit	$Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2\ 4H_2O$	Ayrışma, kim.çök.
	Sepiyolit	$Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4.n\ H_2O$	Ayrışma,kim. Çök.
	Allofan	$Al+SiO_2+H_2O$	Ayrışma,

https..//polen.itu.edu.tr/Handle/11527/4985

1.2.3. Klorit Mineralleri

Filosilikat grubundandır. Yapısı talk gibidir. Düzenli olarak istiflenmiştir. 2:1 tabaklardan oluşur. Kloritler genellikle trioktahedral yapıya sahiptir. Oktahedral birimde Mg^{2+} Al^{3+} Fe^{3+} ve Fe^{+2} bulunur. Oktahedral tabakalar arasındaki pozitif yüklü birimler hidrojen bağları ile birbirine bağlanır. Tetrahedral yapıda Si^{4+} ve Al^{3+} bulunur. Dört tetrahedral birim başına 0,4-1,8 arasında Si^{4+} atomu ve Al^{3+} atomu bulunur. Tetrahedral yapıdaki Si^{4+} iyonları yerine Fe^{3+} Zn^{2+} Be^{2+} veya B^{3+} iyonları geçebilir. Kloritte mika gibi trioktahedral tabakalarda düzenli hidroksil grupları bulunur. Tekrarlanan tabakaların uzunluğu 1,42 nm'dir. Mikada olduğu gibi yük eksikliği kısmen pozitif yüklü iyonlar tarfından dengelenir(Uddin,2017).

1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işleminin temeli, gaz veya sulu ortamdaki molekül veya iyonların katı yüzeyindeki gruplarla etkileşimlerinin bir sonucu olarak dengesiz kuvvetlerin dengeye gelmesi esasına dayanır (Sarı ve Tüzen, 2009). Adsorpsiyon işlemlerinde, adsorbe edici faz adsorbenti ve adsorbe edilen maddeler adsorbat olarak adlandırılır. Kirletici maddelerin katı adsorban yüzeyindeki sıvı veya gaz çözeltileri gidermek için uygulanan adsorpsiyon işlemi, çevre kirliliğinin azaltılmasında önemli rol oynamaktadır (Zheng ve ark., 2010; Lasheen ve ark., 2012; Gupta ve Rastogi, 2008).

Adsorpsiyon işlemi sanayide yoğun olarak kullanılmaktadır. Özellikle su ve atık su arıtma işlemi, havadaki zararlı gaz moleküllerinin uzaklaştırılması ve renklerin giderilmesi örnek verilebilir(Lasheen ve ark., 2012).

1.3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon süreci, adsorbat moleküller ve adsorban moleküller arasındaki etkileşmeler göz önüne alınarak aşağıdaki gibi incelenebilir.

1.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan ile adsorplayıcı arasındaki kuvvetler, zayıf etkileşimli kuvvetlerdir. Bu kuvvetlerden biri olan Vander Waals kuvvetleri adsorpsiyonda etkindir (Dinçer, 2007).

1.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri ile adsorplayıcı yüzeyinde bulunan moleküller arasında iyonik veya kovalent bağ etkileşimi söz konusudur. Bu işlemler esnasında adsorbatın yüzeyinde monomolaküler bir tabaka meydanana gelir. Bunun nedeni adsorplana ve adsorplayıcı arasındaki kimyasal etkileşimlerdir.

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal reaksiyonlarla gerçekleşen geri dönüşümsüz bir işlem olup, adsorban ve adsorbat moleküllerin kimyasal yapısını değiştirebilmektedir.. Bu yüzden, kullanılan adsorban ile adsorbatın geri kazanımı söz konusu değildir. Yani olay tersinmez olarak gerçekleşir (Sarıkaya, 2003)

1.3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyon sürecini üç ana paramatre etkilemektedir. Bunlar; adsorplayıcının özelliği, adsorplanan maddenin özelliği ne ortamın özelliğidir. Endüstriyel ölçekli çalışmalarda optimum koşulları belirlemede hangi parametrelerin etkili olduğunu tespit etmek son derece önem kazanmaktadır. Bu parametreler sıcaklık, hız, süre, adsorplanan, adsorplayıcı miktarı, adsorplayıcının gözenek boyutu, adsorbanın adsorplama kapasitesi sayılabilir.

1.3.3. Adsorplananın Özellikleri

Adsorplananın molekül büyüklüğü adsorpsiyon sürecini etkiler. Eğer adsorbanın gözenekleri molekül büyüklüğünden küçükse gözenekleri tıkayacağından dolayı adsorpsiyonda azalma meydana gelebilir. Bununla birlikte çözücüdeki maddenin katı yüzeyine adsorpsiyonun oluşması bağlanma kuvvetine bağlıdır. Burada önemli olan etkenlerden biri elektrostatik çekim kuvvetidir. Çünkü bu çekim kuvvetilerinin etkisiyle iyonlar yüzeyde bulunan yüklenmiş kısımlara tutunabilmektedir (Baylan, 2013).

1.3.4. Adsorplayıcının Özellikleri

Adsorpsiyonunun hızı ve miktarı adsorplayıcının yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bu yüzden adsorplayıcının yüzey alanı arttıkça buna bağlı olarakta adsorplanan maddenin arttığı görülmektedir. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler ise yüzey alanı, adsorplayıcının gözenek yapısı ve adsorplayıcının parçacık boyutudur. Adsorpsiyon olayı yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan adsorplayıcının yüzey alanının geniş

olması önem arz eder. Çünkü yüzey alanı geniş olan adsorplayıcı daha fazla molekülü yüzeyinde tutarak adsorpsiyon kapasitesini arttıracakır.

Adsorplayıcının gözenek boyutu da önemli bir parametredir. Bu boyutlar mikro, mezo ve makro olarak 3 şekilde incelenir (Baylan, 2013).

1.4. Adsorplayıcının Türleri ve Özellikleri

Adsorpsiyon işleminde bütün katı maddeler adsorplayıcı olarak kullanılamaz. Çünkü adsorplayıcının belirli koşulları sağlaması gerekir. Bunlar;

- Ekonomik olmalı,
- Çok miktarda bulunmalı
- Kolay ve ucuz yöntemlerle temin edilebilmeli,
- Rejenere olabilmeli,
- Kolay adsorpslayabilen bir yapıya sahip olmalı,
- Çözücü ile reaksiyona girmemeli,
- Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmalı,
- Seçiciliği yüksek olmalıdır.

Doğal adsorplayıcılar; killer, doğal zeolitler, biosorbentler örnek olarak verilebilir. Yapay adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömür ve nano materyaller modifiye edilerek kulanılabilir (Baylan, 2013).

1.5. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyinde biriken maddenin derişimi ile çözeltide kalan maddenin derişimi arasında bir denge kuruluncaya kadar devam eder. Gazlar için derişim daha çok mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için derişim (mg/L, mol/L vb.) ile ifade edilir. Adsorpsiyon izotermleri matematiksel bir ifade ile açıklanır. Sabit sıcaklıktaki adsorplanan maddenin miktarı ile geriye kalan madde (denge basıncı veya derişim arasındaki) arasınki matematiksel ilişki, adsorpsiyon izotermidir. Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermlerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirmek için birçok denklem elde edilmiştir. Bunlar arasında en yaygın kullanılan Freundlich ve Langmuir izoterm modelleridir (Sarıkaya, 2006).

1.5.1. Freundlich İzotermi

Alman fizikokimyacısı Finlay Freundlich (1880-1941), çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için Freundlich denklemi olarak anılan denklemi (1.1) türetmiştir (Sarıkaya, 2006).

$$q_{eq}=K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (1.1)$$

Burada,

C_{eq} : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Dengede birim adsorplayıcının üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesindeki bir sabit (mg/g)

n : Adsorpsiyon şiddeti

dir.

Freundich izoterm denkleminde, eşitliğin her iki tarafındaki doğal logaritması alınarak doğrusallaştırılmış Freundich izoterm eşitliği elde edilir:

$$\ln q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (1.2)$$

$\ln q_e$'nun $\ln C_e$'ya karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$'yi ve eğimi de 1/n'yi vermektedir. 1/n heterojenlik faktörüdür ve 0 ile 1 arasında değer alır. Yüzey ne kadar heterojen dağılıma sahip ise, 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olur. Heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izotermin uygulanabilirliği Langmuir izotermine göre daha iyidir.

1.5.2. Langmuir İzotermi

1916 yılında Irving Langmuir kendi ismiyle anılan bir izoterm denklemi türetti. Homojen adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılan Langmuir izoterm modeli, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğunu yani yüzeyin homojen olduğunu ve tek katmanlı olduğunu varsayar (Sarıkaya, 2006).

Langmuir izoterm modeli, Eş.1.3'e göre uygulanır:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.3)$$

Burada,

C_e : Çözünen maddenin denge konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L : Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili bir sabit (L/mg)

C_{eq}/q_{eq} nin C_{eq}'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik doğrusallaştırılmış Langmuir izotermini tanımlar. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterminin eğimi ($1/q_m$) ve izotermin kesim noktasından ($1/K_L q_m$) q_m ve K_L değerleri bulunur (Sarıkaya, 2006).

1.5.3. D-R (Dubinin-Radushkevich) İzotermi

Adsorpsiyon işleminin fiziksel mi yoksa kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını belirlemek için D-R izoterm modeli kullanılır. Doğrusallaştırılmış D-R izotermi Eş.1.4'e göre verilir (Donat ve ark., 2005).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta\varepsilon^2 \quad (1.4)$$

Burada,

q_e : Adsorbanın birim kütlesinde tutunan metal iyonunun derişimi (mol/g),

q_m : En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (mol/g),

β : Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi ile ilişkili aktiflik katsayısı (mol^2/J^2),

ε : Polonyi potensiyeli [$\varepsilon = RT\ln(1 + \frac{1}{C_{eq}})$]

dir.

ln q_e değerleri ε^2'ye karşı grafiğe geçirilerek, doğrusallaştırılmış D-R izotermi elde edilir. Doğrunun eğiminden β sabiti ve kesim noktasından da q_m değeri hesaplanmış olur.

Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi E (J/mol) ise Eş.1.5 ile verilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (1.5)$$

Hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji (E) değeri adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Adsorpsiyon serbest enerji değeri 9 kJ mol^{-1} ile 16 kJ mol^{-1} arasında ise, adsorpsiyon süreci kimyasal yani iyon değişimi, E değeri <8 kJ mol^{-1} ise, adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur (Donat ve ark., 2005).

İzotermin türü (korelasyon katsayısının en büyük olduğu yer), adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Bununla birlikte, adsorpsiyon izotermi bir veya daha fazla izoterme aynı zamanda uygun olabilir.

Gerçekleşen adsorpsiyonun şeklini ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olup olmadığını belirlemek için kullanılan boyutsuz ayırma faktörü R_L, Eş. 1.6'a göre hesaplanır:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (1.6)$$

Burada,

C_i çözünenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

dir.

Adsorpsiyon, R_L >1 ise uygun değil; R_L =1 ise doğrusal; 0< R_L <1 ise uygun; R_L =0 ise tersinmezdir.

1.5.4. Temkin İzotermi

Temkin ve Pyzhev 1940 yılında, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich izotermindeki gibi üstel olmayıp doğrusal olduğunu belirterek Eş. 1.7 'deki denklemi türetmiştir.

$$q_e = RT/b(\ln AC_e) \quad (1.7)$$

Eşitlik 1.7' in doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki ifadeye ulaşılmıştır.

$$q_e = B\ln A + B\ln C_e \quad (1.8)$$

Bu ifadede

$$B = RT/b \quad (1.9)$$

ifade etmektedir.

1.6. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon prosesini belirleyen, ağır metallerin adsorbant yüzeyine adsorpsiyonu esnasında hangi mekanizmayı takip ettiğini belirlemek için kullanılan farklı kinetik modeller vardır. Bu modeller yalancı birinci dereceden kinetik model (Lagergren), yalancı ikinci dereceden kinetik model(Ho-Mc-Kay), Elovich ve partikül içi difüzyon modeli(Weber ve Morris) olmak üzere dört sınıfta incelenir.

1.6.1. Yalancı Birinci dereceden Kinetik Model (Pseudo-first order kinetik model)

Lagergren'in (1898) yalancı birinci dereceden oranı ifadesi genellikle aşağıdaki denklemle açıklanmaktadır (Çalışkan, 2018)

$$\ln(q_m - q_t) = \ln q_m - k_1 t \qquad (1.10)$$

Burada q_m (mg/g): Denge adsorpsiyon kapasitesi q_t (mg/g): t zamanda birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı k_1 (dak^{-1}): Birnci dereceden hız sabiti, k_1, t'ye karşı ln (q_m - q_t) 'nin doğrusal çizgilerinin eğiminden elde edilmektedir.

1.6.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo-second order kinetik model)

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, hız sınırlayıcı adımın adsoplayıcı ve adsorplanan arasındaki etkileşmelerin, kimyasal adsorpsiyon olabileceği varsayımına dayanmaktadır. Sorpsiyon kapasitesinin, sorbent üzerinde bulunan aktif alanların sayısı ile orantılı olduğu varsayılır ve kinetik hız yasası şu şekilde yazılabilir(Çalışkan,2018).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \qquad (1.11)$$

Burada

q_e (mg/g): Denge adsorpsiyon kapasitesi

q_t (mg/g): t zamanda birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı

k_2 (g/mg.dk^{-1}): ikinci dereceden hız sabiti

t/q_t değerlerinin t değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden k_2 ve kesim noktalarından q_e değerleri hesaplanır.

1.6.3. Parçacık İçi (Weber ve Morris) Difüzyon Modeli

Parçacık içi difüzyon üç ardışık basamakta tanımlanabilir. Bu basamaklar; adsorplanan maddenin adsorplayıcı ara yüzeyine taşınması, adsorplanan maddenin adsorplayıcı ara yüzeyinden iç yüzeylere taşınması, iç bölgelerden aktif bölgelere taşınarak adsorplama işleminin gerçekleşmesidir. Parçacık içi difüzyon için hız sabitleri (k_i), Weber ve Morris (1963) tarafından verilen denklem kullanılarak belirlenir. Bu denklem şu şekilde yazılabilir(Çalışkan, 2018).

$$q_t = k_i \times \sqrt{t} + C \qquad (1.12)$$

Burada k_i parçacık içi difüzyon sabiti (mg / g. dk $^{1/2}$) ve C değeride ayrı bir sabittir.qt'ye karşı $\sqrt{t}$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğru denkleminin eğimi k_i, kayma ise C sabitini verir(Çalışkan, 2018).

1.6.4. Elovich Modeli

Elovich denklemi, kimyasal adsorpsiyonu tanımlamak için verilen modellerden biridir.

$$q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \mathrm{Int} \qquad (1.13)$$

Burada α, başlangıç sorpsiyon hızını (mg / g.dk) ve β (g/mg) yüzeyin büyüklüğüne bağlı desorpsiyon sabiti ve kemisorpsiyon için ise aktivasyon enerjisidir. α ve β parametreleri q_t'nin lnt'ye karşı çizgisel grafiğin eğimi ve kesit noktasından hesaplanabilir (Çalışkan, 2018).

1.7. Aktivasyon Enerjisi (E_a)

Bir iyon değişimi tepkimesine ilişkin aktivasyon enerjisi (E_a) Eş. 1.14'de verilen Arrhenius bağıntısı kullanılarak belirlenir. Bu amaçla, farklı sıcaklıklarda elde edilen hız sabitleri Eş 1.14'e göre 1/T'ye karşı grafiğe geçirilir ve oluşturulan doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır (Sarıkaya, 2006).

$$\ln k = -\left(\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln A \qquad (1.14)$$

Burada;

E_a : Aktivasyon enerjisi, J/mol

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti, 8,314 J/mol. K

1.8. Termodinamik Parametreler

Termodinamik parametreler herhangi bir reaksiyonun (adsorpsiyon sürecinin) kendiliğinden olup olmadığını ve reaksiyonun ekzotermik veya endotermik reaksiyon olduğu hakkında bilgi verir (Öztürk, 2014).

1.8.1. Entalpi (ΔH)

Sabit basınçta bir sistemdeki enerji değişimi entalpi olarak tanımlanır. Toplam entalpi fonksiyonu (H), maddenin miktarına (kapasite özelliği) bağlı olmakla birlikte, molar entalpi fonksiyonu H = h / n, intensive özelliğini (madde miktarından bağımsız olarak 1 mol entalpisi) gösterir. Entalpi, termodinamiğin birinci yasasından bağımsız olarak, yoldan bağımsız bir fonksiyondur. Entalpi fonksiyonu, değişkenlerin (T, P) değiştiği sırasına bağlı değildir, sadece ilk ve son durumda değişir. İki hal arasındaki entalpi değişimi ΔH ile gösterilir.

1.8.2. Entropi (Δ*S*)

Entropi, bir sistemin düzensizliği olarak ifade edilir ve belli bir enerjinin bu değişime harcanmış olduğu bilinir. Entropi S ile gösterilir. İki durum arasındaki entropi değişimiinin ΔS ile gösterilir(Öztürk, 2014).

$$\Delta S = q_{tr} / T \qquad (j/^0K) \text{ (tr:tersinir)} \qquad (1.15)$$

1.8.3. Serbest Enerji Değişimi (Δ*G*)

Serbest enerji değişimi bir olayın kendiliğinden olup olmadığını belirtir. Gibbs tarafından tanımlandığı için Gibbs serbest enerjisi de denir.

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad (1.16)$$

ΔG= Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH= Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS= Entropi değişimi (kJ/mol K) T = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

ΔH'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG'nin negatif değerleri adsorpsiyonun olayının kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Kısacası adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS'in pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışını gösterir (Öztürk, 2014).

Adsorpsiyon sonucunda çözeltide bulunan taneciklerin adsorplayıcı yüzeyinde birikmelerine bağlı olarak daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için Eş 1.17 deki ΔG^0 değerinin eksi işaretli olması gerekir (Sarıkaya, 2006).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{1.17}$$

Burada;

ΔG^0 : Standart serbest enerji değişimi (J/mol)

ΔH^0 : Standart entalpi değişimi (J/mol)

ΔS^0 : Standart entropi değişimi (J/mol.K)

dir.

Belirli bir ısıda yapılan adsorpsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini bulmak için Eş. 1.18'den derişime bağlı denge sabiti bulunur.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} = \frac{(C_i - C_e)}{m} x V \tag{1.18}$$

Burada;

K_d : Derişime bağlı denge sabiti (L/g)

q_e : Adsorbanın birim kütlesinde tutunan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

C_i : Çözeltinin başlangıç miktarı (mg/L)

V : Hacim (L)

m : Kütle (g)

dır.

Adsorpsiyon süresince, Eş. 17 ve 18 kullanılarak elde edilen derişime bağlı denge sabiti değerleri C_e'ya karşı grafiğe geçirilerek sonsuz seyreltme durumunda yani elde edilen doğrunun y eksenini kestiği noktadan yani kaymasından $\ln K_d^0$ değerleri bulunur (Aksu, 2002).

Elde edilen $\ln K_d^0$ değerleri, 1/T 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğminden ΔH/R, kaymasından ise ΔS/R (Eş.1.9) değerleri bulunur.

$$\ln K_d^0 = - \Delta H/RT + \Delta S/R \quad (1.19)$$

Bulunan ΔH ve ΔS değerleri denklem (1.20) de yerine bırakılarak farklı sıcaklıklar için ΔG değerleri bulunur.

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

ΔH'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG'ın negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yavuz O. ve ark., (2003), sulu çözeltiden Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması için Kaolinit kullanmışlardır. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermine uyduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin 1,669 mg/g olduğunu belirtmişlerdir.

Raval N.P. ve ark., (2016) sulu çözeltiden Ni(II) iyonunun adsorpsiyonuna ilişkin çalışmaları derlemişler. Bu derlemede Ni(II) iyonları için farklı adsorplayıcıların kullandıklarını belirtmişler ve bu adsorplayıcıların adsorplama kapasitelerini ve hangi adsorpsiyon izotermine ve adsorpsiyon kinetiğine uyduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir.

Uddin M.K., (2017) killeri tanımlayarak yapıları ile ilgili bilgiler vererek sulu çözeltiden bazı ağır metallerin killer üzerindeki adsorpsiyon kapasitelerini çalışmasında belirtmiştir.

Da Fonseca M. G. ve ark. (2006), vermikülit kili kullanılarak sulu çözeltiden Cd(II), Zn(II), Mn(II) ve Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu adsorpsiyon kapasitelerinin 0.5, 0.52, 0.6 ve 0.48 mmol/g olduğunu belirtmişlerdir.

Hassouna MEM ve ark. (2014), Kaolin kilini, sulu çözeltiden Fe(III) ve Mn(II) iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla kullanmışlardır. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich uyduğunu bulmuşlardır.

Kamel M.M. ve ark. (2004), Kaolin kilini, sulu çözeltiden Pb(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II) and Zn(II) iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla kullanmışlardır. Deneysel verilerin Freundlich izotermine uyduğunu bulmuşlardır.

Lakshmi P. ve ark. (2015), Doğal killerde adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu ve iyon değiştirme ile gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Dal Bosco S. M. ve ark. (2006), Doğal Brezilya kilini kullanarak, sulu çözeltiden, Mn(II) ve Cd(II) iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla kullanmışlardır. Deneysel verilerin Langmuir izotermine uyduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon kapasitelerinin Cd(II) için 6.3 mg g^{-1} ve Mn(II) için 4. 8 mg g^{-1} olarak belirtmişlerdir.

Dal Bosco S. M. ve ark. (2005), Doğal Brezilya zeolitini kullanarak, sulu çözeltiden, Cr(III), Ni(II), Mn(II) ve Cd(II) iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla

kullanmışlardır. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine uyduğunu bulmuşlar ve K_F değerlerinin sırasıyla Cr > Mn > Cd > Ni olduğunu belirtmişlerdir.

Bennour Hamdi A. M., (2017) Libya bentonit kili ile yaptığı çalışmada sulu çözeltiden Mn(II) iyonlarının giderimi için maksimum Mn(II) kapasitesinin 1.638 meq/g olduğunu belirtmiştir.

Bhattacharyya K.G. ve Gupta S.S., (2009), Kaolinit ve asit ile aktive ettiği kaolinitin adsorpsiyonunu incelemiş ve adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla Cd(II): 9.9 ve 11.4 mg/g; Co(II): 11.2 ve 12.1 mg/g; Cu(II): 9.2 ve 10.1 mg/g; Pb(II): 11.1 ve 12.1 mg/g; and Ni(II): 10.4 ve 11.9 mg/g olduklarını bulmuşlardır.

Gupta S. S.,ve Bhattacharyya, K G., 2006, Kaolinit ve montmorillonit kilini kullanarak, sulu çözeltiden, Ni(II) iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla kullanmışlardır. Deneysel kinetik verileri Lagergren, Ho Mc Kay, Elovich ve Weber Morris hız denklemlerine uygulamışlar ve sonuçların yalancı ikinci dereceden(Ho Mc Kay) denklemine uyduğunu ve kız sabitinin (k_2 = 1,3 $x10^{-2}$ - 5,3$x10^{-2}$ g/mgdk) arasında olduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uyduğunu ve bulmuşlardır. Langmuir tek tabaka kapasitelerinin her iki kil için 2,75-21,14 mg Ni/g Kil arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu ΔH'ın (-24,0)-(-45,1) kj/mol ΔS'ın (-118,2)-(-160,5) j/mol ΔG'ın (-34,6)-(-49,5) kj/mol arasında olduğunu belirtmişlerdir.

Dawodu F. A. ve Akpomie K. G., 2014, Bir Nijerya kaolinit kilini düşük maliyetli adsorplayıcı olarak değerlendirmek amacıyla ikili Ni(II) ve Mn (II) çözeltilerini çalışmışlardır. Adsorpsiyon verilerini Langmuir ve Freundlich Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermlerine uygulamışlar. Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğunu bulmuşlardır. Langmuir tek tabaka (maksimum absorpsiyon) kapasitelerinin Ni(II) için 166,67 mg Ni/g kil ve Mn(II) için 111,11 mg Mn/g kil olduğunu belirtmişlerdir. Kinetik veriler Lagergren(yalancı birinci dereceden), Ho Mc Kay(yalancı ikinci derece), Elovich ve Weber Morris (parçacık difüzyon hızı) hız denklemlerine uy gulamışlar ve sonuçların Elovich hız denklemine uyduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon işleminin endotermik ΔH>0, ΔG<0 olduğunu belirtmişlerdir. Jiang Ming-qin ve ark., 2010, Kaolinit kilini, sulu çözeltiden, Pb(II), Cd(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla

kullanmışlardır. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir'den çok Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uyduğunu bulmuşlardır. Bartczak P., ve ark., 2015, bataklık kömürünü, sulu çözeltiden, Ni(II) ve Pb(II) iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla kullanmışlardır. Kinetik veriler Ho Mc Kay(yalancı ikinci dereceden), hız denklemine hız denklemine uyduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon verilerini Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulamışlar ve deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu ve adsorpsiyon kapasitelerinin Ni(II) için 61,27 mg/g ve Pb(II) için 82,31 mg/g olduğunu bulmuşlardır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

3.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

3.1.1.1. AAS Yöntemi ile Nicel Tayin

AAS yöntemi ile metalik özellik gösteren yaklaşık 70 kadar elementin nicel tayinini yapmak mümkündür. Serbest durumda bulunan tüm element atomları, kendi spesifik dalga boylarının ışınlarını emer. Spektroskopik analizlerde, elementin bu absorpsiyon dalga boylarından biri kullanılır. Genel olarak, seçilen dalga boyu, emilimin en şiddetli olduğu ve bu dalga boyunun rezonans dalga boyu olduğu dalga boyudır. Böylece, emilim değerleri seçilen dalga boyundaki küçük konsantrasyonlarda bile okunabilir. Test ortamında elementin rezonans çizgisi ile spektral enterferans oluşturan elemanlar veya moleküller varsa, herhangi bir enterferansın olmadığı başka bir absorpsiyon çizgisi seçilir, ancak emilim yoğunluğu, konsantrasyonun belirlenmesi için yeterli olabilir.

AAS yöntemindeki bir elementin niceliksel belirlenmesi, numune çözeltisinin absorbansının bilinen konsantrasyonlardaki standart çözeltilerin absorbansları ile karşılaştırılmasıyla yapılır. Katı veya sıvı numunelerin atomize edilmesinden önce uygun çözeltiler hazırlanır. Numune çözeltilerinin hazırlanmasında, belirleme elemanının atomizasyon verimini olumsuz yönde etkilemeyen ve hiçbir etkileşim ve yeterli emilim yoğunluğu olmayan ortam koşulları ayarlanmalıdır. Numuneler ile standartların absorbansları, cihazın tüm parametreleri ayarlama yapıldıktan sonra aynı koşulları kesintiye uğratmadan ölçülmelidir. AAS'de örnek çözeltisinin derişimini belirlemek için aşağıda belirtilen iki farklı yöntem izlenir.

3.1.1.2. Kalibrasyon Yöntemi

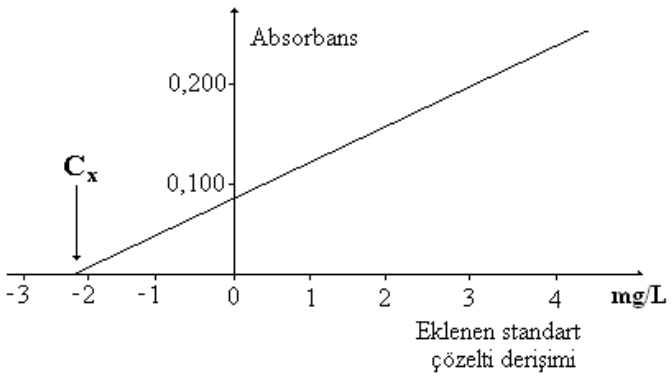
Lambert-Beer kanununa göre teorik olarak absorbans, derişimle doğru orantılı olarak farklılık gösterir. Bu yöntem için, belirli konsantrasyonlarda belirlenecek elemanın standart çözeltilerinden en az üç kalibrasyon çözeltisi hazırlanır. Numune çözeltilerinin kalibrasyonu ve absorbansı, önceden belirlenmiş dalga boylarında ölçülür. Kalibrasyon çözeltilerinin konsantrasyonlarına karşı absorbansları çizilir ve elde edilen noktalar birleştirilir ve düz bir çizgide çizilir. Bu grafik, bir kalibrasyon eğrisidir.

Kalibrasyon eğrisini kullanarak, örneğin absorbans değerlerine karşılık gelen konsantrasyon bulunur. Numune çözeltilerinin absorbansları, absorbansın kalibrasyon eğrisindeki konsantrasyonla doğrusal olarak değiştiği aralıkta olmalıdır. Örnek çözeltilerin absorbansları bu aralığın dışındaysa, bunlar seyreltme veya konsantrasyon ile bu aralığa çekilmelidir. Bu yöntemin avantajı, çok sayıda örnek çözeltiye uygulanabilmesidir.

3.1.1.3. Standart Ekleme Yöntemi

Genel olarak, belirlenecek numune çözeltileri zengin bir analiz ortamına sahiptir ve kalibrasyon çözeltileri benzer ortamlara sahip değildir veya simüle edilemez. Bu çözümlerin analizinde, çevreden kaynaklanabilecek girişimlerden dolayı doğru sonuçlara ulaşmak çok zordur. Bu gibi durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılarak daha doğru sonuçlar elde edilebilir.

Standart ekleme yönteminde, belirlenecek numuneden en az üç eşit parça alınır. Birinci kısım, sadece çözücü ile eşit hacimde tamamlanmış olan, artan bir miktarda bir kalibrasyon çözeltisi ilave edilerek, çözücüye ve diğerine eklenir. Solüsyonların absorbansları okunur ve eklenen elemanın konsantrasyona karşı absorbansı çizilir. Elde edilen hattın konsantrasyon eksenini absorbans ekseni ile kesiştiği noktanın uzaklığı, numunenin konsantrasyonuna karşılık gelir (Şekil 3.1). Analiz edilecek örneklerin sayısının çok olması durumunda, hazırlanacak çözelti sayısının fazla olması (bir örnek için üç çözelti hazırlanması) ve hazırlanmaları için fazla zaman gerektirmesi sonucunda analiz süresinin uzaması sebebiyle, bu yöntemin uygulanması kolay değildir.



Şekil 3.1. Standart ekleme eğrisinden örnekteki tayin elementi derişiminin (C_x) bulunması için bir grafik örneği

3.2. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre analitik spektroskopik yöntemlerde kullanılan analitik performansla ilgili bazı terimler ve tanımları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

3.2.1. Duyarlılık

Absorbans okumalarını standart çözeltilerin konsantrasyonlarına göre çizerek olaşılan kalibrasyon eğrisinin eğimi hassasiyet olarak isimlendirilir. Atomik absorpsiyonda ise, özel olarak duyarlık, tayin elementinin net % 1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerine denk gelen derişim olarak da tanımlanmaktadır. Duyarlık, ışık kaynağı, alev sistemi ve atomlaşma verimi gibi faktörlere bağlıdır.

3.2.2. Doğruluk

Doğruluk, doğru veya doğru kabul edilen değere yakınlık olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeni ile gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Tayin elementi için ölçümün doğruluğu, standart referans maddeler veya bağımsız analitik yöntemler kullanılarak kontrol edilir.

3.2.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçütüdür. Çalışma koşullarında, uygulanan analitik prosedürlerin tekrarlanmasıyla elde edilen sonuçların doğruluğu, doğruluğu belirler.

Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır (s). Standart sapma, ölçüm sayısı 20'den büyükse, Eş. 3.1 kullanılarak hesaplanır.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \mu)^2}{n}} \qquad (3.1)$$

Burada;

μ : Tüm ölçümlerin ortalaması,

x_i : Her bir ölçümün sonucu,

n : Ölçüm sayısıdır.

3.2.4. Gözlenebilme Sınırı

Gözlenebilme sınırı (LOD), tayin elementini içermeyen tanık örneklerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının üç katına karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Derişim, elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı duyarlığa bağlıdır. Ayrıca, genellikle gürültü diye tanımlanan, zemindeki değişmeler olarak isimlendirdiğimiz ikinci bir değişkene de bağlıdır. Duyarlık çoğunlukla doğal bir sabitken, gürültü alete bağlı olarak ortaya çıkar.

Gözlenebilme sınırı Eş. 3.2 kullanılarak hesaplanır.

$$C_{LOD} = \frac{1}{m} .k .\sigma \qquad (3.2)$$

Burada;

m : Yöntemin duyarlığı (kalibrasyon doğrusunun eğimi),

σ : Tanık deney ölçümlemelerinden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapması,

k : Bir katsayı

dır.

k, genellikle istatistiksel kesinliğe bağlı olarak % 95 veya % 99,7 güven düzeyinde sırası ile 2 veya 3 olarak alınır.

Zenginleştirme işlemlerinin, en önemli hedeflerinden biri, incelenen analitin gözlemlenebilirliğini sınırlamaktır. Bu nedenle, zenginleştirme çalışmalarında, belirleme unsuru için zenginleştirmeden elde edilen gözlemlenebilirlik sınırı, analiz elemanı için bulunan zenginleşme katsayısına bölünür ve zenginleştirilmiş yöntemin gözlemlenebilirliğinin bir sınırı vardır.

3.2.5. Tayin Sınırı

Tayin sınırı (LOQ), kullanılan yöntemin performansıyla ile ilgili son yıllarda değer kazanan bir terim olmuştur. Doğal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim, gözlenebilme sınırının hesaplandığı formülde (Eş. 3.2) k=10 alınarak bulunur. Sağlıklı tayinler için örnekteki analit derişimi en az tayin sınırı değeri kadar olmalıdır.

Bu çalışmada, Unicam 929 AAS alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Ni ve Mn için aletsel parametreler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

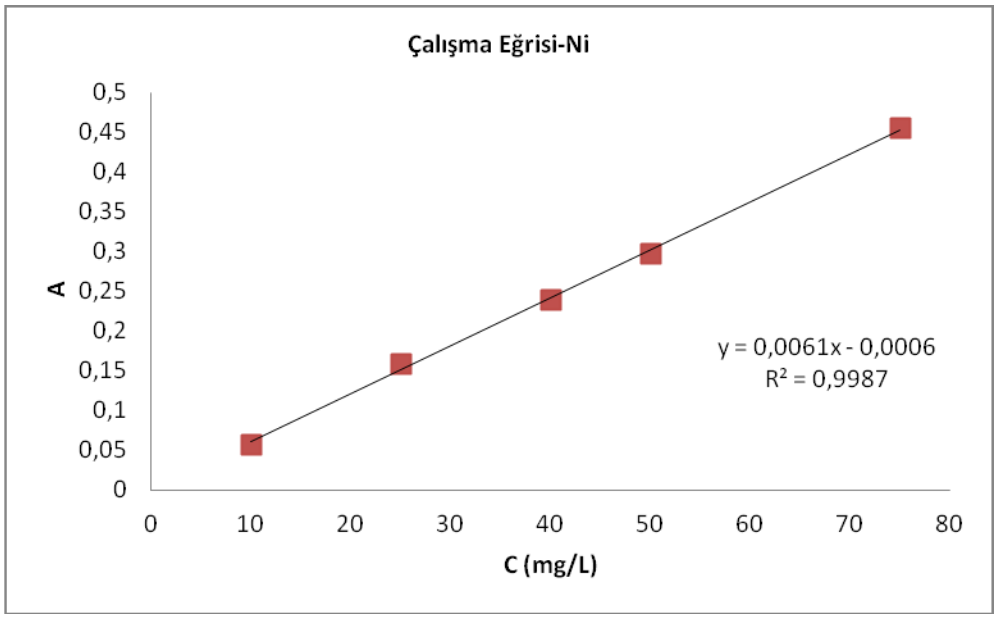
Ni ve Mn analizleri AAS'de çizelge 3.1'de verilen çalışma koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Nikel ve Mn için aletsel parametreler

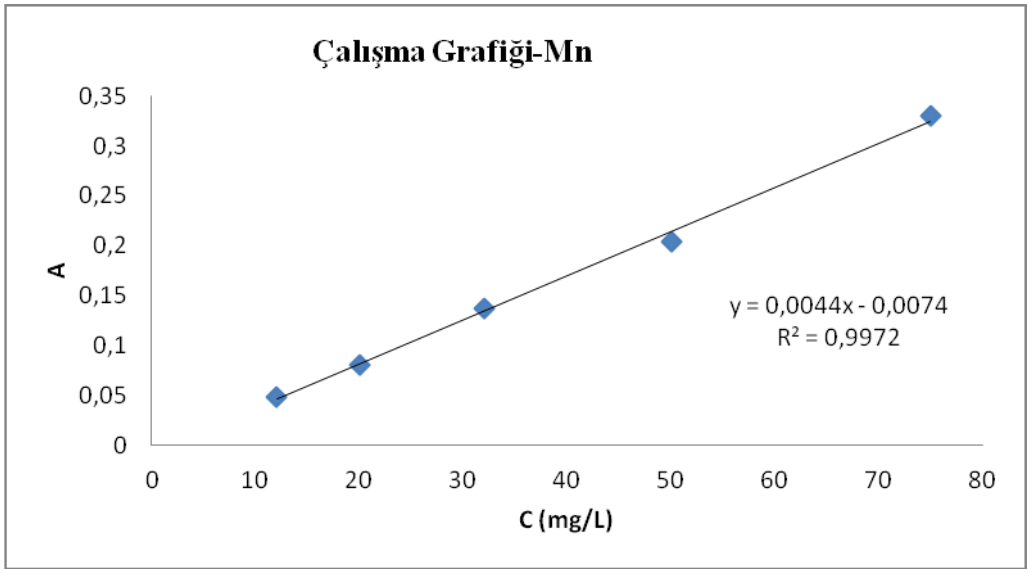
Element	**λ (nm)**	**Çalışma Aralığı (mg/L)**	**Duyarlılık (mg/L)**	**Lamba Akımı (mA)**	**Yakıt**
Ni	352,4	15-60	0,34	5	Hava-Asetilen
Mn	403,1	15-60	0,30	5	Hava-Asetilen

Atomlaştırma ortamı olarak hava/asetilen alevi, ölçümler sırasında doğabilecek zemin absorpsiyonlarını düzeltmek amacıyla da zemin düzeltici döteryum lambası kullanıldı.

Ni ve Mn için çalışma grafikleri sırasıyla şekil 3.2. de şekil 3.3. de verilmiştir.



Şekil 3.2. Ni için çalışma grafiği



Şekil 3.3. Mn için çalışma grafiği

3.2.6. pH Metre

Bu çalışmada pH ölçümleri için **WTW 720** model dijital pH metre ve kombine cam elektrot kullanıldı.

3.2.7. Çalkalamalı Su Banyosu

Bu çalışmada kesikli sistem çalışmaları için **Memmert(WNB14)** marka çalkalamalı su banyosu kullanıldı.

3.2.8. Santrifüj

Bu çalışmada santrifüjleme işlemleri için **Eppendorf 5702** marka santrifüf cihazı kullanıldı.

3.2.9. Terazi

Bu çalışmada kil ve madde tartımları için **Denver Instrument (TP214)** marka terazi kullanıldı.

3.2.10. Saf Su Cihazı

Bu çalışmada için **Sortarious** marka saf su cihazı kullanıldı.

3.3. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları

Deneylerde kullanılan çözeltiler, analitik saflıkta metal tuzları ($Ni(NO_3)_2$, $Mn(SO_4)$ H_2O, gerekli miktarlarda tartılarak 2000 mg/L lik stok çözeltileri hazırlandı.

pH ayarlmaları için 0,1M HNO_3, 0,1M H_2SO_4 ve 0,1M NaOH' ın sulu çözeltileri hazırlandı.

3.4. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Deneyde kullanılan Ni(II) ve Mn(II) çözeltlerinin 2000 mg/L lik stok çözeltileri hazırlandı. Bu stok çözeltilerden seyreltme ile Ni(II) için 20, 40, 50, 80, 100, 120, 140 mg/L ve Mn(II) için 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360 mg/L olan çözeltileri hazırlandı.

3.5. Kullanılan Adsorplayıcı

Bu çalışmada adsorban olarak Siirt ili, Kurtalan Ağaçı pınar köyünden temin edilen doğal klorit ihtiva eden kil kullanılmıştır. Temin edilen numune kurutuldu, kırıldı ve öğütülerek 150 μm elekten geçirildi. Kil kullanılmak üzere 105 ^oC tekrar kurutuldu ve kullanılmak üzere desikatöre konuldu. Çalışmada adsorban olarak kullanılan kilin kimyasal olarak içeriği; %58,0 SiO_2, %11,3 Al_2O_3, %9,8CaO, %2,1MgO, %5,8 Fe_2O_3 %2,1 K_2O, %3,1 Na_2O, %0,8 TiO_2 ve %9,5 kızdırma kaybı olduğu yapılan XRF analiz yöntemleri sonucunda belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Adsorpsiyon Deneyleri

4.1.1. Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için daha hazırlanmış olan önceden erlenlere bırakılmış olan 1,000 g lık kil numunelerinin üzerine Ni(II) çözeltilerinden 20, 40, 50, 80, 100, 120 ve 140 ppm ve Mn(II) çözeltilerinden 80, 120, 160, 200, 240, 280 ve 320 ppm çözeltilerinden 25 ‘er ml bırakılarak 240 dakika çalkalamalı su banyosunda 140 rpm’de çalkalandı.. Alınan kil-çözelti karışımları santrifüjlendikten sonra çözeltilerdeki Ni(II) ve Mn(II) deişimlernin ölçülebilmesi için belli oranlarda seyreltme yapılarak Unicam 929 AAS ile ölçümler yapıldı. Adsorplanan madde miktarları

$$q_e = (C_i - C_e)xV)/1000m$$

formülünden hesaplandı. Burada

q_e: Dengedeki adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_i: Başlangıç derişimi (mg/L)

C_e: Denge derişimi (mg/L)

V: Çözelti hacmi (mL)

m: Alınan kil miktarı(g)

4.1.2. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Sıcaklığın, adsorpsiyon üzerine etkisini gözlemlemek amacıyla, 0,200’ şer g klorit kili alınarak 50 mL lik erlenlere bırakıldı. Bu erlenlerin üzerine farklı Ni(II) ve Mn(II) konsantrasyonlarındaki çözeltilerden 25’ er ml bırakılarak 298 K, 308 K, 318 K’ de 24 saat çalkalamalı su banyosunda bekletildi. Örnekler santrifüj edildikten sonra, belirli oranlarda seyreltilerek Unicam 929 AAS ile ölçümler yapıldı.

4.1.3. Denge Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Denge temas süresinin, adsorpsiyon üzerine etkisini araştırmak amacıyla önceki deneylerde bulunan optimum şartlar kullanıldı. Deneyler 298 K, 308 K, 318 K

sıcakllıklarında 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 ve sonsuz (24 saat) dakikalarda alınan örnekler analize hazırlandıktan sonra Unicam 929 AAS ile ölçümler yapıldı.

Adsorplanan madde miktarları,

$$q_t = (C_i - C_t)xV)/1000m$$

formülünden hesaplandı. Burada:

q_t: herhangi bir süredeki adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_i: başlangıç derişimi (mg/L)

C_t: herhangi bir sürede çözeltide geriye kalan Ni(II) veya Mn(II) derişimi (mg/L)

V: Çözelti hacmi (mL)

4.1.4. pH' ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Ni(II) ve Mn(II) adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisini incelemek amacıyla başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olan değişik pH lardaki Ni(II) ve Mn(II) çözeltilerinden 25' er mL alınarak optimum koşullardaki veriler kullanılarak pH deneyleri yapıldı. Karışımlar santrifüjlendikten sonra çözelti kısmından alınan örneklerin analizi Unicam 929 AAS ile gerçekleştirildi.

4.2. Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.2.1. Ni(II) ve Mn(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun Model Denklemlerle Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbsiyon sürecinde dengede bulunan adsorblanan maddenin sıvı ve katı fazı arasındaki ilişkisinin davranışını gösterir. İzoterm verilerini farklı adsorpsiyon modellerine uygulayarak, adsorpsiyonu en iyi ifade eden model elde edilmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon izotermleri, sabit sıcaklıkta, (qe) birim adsorban kütlesindeki adsorbe edilmiş metal iyonu miktarı ve çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (Ce) arasındaki denge ilişkisinin matematiksel gösterimidir. Literatürde sıvı faz adsorpsiyon çalışmalarında uygulanan adsorpsiyon izoterm modelleri genellikle Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) denklemleridir. Bunlar arasında en yaygın kullanılan modeller Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon

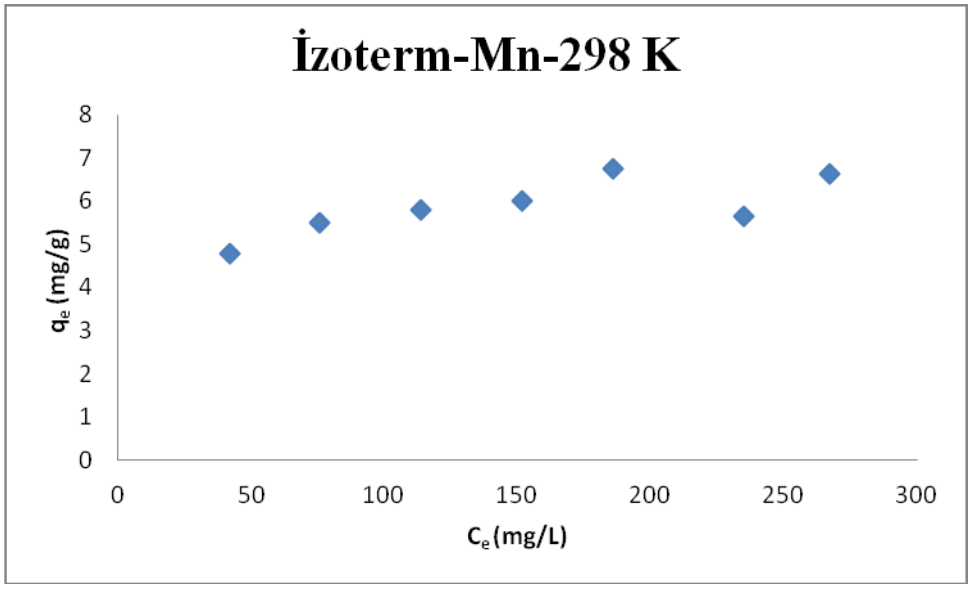
modelleridir. Ni(II) ve Mn(II) iyonlarının klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon verileri çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.1. Mn(II) iyonlarının klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon verileri

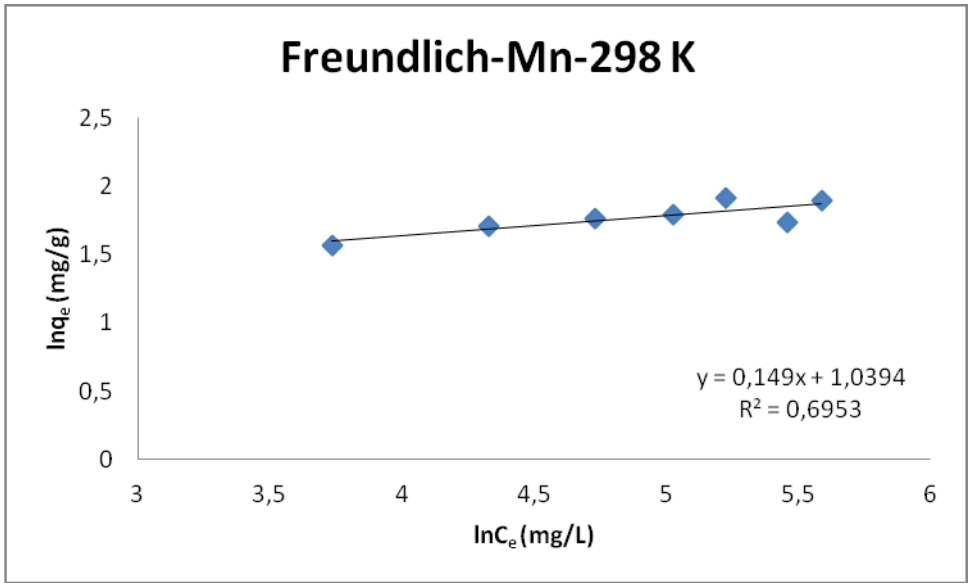
T (K)	C_i (mg Mn/ L Su)	C_e (mg Mn/L su)	q_e (mg Mn/g kil)	lnC_e (mg/L)	lnq_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	lnq_e (mol/g)	ε^2 (j^2/mol^2) x10^8
298	80	42,22	4,72	3,74	1,55	8,77	-9,35	3,17
	120	75,83	5,52	4,33	1,71	13,76	-9,23	2,66
	160	111,33	6,08	4,71	1,80	19,54	-9,15	2,35
	200	144,45	6,94	4,97	1,94	25,30	-9,12	2,13
	240	188,70	6,41	5,24	1,86	27,54	-9,00	1,99
	280	220,20	7,47	5,39	2,01	41,56	-9,18	1,83
	320	267,26	6,59	5,59	1,88	40,26	-9,02	1,74
308	80	42,22	4,72	3,74	1,55	8,94	-9,36	3,37
	120	75,83	5,52	4,33	1,71	13,73	-9,20	2,84
	160	111,33	6,08	4,71	1,80	18,30	-9,11	2,52
	200	144,45	6,94	4,97	1,94	20,80	-8,98	2,32
	240	188,70	6,41	5,24	1,86	29,43	-9,05	2,11
	280	220,20	7,47	5,39	2,01	29,46	-8,90	2,00
	320	267,26	6,59	5,58	1,88	40,54	-9,03	1,86
318	80	40,90	4,88	3,71	1,59	8,37	-9,33	3,63
	120	61,19	7,35	4,11	1,99	8,32	-8,92	3,23
	160	98,01	7,74	4,58	2,05	12,65	-8,87	2,80
	200	140,55	7,43	4,94	2,01	18,91	-8,91	2,49
	240	166,20	9,22	5,11	2,22	18,02	-8,69	2,35
	280	212,45	8,44	5,35	2,13	25,16	-8,78	2,16
	320	249,50	8,81	5,51	2,17	28,31	-8,74	2,04

Çizelge 4.2. Ni(II) iyonlarının klorit içeren kil üzerindeki adsorpsiyon verileri

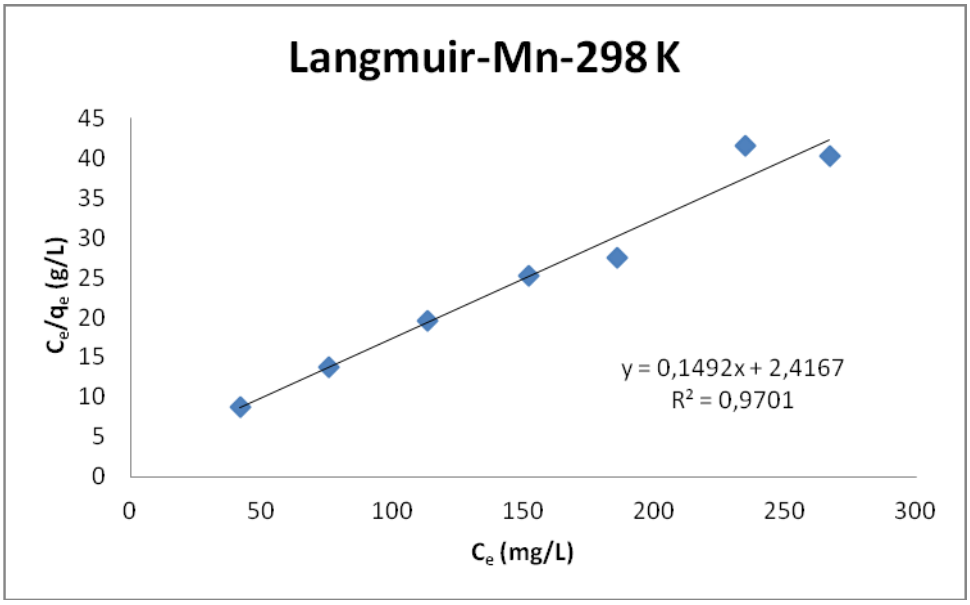
T (K)	C_i (mg Ni/L Su)	C_e (mg Ni/ L Su)	q_e (mg Ni/g kil)	lnC_e (mg/L)	lnq_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	lnq_e (mol/g)	ε^2 (j^2/mol^2) x 10^8
298	20	2,21	2,22	0,79	0,79	0,99	-10,18	6,37
	40	9,27	3,84	2,23	1,34	2,41	-9,63	4,70
	50	19,05	3,87	2,95	1,35	4,92	-9,63	3,96
	80	37,05	5,37	3,61	1,68	6,90	-9,30	3,33
	100	55,46	5,57	4,01	1,72	9,96	-9,26	2,98
	120	68,70	6,41	4,23	1,86	10,71	-9,12	2,80
	140	99,3	5,09	4,60	1,63	19,52	-9,35	2,50
308	20	2,55	2,18	0,93	0,78	1,17	-10,20	6,62
	40	4,61	4,42	1,53	1,49	1,04	-9,49	5,86
	50	10,81	6,14	2,38	1,82	1,76	-9,16	4,85
	80	18,49	7,69	2,92	2,04	2,40	-8,94	4,26
	100	20,91	9,89	3,04	2,29	2,11	-8,69	4,13
	120	47,67	9,04	3,86	2,20	5,27	-8,78	3,32
	140	51,82	11,02	3,95	2,40	4,70	-8,58	3,24
318	20	0,56	2,43	-0,58	0,89	0,23	-10,09	9,35
	40	1,71	4,78	0,54	1,56	0,36	-9,41	7,62
	50	4,01	6,98	1,39	1,94	0,57	-9,03	6,43
	80	5,55	9,31	1,71	2,23	0,59	-8,75	6,00
	100	13,13	10,86	2,57	2,385	1,21	-8,59	4,94
	120	18,52	12,68	2,92	2,54	1,46	-8,44	4,54
	140	35,91	13,01	3,58	2,56	2,76	-8,41	3,83



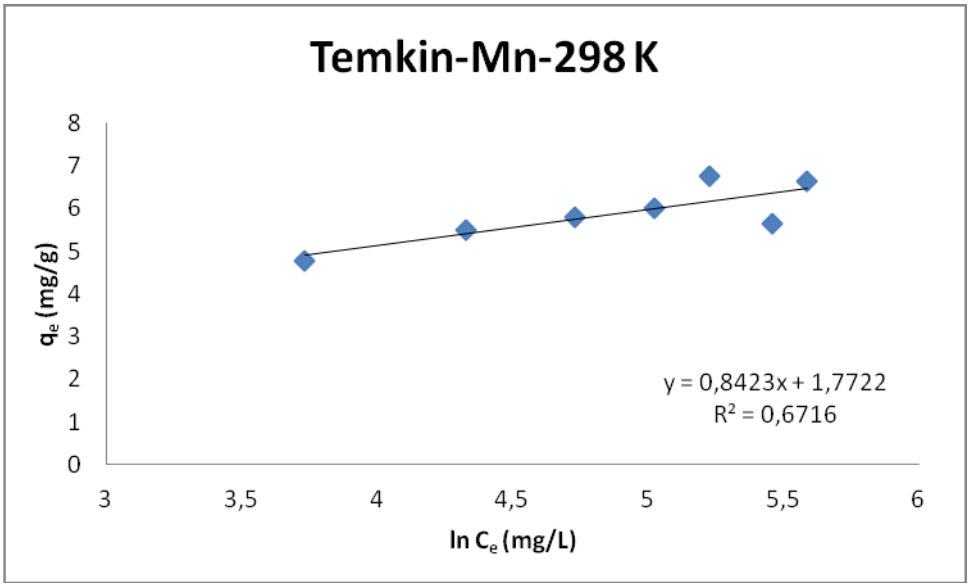
Şekil 4.1. 298 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



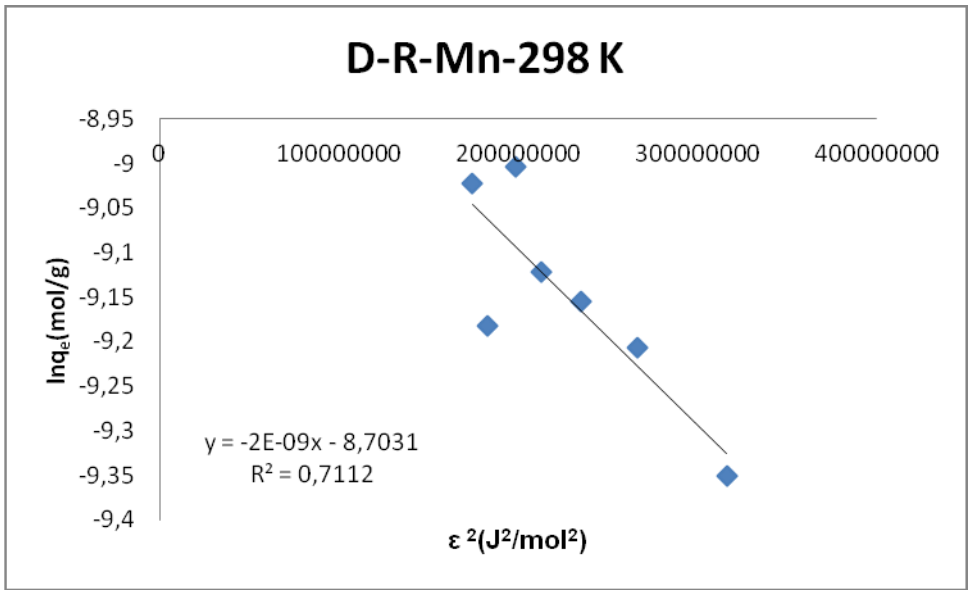
Şekil 4.2. 298 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



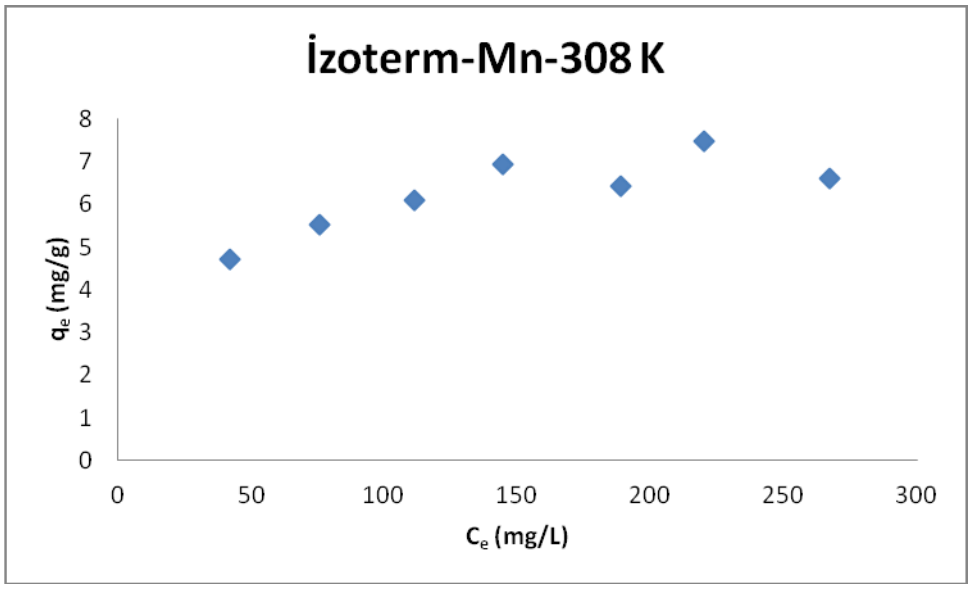
Şekil 4.3. 298 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



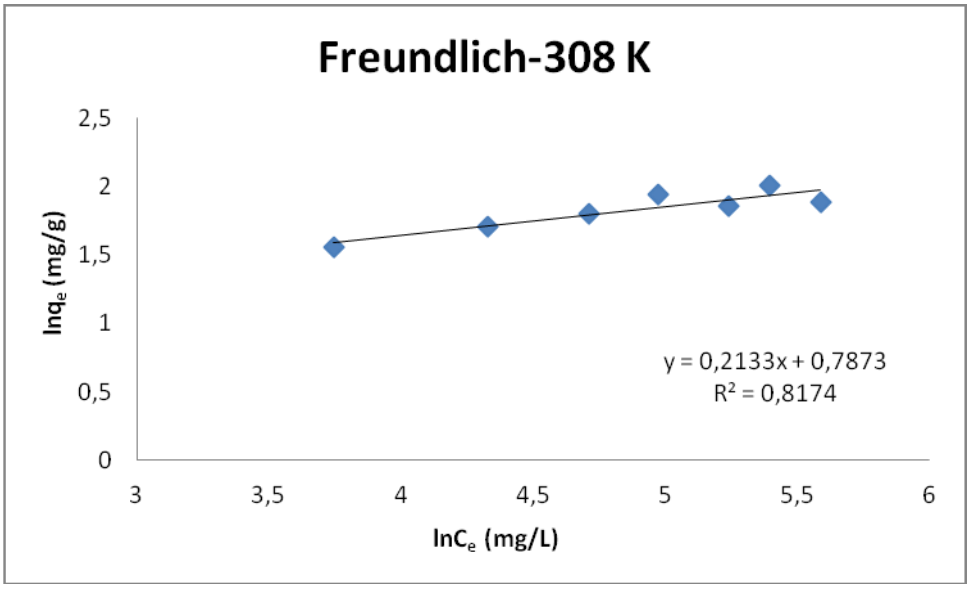
Şekil 4.4. 298 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



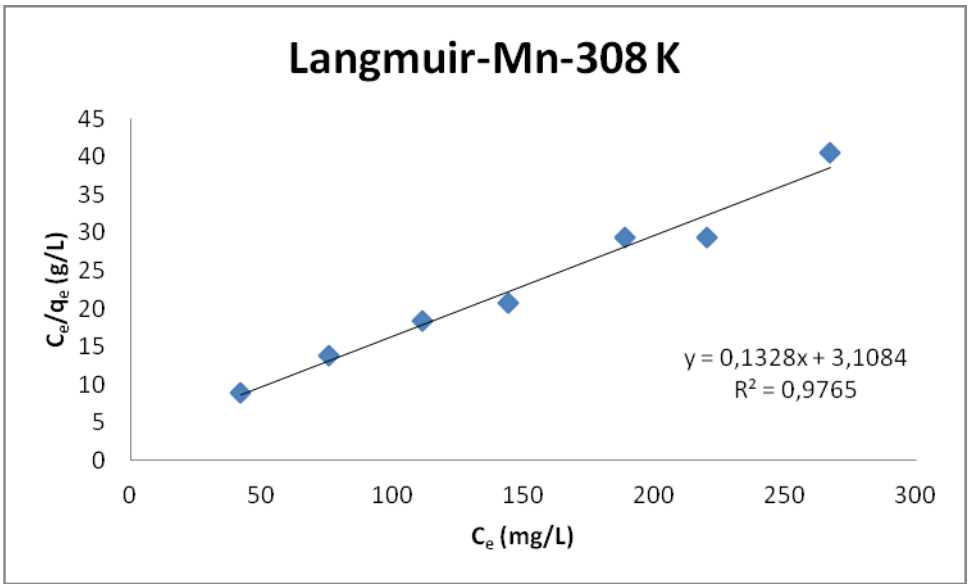
Şekil 4.5. 298 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



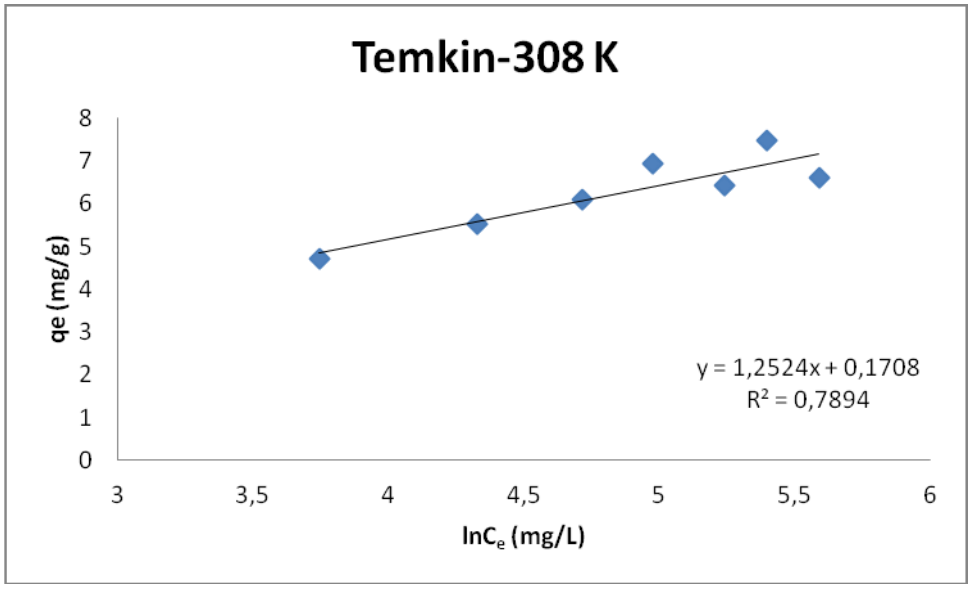
Şekil 4.6. 308 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



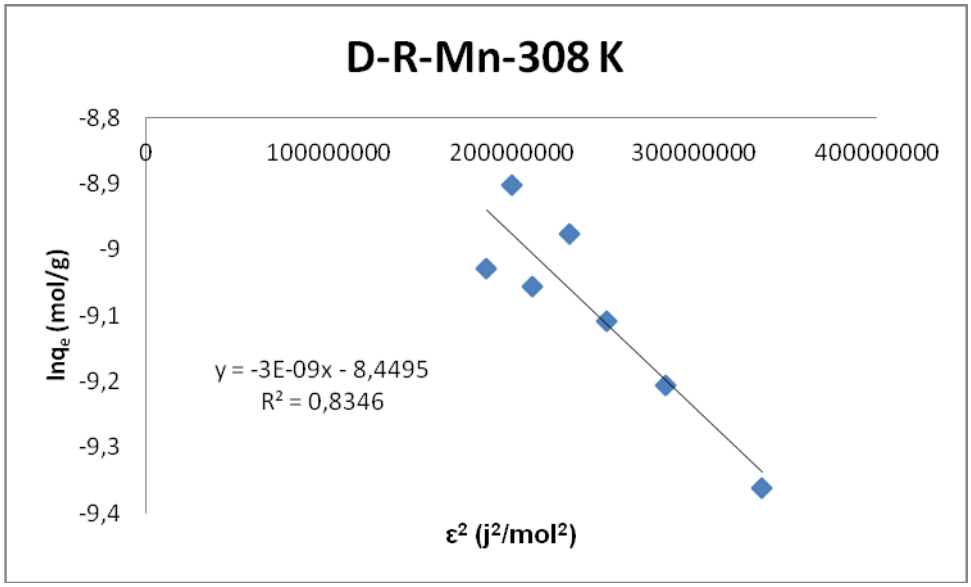
Şekil 4.7. 308 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



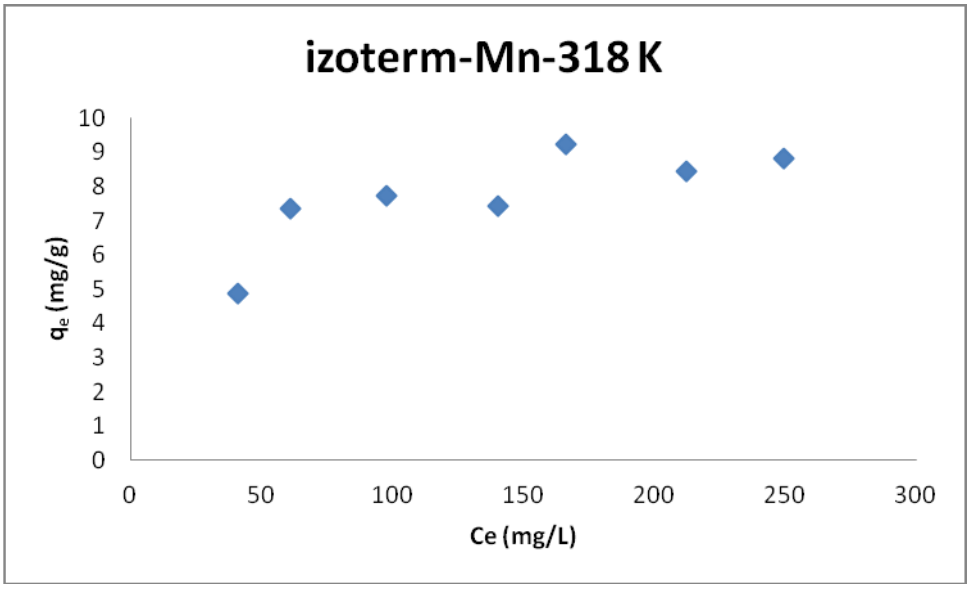
Şekil 4.8. 308 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



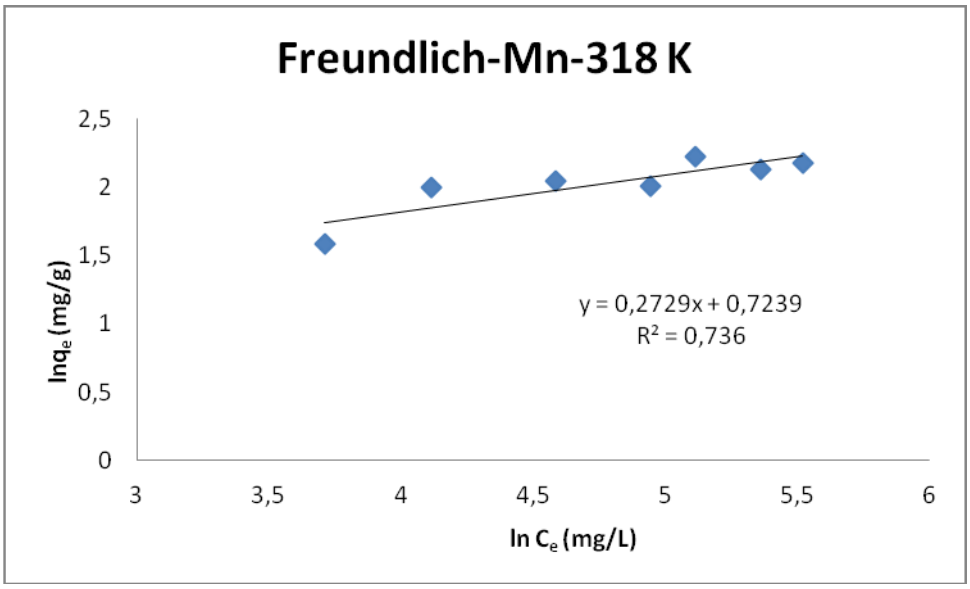
Şekil 4.9. 308 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



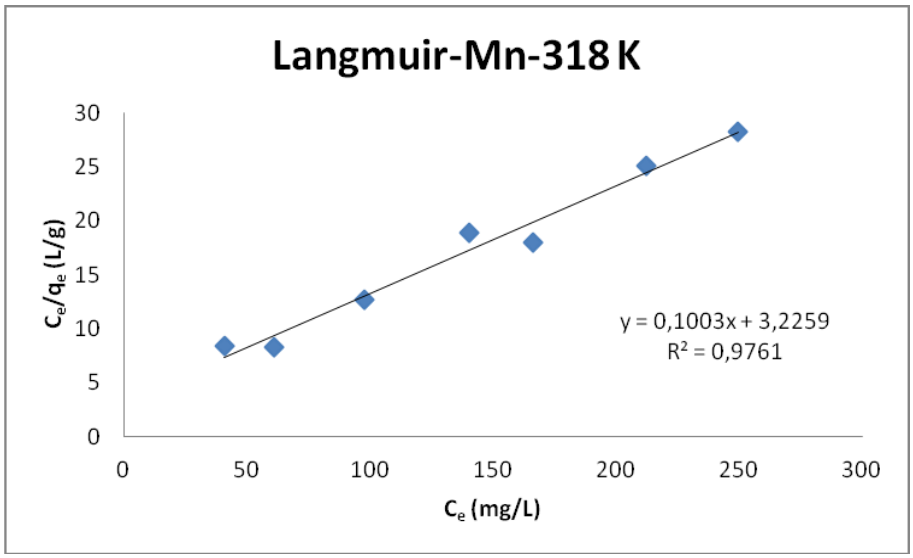
Şekil 4.10. 308 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



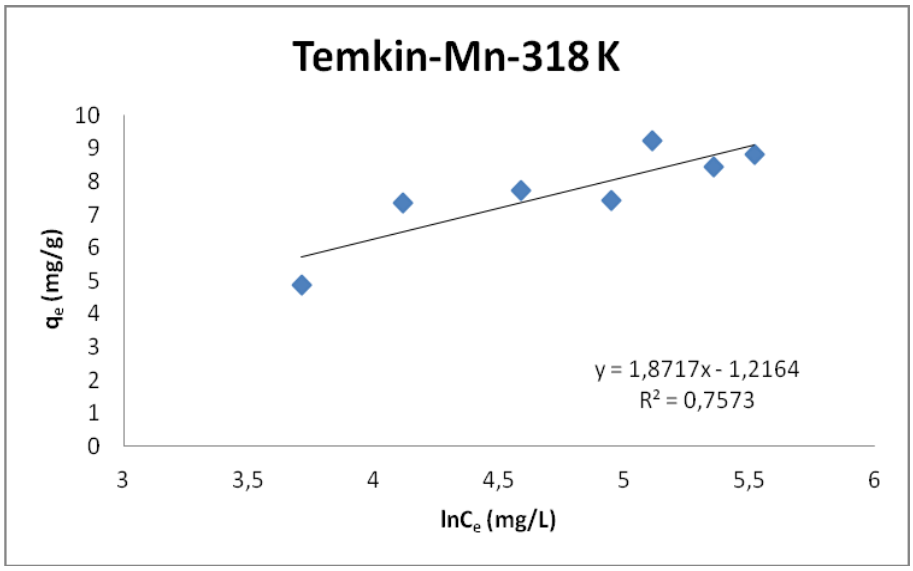
Şekil 4.11. 318 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



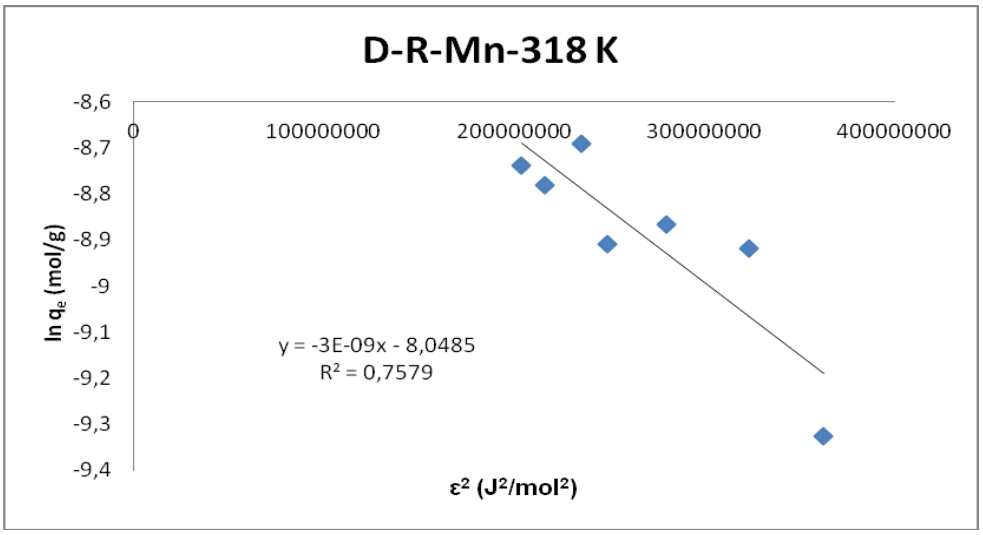
Şekil 4.12. 318 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



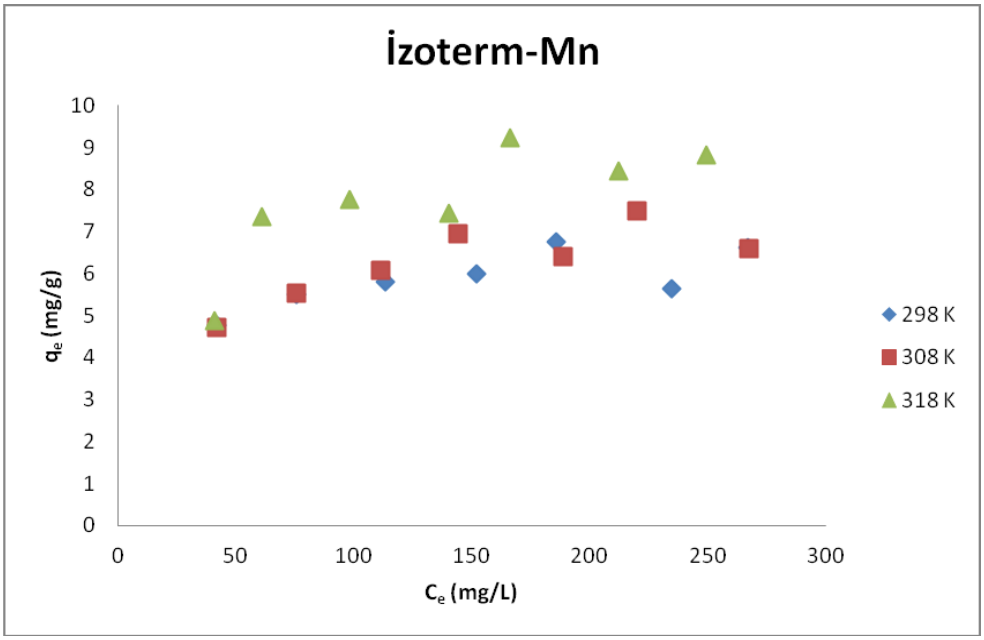
Şekil 4.13. 318 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



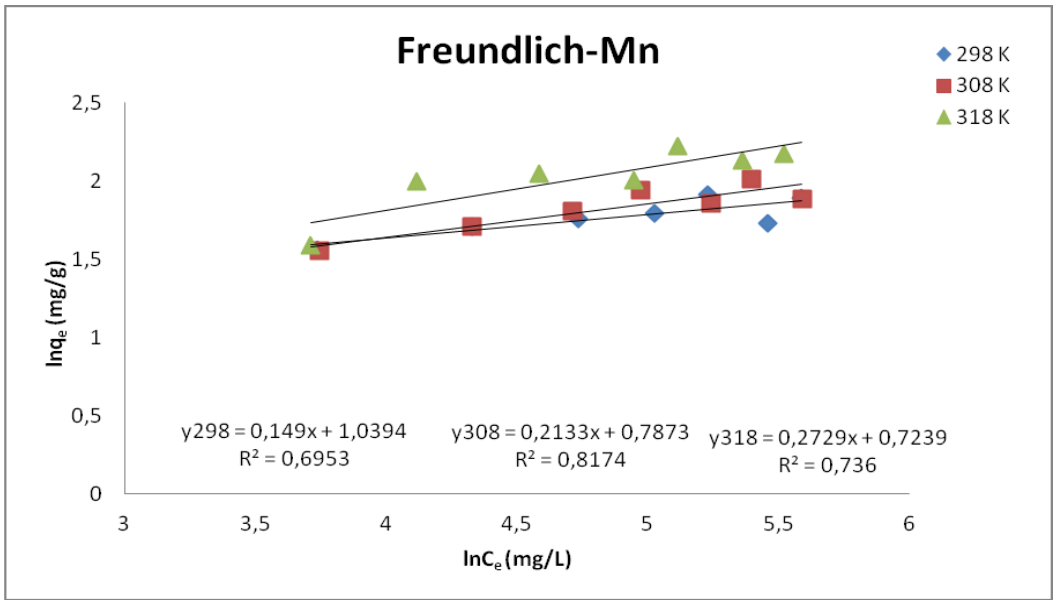
Şekil 4.14. 318 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



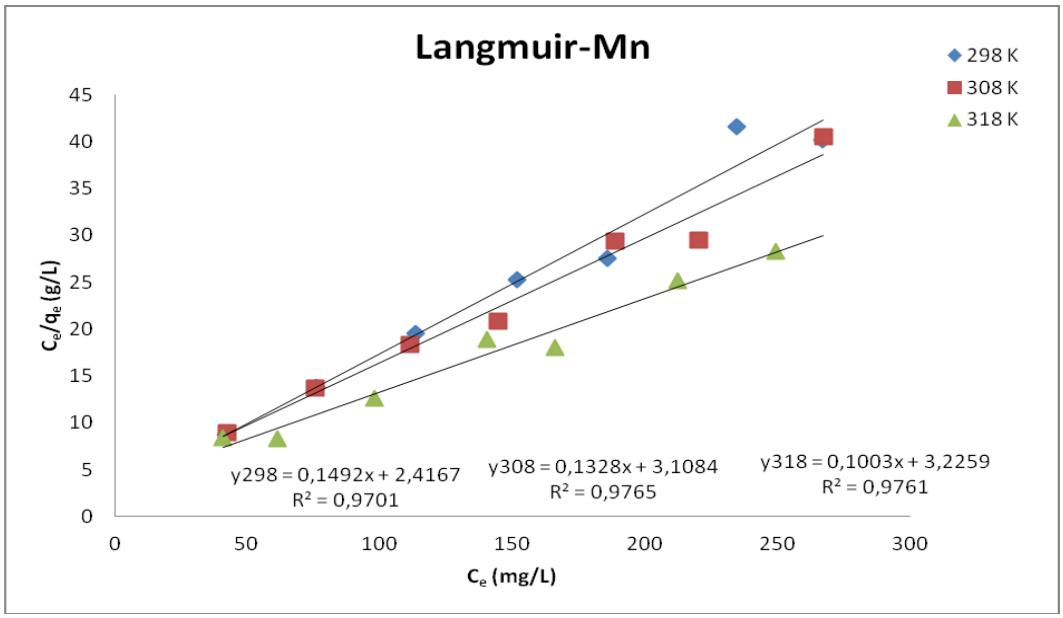
Şekil 4.15. 318 K'deki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



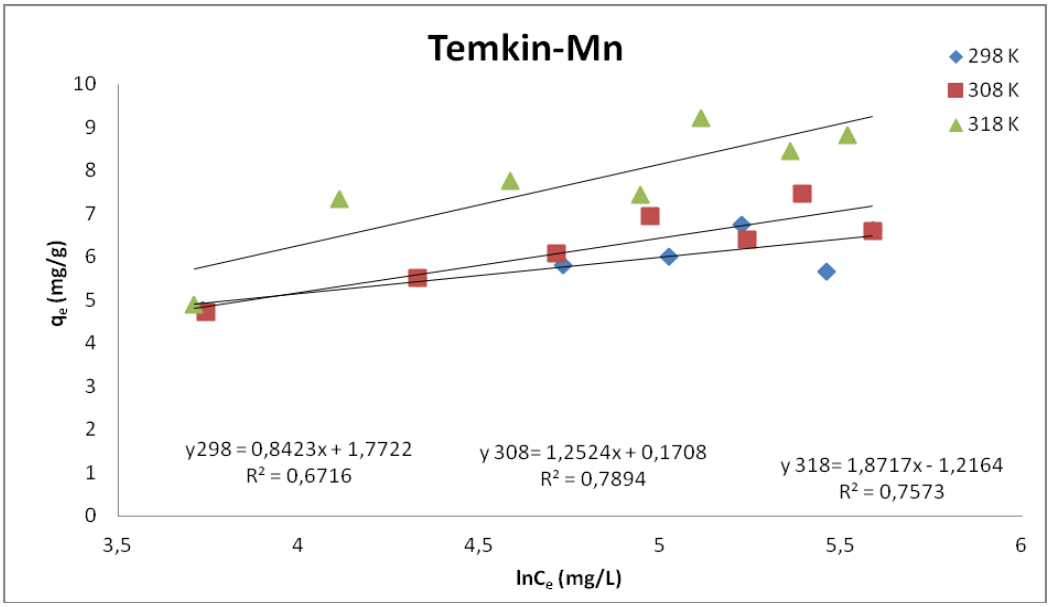
Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermleri



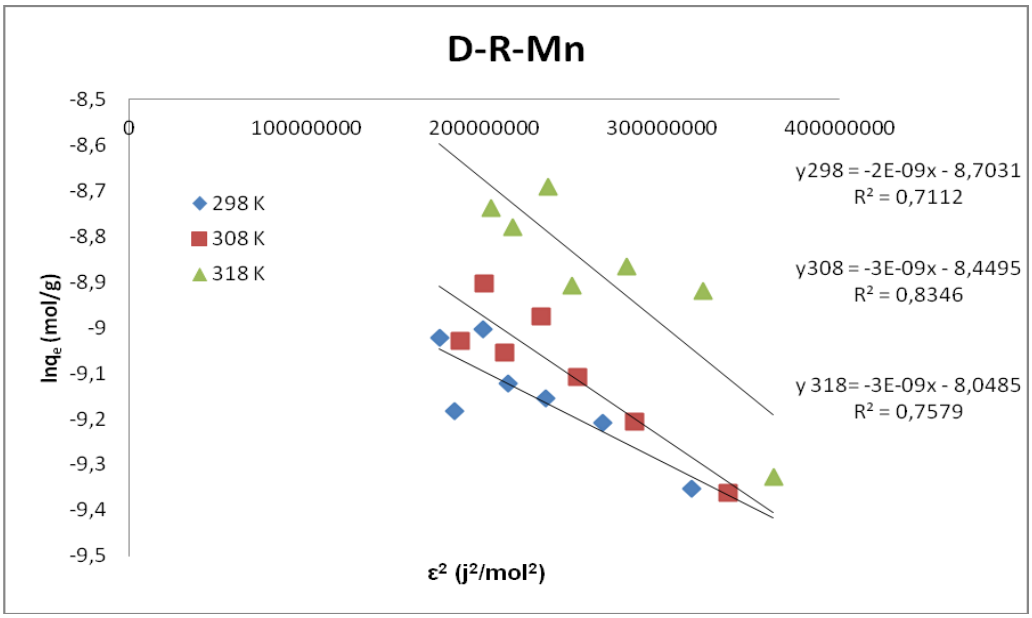
Şekil 4.17. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermleri

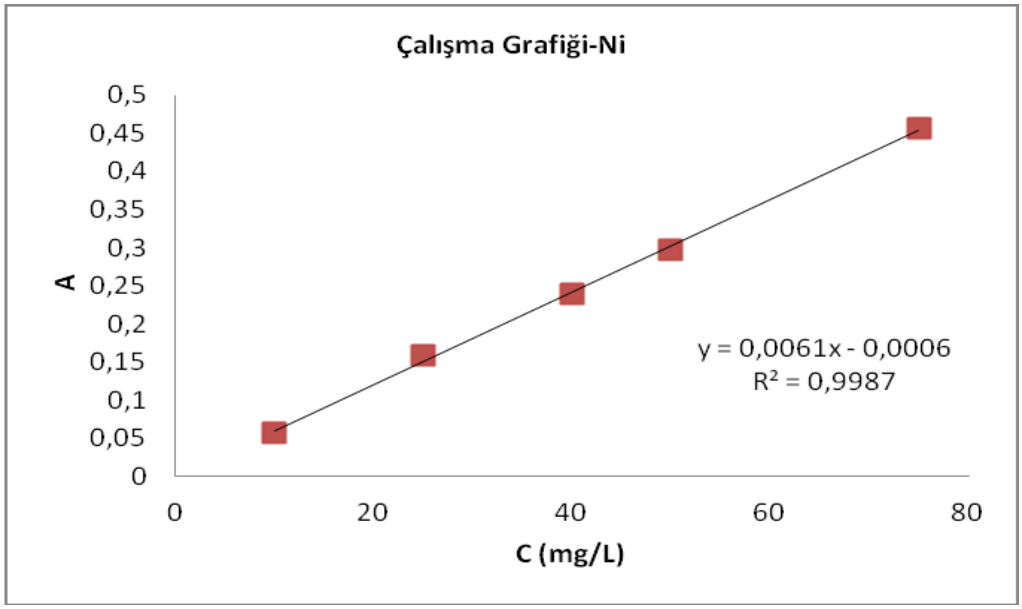


Şekil 4.19. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermleri

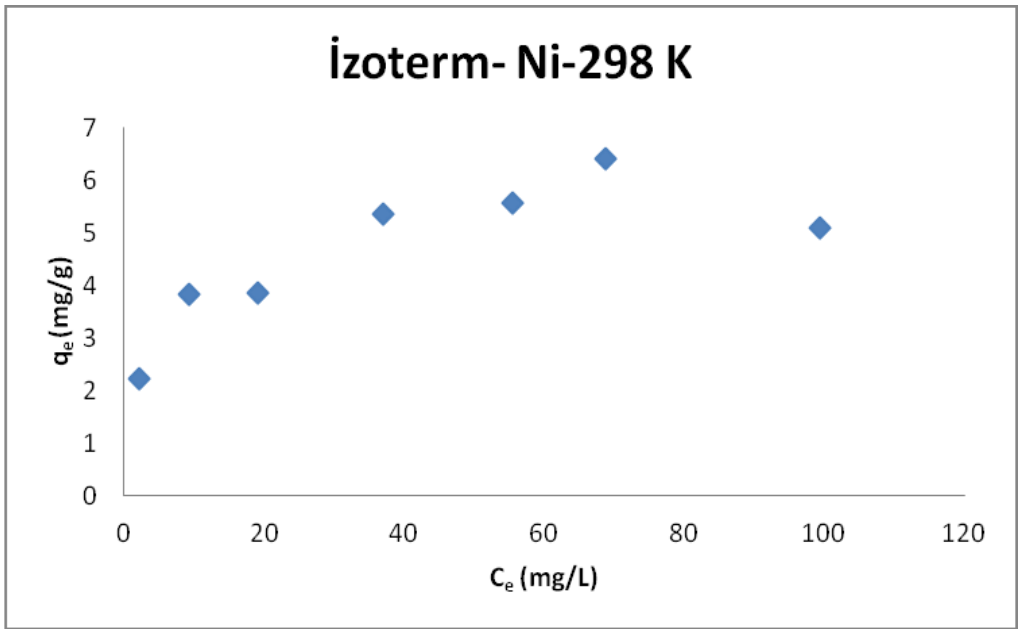


Şekil 4.20. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermleri

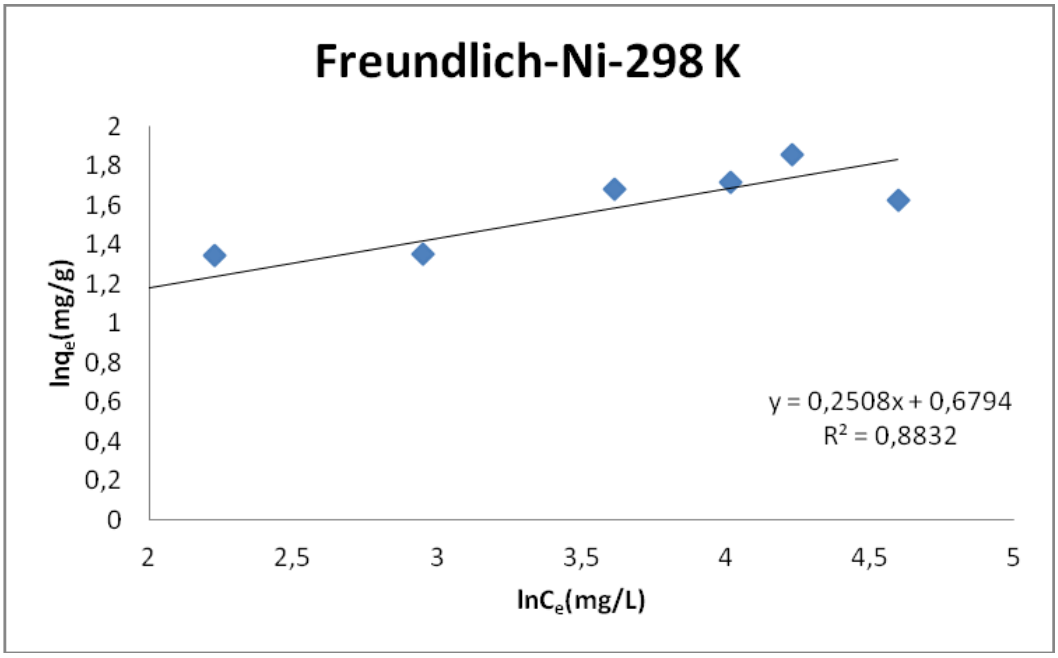
D-R izoterm denkleminin eğiminden β, kesim noktasından da $\ln q_m$ değerleri hesaplandı. Bulunan E değerlerinin yaklaşık 16 kJ/mol'den daha küçük değerde olması adsorpsiyonun Mn(II) ve Ni(II) iyonları için kimyasal yani iyon değişimi olduğunu göstermektedir.



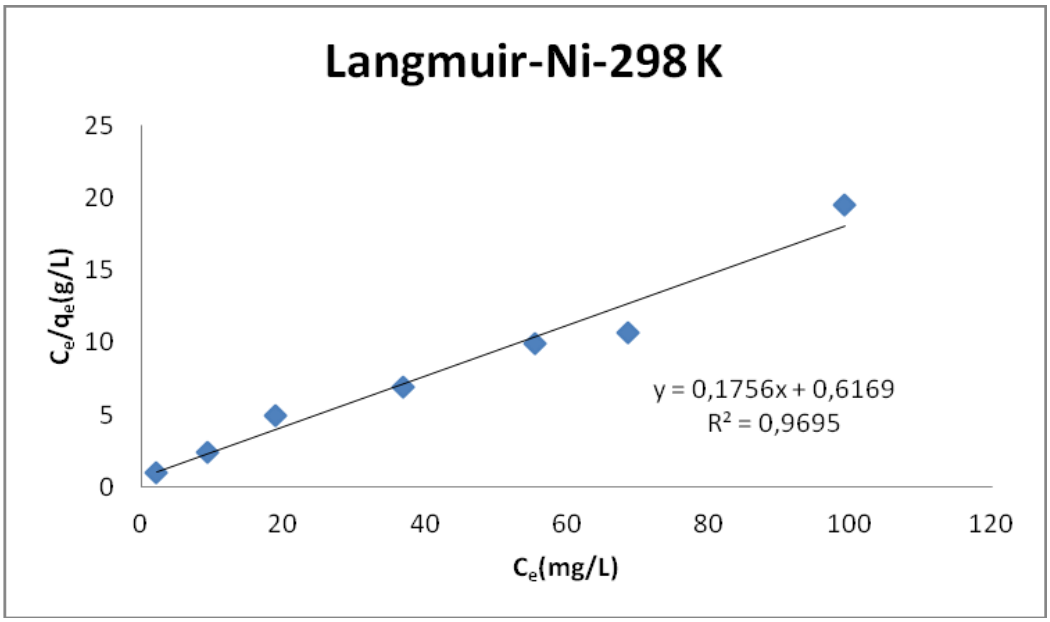
Şekil 4.21. Ni(II) için çalışma grafiği



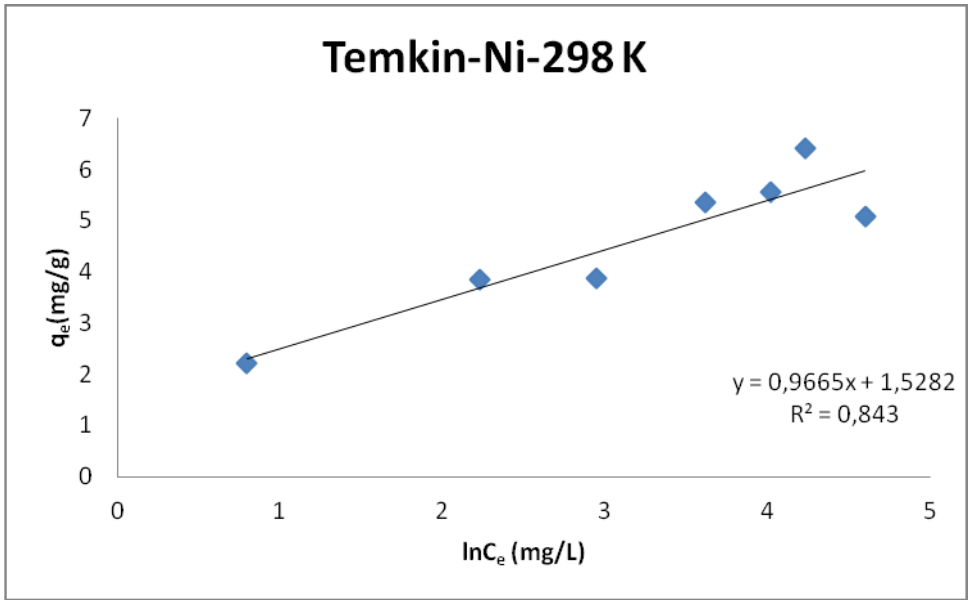
Şekil 4.22. 298 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



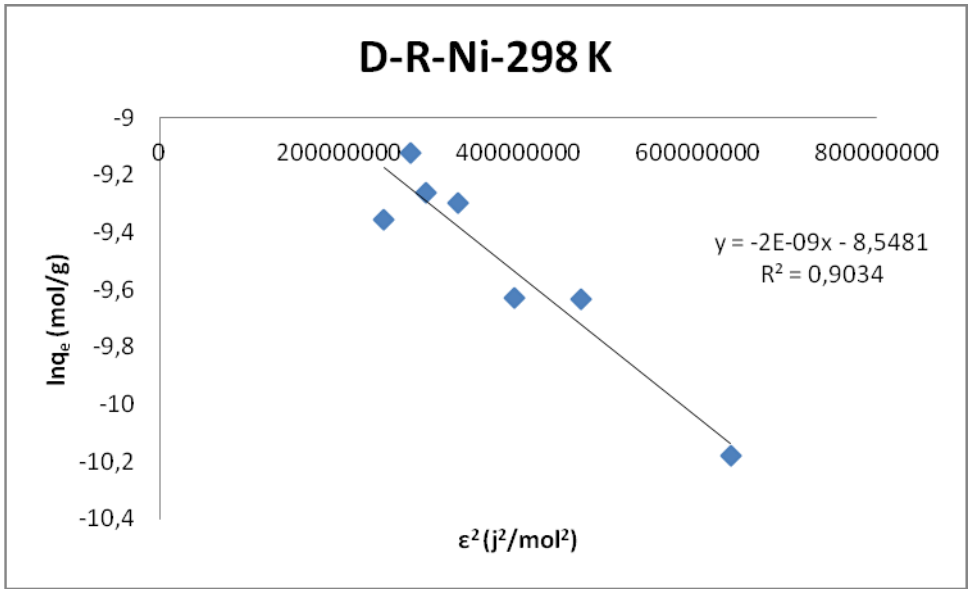
Şekil 4.23. 298 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



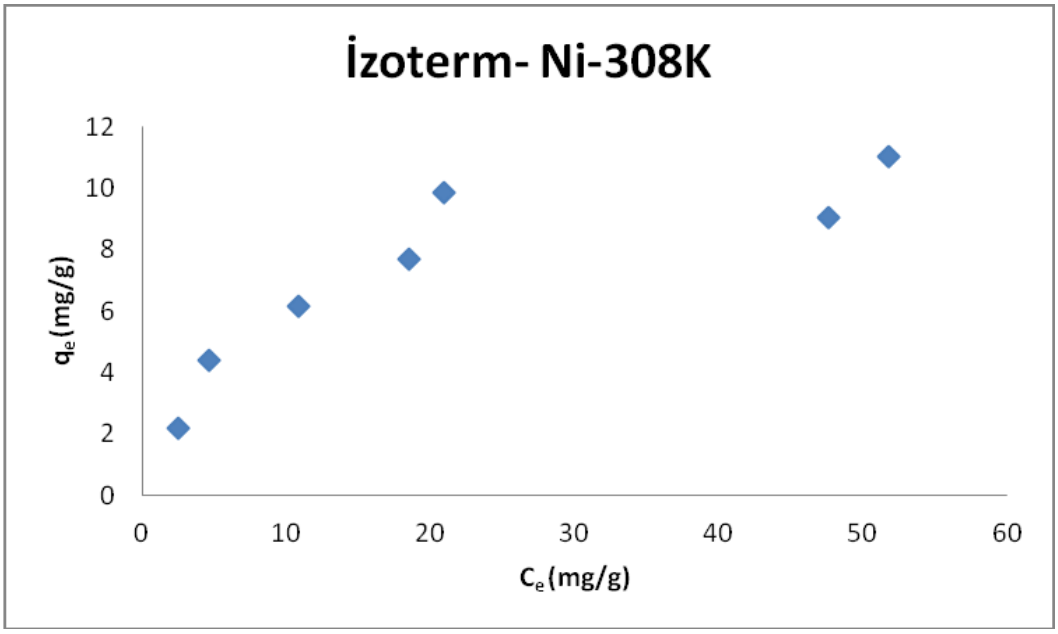
Şekil 4.24. 298 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



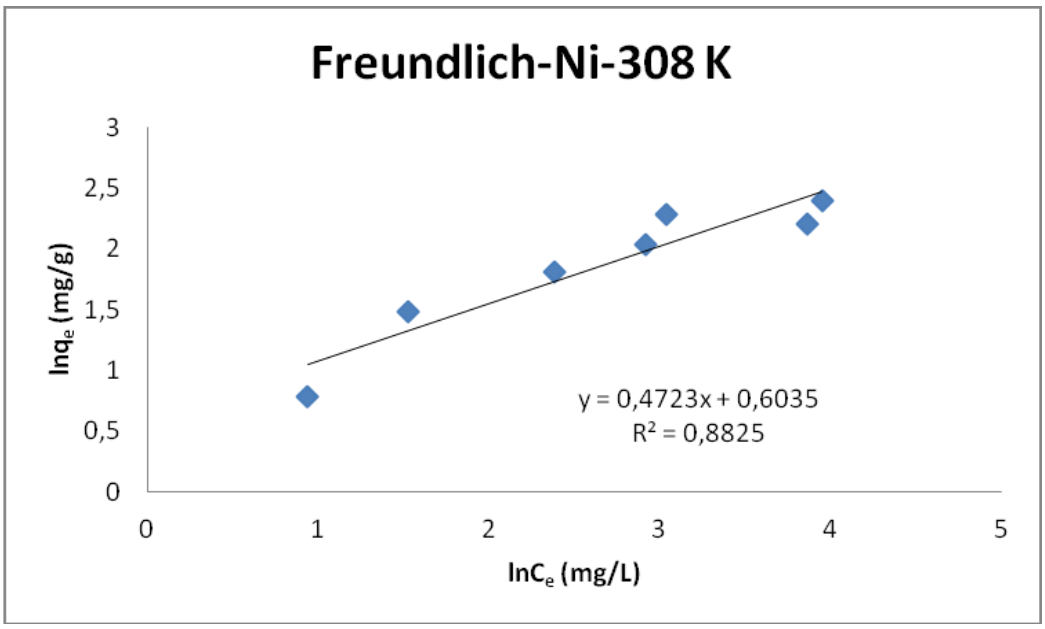
Şekil 4.25. 298 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



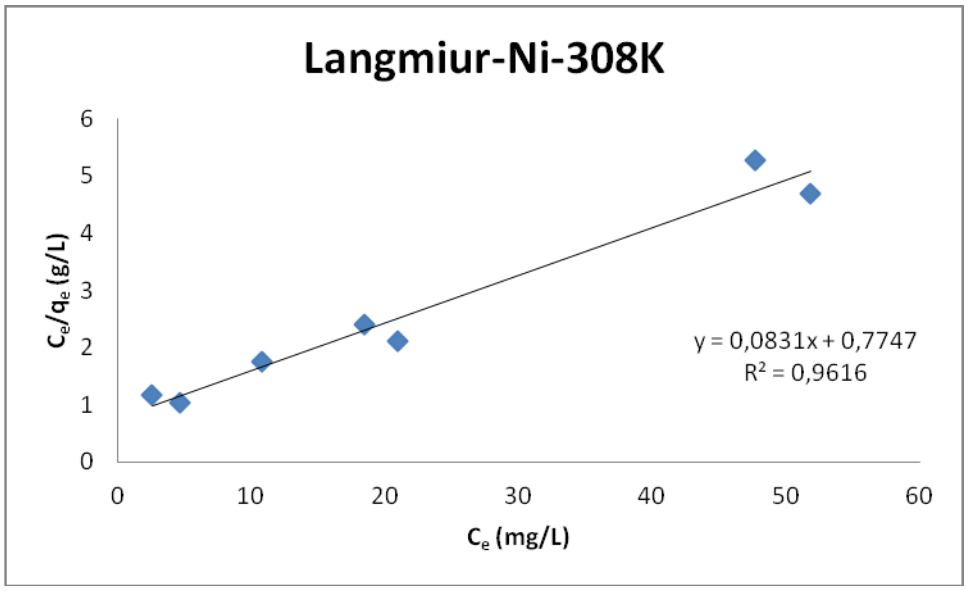
Şekil 4.26. 298 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



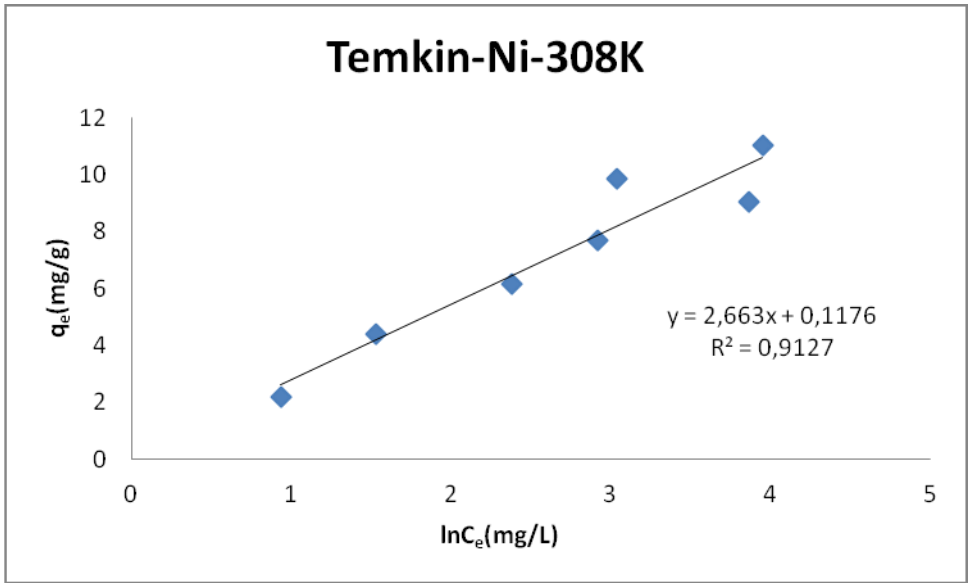
Şekil 4.27. 308 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



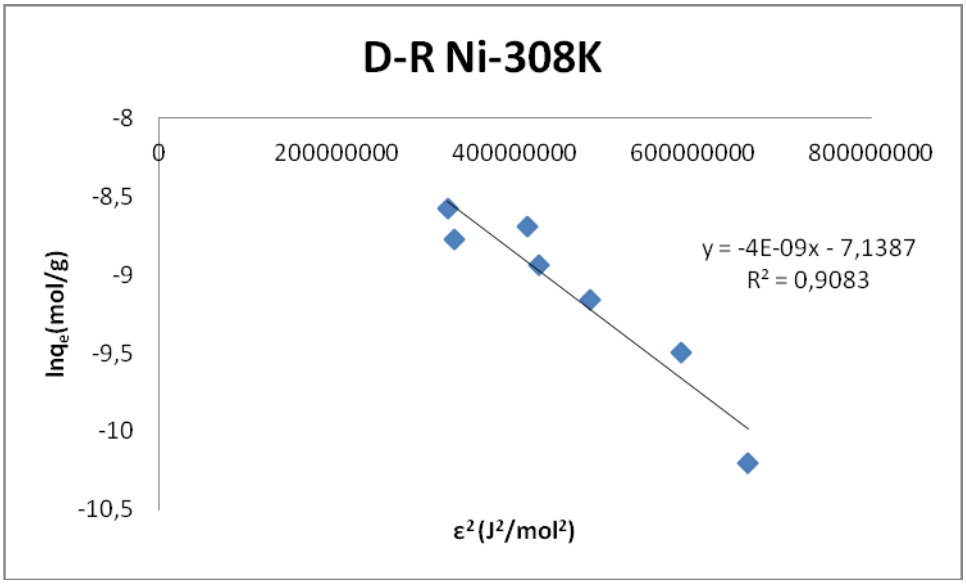
Şekil 4.28. 308 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



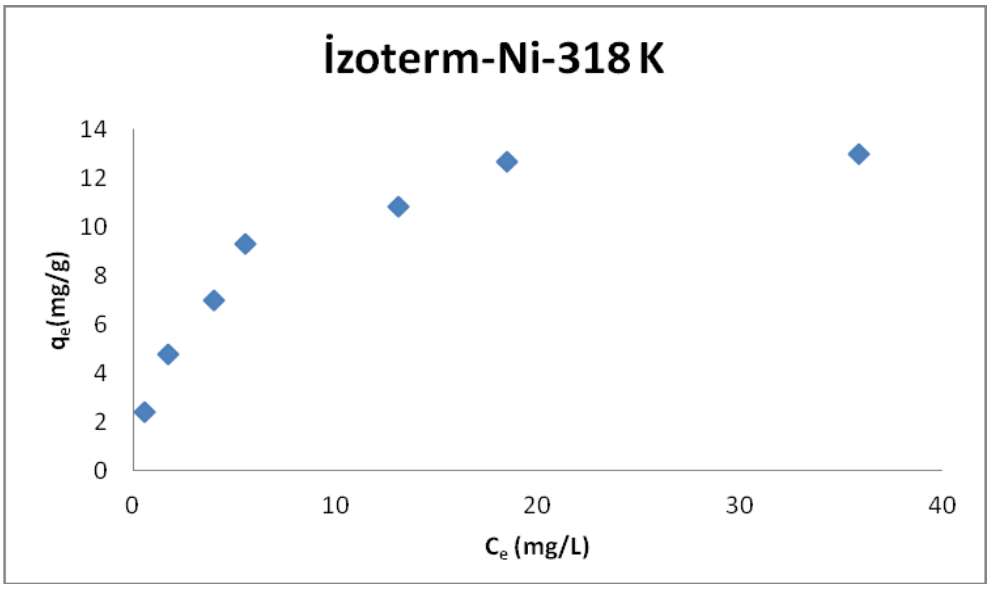
Şekil 4.29. 308 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



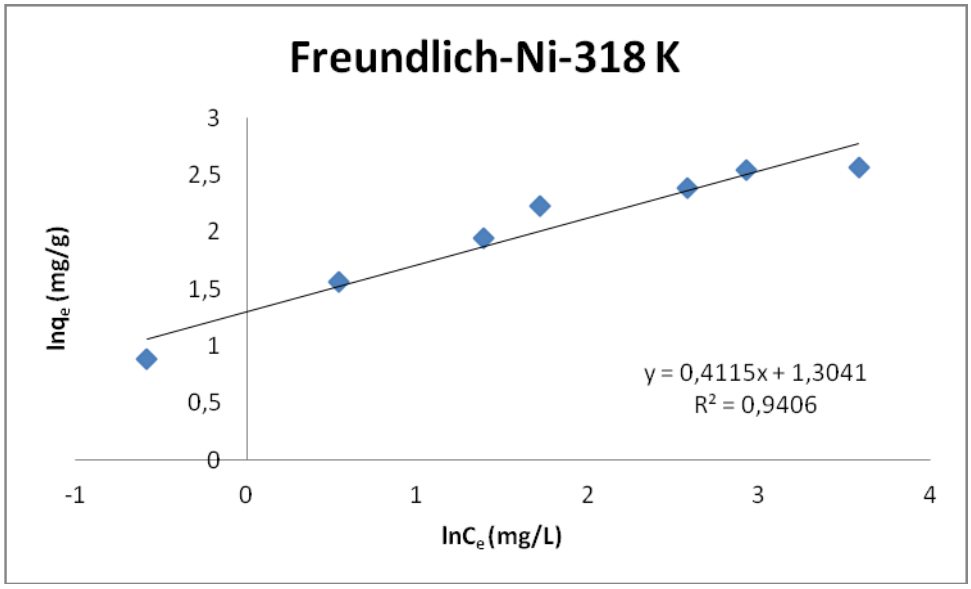
Şekil 4.30. 308 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



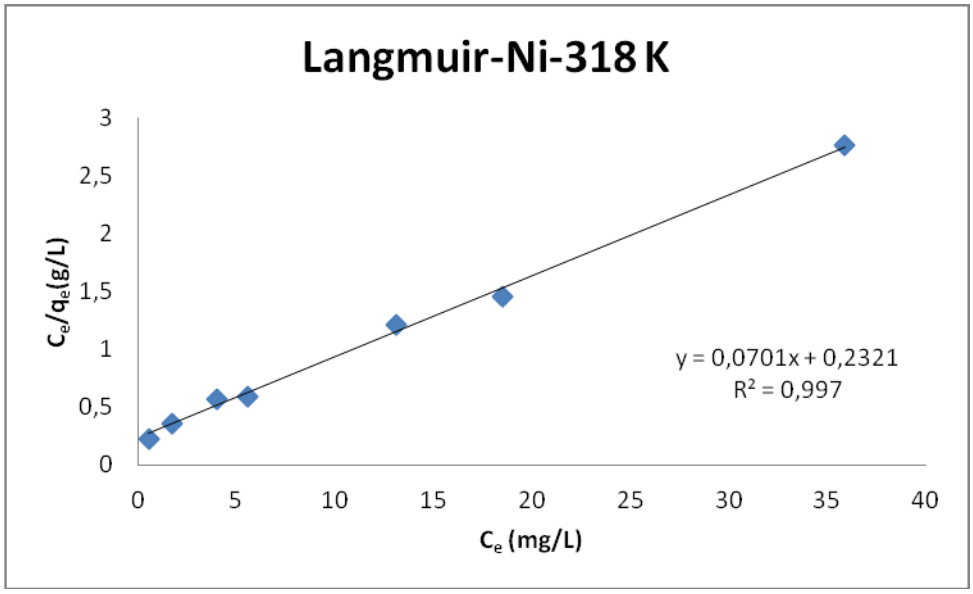
Şekil 4.31. 308 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



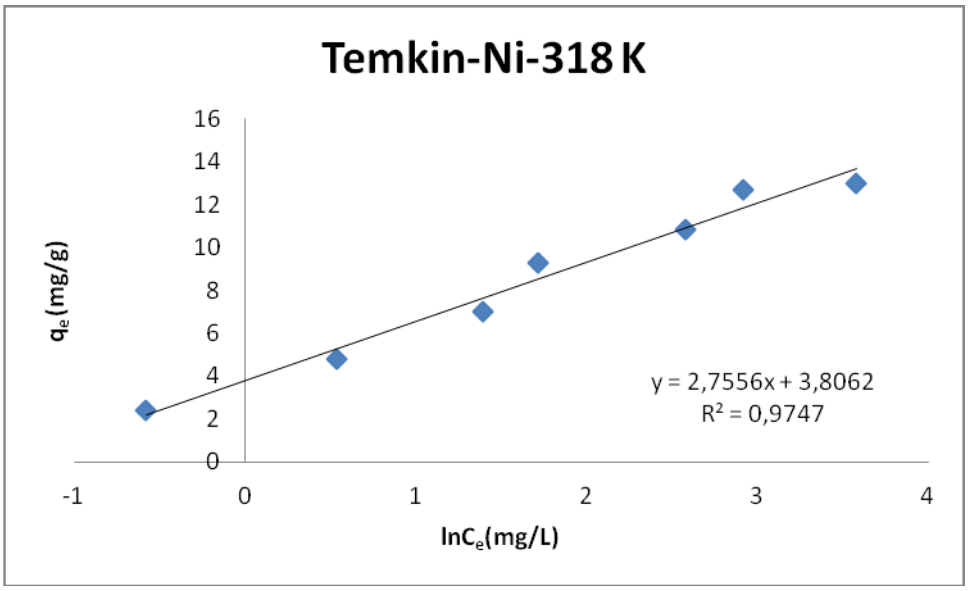
Şekil 4.32. 318 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermi



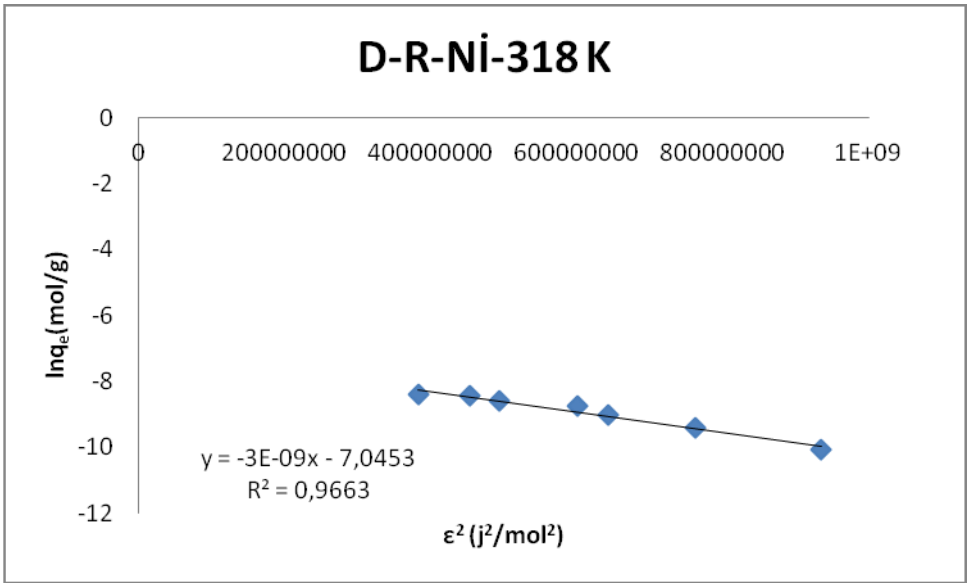
Şekil 4.33. 318 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermi



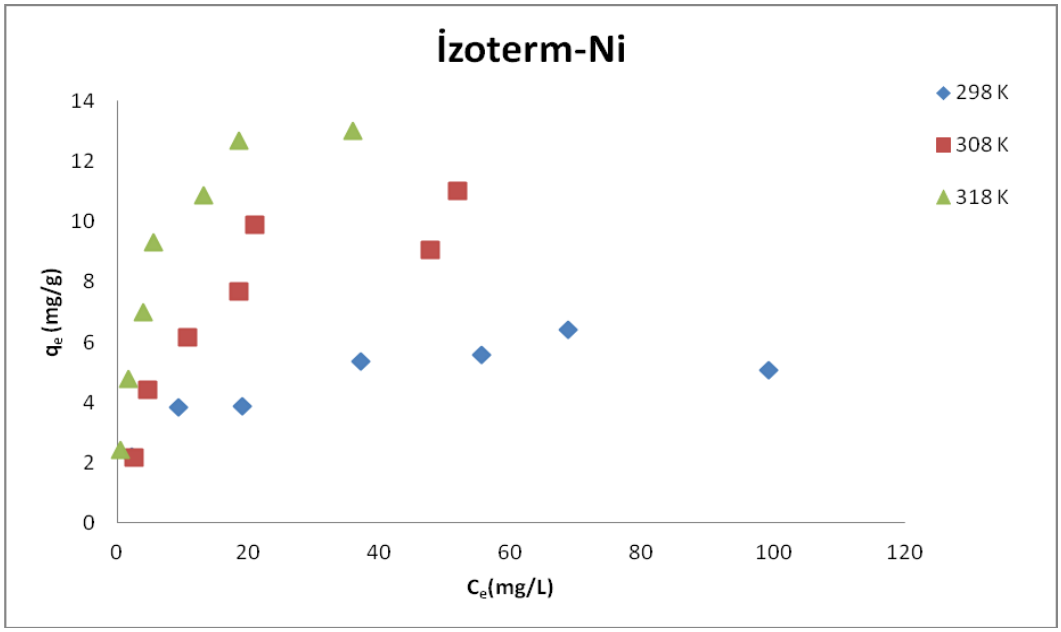
Şekil 4.34. 318 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermi



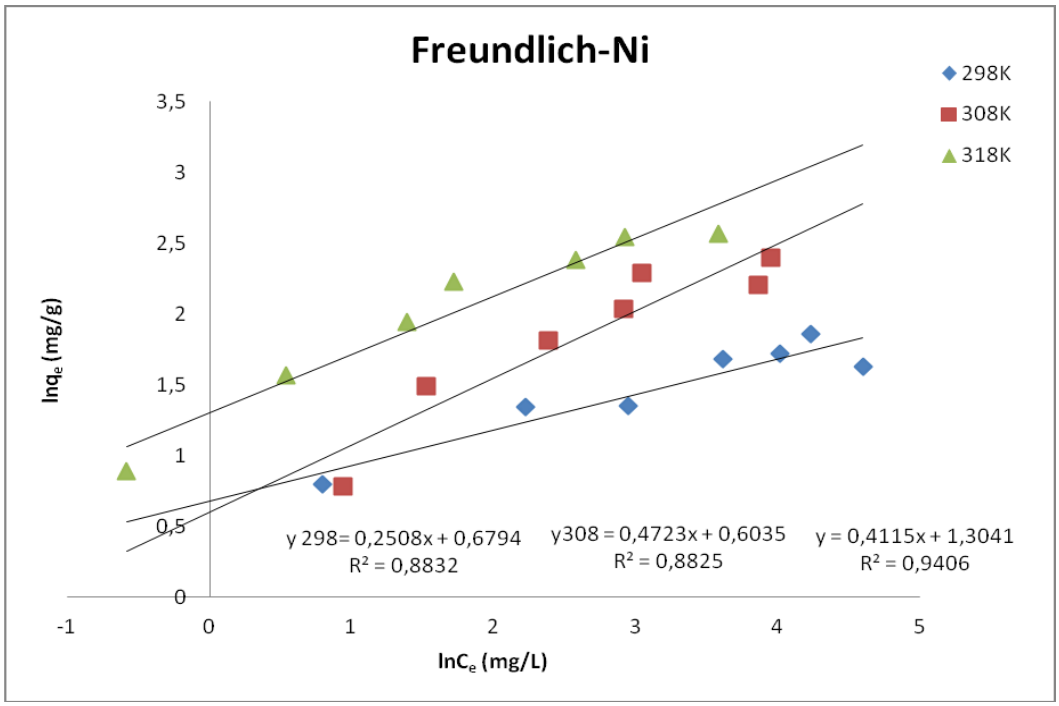
Şekil 4.35. 318 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermi



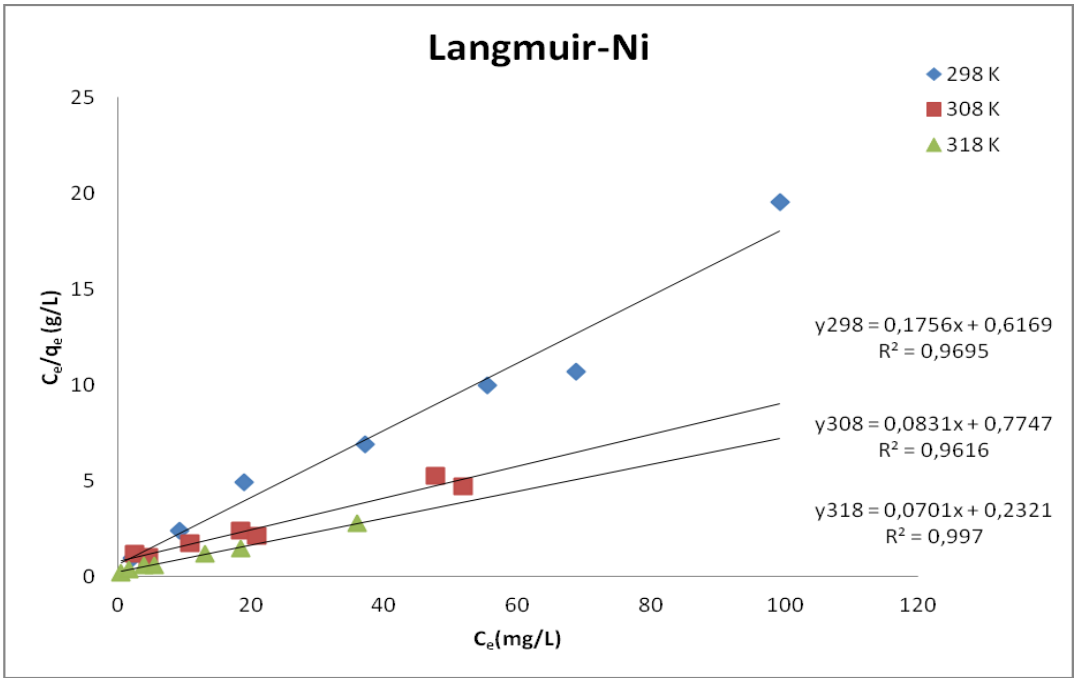
Şekil 4.36. 318 K'deki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermi



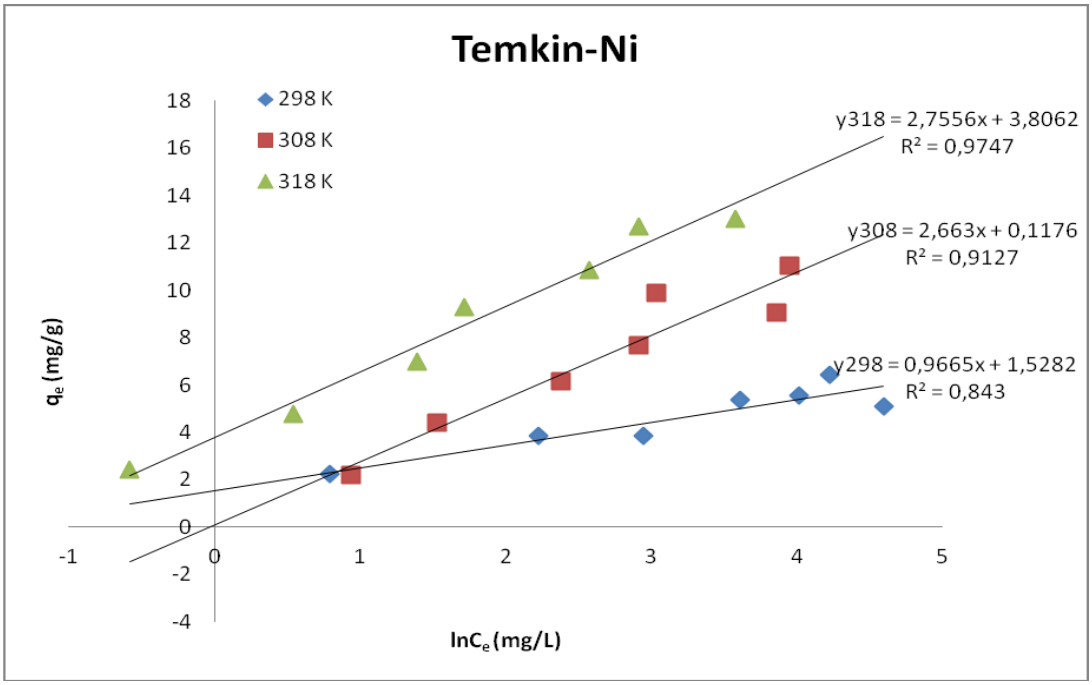
Şekil 4.37. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki adsorpsiyon izotermleri



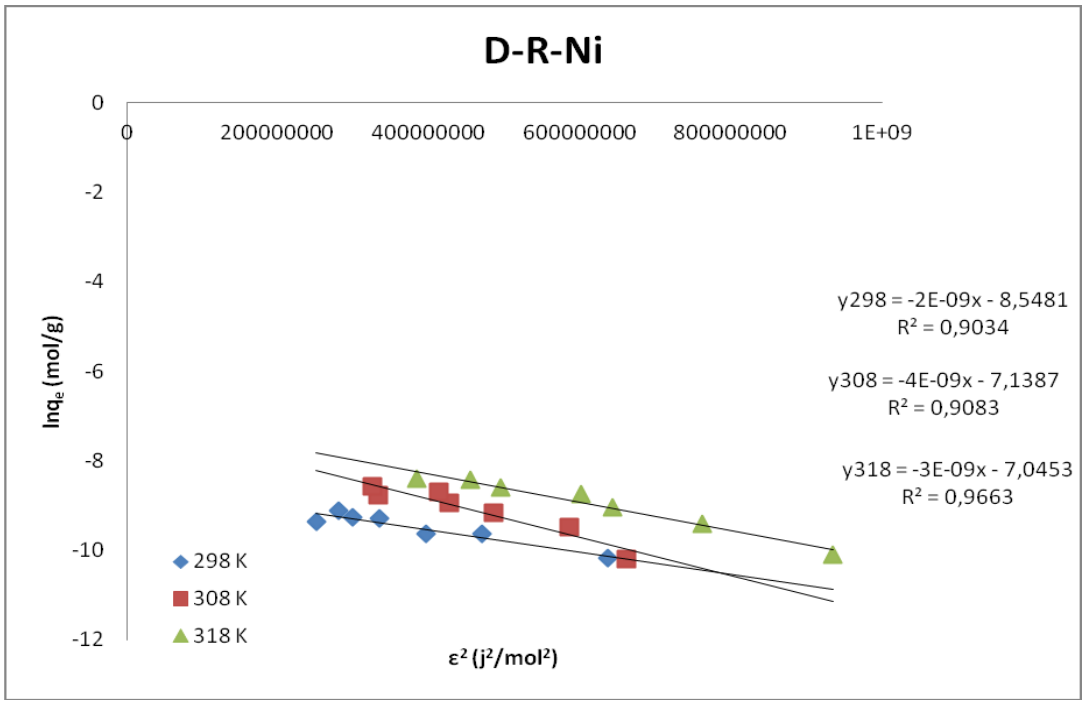
Şekil 4.38. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II)'nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Freundlich çizgisel adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.39. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.40. Farklı sıcaklıklardaki Ni (II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki Temkin çizgisel adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.41. Farklı sıcaklıklardaki Ni (II) nin ham klorit ihtiva eden kil üzerindeki D-R çizgisel adsorpsiyon izotermleri

Çizelge 4.3. Mn (II)'nin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R izoterm verileri

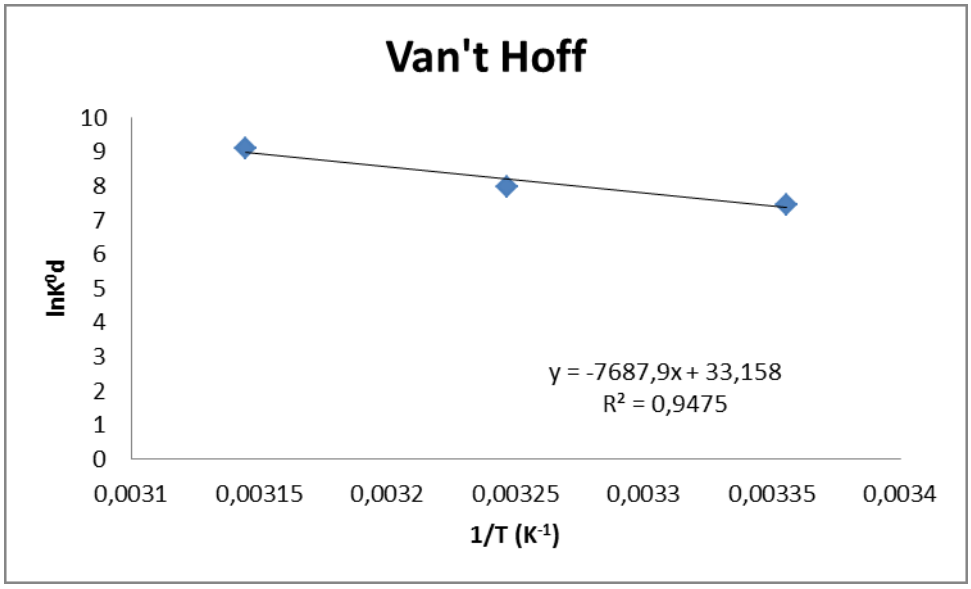
	Freundlich İzoterm Modeli $\mathbf{lnq_e = ln K_F + 1/n ln C_e}$				**Langmuir Adsorpsiyon İzotermi** $C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + Ce/q_{max}$			
T (K)	Denklem	K_F	n	R^2	Denklem	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
298	y=0,149x+1,0394	2,83	6,71	0,69	y=0,1492x+2,4167	0,0617	6,70	0,9701
308	y=0,2133x+0,7873	2,20	4,69	0,81	y=0,1328x+3,1084	0,0427	7,53	0,9765
318	y=0,2729x+0,7239	2,06	3,66	0,7360	y=0,1003x+3,2259	0,0311	9,97	0,9761
	Temkin İzoterm Modeli $\mathbf{q_e = BlnK_T + BlnC_e}$				**Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli** $\mathbf{lnq_e = lnq_{max} - B_{D\text{-}R}\varepsilon^2}$ $\varepsilon = RTln(1+1/C_e)$				
T (K)	Denklem	K_T	B	R^2	Denklem	$K_{D\text{-}R}$	E (kJ/mol)	q_{max} (mg/g)	R^2
298	y=0,8423x+1,7722	8,20	0,84	0,6716	$y=-2.10^{-9}x-8,7031$	2.10^{-9}	15,81	9,11	0,7112
308	y=1,2524x+0,1708	1,15	1,25	0,7894	$y=-3.10^{-9}x-8,4495$	3.10^{-9}	12,91	11,76	0,8346
318	y=1,8717x-1,2164	0,52	1,87	0,7573	$y=-3.10^{-9}x-8,0485$	3.10^{-9}	12,91	17,55	0,7579

Çizelge 4.4. Ni(II)'nin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R izoterm verileri

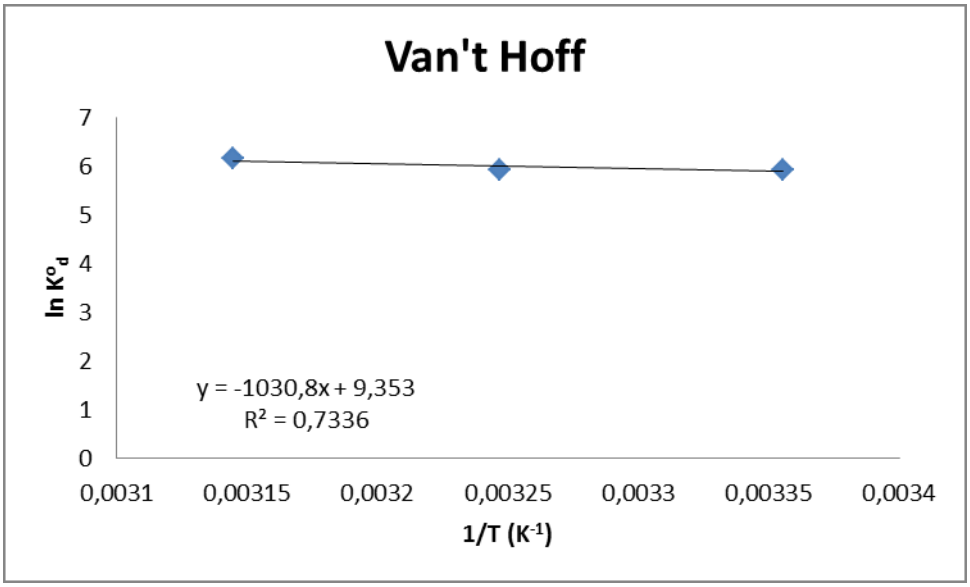
	Freundlich İzoterm Modeli $\mathbf{lnq_e = ln K_F + 1/n\ ln C_e}$					**Langmuir Adsorpsiyon İzotermi** $C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + Ce/q_{max}$		
T (K)	Denklem	K_F	n	R^2	Denklem	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
298	y=0,2508x+0,6794	1,97	3,99	0,8832	y=0,1756x+0,6169	0,28	5,69	0,9695
308	y=0,4723x+0,6035	1,56	2,00	0,8825	y=0,0831x+0,7747	0,11	12,03	0,9616
318	y=0,4115x+1,3041	3,68	2,43	0,9406	y=0,0701x+0,2321	0,30	14,26	0,9997
	Temkin İzoterm Modeli $\mathbf{q_e = BlnK_T + BlnC_e}$				**Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli** $\mathbf{lnq_e = lnq_{max} - B_{D-R}\varepsilon^2}$ $\mathbf{\varepsilon = RTln(1+1/C_e)}$			
T (K)	Denklem	K_T	B	R^2	Denklem	K_{D-R}	E (KJ/mol)	q_{max} (mg/g)	R^2
298	y=0,9665x+1,5282	4,86	0,97	0,843	$y=-2.10^{-9}x-8,5481$	$2x10^{-9}$	15,81	11,38	0,9034
308	y=2,663x+0,1176	1,042	2,66	0,9127	$y=-4.10^{-9}x-7,1387$	4.10^{-9}	11,18	46,59	0,9083
318	y=2,7556x+3,8062	3,98	2,75	0,97	$y=-3.10^{-9}x-7,0453$	3.10^{-9}	12,91	51,15	0,9663

Mn(II) ve Ni(II)'nin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R izoterm grafiklerinden elde edilen veriler çizelge 4.3 ve çizelge 4.4 de verilmiştir. Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi farklı üç sıcaklıkta (298 K, 308 K ve 318 K) Mn(II) ve Ni(II) iyonları için Langmuir izoterm modelleri kullanılarak elde edilen R^2 değerleri incelendiğinde farklı sıcaklıklar için sırasıyla 0,9701; 0,9765 ;0,9761 ve 0,9685; 0,9616; 0,9997 olduğu, ayrıca Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir. Ayrıca Langmuir tek tabaka kapasitelerininin 298, 308 ve 318 K için sırasıyla 6,70; 7,53; 9,97 mgMn/g klorit ve 5,69; 12,03;14,26 mgNi/g klorit olduğu anlaşılmaktadır.

4.3. Termodinamik Sabitlerin Belirlenmesi



Şekil 4.42. Ni(II) Van't Hoff Grafiği



Şekil 4.43. Mn(II) Van't Hoff Grafiği

Çizelge 4.5. Ni adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler

Sıcaklık(K)	**ΔG (kj/mol)**	**ΔHo(kj/mol)**	**ΔSo(j/mol)**	**Denklem**	**R^2**
298	-18,24	63,92	275,7	y=-7687,9x+33,158	0,9475
308	-21,00				
318	-23,75				

Çizelge 4.6. Mn adsorpsiyonuna ait termodinamik veriler

Sıcaklık(K)	**lnK^o_d**	**ΔG_0 (kj/mol)**	**ΔH_0(kj/mol)**	**ΔS_0(j/mol)**	**Denklem**	**R^2**
298	5,93	-14,60	8,57	77,76	y=-1030,8x+9,35	0,7336
308	5,93	-15,38				
318	6,15	-16,16				

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Mn (II) ve Ni(II) iyonları için adsorpsiyonun kinetiğini incelemek amacıyla adsorpsiyon tepkime derecesinin belirlenmesine çalışıldı. Bu amaçla başlangıç derişiminin etkisinin araştırılması çalışmaları incelenerek, yaklaşık 100 mg/L başlangıç derişiminde dengeye ulaşıldığı kabul edildi (Şekil 4.42. ve Şekil 4.43). Bundan sonraki çalışmalar 0,2000 g kilin üzerine 100 mg/L'lik stok çözeltiden 25 mL Mn(II) ve 25 ml Ni(II) çözeltileri ilave edilip 150 rpm'lik karıştırma hızındaki bir çalkalayıcıda 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 ve 300 dakika boyunca çalkalanarak gerçekleştirildi. Karışım halinde bulunan kil 0,22 mikron süzgeçlerden süzülerek, süzüntüye geçen Mn(II) vr Ni(II) derişimleri gerekli seyreltme işlemleri yapıldıktan sonra alevli AAS ile tayin edildi. Elde edilen kinetik verileri Çizelge 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

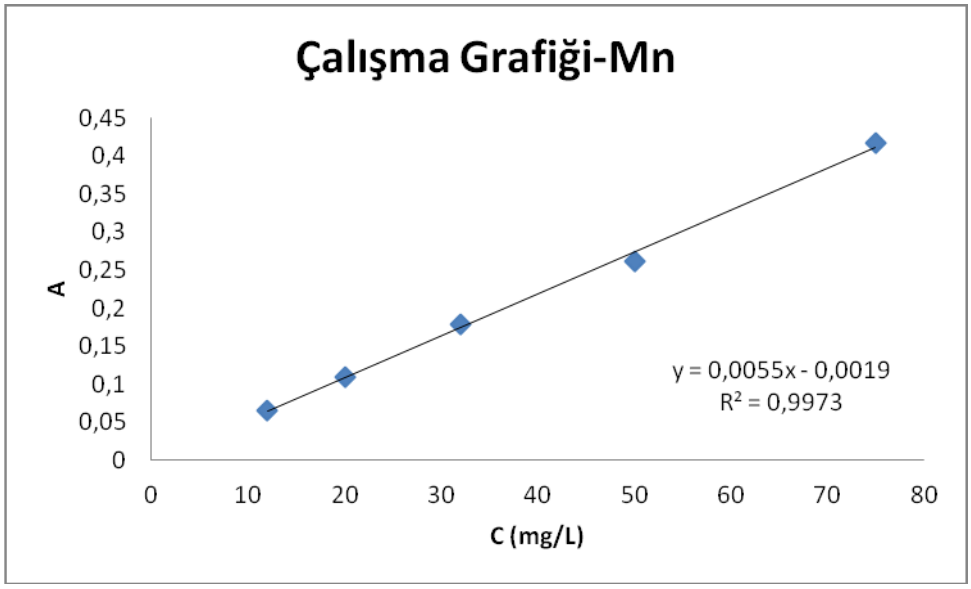
Çizelge 4.7. Klorit ihtiva eden kili üzerine Mn (II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verileri

Sıcaklık (K)	Süre (dk)	C_i (mg/L)	C_t (mg/L)	q_t (mg/g)	q_m (mg/g)	ln(q_e-q_t)	t/q_t (dk.g/mg)	√t (dk ½)	ln t
298	15	100	64,58	4,43	4,81	-0,96	3,39	3,87	2,71
	30	100	63,14	4,61	4,81	-1,59	6,51	5,48	3,40
	45	100	62,86	4,64	4,81	-1,78	9,69	6,71	3,81
	60	100	63,08	4,61	4,81	-1,63	13,00	7,74	4,09
	75	100	62,41	4,69	4,81	-2,18	15,96	8,66	4,32
	90	100	62,17	4,73	4,81	-2,49	19,03	9,49	4,50
	120	100	62,92	4,63	4,81	-1,73	25,89	10,95	4,79
	150	100	63,19	4,60	4,81	-1,56	32,60	12,25	5,01
	180	100	62,9	4,64	4,81	-1,75	38,81	13,42	5,20
	210	100	61,55	4,81	4,81	-5,30	43,69	14,49	5,35
	240	100	61,51	4,81	4,81		49,88	15,49	5,48
308	15	100	62,69	4,66	5,01	-1,05	3,22	3,87	2,71
	30	100	63,43	4,57	5,01	-0,82	6,56	5,48	3,40
	45	100	61,76	4,78	5,01	-1,46	9,41	6,71	3,81
	60	100	60,55	4,93	5,01	-2,51	12,17	7,74	4,09
	75	100	60,85	4,89	5,01	-2,13	15,32	8,66	4,32
	90	100	63,37	4,58	5,01	-0,83	19,66	9,49	4,50
	120	100	63,41	4,57	5,01	-0,82	26,24	10,95	4,79
	150	100	62,87	4,64	5,01	-0,99	32,32	12,25	5,01
	180	100	60,68	4,91	5,01	-2,33	36,62	13,42	5,19
	210	100	62,3	4,71	5,01	-1,20	44,56	14,49	5,35
	240	100	59,9	5,01	5,01		47,88	15,49	5,48
318	15	100	59,37	5,08	5,40	-1,15	2,953	3,87	2,71
	30	100	58,13	5,23	5,40	-1,82	5,73	5,48	3,40
	45	100	59,78	5,02	5,40	-0,99	8,95	6,71	3,81
	60	100	58,51	5,19	5,40	-1,56	11,57	7,74	4,09
	75	100	58,43	5,20	5,40	-1,61	14,43	8,66	4,32
	90	100	59,47	5,07	5,40	-1,11	17,76	9,49	4,50
	120	100	59	5,12	5,40	-1,30	23,41	10,95	4,79
	150	100	58,3	5,21	5,40	-1,69	28,78	12,25	5,01
	180	100	57,85	5,27	5,40	-2,06	34,16	13,42	5,19
	210	100	57,12	5,36	5,40	-3,32	39,18	14,49	5,35
	240	100	56,83	5,40	5,40		44,47	15,49	5,48

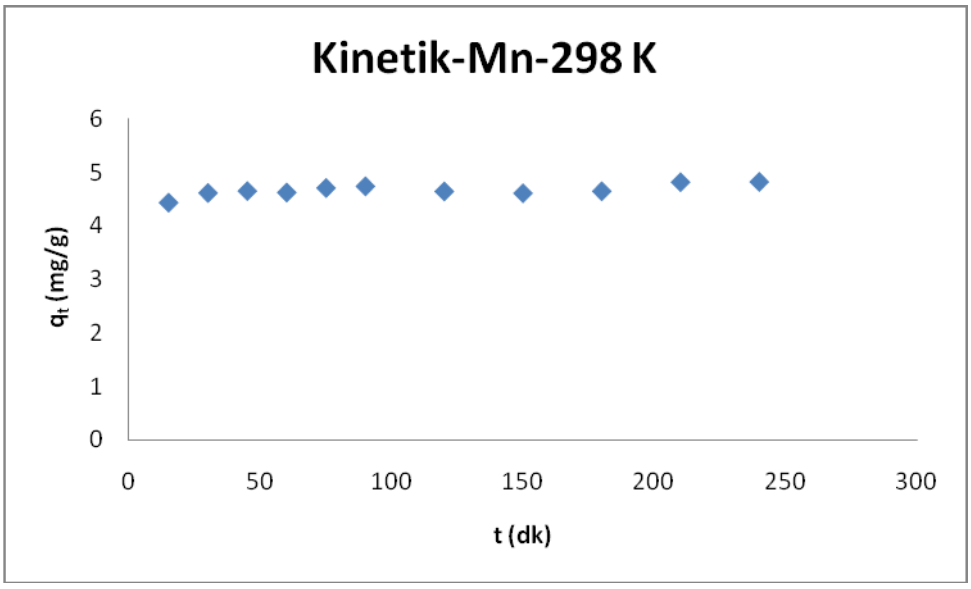
Çizelge 4.8. Klorit ihtiva eden kili üzerine Ni(II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verileri

Sıcaklık (K)	Süre (dk)	C_i (mg/L)	C_t (mg/L)	q_t (mg/g)	q_m (mg/g)	ln(q_e-q_t)	t/q_t (dk.g/mg)	$\sqrt{t}$ (dk $^{1/2}$)	ln t
298	15	100	55,66	5,54	6,52	-0,02	2,71	3,87	2,71
	30	100	54,69	5,66	6,52	-0,15	5,30	5,48	3,40
	45	100	54,72	5,66	6,52	-0,15	7,95	6,71	3,81
	60	100	53,79	5,78	6,52	-0,30	10,38	7,74	4,09
	75	100	52,11	5,99	6,52	-0,63	12,52	8,66	4,32
	90	100	51,88	6,02	6,52	-0,69	14,96	9,49	4,50
	120	100	49,67	6,29	6,52	-1,47	19,08	10,95	4,79
	150	100	50,01	6,25	6,52	-1,30	24,00	12,25	5,01
	180	100	49,89	6,27	6,52	-1,39	28,71	13,42	5,19
	210	100	49,63	6,29	6,52	-1,47	33,39	14,49	5,35
	240	100	47,81	6,52	6,52		36,81	15,49	5,48
308	15	100	48,47	6,44	8,44	2,00	0,69	3,87	2,71
	30	100	44,78	6,90	8,44	1,54	0,43	5,48	3,40
	45	100	42,06	7,24	8,44	1,2	0,18	6,71	3,81
	60	100	41,35	7,33	8,44	1,11	0,10	7,74	4,09
	75	100	38,66	7,67	8,44	0,77	-0,25	8,66	4,32
	90	100	39,29	7,59	8,44	0,85	-0,16	9,49	4,50
	120	100	37,2	7,85	8,44	0,59	-0,52	10,95	4,79
	150	100	34,08	8,24	8,44	0,20	-1,60	12,25	5,01
	180	100	35,26	8,09	8,44	0,35	-1,05	13,42	5,19
	210	100	34,77	8,15	8,44	0,29	-1,24	14,49	5,35
	240	100	32,46	8,44	8,44	2,00	0,70	15,49	5,48
318	15	100	40,99	7,38	10,42	1,11	2,03	3,87	2,71
	30	100	36,28	7,96	10,42	0,90	3,77	5,48	3,40
	45	100	32,04	8,50	10,42	0,66	5,30	6,71	3,81
	60	100	30,87	8,64	10,42	0,58	6,94	7,74	4,09
	75	100	28,92	8,88	10,42	0,43	8,44	8,66	4,32
	90	100	27,34	9,08	10,42	0,30	9,91	9,49	4,50
	120	100	24,39	9,45	10,42	-0,02	12,70	10,95	4,79
	150	100	20,33	9,96	10,42	-0,75	15,06	12,25	5,01
	180	100	20,27	9,97	10,42	-0,77	18,06	13,42	5,19
	210	100	20,57	9,93	10,42	-0,69	21,15	14,49	5,35
	240	100	16,57	10,43	10,42	1,11	23,01	15,49	5,48

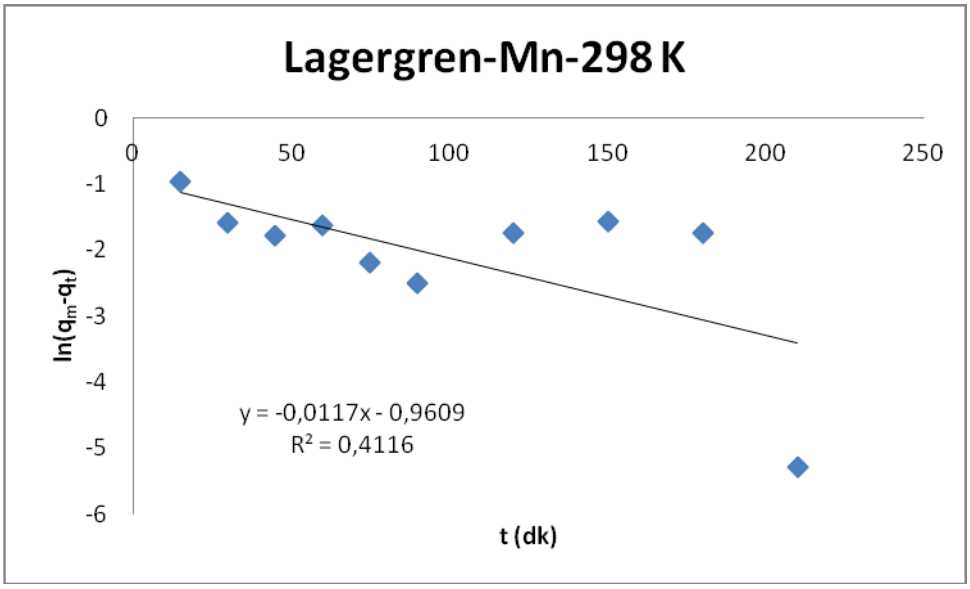
Elde edilen veriler yalancı birinci (Lagergren) derece, yalancı ikinci derece (Ho Mc Kay) Weber Morris ve Elovich hız denklemlerine uygulandı.



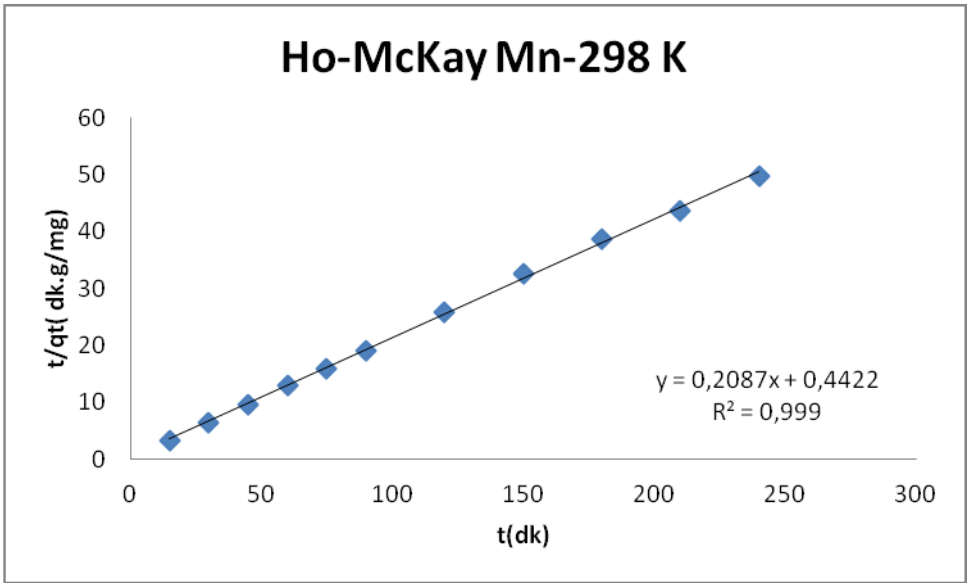
Şekil 4.44. Mn(II) Çalışma Grafiği



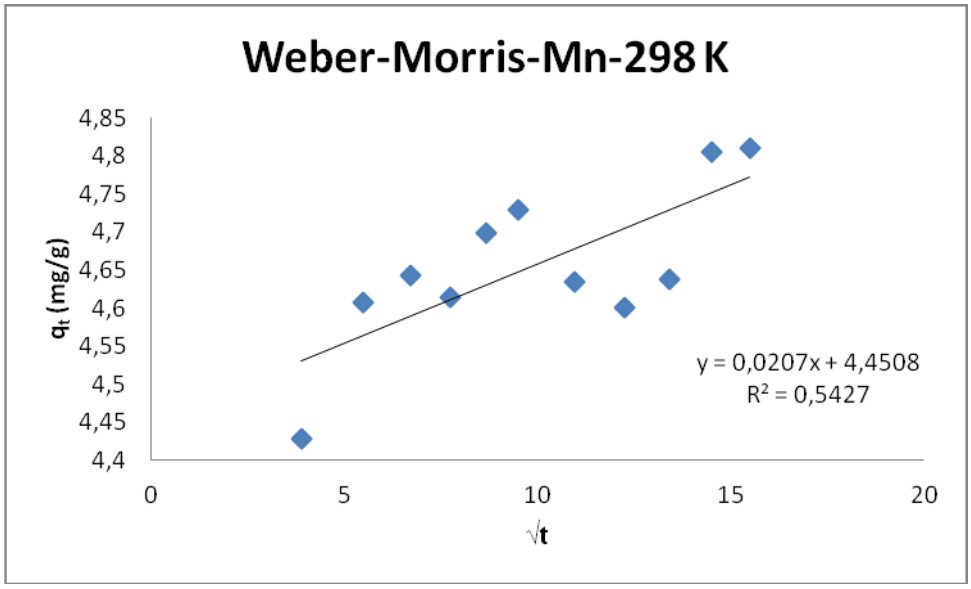
Şekil 4.45. Mn(II) 298K kinetik çizimi



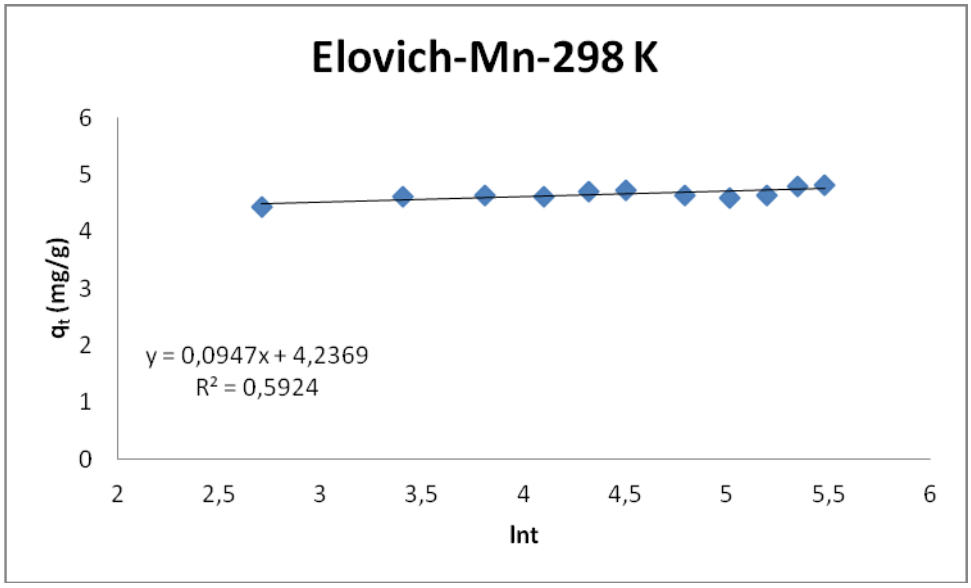
Şekil 4.46. 298K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



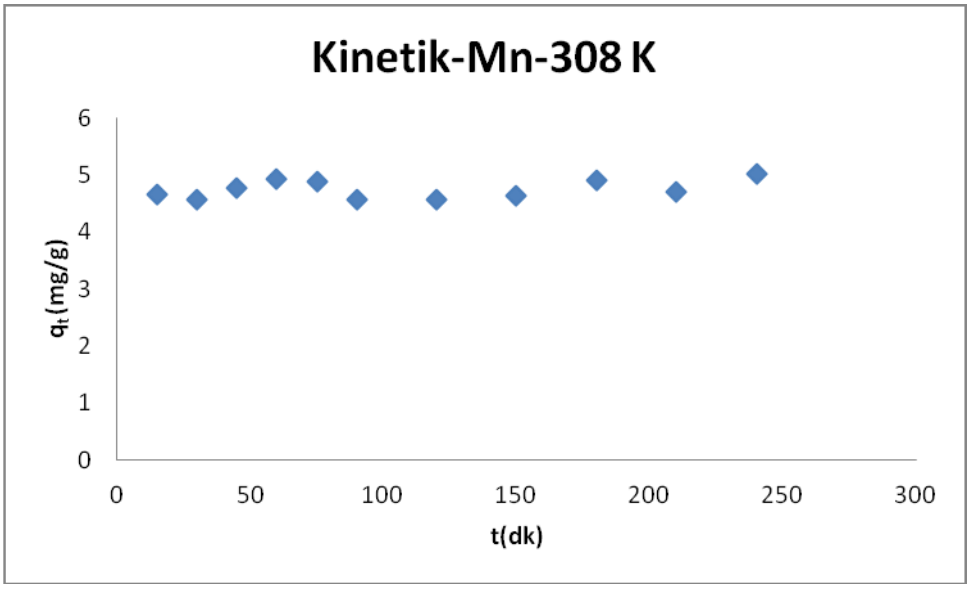
Şekil 4.47. 298K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



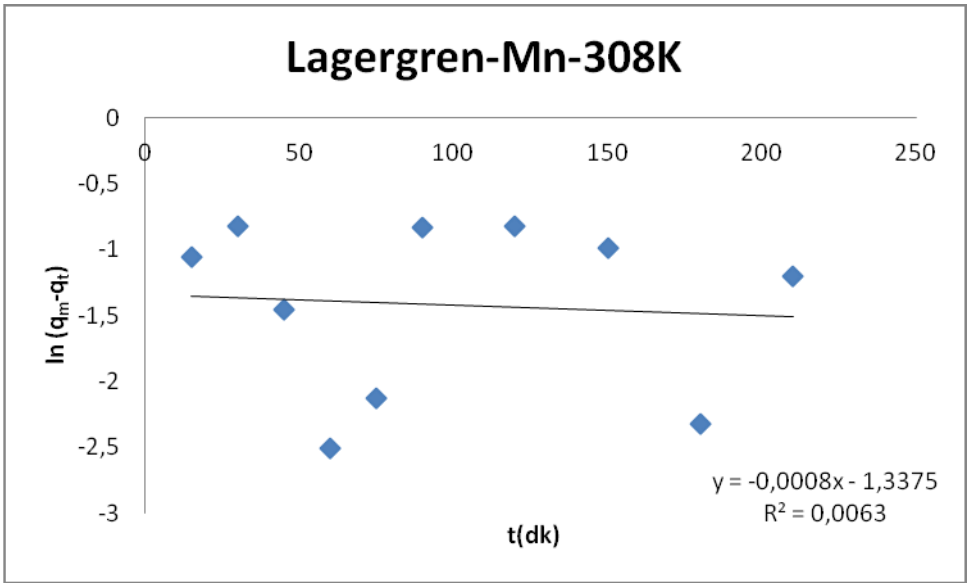
Şekil 4.48. 298K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



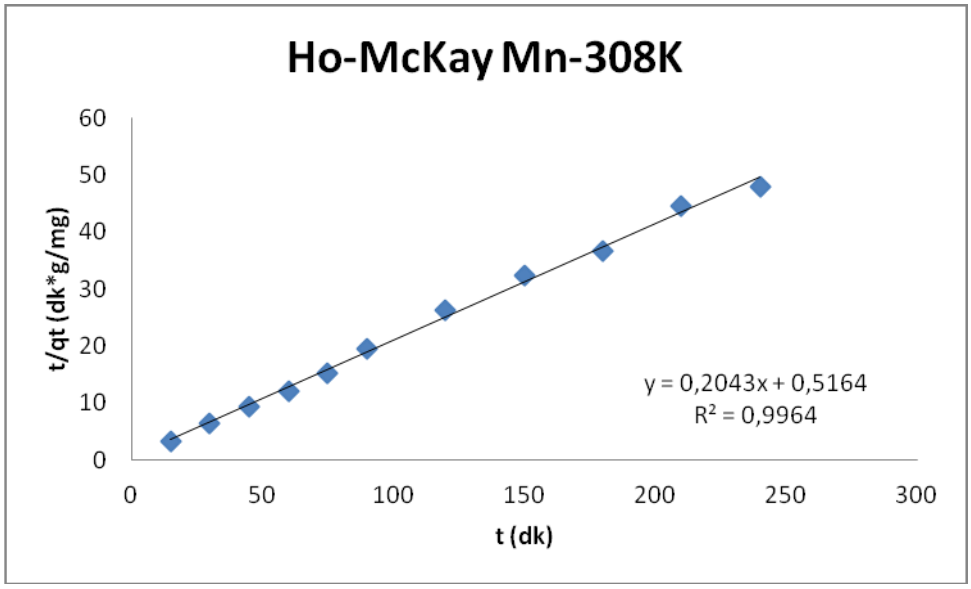
Şekil 4.49. 298K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi



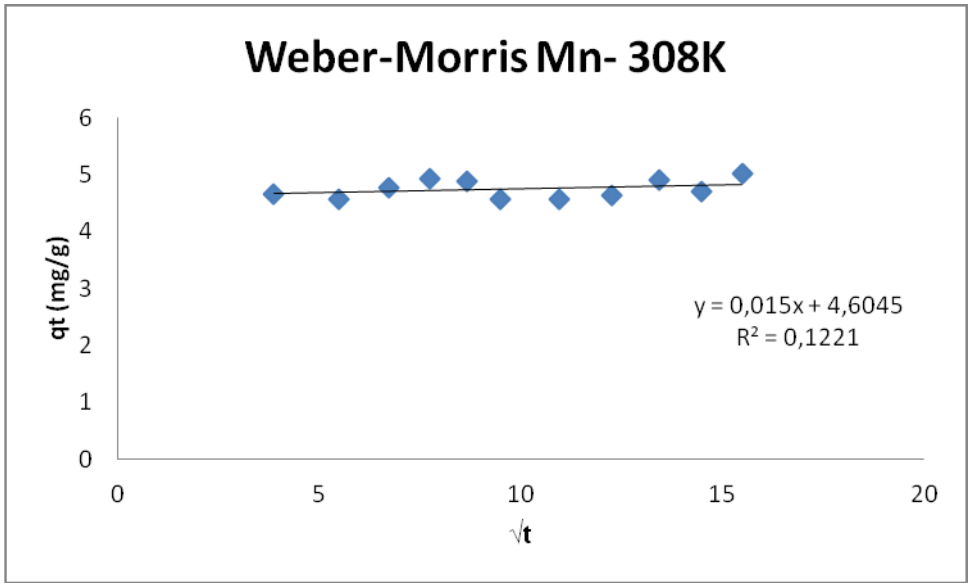
Şekil 4.50. 308K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimi



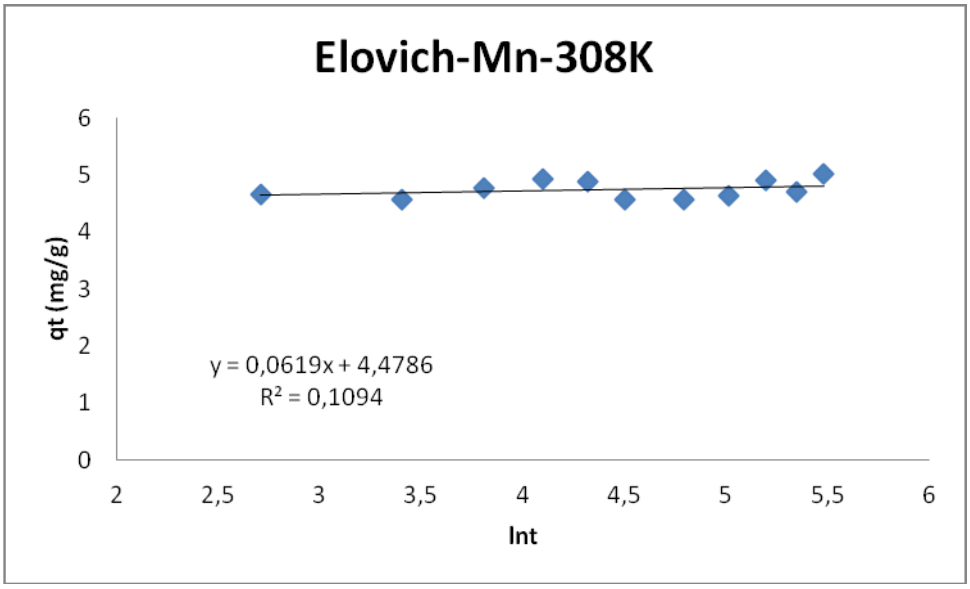
Şekil 4.51. 308K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



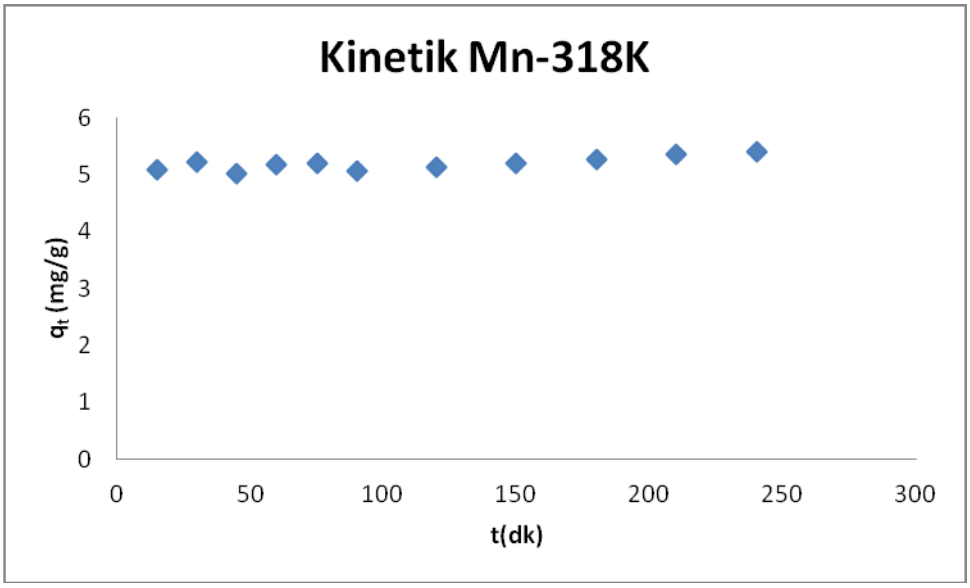
Şekil 4.52. 308K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



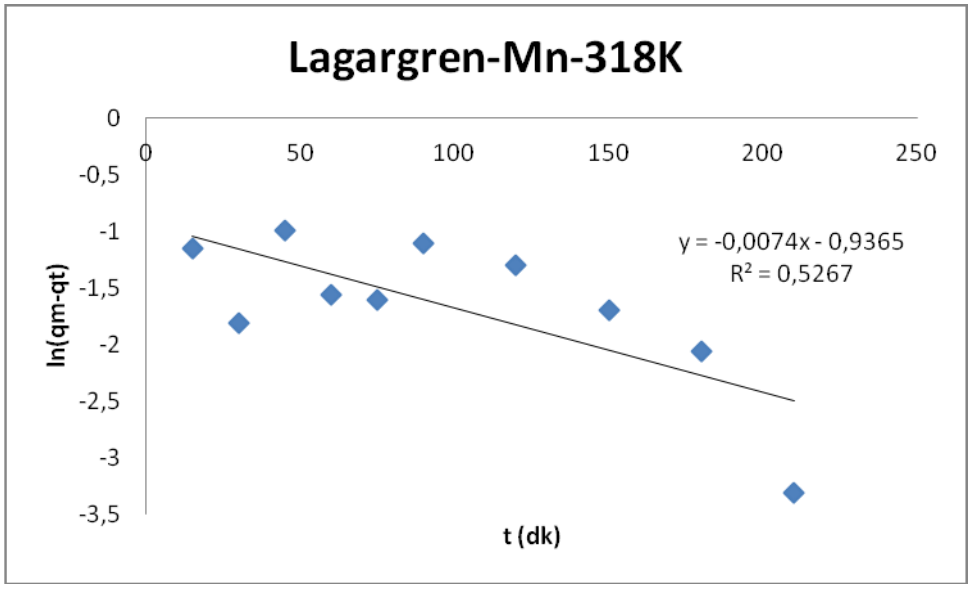
Şekil 4.53. 308K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



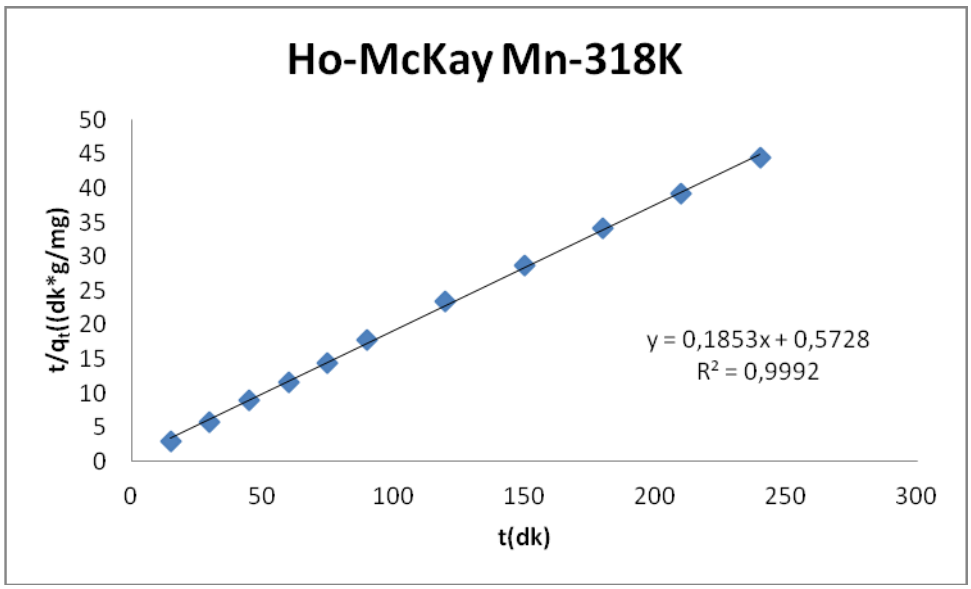
Şekil 4.54. 308K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi



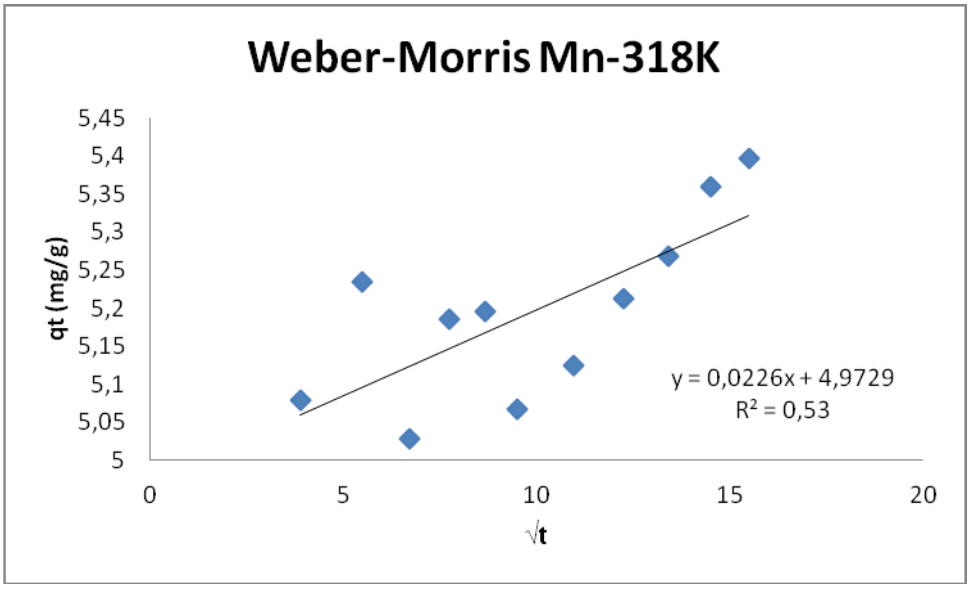
Şekil 4.55. 318K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimi



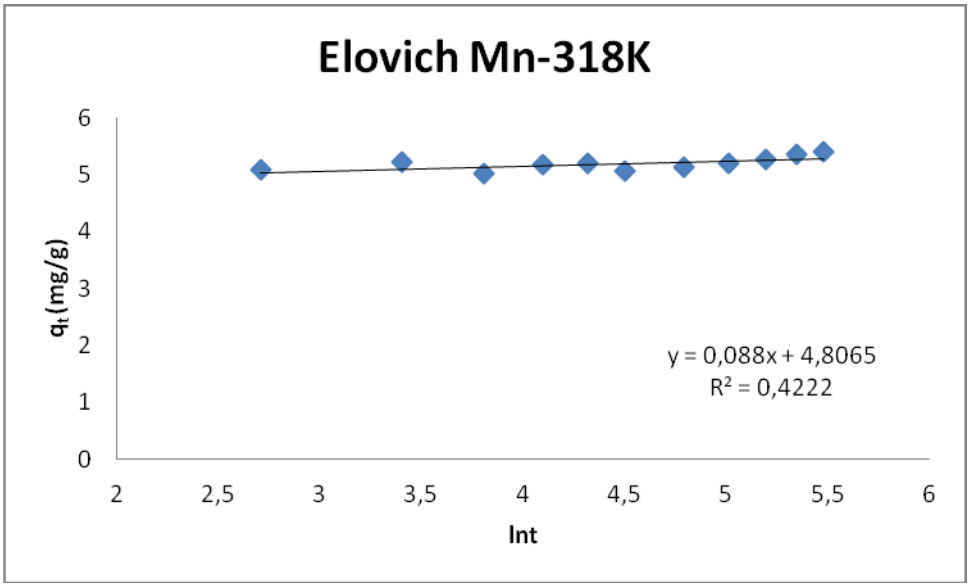
Şekil 4.56. 318K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



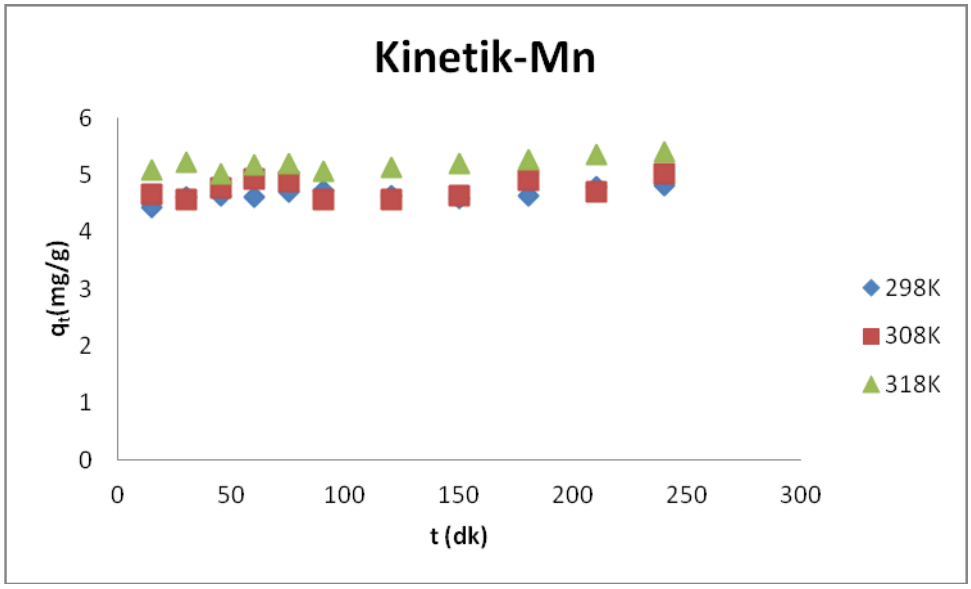
Şekil 4.57. 318K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



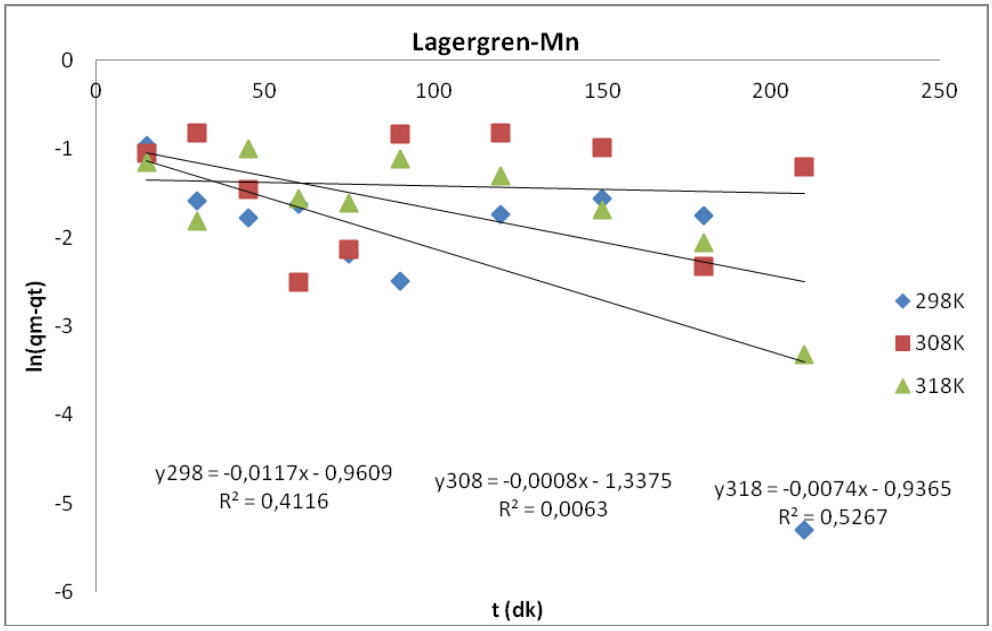
Şekil 4.58. 318K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



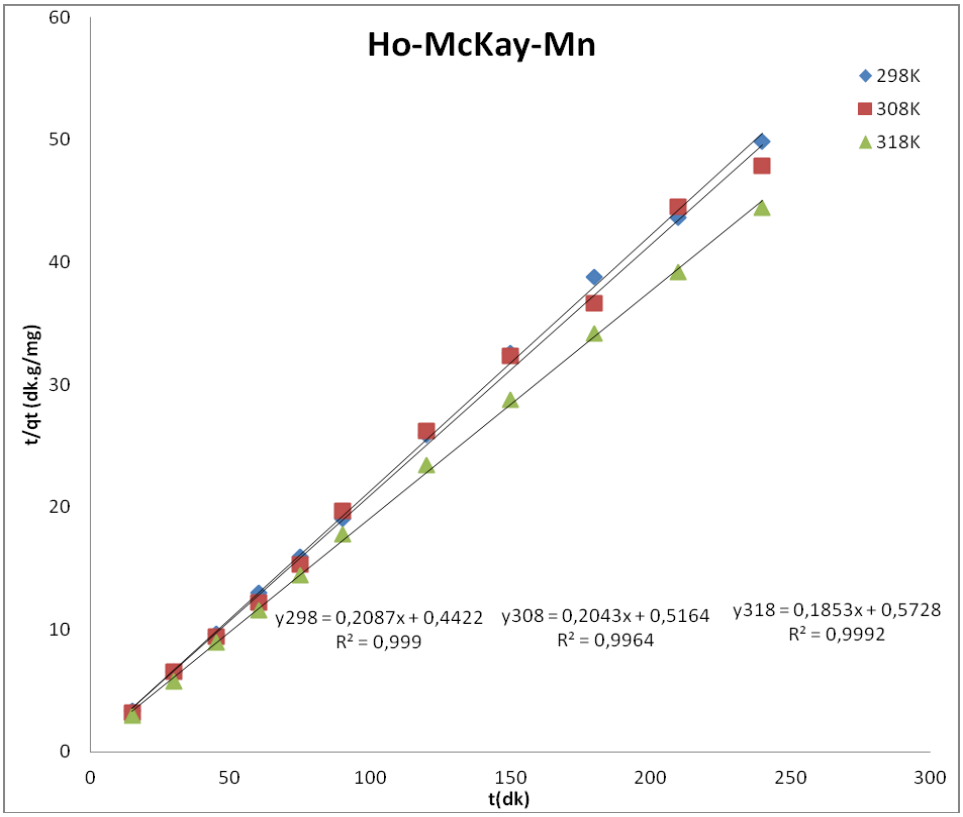
Şekil 4.59. 318K Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi



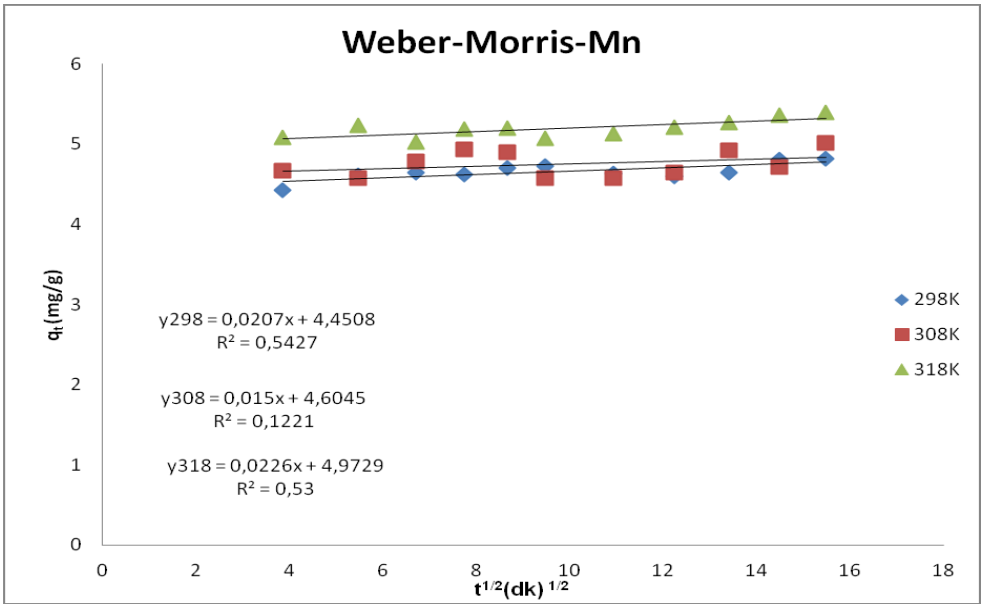
Şekil 4.60. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimleri



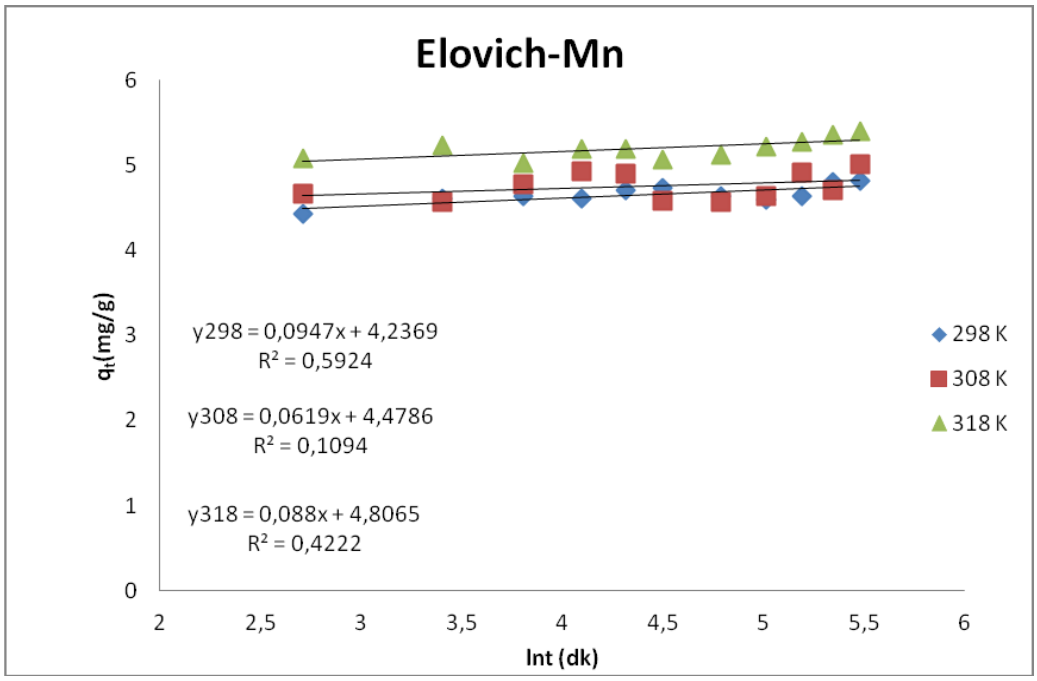
Şekil 4.61. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimleri



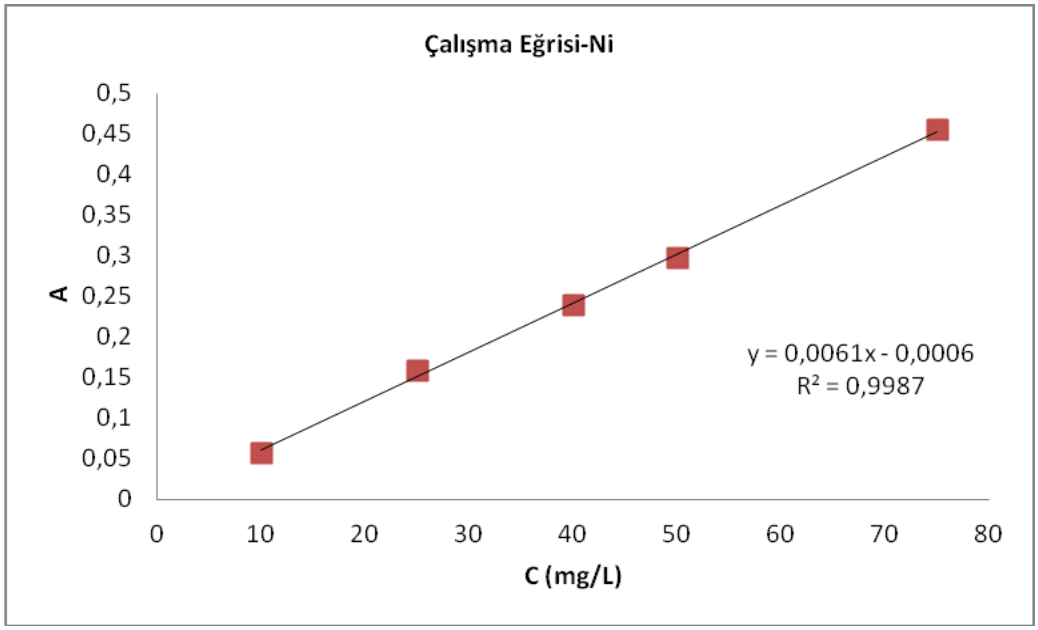
Şekil 4.62. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimleri



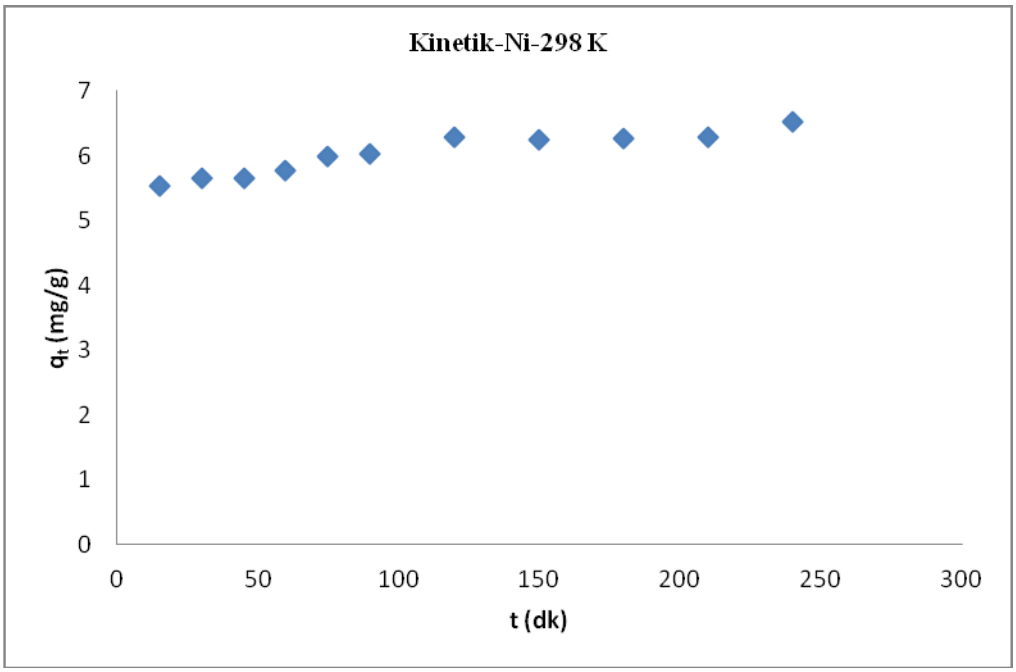
Şekil 4.63. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimleri



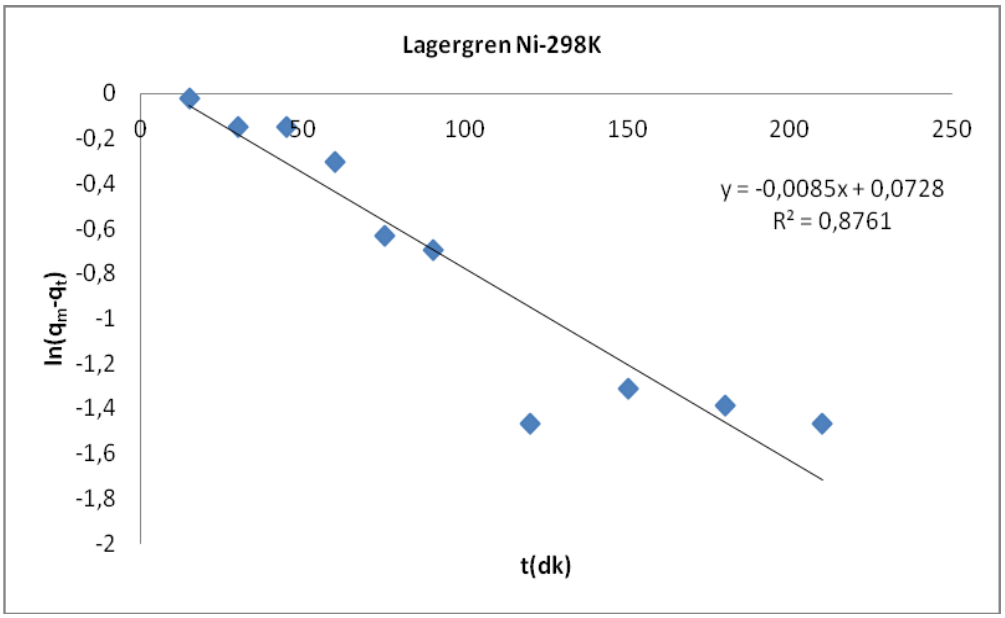
Şekil 4.64. Farklı sıcaklıklardaki Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elovich çizimleri



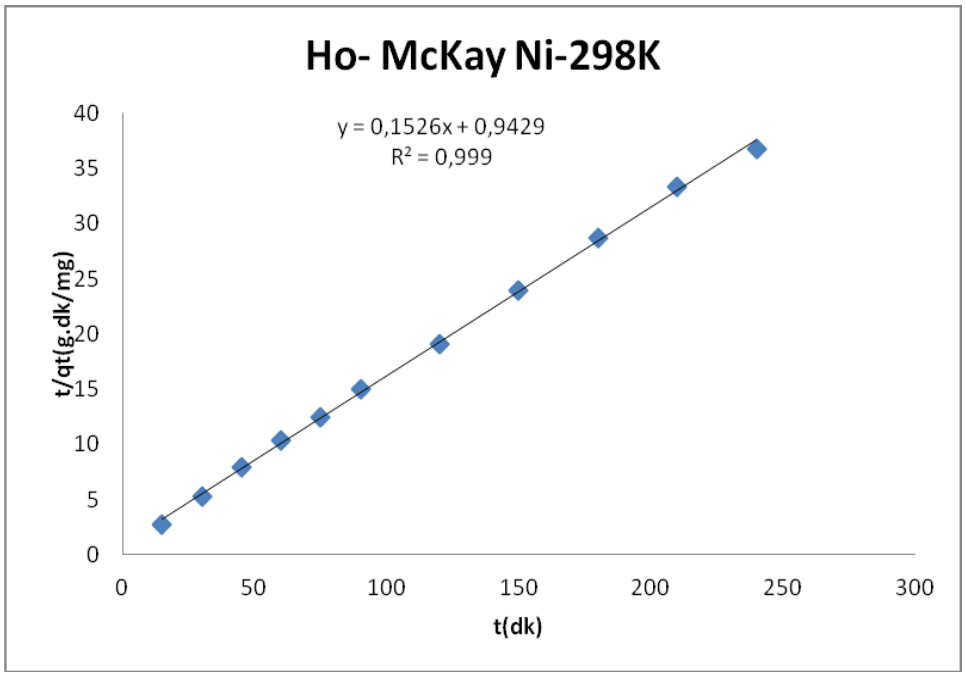
Şekil 4.65. Ni(II) çalışma grafiği



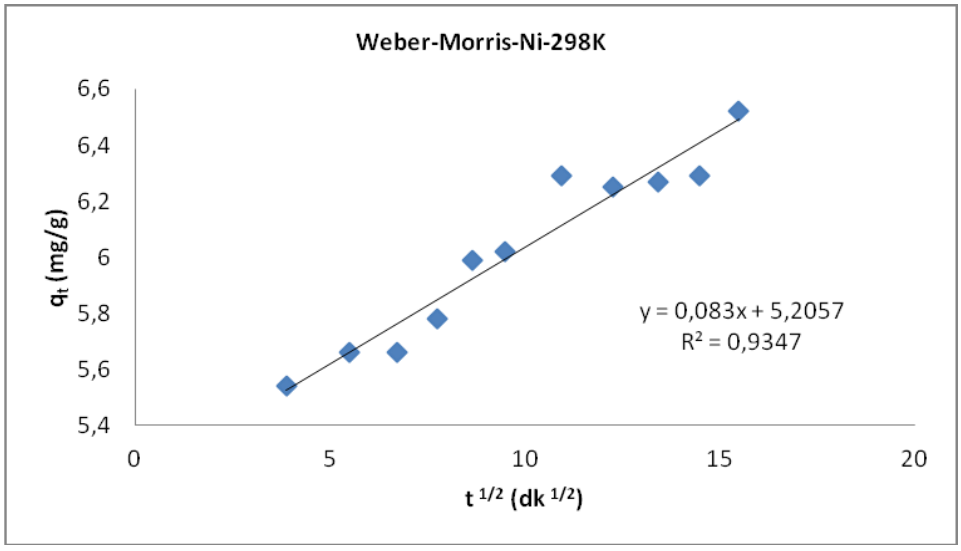
Şekil 4.66. 298K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimi



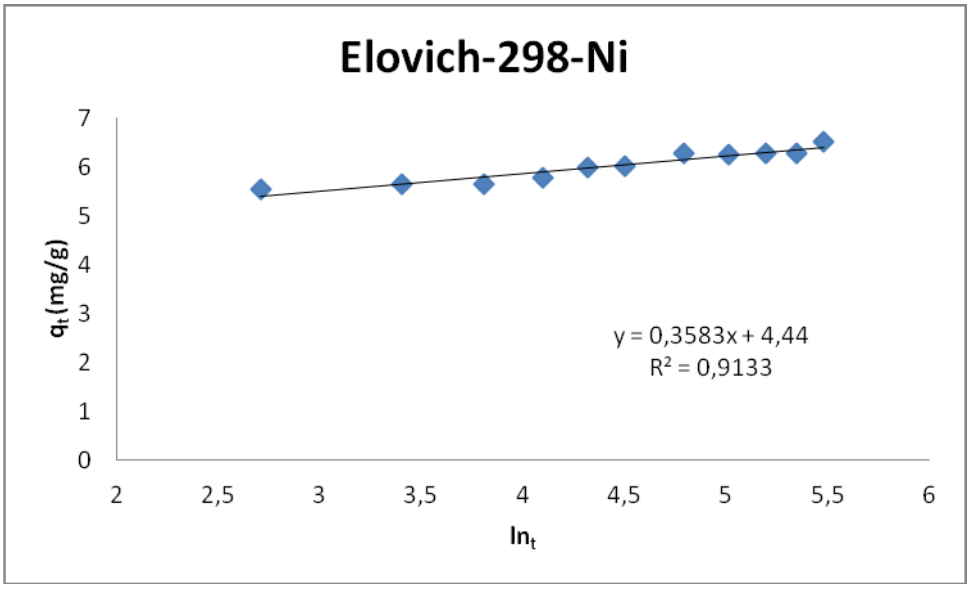
Şekil 4.67. 298K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



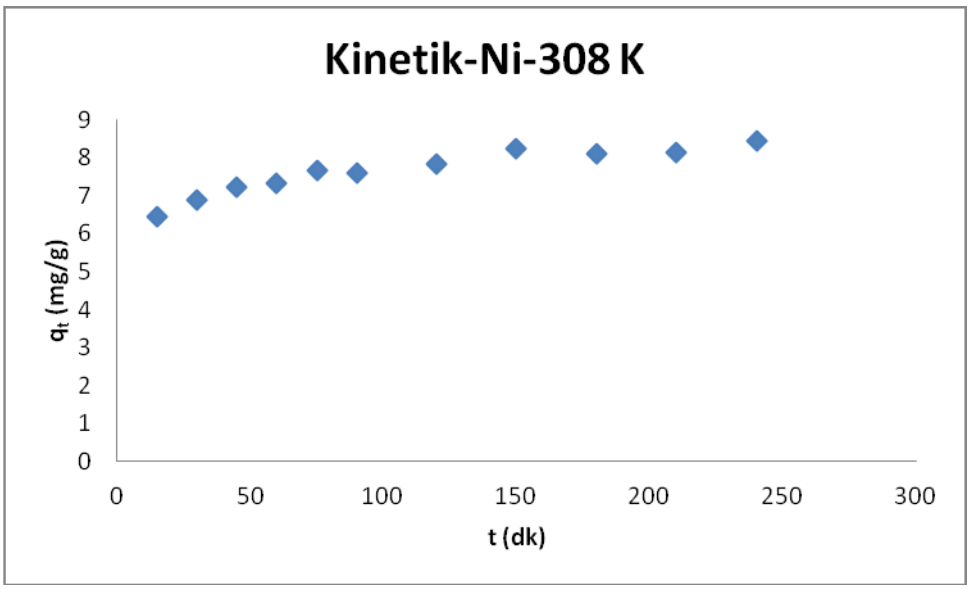
Şekil 4.68. 298K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



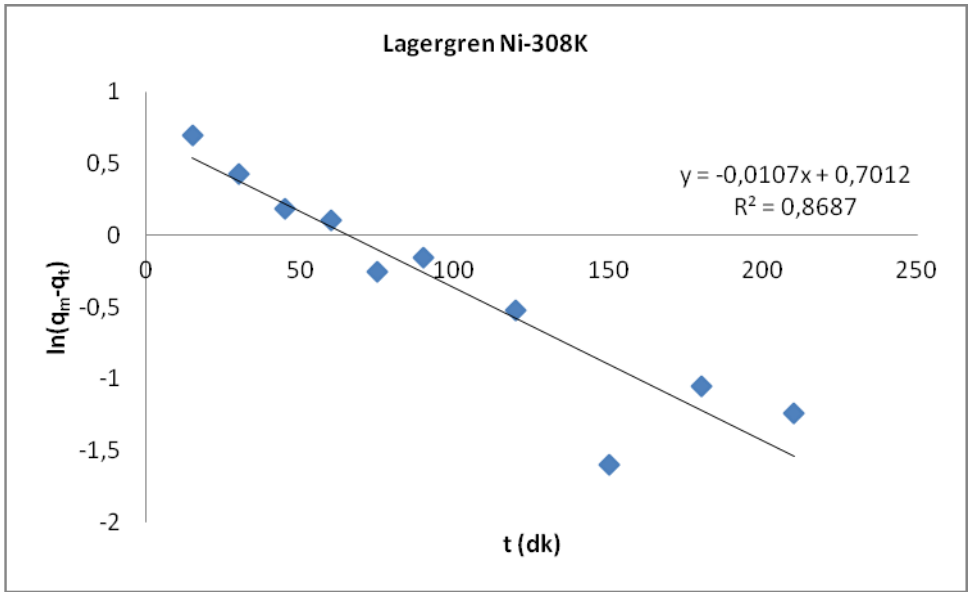
Şekil 4.69. 298K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber-Morris çizimi



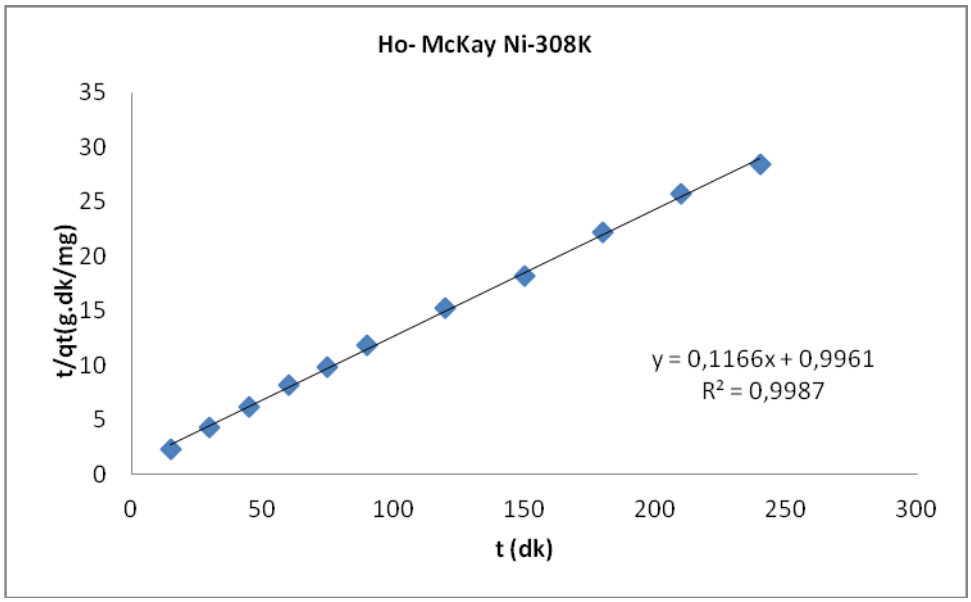
Şekil 4.70. 298K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi



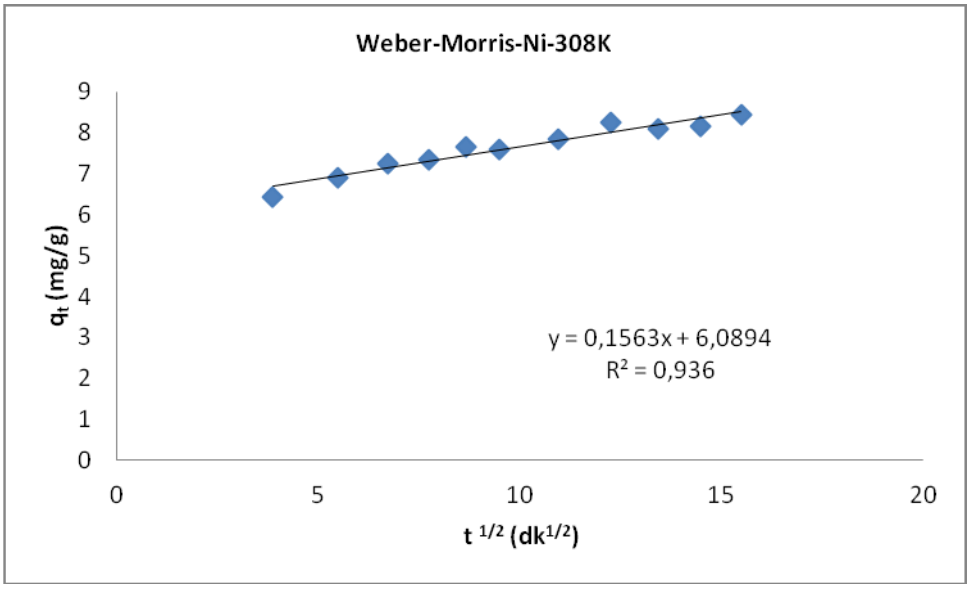
Şekil 4.71. 308K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimi



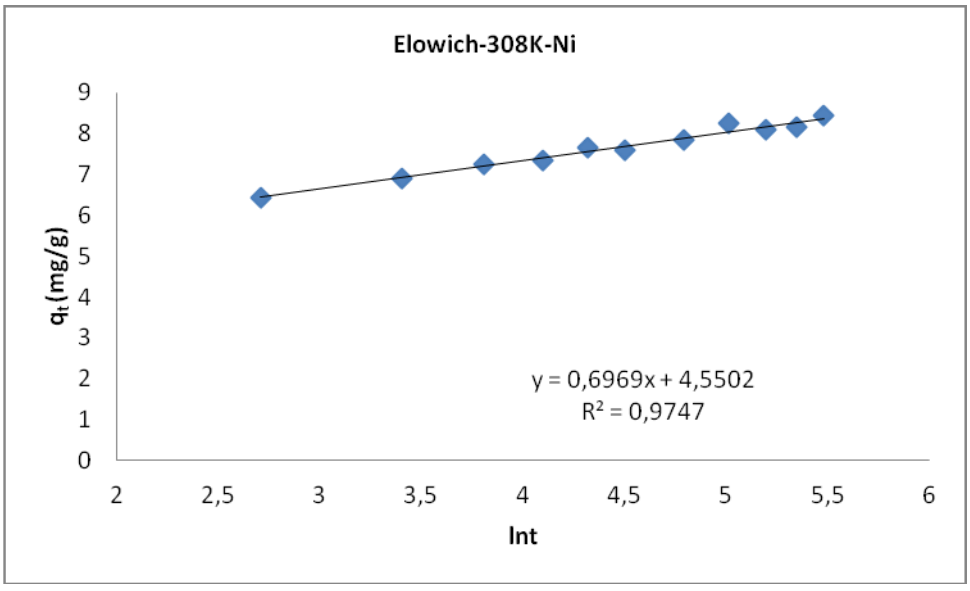
Şekil 4.72. 308K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



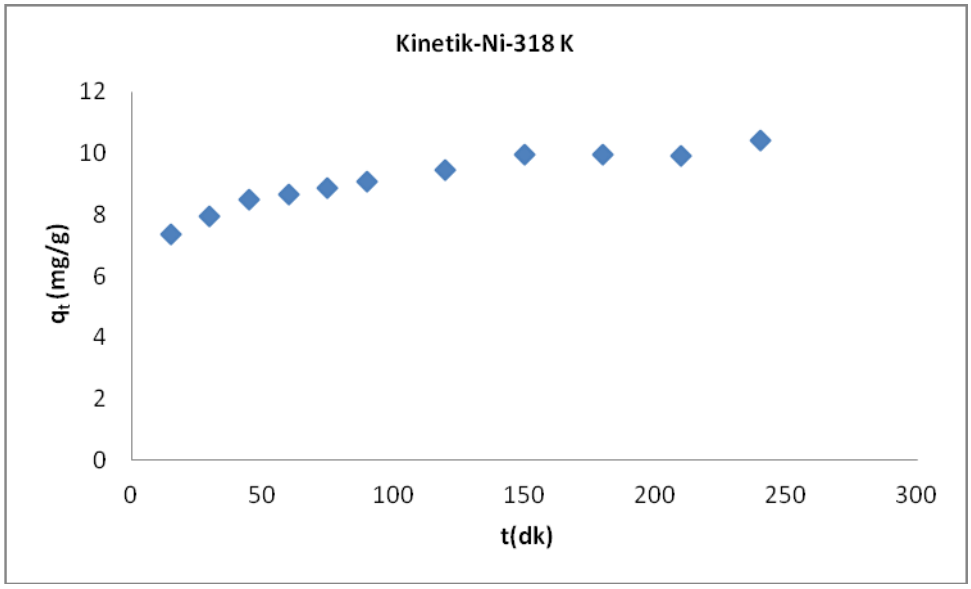
Şekil 4.73. 308K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-McKay çizimi



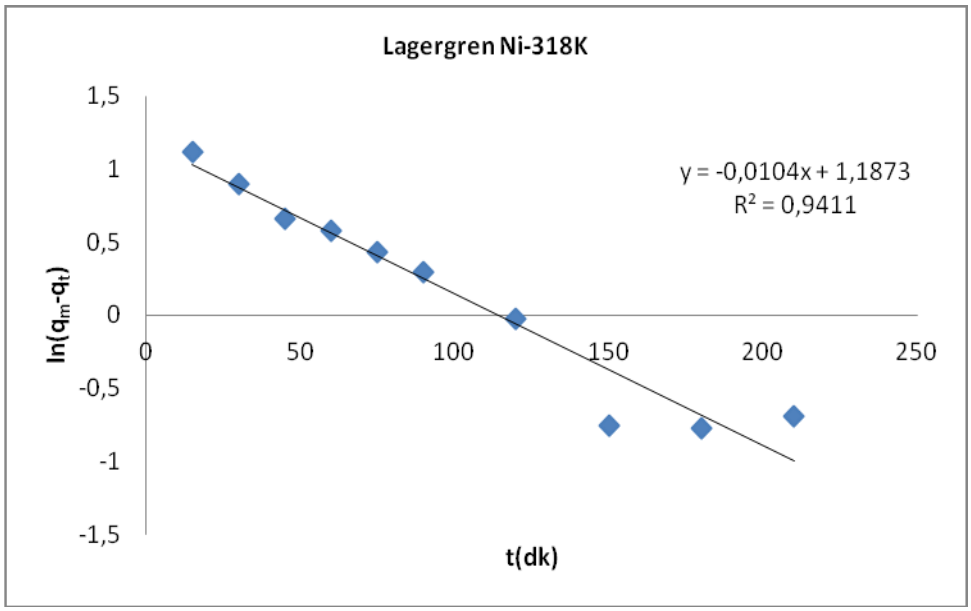
Şekil 4.74. 308K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber- Morris çizimi



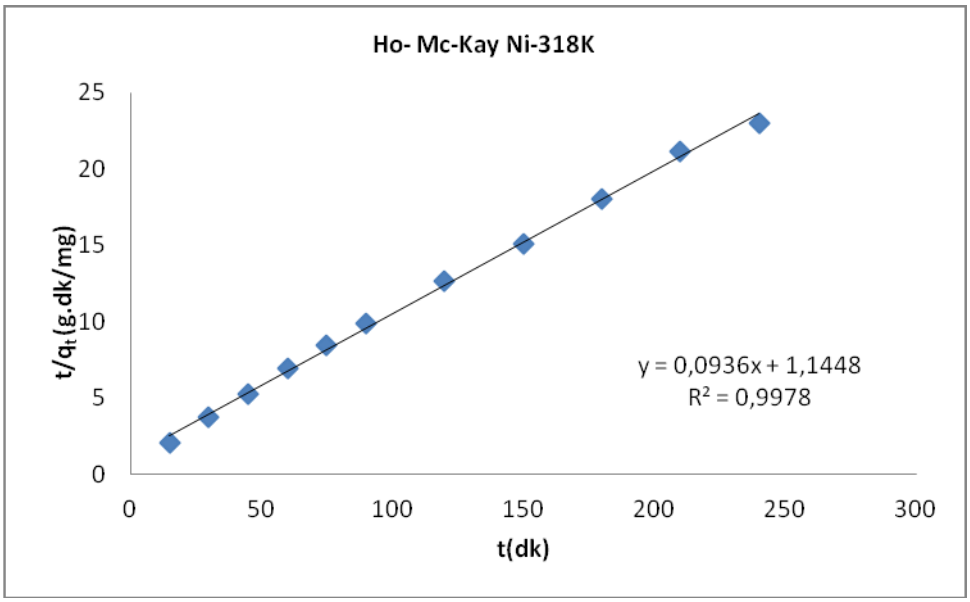
Şekil 4.75. 308K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi



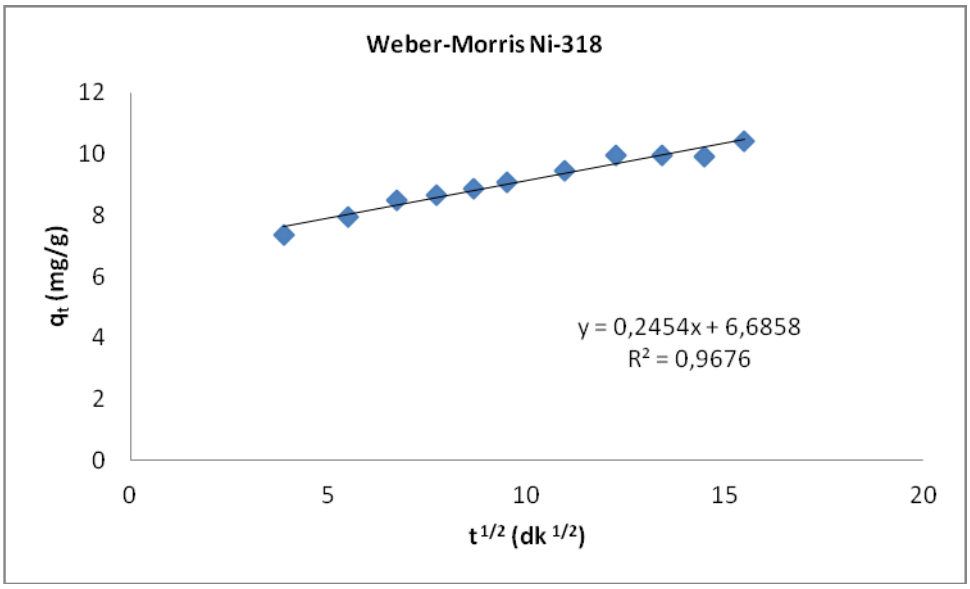
Şekil 4.76. 318K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimi



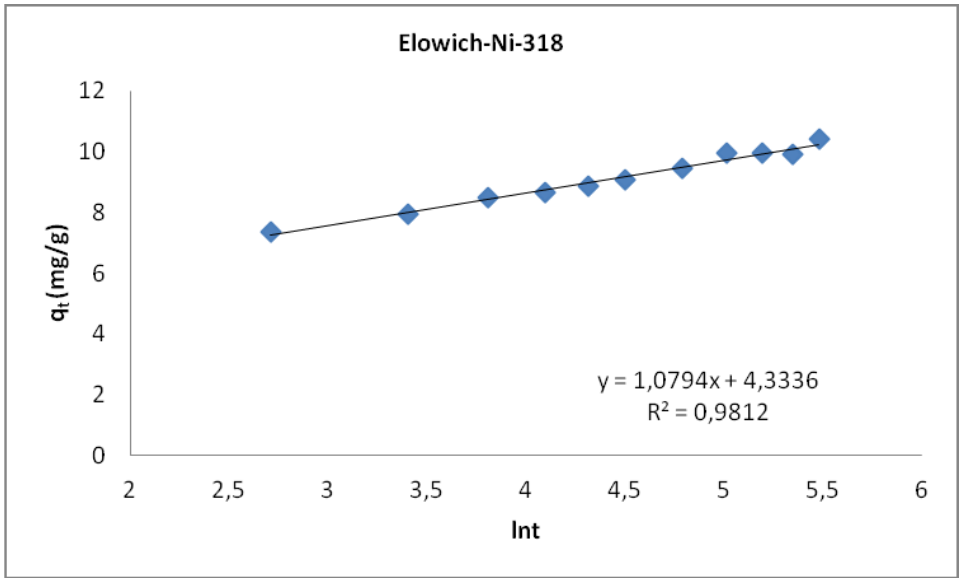
Şekil 4.77. 318K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren çizimi



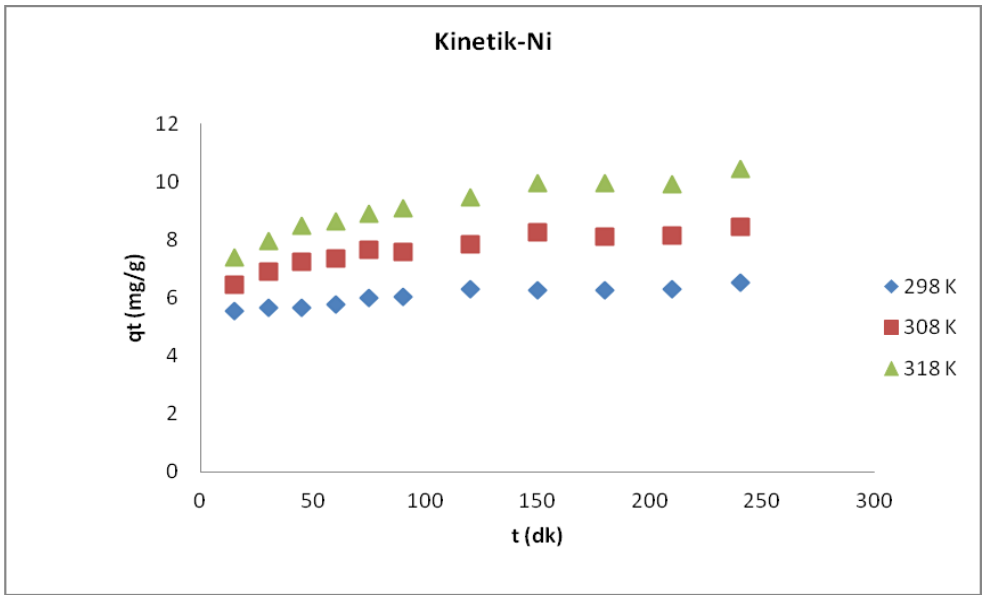
Şekil 4.78. 318K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho- Mc Kay çizimi



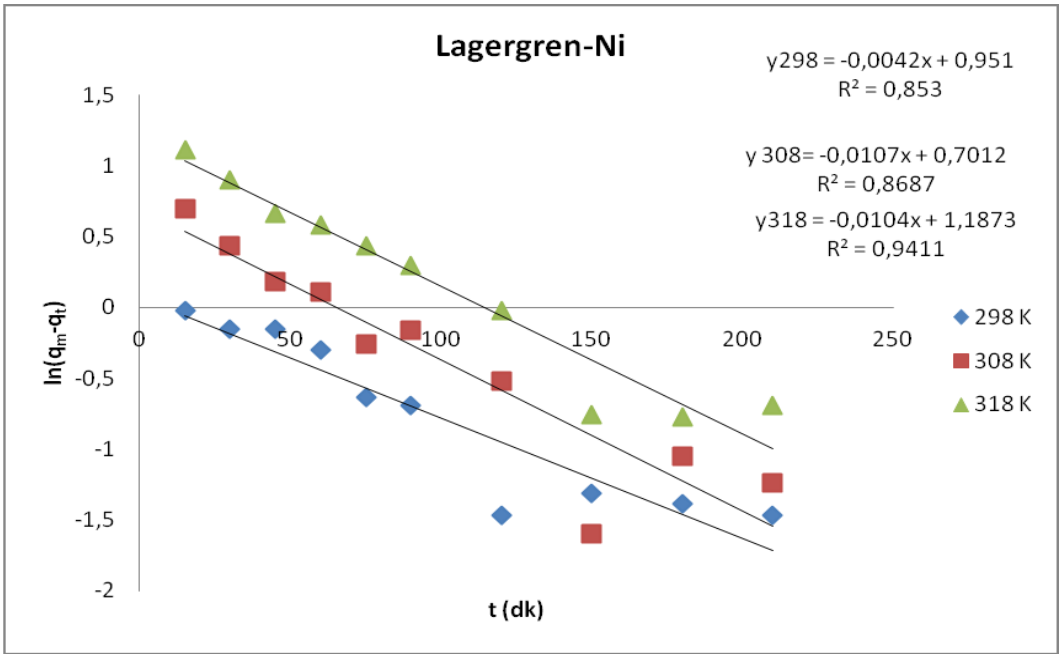
Şekil 4.79. 318K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber Morris çizimi



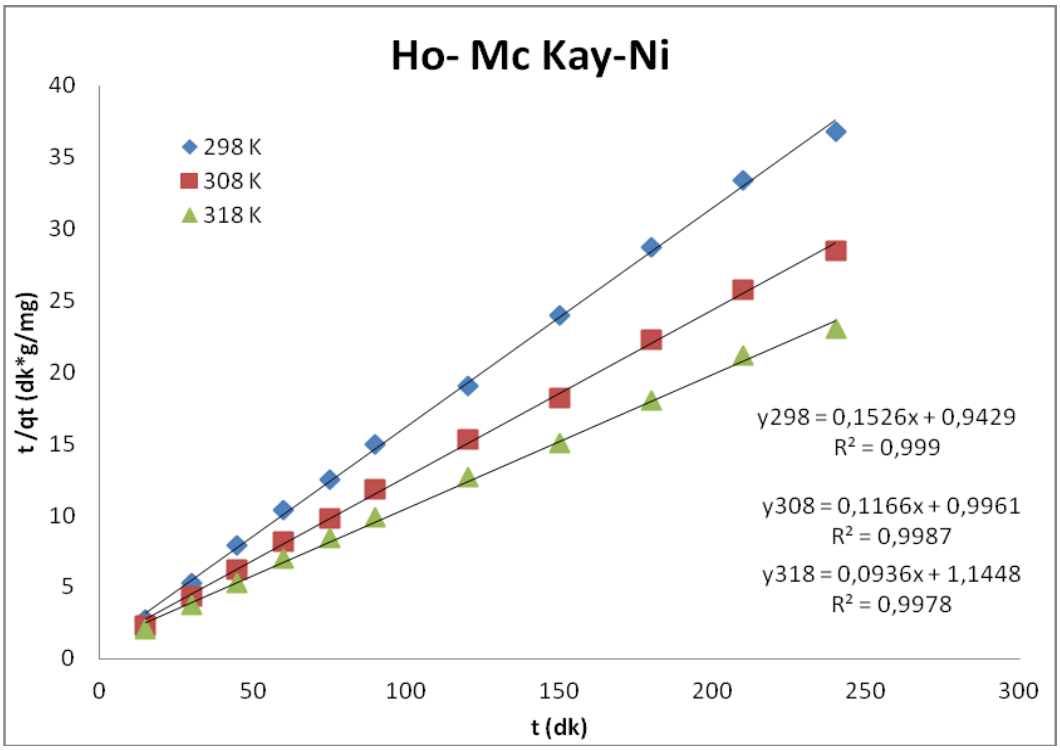
Şekil 4.80. 318K Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elowich çizimi



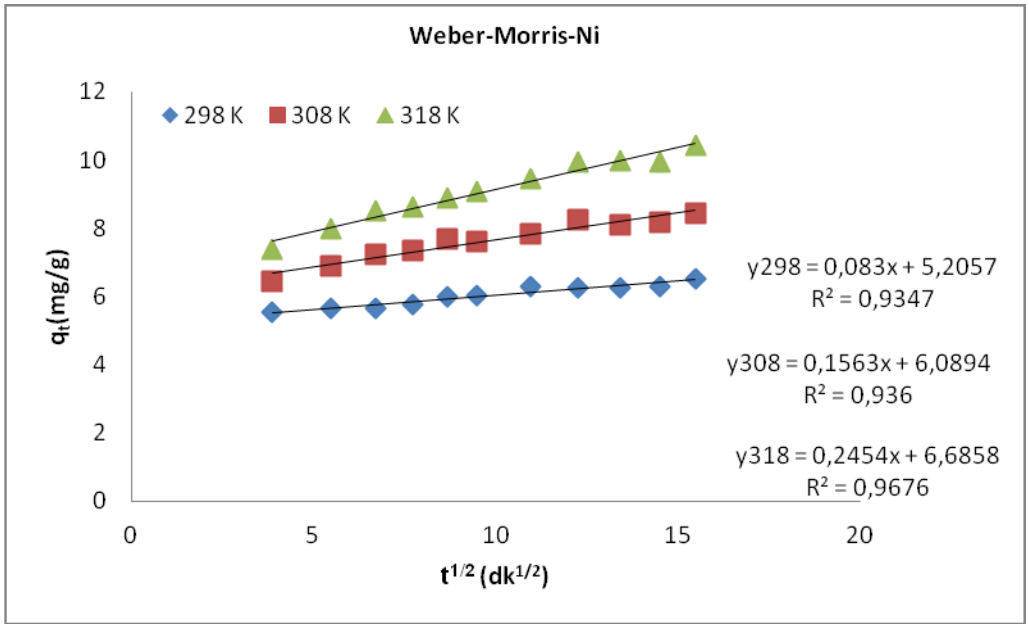
Şekil 4.81. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik çizimleri



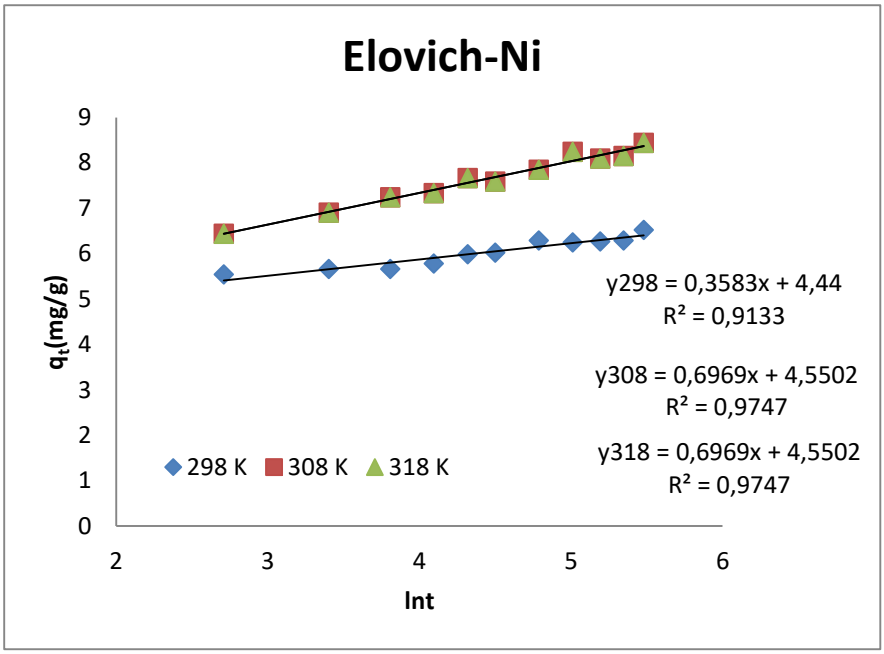
Şekil 4.82. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren kinetik çizimleri



Şekil 4.83. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Ho-Mc Kay kinetik çizimleri



Şekil 4.84. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Weber- Morris kinetik çizimleri



Şekil 4.85. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Elovich kinetik çizimleri

Çizelge 4.9. Klorit ihtiva eden kili üzerine Ni (II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerden elde edilen parametreler

Sıcaklık (^{0}K)	**Pseudo - First Order (Lagergren) Denklemi** $\ln(q_e-q_t) = \ln q_e - k_1 t$				**Pseudo - Second Order (Ho McKay) Denklemi** $t/q_t = t/q_m + 1/k_2\, q_m^2$			
	Doğru Denklemi	R^2	$k_1 = -m$	q_e	**Doğru Denklemi**	R^2	k_2	q_m
298	y=-0,0085x+0,0728	0,88	0,0085	1,08	y=0,1526x+0,9429	0,99	0,0247	6,55
308	y=-0,0107x+0,7012	0,87	0,0107	2,02	y=0,1166x+0,9961	0,99	0,0136	8,58
318	y=-0,0104x+1,1873	0,94	0,0104	3,28	y=0,0936x+1,1448	0,99	0,00766	10,68
	Weber- Morris (İntrapartikül Difüzyon Modeli) $q_t = Cb + Kwm\ \sqrt{t}$				**Elovich Modeli** $q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$			
	Doğru Denklemi	R^2	K_{WM}	Cb	**Doğru Denklemi**	R^2	β	α (x1000)
298	y=0,083x+5,2057	0,94	0,083	5,20	y=0,3583x+4,44	0,91	0,35	672
308	y=0,1563x+6,0894	0,94	0,1563	6,09	y=0,6969x+4,5502	0,97	0,70	0,98
318	y=0,2454x+6,6858	0,97	0,2454	6,68	y=1,0794x+4,3336	0,98	1,08	0,05

Çizelge 4.10. Klorit ihtiva eden kili üzerine Mn (II)'nin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verilerden elde edilen parametreler

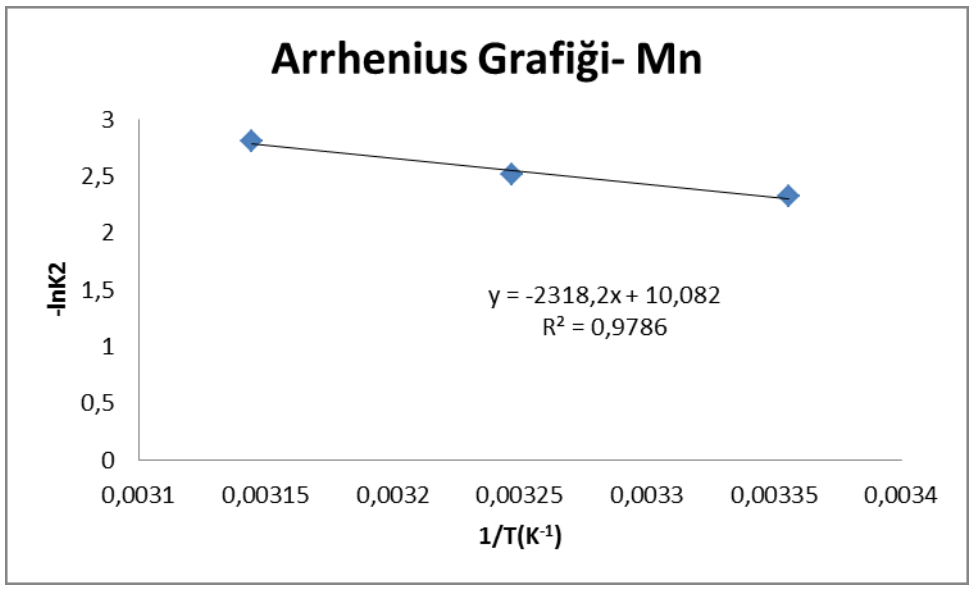
Sıcaklık (^{0}K)	**Pseudo - First Order (Lagergren) Denklemi** $\ln(q_e-q_t) = \ln q_e - k_1 t$				**Pseudo - Second Order (Ho McKay) Denklemi** $t/q_e = t/q_e + 1/k_2\, q_e^2$			
	Doğru Denklemi	R^2	$k_1 = -m$	q_e	**Doğru Denklemi**	R^2	k_2	q_e
298	y=-0,0117x-0,9609	0,41	0,0117	2,61	y=0,2087x+0,4422	0,99	0,098	4,79
308	y=-0,0008x-1,3375	0,0063	0,0008	3,81	y=0,2043x+0,5164	0,99	0,081	4,89
318	y=-0,0074x-0,9365	0,53	0,0074	2,55	y=0,1853x+0,5728	0,99	0,060	5,40
	Weber- Morris (İntrapartikül Difüzyon Modeli) $q_t = Cb + Kwm\ \sqrt{t}$				**Elovich Modeli** $q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$			
	Doğru Denklemi	R^2	K_{WM}	Cb	Doğru Denklemi	R^2	β	α
298	y=0,0207x+4,4508	0,54	0,0207	4,4508	y=0,0947x+4,2369	0,59	10,56	$2{,}55\times10^{18}$
308	y=0,015x+4,6045	0,12	0,015	4,6045	y=0,0619x+4,4786	0,11	16,16	$1{,}64\times10^{30}$
318	y=0,0226x+4,9729	0,53	0,0226	4,9729	y=0,088x+4,8065	0,42	11,36	$4{,}63\times10^{22}$

Çizelge incelendiğinde Ni(II) ve Mn(II) iyonları için en uygun kinetik modelin yalancı ikinci derece (Ho Mc Kay) hız kinetiği olduğu korelasyon katsayıları karşılaştırılarak (en yüksek R^2 değeri) belirlendi.

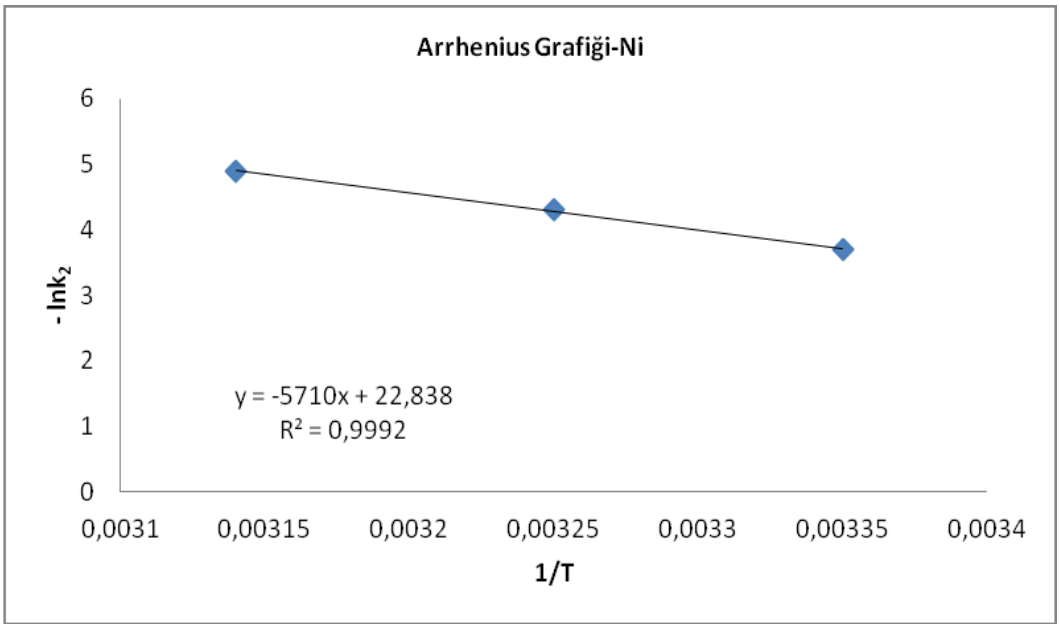
Benzer sonuçlar çalışılan diğer sıcaklıklar için de elde edilmiş ve bu değerler Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

4.5. Aktivasyon Enerjisinin Bulunması

Ni(II) ve Mn(II) iyonlarının klorit kili üzerinde tutunmasına ilişkin tepkimesinin hız kinetiği yalancı ikinci derece kinetiği olarak belirlendikten sonra, tepkimelerin aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bu amaçla, üç farklı sıcaklıkta yalancı ikinci derece kinetiğine göre Ni(II) ve Mn (II) elde edilen hız sabitleri kullanılarak 1/T'ye karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen doğruların eğiminden Ni(II) ve Mn(II) iyonları için aktivasyon enerjisi E_a hesaplandı.



Şekil 4.85. Mn(II) adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius grafiği



Şekil 4.86. Ni(II) adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius grafiği

Çizelge 4.11. Mn(II) ve Ni(II) iyonlarının Arrhenius Aktivasyon parametreleri

Element	**Denklem**	**Ea (kj/mol)**	**R^2**
Mn	y=-2318,2x+10,082	-19,27	0,9786
Ni	y=5710x-22,838	-47,47	0,9992

Çizelge 4.11. incelendiğinde Mn(II) ve Ni(II) iyonlarının Aktivasyon enerjilerinin sırasıyla -19,27 ve -47,47 kj/mol olduğu görülmektedir.

4.6. Adsorpsiyon Üzerine pH'nın Etkisi

Metal adsorpsiyonu için pH faktörü önemlidir. Ortamın pH değeri iyonize metal atomlarının kazandırdığı elektrostatik yüklerin büyüklüğünü kontrol eder. Adsorpsiyon hızı ortamın pH'sına göre değişecektir. Düşük pH da adsorpsiyon, adsorbe edici yüzey adsorpsiyonu metal üzerindeki katyon grupları ile H+ iyonları varlığına bağlı olarak pozitif yüklü olabilmektedir. Daha yüksek pH'larda kil yüzey elektrostatik çekim kuvvetleri etkisi ile negatif yüklü olabilmektedir. Mn(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon üzerine pH etkisi her iki iyon için pH= 2-6 ve aralığında çalışıldı. Deneylerdeki sonuç veriler Şekil 4.87 ve 4.88'de gösterilmiştir. Şekil 4.87 ve şekil 4.88'den görüldüğü gibi pH arttıkça adsorplanan madde miktarları artmaktadır. Bunun

nedeni kil yüzeyinde bulunan silanol ve aluminol gruplarının asit baz reaksiyonlarını vermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kil yüzeyindeki asit-baz reaksiyonları (Igwe ve ark., 2005)

$$S\text{-}OH + H^{+} \leftrightarrow S\text{-}OH_2^{+} \quad (1)$$

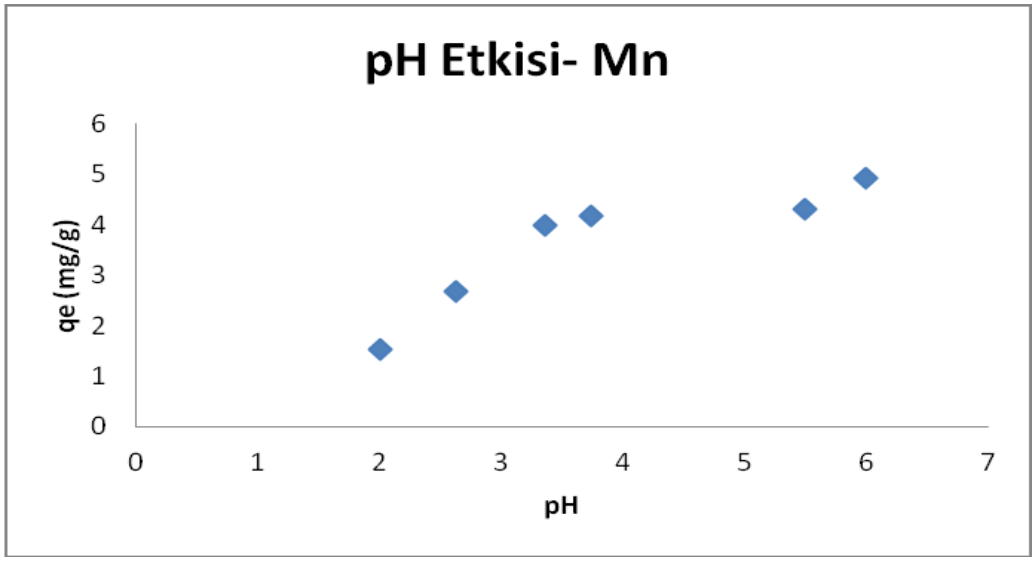
$$S\text{-}OH \leftrightarrow SO^{-} + H^{+} \quad (2)$$

$$2S\text{-}OH + M^{++} \leftrightarrow 2SO\text{-}M + 2\,H^{+} \quad (3)$$

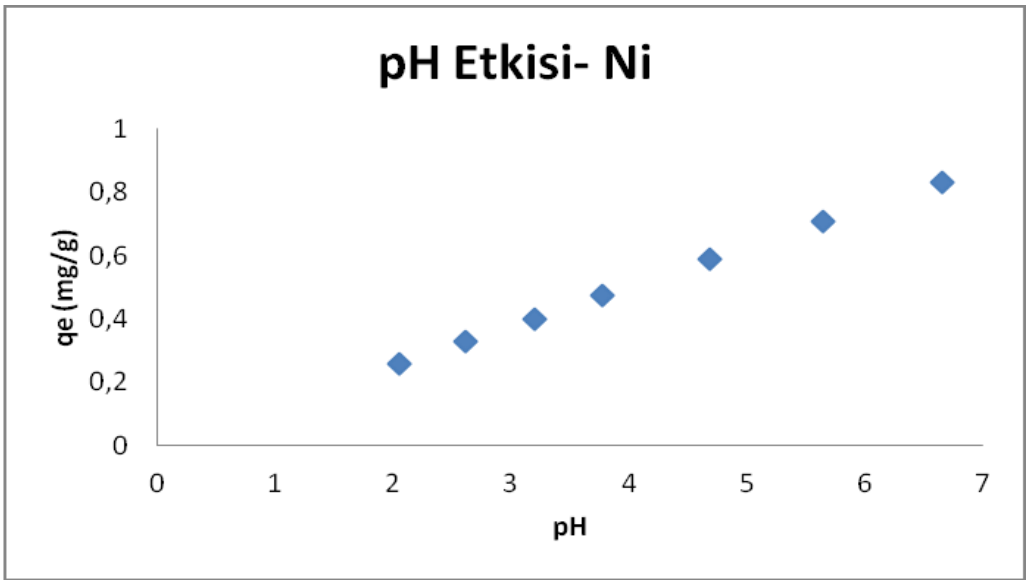
$$2S\text{-}O^{-} + M^{++} \leftrightarrow 2SO\text{-}M \quad (4)$$

Burada S :(Al ve Si) ve M^{++} : Ni(II) ve Mn(II) yi temsil etmektedir.

Ayrıca en iyi adsorpsiyonun çözünürlüğün en az olduğu pH'larda yani metalin hidroksitleri halinde çökmeye başladığı pH'larda gerçekleşir.



Şekil 4.87. Klorit ile Mn(II) adsorpsiyonuna ait pH grafiği



Şekil 4.88. Klorit ile Ni(II) adsorpsiyonuna ait pH grafiği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, doğal klorit kili (DKK) ile sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Nikel (II) ve Mangan (II) giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır. Her iki iyon için kinetik, izoterm ve termodinamik incelemeler yapılmıştır.

İzoterm verileri Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modellerine uyarlandı. Adsorpsiyon verilerinin en çok Langmuir adsorpsiyon verilerine uyduğu regrasyon katsayılarından anlaşılmaktadır. 298K, 308K ve 318K de Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla Mn(II) iyonları için 6.70, 7.53, 9.97 mgMn/g kil ve 5.69, 12.03 ve 14.26 mgNi/g kil olarak bulunmuştur.

Mn(II) ve Ni(II) adsorpsiyon kinetik verileri, the pseudo-first order, pseudo-second order, the Elovich equation and intraparticle diffusion hız denklemlerine uyarlanmış ve kinetik pseudo-second order, modeline uyum gösterdiği belirlenmiştir.

pH arttıkça Ni(II) ve Mn(II) için adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir.

Ayrıca, termodinamik veriler, Entalpi Gibbs Serbest Enerjisinin negatif olması adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Sonuç olarak, doğal klorit kili sulu çözeltilerden nikel ve mangan iyonlarının giderilmesinde etkili ve ekonomik bir adsorban olarak kullanılabileceği yargısına varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

Akın, C. 2015. Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderimi, Yüksek Lisanns Tezi**,** Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.

Aksu, Z. 2002. "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris", **Process Biochem*** 38: 89 -99

Bartczak, P., ve ark., (2015). Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study, King Saud University Arabian Journal of Chemistry, Article in press

Bennour, Hamdi, A. M. (2017). Effect of Acid Activation on Adsorption of Iron and Manganese Using Libyan Bentonite Clay, ***Chemical Science Transactions***, 2017, 6(2), 209-218.

Bhattacharyya, K.G. ve Gupta, S.S. (2009). Adsorptive Accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) Ionsfrom Water onto Kaolinite: Influence of Acid Activation, ***Adsorption Science & Technology***, 27(1), 47-68.

Cambra, K., ve ark., (1999). Martinez, T., Urzelai, A., and Alanzo, E., "Risk analysis of a farm area near a lead- and cadmium-contaminated industrial site", J. Soil Contam., 8, 527–540.

Carvalho,W.A., ve ark., (2008). Ni(II) removal from aqueous effluents by silylated clays, ***Journal of Hazardous Materials***, 153 1240–1247.

Chiou, M.S. ve Li, H.Y. (2003). Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. Chemosphere, 50:1095-1105.

Çalışkan, M., (2018). Doğal Diatomit (Çaldıran-Van) Üzerine Basic Blue Ve Neutral Red Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon Ve Denge Çalışması, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Da Fonseca M.G. ve ark. (2006). Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral, Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 288–292

Dal Bosco, S.M., ve ark., (2005). Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite, ***Journal of Colloid and Interface Science***, 281, 424–431

Dal Bosco, S.M., ve ark., (2006). Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays, ***Adsorption***, 12:133–146

Dawodu, F. A. ve Akpomie, K. G., (2014). Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution unto a Nigerian kaolinite clay, ***J. Mater. Res.Technol.***; 3(2):129–141.

Dinçer, A. (2007). Sepiyolit ve genleşmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Donat, R. ve ark., (2005). Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, ***J. Colloid Interface Sci.*** 286: 43-52.

Dursun, S. ve Köysüren, H.N.U., (2014). Sudan Kurşun ve Nikel İyonlarının Verbascumcheiranthifolium. L. Materyali ile Giderilmesi 570 Gazi Üniv. Müh., Mim. Fak. Der. Cilt 29, No 3, 2014.

Elkady, M.F. ve ark., (2011). Assement of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. Desalination, 278:412-423.

Grim, R.E. (1968). Clay Mineralogy, 2 nd. Ed.,Mc Graw Hill, New York.

Gupta, S.S., ve Bhattacharyya, K.G.(2006). Adsorption of Ni(II) on Clays, Journal of Colloid and Interface Science, 295, 21-32.

Gupta, V.K. ve Rastogi, A. (2008). Biosorption of lead from aqueous solutions by gren algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies, ***J. Hazard. Mater.*** 152, 407 -414.

Hassouna, MEM ve ark. (2014). Removal Of Iron And Manganese Ions From Groundwater Usıng Kaolın Sub Mıcro Powder And Its Modıfied Forms, International Journal of Bioassays, 3 (07), 3137-3145.

Ho, Y.S., ve Mckay, G. (1998a). Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chemical Engineering Journal, 70:115-124.

Ho, Y.S., ve Mckay, G. (1999). The sorption of lead (II) ions on peat. ***Water Research***, 33:578-584.

Igwe, J.C. ve ark., (2005). The role of pH in heavy metal detoxification by biosorption from aqueous solutions containing chelating agents, ***African Journal of Biotechnology***, 4 (10), 1109-1112.

Jiang, Ming-qin, (2010). Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay, ***Desalination,*** 252, 33–39.

Kamel, M.M. ve ark. (2004). Adsorptıon Of Some Heavy Metal Ions From Aqueous Solutıons By Usıng Kaolınıte Clay, ***Ass. Univ. Bull. Environ. Res***.,7(1), 101-110.

Karataş, M., ve ark.,(2006). "Heavy metal accumulation in irrigated soilwith wastewater", ***J. Selçuk Un. Agriculture Faculty***, 20(38), 64-67, 2006.

Karpiński, B. ve Szkodo, M. (2015). Clay Mınerals – Mıneralogy And Phenomenon Of ClaySwellıng In Oıl & Gas Industry, ***Advances In Materıals Scıence***,15(1), (43), 37-55.

Köroğlu, Ç. (2007). Ağaçlı-Bolluca (istanbul) yöresi seramik killerinin malzeme özelliklerinin araştırılması, yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kurniawan, T.A. ve ark., (2006). Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, Science of the Total Environment 366, 409–426

Krishnan, A. K. ve ark., (2011). Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith, Bioresource Technology, 102, 10239–10247.

Lakshmi, P. ve ark. (2015). An Investıgatıon Of Adsorptıon Of Manganese (Iı) On To The Clay Collected From A Pond In Tıruchırappallı, Indıa, World Journal Of Pharmacy And Pharmaceutıcal Scıences, 4(06), 714-723.

Lasheen, M.R. ve ark., (2012). Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies", ***Solid State Sci,.*** 14: 202 - 210.

Malik, U. R., ve ark., (2005). Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile, ***Talanta***, 66: 166-173.

Mishra, P. C., ve Patel, R. K. (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **168,** 319-325.

Ozacar, M.,ve Şengil, A.I. (2005). Adsorption of metalcomplex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. Bioresource Technology, 96:791-795.

Öz, B. (2012). Doğal Zeolitlerin Modifiye Edilmesiyle Elde Edilen Anyonik Reçinelerin Sulardaki BazıMetal İyonlarının Gideriminde Kullanımı, Hitit ÜniversitesiFen Bilimleri Enstitüsü

Öztürk, M. (2014). Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.

Raval N.P. ve ark., (2016), Adsorptive removal of Nickel (II) ions from aqueous environment: A rewiev, Journal of Environmental Management, 179, 1-20.

Sandeep, B.N. ve Suresha, S. (2013). NPP-modified bentonite for adsorption of Ni (II) from aqueous solution and electroplating wastewater, Internatıonal Journal Of Envıronmental Scıences, 4(1),113-122.

Sarı A. ve Tüzen, M. (2009). "Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (Amanita rubescens) biomass", ***J. Hazard. Mater.***, 164: 1004-1011.

Sarıkaya, Y. (2006). "Fizikokimya", ***Gazi Kitabevi***, Ankara, 633, 637.

Tümsek, F. ve Karabacakoğlu, B. (2012). Nikel(II) İyonlarının Sulu Çözeltiden Granül Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt 14(2) 1-6.*

Udin M., (2017) A review on the adsorption of heavy metal by clay minerals with speacial focus on the past decade Chemical Engineering, 308, 438-462

Üstün, N. (2005). Uçucu küllerin peletlenmesi ve çinko(II), bakır(I) ve krom(III) adsorpsiyonunda kulanılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Uddin M.K., (2017), Review on the asorption of heavy metals by clay minerals, special focus on the past decade, Chemical Enginering Journal, 303, 438-462.

Vieiraa, M.G.A., ve ark., (2010). Removal of Nickel on Bofe Bentonite Calcined Clay in Porous Bed, Journal of Hazardous Materials, 176, 109-118, (2010).

Yavuz O., ve ark., (2003), Removal of copper, niclel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, Water Research, 37, 948-952.

Zheng, L., ve ark., (2010). "Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk", ***J. Hazard. Mater.***, 176:650-656.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad **:** Emine Buldağ

Doğum Yeri ve Tarihi **:** Diyarbakır 25/12/1982

E-Posta **:** ebuldag@hotmail.com

Lisans **:** Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Emine Buldağ
ÖĞRENCİ NO	16803010
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2019/2020
YARIYIL	X☐ Güz ☐ Bahar
ANABİLİM DALI	Kimya Anabilim Dalı
PROGRAM	Yüksek Lisans
TEZ KONUSU	Nikel(II) Ve Mangan(II)' ın Sulu Çözeltiden Klorit İhtiva Eden Killerle Uzaklaştırılması
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	91
BENZERLİK ORANI	%20
RAPORLAMA TARİHİ	14/01/ 2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 91 sayfalık kısmına ilişkin 14/01/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 20 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

☐Kabul/Onay sayfaları hariç,
☐Kaynakça hariç
☐Alıntılar hariç/dâhil
☐Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Emine Buldağ
14/01/2019

Prof. Dr. Ömer Yavuz Tez Danışmanı 14/01/2019	Prof. Dr. Haluk Aydın **Anabilim Dalı Başkanı** 14/01/2019

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.