

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Cu(II), Ni (II) VE Co(II)’NİN KARACADAĞ SKORYASI İLE
ADSORPSİYONUNUN İZOTERM, KİNETİK VE
TERMODİNAMİK ANALİZİ**

Mehmet Can DAL

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR
Temmuz – 2021

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Mehmet Can DAL tarafından yapılan "Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'nin Karacadağ Skoryası İle Adsorpsiyonunun İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Analizi" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ömer Yavuz

Üye : Prof. Dr. Enver Aydın

Üye : Prof. Dr. İbrahim Teğin

Üye : Prof. Dr. Cafer Saka

Üye : Prof. Dr. Abdulselam Ertaş

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 27 /07 /2021

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2021

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ
ENSTİTÜ MÜDÜR V.
(MÜHÜR)

TEŐEKKÖR

Tez Danışmanım, büyüğüm, Prof. Dr. Ömer Yavuz hocama tez sürecindeki emekleri için teşekkür ederim. Tez yazım sürecinde bana destek olan öğretim görevlisi Dr. Nilgün Onursal hocama teşekkür ederim. Burada adını zikremediğim ancak, tezde büyük, küçük emeğİ olan herkese içten teşekkür ederim. Bu yıpratıcı süreçte hayata gelip, karşılıksız sevgileri ile bana yaşama sevinci ve dayanma gücü veren çocuklarım Muhammed, Zeynep Elvin ve Osman Umut: En büyük teşekkür size...

Mehmet Can DAL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
ÇİZELGE LİSTESİ	VIII
ŞEKİL LİSTESİ	X
KISALTMA VE SİMGELER	XIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon	1
1.1.1. Adsorpsiyon Türleri	1
1.1.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)	1
1.1.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)	2
1.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	3
1.2.1. pH	3
1.2.2. Sıcaklık	4
1.2.3. Yüzey Alanı	4
1.2.4. Adsorplanan Madde ve Çözünenin Özellikleri	4
1.3. Adsorpsiyon İzotermi	4
1.3.1. Freundlich İzotermi	5
1.3.2. Langmuir İzotermi	6
1.3.3. Bruanur-Emmet-Teller (BET) İzotermi	6
1.3.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	7

1.3.5.	Temkin İzotermi	8
1.4.	Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	8
1.4.1.	Yalancı Birinci Dereceli Kinetik Model (Pseudo-First Order Kinetik Modeli)	9
1.4.2.	Yalancı İkinci Dereceli Kinetik Model (Pseudo-Second Order Kinetik Model)	10
1.4.3.	Partikül İçi Difüzyon Modeli (Weber ve Morris Modeli)	10
1.4.4.	Elovich Modeli	11
1.5.	Adsorpsiyon Termodinamiği	11
1.5.1.	Entalpi (ΔH^0)	12
1.5.2.	Entropi (ΔS^0)	12
1.5.3.	Serbest Enerji Değişimi (ΔG^0)	12
1.6.	Çalışmada Kullanılan Ağır Metaller	14
1.6.1.	Bakır	14
1.6.2.	Nikel	15
1.6.3.	Kobalt	16
1.7.	Adsorplayıcı	18
1.7.1.	Adsorplayıcıların Genel Özellikleri	18
1.7.2.	Adsorplayıcının Kaynağı Karacadağ Volkanı	18
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	21
2.1.	Köşe Taşları	21
2.2.	Bazaltik Skorya Adsorpsiyonu İle İlgili Çalışmalar	21
2.3.	Bakır, Nikel ve Kobalt İle İlgili Çalışmalar	22
3.	MATERYAL VE METOT	25
3.1.	Çalışmada Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	25
3.2.	Metot	25

3.2.1.	Hazırlık	25
3.2.1.1.	Hazırlık Aşamasının Akış Şeması	25
3.2.1.2.	Konunun Belirlenmesi	26
3.2.1.3.	Literatür Çalışması	26
3.2.1.4.	Adsorplayıcının Örneklenmesi	26
3.2.1.5.	Kırma	26
3.2.1.6.	Öğütme	26
3.2.1.7.	Eleme	26
3.2.1.8.	Adsorplayıcının Karakterizasyonu	27
3.2.1.9.	Çözeltilerin Hazırlanması	27
3.2.1.10.	Adsorplayıcının Tartımı	27
3.3.	Deney Aşaması	27
3.3.1.	Deney Akış Şeması	27
3.3.2.	Su Banyolu Çalkalayıcının Şartlandırılması	27
3.3.3.	Deneyin Başlatılması	28
3.3.4.	Deneyin Sonlandırılması	28
3.3.5.	Santrifüjleme	28
3.4.	Ölçme	28
3.4.1.	A.A.S. Cihazı İle Denge ve Kinetik Konsantrasyonların Ölçülmesi	28
3.5.	Değerlendirme	29
3.5.1.	Değerlendirme Akış Şeması	29
3.5.2.	Hesaplamalar	29
3.5.3.	Tablo ve Grafiklerin Oluşturulması	30
3.5.4.	Regresyon Analizi ve Modelleme.....	30
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	31
4.1.	Adsorplayıcının Karakterizasyonu	31

4.1.1.	Minerolojik ve Petrografik Analizler	31
4.1.2.	XRD Analizi	32
4.1.3.	SEM-EDX Analizi	33
4.1.4.	XRF Analizi	34
4.1.5.	FTIR Analizi	34
4.1.6.	Yüzey Analizi	35
4.2.	Adsorpsiyon Deneyi ve Verilerin Elde Edilme Süreci	36
4.3.	Termodinamik Parametrelerin Bulunması	36
4.4.	Kinetik Çalışmalar	37
4.5.	Bakır İyonuna Ait Çalışmalar	37
4.6.	Nikel İyonuna Ait Çalışmalar	47
4.7.	Kobalt İyonuna Ait Çalışmalar	57
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	69
6.	KAYNAKLAR	71
	ÖZGEÇMİŞ	75

ÖZET

Cu(II), Ni (II) VE Co(II)'NİN KARACADAĞ SKORYASI İLE ADSORPSİYONUNUN İZOTERM, KİNETİK VE TERMODİNAMİK ANALİZİ

DOKTORA TEZİ

Mehmet Can DAL

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2021

Bu çalışmada Cu(II), Ni(II), ve Co(II) iyonlarını sulu çözeltiden gidermek için adsorplayıcı olarak, ucuz maliyetli Karacadağ Skoryası (BR1) kullanıldı. BR1; XRD, XRF, FT-IR, BET ve SEM gibi yöntemlerle karakterize edildi. BR1'in irili ufaklı gözenek hacimlerinin, toplam hacmin yarısını bulduğu görüldü. Elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Radushkevich (D-R) adsorpsiyon modellerine, kinetik veriler ise; yalancı-birinci dereceli model, yalancı-ikinci dereceli model (Ho ve McKay modeli), Weber-Morris ve Elovich modellerine uygulandı. Regresyon analizleri sonucu; denge çalışmaları için Langmuir Modeli, kinetik çalışmaları için ise yalancı-ikinci dereceli model, en uygun modeller olarak bulundu. Cu(II) iyonu 298,313 ve 328 K sıcaklıklarında yapılan adsorpsiyon deneylerinde qm değeri sırasıyla 1,83, 2,23 ve 3,09 mgg⁻¹, 298 313 v3 323 K sıcaklıklarında elde edilen qm değerleri Ni(II) için; 0,73, 1,31 ve 1,80 mgg⁻¹, Co(II) için 0,56, 0,93 ve 1,36 mgg⁻¹ olarak bulundu. Termodinamik çalışmalarda Cu(II) iyonu için 298,313 ve 328 K sıcaklıklarında ΔG değerleri sırasıyla -13,37 -17,12 ve -20,86 kJmol⁻¹; 298,313 ve 323 K sıcaklıklarında ΔG değerleri Ni(II) iyonları için sırasıyla -11,55 -15,07 ve -17,41, Co(II) iyonları için sırasıyla -10,36 -14,72 ve -17,63 kJmol⁻¹ olarak bulundu. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) için ΔH değerleri sırasıyla 61,04 58,3 ve 76,36 kJmol⁻¹ olarak bulundu. ΔS değerleri de yine sırasıyla 0,2497 0,2344 ve 0,2910 kJmol⁻¹K⁻¹ olarak bulundu. Termodinamik çalışmalarda ΔH değerlerinin pozitif değerli oluşu; adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu ve ΔG değerlerinin negatif oluşu ise olayın kendiliğinden cereyan ettiğini gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Bakır(II), Nikel(II), Kobalt(II), İzoterm, Adsorpsiyon Kinetiği, Adsorpsiyon Termodinamiği, Adsorpsiyon modelleme, Karacadağ, Skorya.

ABSTRACT

ISOTHERM, KINETIC AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF ADSORPTION OF CU(II), NI(II) AND CO(II) WITH KARACADAĞ SCORIA

DOCTORATE THESIS

Mehmet Can DAL

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

2021

In this study, to remove copper(II), Ni(II) and Co(II) ions from aqueous solutions low-cost Karacadağ scoria were used. BR1 was characterized by XRD, XRF, FT-IR BET and SEM methods. It was observed that the large and small pore volumes of BR1 amounted to half of the total volume. The equilibrium data obtained are were applied Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin Radushkevich (D-R) adsorption models, and the kinetic data were also applied to pseudo-first order model, pseudo-second order model (Ho and McKay model), Weber-Morris and Elovich models. As a result of regression analyzes; Langmuir Model for equilibrium studies and pseudo-second model for kinetic studies were found to be the most suitable models. Maximum adsorption capacity of Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions were determined as 1,83, 2,23 and 3,09 mg g^{-1} ; 0,73, 1,31 and 1,80 mg g^{-1} 0,56, 0,93 and 1,36 mg g^{-1} at 298,313 and 328 K for copper, 298,313 and 323 K respectively. Thermodynamic parameters such as free energy, enthalpy and entropy for adsorption Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions onto BR1 are determined as -13,37 -17,12 and -20,86 ; -11,55 -15,07 and -17,41; -10,36 -14,72 ve -17,63 kJ mol^{-1} for free energy (ΔG), 61,04 58,3 ve 76,36 kJ mol^{-1} for enthalpy, 0,2497 0,2344 ve 0,2910 $\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ for entropy. The positive value of ΔH in thermodynamic studies showed that The adsorption event was endothermic, also the negative ΔG values showed that the event occurred spontaneously.

Keywords: Adsorption, Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Isotherm, Adsorption Kinetics, Adsorption Thermodynamics, Adsorption Modeling, Karacadağ, Scoria.

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	3
Çizelge 4.1.	BR1'e ait SEM-EDX sonuçları	33
Çizelge 4.2.	Skorya numunesinin XRF ve EDX sonuçları	34
Çizelge 4.3.	SiO ₂ oranlarına göre örneğin sınıflandırılması	34
Çizelge 4.4.	Cu(II)'nin BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri	37
Çizelge 4.5.	Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R adsorpsiyon izotermlerine ilişkin parametreler	40
Çizelge 4.6.	Cu(II)'nin BR1 üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler	41
Çizelge 4.7.	Cu(II)'nin 298 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon verileri (C _i = 250 mgL ⁻¹)	42
Çizelge 4.8.	Cu(II)'nin 313 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetik veriler (C _i =250 mgL ⁻¹)	42
Çizelge 4.9.	Cu(II)'nin 328 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler C _i =250(mgL ⁻¹)	43
Çizelge 4.10.	Cu(II)'nin Kinetik modellerine ait parametreler	46
Çizelge 4.11.	Ni(II)'nin farklı sıcaklıklarda BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin veriler	47
Çizelge 4.12.	Ni(II)'nin BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R adsorpsiyon izotermine ilişkin parametreler	51
Çizelge 4.13.	Ni(II)'nin BR1 üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler	52
Çizelge 4.14.	Ni(II)'nin 298 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler	52
Çizelge 4.15.	Ni(II)'nin 313 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler	53
Çizelge 4.16.	Ni(II)'nin 323 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler	53

Çizelge 4.17.	Ni(II)'nin Kinetik hız modellerine ait parametreler	56
Çizelge 4.18.	Co(II)'nin farklı sıcaklıklarda BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin veriler	57
Çizelge 4.19.	Co(II) nin BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R adsorpsiyon izotermine ilişkin parametreler	61
Çizelge 4.20.	Co(II)'nin BR1 üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler	63
Çizelge 4.21.	Co(II)'nin 298 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler	63
Çizelge 4.22.	Co(II)'nin 308 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler	63
Çizelge 4.23.	Co(II)'nin 318 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler	64
Çizelge 4.24.	Co(II)'nin kinetik modellerine ait parametreler	68

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Kobaltın kullanım alanları	17
Şekil 1.2.	Kobalt, nikel ve bakır fiyatlarının yıllara göre değişimi	17
Şekil 3.1.	AAS ile denge ve kinetik konsantrasyonlarının ölçülmesi	29
Şekil 4.1.	Karacadağ volkanı skoryası ait XRD verileri	32
Şekil 4.2.	BR1'e ait SEM görüntüsü	33
Şekil 4.3.	BR1'e ait SEM- EDX görüntüleri	33
Şekil 4.4.	Karacadağ volkanı skoryasının FTIR spectrumu	35
Şekil 4.5.	BR1'e ait BET deneyi grafiği	36
Şekil 4.6.	Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin BR1 üzerindeki adsorpsiyon izotermi	38
Şekil 4.7.	Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin BR1 üzerindeki doğrusal Freundlich izotermi	38
Şekil 4.8.	Cu(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal Langmuir izotermi	39
Şekil 4.9.	Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin BR1 üzerindeki Temkin doğrusal izotermi	39
Şekil 4.10.	Cu(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal D-R izotermi	40
Şekil 4.11.	Cu(II)'nin farklı konsantrasyon değerlerine ait lnKd grafiği	41
Şekil 4.12.	Cu(II)'ye ait Van't Hoff grafiği	41
Şekil 4.13.	Cu(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyon temas süresinin etkisi	43
Şekil 4.14.	Cu(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Yalancı-Birinci Dereceli Kinetik grafiği	44
Şekil 4.15.	Cu(II)'nin farklı sıcaklıklarda BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Yalancı-İkinci Dereceli kinetik (Ho-McKay) grafiği	44
Şekil 4.16.	Cu(II)'nin farklı sıcaklıklara ait BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Weber-Morris (Intra-particle difussion) grafiği	45

Şekil 4.17.	Cu(II)'nin farklı sıcaklıklara ait, BR1 üzerindeki Elovich kinetik grafiği	45
Şekil 4.18.	Ni(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyon izotermi	48
Şekil 4.19.	Farklı sıcaklıklardaki Ni(II)'nin BR1 üzerindeki doğrusal Freundlich izotermi	48
Şekil 4.20.	Ni(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal Langmuir izoterm grafikleri	49
Şekil 4.21.	Ni(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal Temkin izoterm grafikleri	49
Şekil 4.22.	Ni(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal D-R izoterm grafikleri	50
Şekil 4.23.	Ni (II)'nin farklı konsantrasyon değerlerine ait $\ln K_d$ grafiği	51
Şekil 4.24.	Ni(II)'ye ait Van't Hoff grafiği	52
Şekil 4.25.	Ni(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyon temas süresinin etkisi	53
Şekil 4.26.	Ni(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Yalancı-Birinci Dereceli Kinetik grafiği	54
Şekil 4.27.	Ni(II)'nin farklı sıcaklıklarda BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Yalancı-İkinci Dereceli (Ho-McKay) grafiği	54
Şekil 4.28.	Ni(II)'nin farklı sıcaklıklara ait BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Weber-Morris (Intra-particle difussion) grafiği	55
Şekil 4.29.	Ni(II)'nin farklı sıcaklıklara ait, BR1 üzerindeki Elovich kinetik grafiği	55
Şekil 4.30.	Co(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyon izotermi	58
Şekil 4.31.	Farklı sıcaklıklardaki Co(II)'nin BR1 üzerindeki doğrusal Freundlich izotermi	58
Şekil 4.32.	Co(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyon izotermi	59
Şekil 4.33.	Co(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal Langmuir izoterm grafikleri	59
Şekil 4.34.	Co(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal D-R izoterm grafikleri	60

Şekil 4.35.	Co(II)'nin farklı konsantrasyon değerlerine ait $\ln K_d$ grafiği	62
Şekil 4.36.	Co(II)'nin farklı sıcaklık değerlerine ait Van't Hoff grafiği	62
Şekil 4.37.	Co(II) iyonuna ait 298K sıcaklığındaki çalışma grafiği	64
Şekil 4.38.	Co(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyon temas süresinin etkisi	65
Şekil 4.39.	Co(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait Lagergren çizgisel (pseudo first order) grafiği	65
Şekil 4.40.	Co(II)'nin farklı sıcaklıklarda BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Ho-McKay (pseudo second order) grafiği	66
Şekil 4.41.	Co(II)'nin farklı sıcaklıklara ait BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Weber-Morris (Intra-particle difussion) grafiği	66
Şekil 4.42.	Co(II)'nin farklı sıcaklıklara ait, BR1 üzerindeki Elovich kinetik grafiği	67

KISALTMA VE SİMGELER

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
a.k.b.	: Atomik kütle birimi
b	: Adsorpsiyon enerjisi veya adsorplananın adsorplanma eğilimi ile ilgili sabit Langmuir izoterm sabiti (Lmg^{-1})
BET	: Brunauer, Emmett, Teller izotermi
C_e	: Çözünenin çözeltideki denge derişimi (mgL^{-1})
C_i	: Adsorplananın başlangıç derişimi (mgL^{-1})
C_t	: Adsorplananın anlık derişimi (mgL^{-1})
dk	: Dakika
E	: Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi
ϵ	: Polanyi potansiyeli
FTIR	: Fourier transform infrared
G	: Gram
J	: Joule
K	: Kelvin
k_1	: Yalancı birinci dereceli eden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
k_2	: İkinci dereceli adsorpsiyon hız sabiti ($gmg^{-1}dk$)
K_d	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_F	: Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı [$(mgg^{-1})(mgL^{-1})^{-1/n}$]
K_T	: Maksimum bağlanma enerjisine ilişkin Temkin bağlanma denge sabiti (Lmg^{-1})
K_{WB}	: Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($mgg^{-1}dk^{-1/2}$)
L	: Litre
ln	: Doğal logaritma
log	: Logaritma
m	: Adsorban kütlesi (g)
m	: Metre
M	: Molar
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
n	: Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı
q_e	: Dengede adsorplanan madde miktarı (mgg^{-1})
q_{max}	: Adsorpsiyon kapasitesi (mgg^{-1})

q_t	: Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
R	: İdeal gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
R^2	: Regresyon katsayısı
T	: Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$, K)
t	: Zaman (dk)
V	: Çözelti hacmi (L)
ve ark.	: ve arkadaşları
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
ZPC	: Sıfır Noktası Yükü
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1})
ΔH	: Entalpi değişimi (kJ mol^{-1})
ΔS	: Entropi değişimi ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

1. GİRİŞ

1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, adsorplayıcı maddenin yüzeyi ile, adsorplanan madde arasında, atom molekül veya iyonların birbirine bağlanmasıyla meydana gelen fiziksel veya kimyasal olaydır.

Adsorplayan ya da adsorban; sıvı yada gaz fazındaki molekülleri yüzeyde tutan madde, adsorplanan ya da adsorbat ise katının yüzeyinde tutunan madde olarak tanımlanmaktadır (Onursal ve ark. 2020, Onursal ve ark. 2019). Moleküllerin katının yüzeyinde tutulma olayı adsorpsiyon iken absorpsiyon ise moleküllerin katı içine nüfuz ederek homojen olarak çözünmesi olayıdır (Güzel 1991). Bir maddenin üzerine gönderilen belirli bir dalga boyunda ki ışığı soğurması da absorpsiyondur.

Adsorpsiyon işlemi son yıllarda kararlı olan kirleticilerin arıtılmasında çok verimli sonuçlar verdiği için oldukça rağbet görmektedir.

Günümüzde ucuz, kolay temin edilebilen ve adsorplama kapasitesi yüksek olan mısır koçanı, mandalina ve portakal kabukları, fıstık kabuğu, talaş, pirinç kabukları, mantar, maya ve algler gibi biyolojik kökenli adsorplayıcılar daha çok kullanılmaktadır.

Adsorplanan ile adsorplayan molekülleri arasında, çekim kuvveti nedeni ile 2 tür adsorpsiyon gerçekleşir. Bunlar; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyondur.

1.1.1. Adsorpsiyon Türleri

1.1.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Fizisorpsiyon, adsorplayıcı - adsorplanan molekülleri arasında çekim kuvvetlerinin zayıf olduğu adsorpsiyon çeşididir. Bu şekilde gerçekleşen adsorpsiyon olayında adsorban ile adsorbat arasında hiç bir şekilde elektron paylaşımı meydana gelmez. Bu nedenle adsorbe olan bir adsorbat sıcaklık artırılarak veya basınç azaltılarak rahatlıkla desorbe olabilir yani işlem tersinirdir. Katı yüzeyinde yüksek konsantrasyondaki moleküller adsorban üzerinde gevşek bir tabaka oluşturup hareketli bir şekilde kalırlar bu durumda katı yüzeyden diğer faza geçebilirler (Dinçer 2007). Fiziksel adsorpsiyon da zayıf Van der Waals etkileşimleri haricinde dipol-dipol ve Hidrojen bağları gibi diğer zayıf bağlarda bulunabilir.

Fiziksel adsorpsiyon da aktivasyon enerjisi düşük olduğundan (5-40 kJ/mol) sıcaklığın düşük olduğu ortamlarda gerçekleşir. Yani fiziksel adsorpsiyonsa sıcaklık ile adsorpsiyon ters orantılıdır. Moleküller veya iyonlar adsorplayıcının belirli gözeneklerine girmez, yüzeyin her tarafında serbestçe bağlanır ya da yüzeyi tamamen kaplar. Bu sebeple adsorban desorpsiyon olayından sonra tekrar kullanılabilir.

Fiziksel adsorpsiyonun sanayi ve endüstride kullanılmasının nedeni düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, yinelenabilir olması ve ekonomik bir süreç olmasıdır (Baylan 2013).

1.1.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorplayıcı arasında oluşan bağlar kuvvetlidir. Burada moleküller yüzeye Valans kuvvetleri tutunurken, bu kuvvetler fiziksel adsorpsiyondaki Van der Waals kuvvetlerinden daha güçlü olan iyonik ve kovalent bağlarla bağlanırlar. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplananın molekülleri yüzey molekülleri ile gerçek bir reaksiyon meydana getirirler. Bu esnada adsorbatın elektronik yapısı önemli derecede değişir ve adsorplayıcının yüzeyinde tek tabaka oluşur. Bu tek tabaka tüm yüzeyi kapladığında adsorplayıcının adsorpsiyon kapasitesi dolmuş olur.

Kimyasal adsorpsiyon olayı fiziksel adsorpsiyon kadar sık gerçekleşmez. Bu süreç tersinir değildir ve hem adsorplayıcının hem de adsorplananın molekül yapısı değişir. Bu sebeple kullanılan hem adsorplayıcının hem de adsorplananın geri kazanımı yoktur (Sarıkaya 2000).

Kimyasal adsorpsiyon sıcaklık arttıkça artan bir süreçtir yani endotermiktir. Bu süreç sonunda açığa çıkan ısı miktarı da fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan enerjiden çok daha büyüktür.

Bazı adsorpsiyon süreçlerinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon beraber meydana gelmektedir. Düşük sıcaklıklarda fizisorpsiyon gerçekleşirken, yüksek sıcaklıklarda ise kemisorpsiyon olayı görülmektedir.

Çizelge 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Hünür 2019)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisi	Adsorbatın kritik sıcaklığı altında gerçekleşir	Adsorban ile adsorbat arasında kimyasal ilgi gerektirir.
Sıcaklık	Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalır ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.	Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon da artar ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.
Etkin olan kuvvetler	Daha çok Van der waals bağları etkilidir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkilidir.
Adsorpsiyon ısısı	Adsorbatın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol).	Kimyasal tepkime ısısı mertebesindedir (10-100 kcal/mol).
Olayın hızı ve aktiflenme hızı	Oldukça hızlıdır. Aktiflenme enerjisi sıfıra yakındır.	Tepkimenin hızını aktiflenme enerjisi belirler.
Yüzeyin dolması	Tek tabakalı veya çok tabakalı gerçekleşir.	tek tabakalı gerçekleşir.
Adsorpsiyon entalpisi	5-40 kJ/mol	40-800 kJ/mol
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir. Adsorplanmış faz sıcaklığın artırılması ve basıncın düşürülmesiyle rahatlıkla desorplanabilir.	Genellikle tersinmezdir. Adsorplanmış fazın desorpsiyonu çok zordur ve ürünler kimyasal tepkimenin ürünleri de olabilir

1.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon sürecini; ortamın pH'sı, sıcaklığı, adsorplanan madde, adsorplayıcı madde, olayın gerçekleştiği ortamdaki konsantrasyon, yüzey yapısı ve genişliği gibi etmenlerden etkilenmektedir.

1.2.1. pH: Ortamın pH'sı adsorpsiyon olayını etkileyen önemli etkenlerden birisidir. Genel olarak adsorplayıcıların yüzeyi negatiftir. Bu yüzden pozitif yüklü kanyonları kolayca adsorplarlar. Burada pozitif yük ile negatif yük arasında elektrostatik çekim kuvvetleri etkili olur.

Düşük pH'larda yani hidronyum iyonlarının fazla olduğu durumlarda hidronyum iyonu ile boyar maddenin katyonu arasında bir yarışma meydana gelir.

Yüksek pH'larda ise boyar maddenin katyonu ile OH⁻ iyonları arasında bir reaksiyon meydana gelir. Bu yüzden yüksek pH'larda adsorpsiyon azalır.

Adsorpsiyon çalışırken yüzeyin (-) veya (+) olması çok önem taşır. Yüzeyin yükünü tespit etmek için adsorbanın ZPC değerini bulmak gerekir. ZPC'nin altındaki değerlerde yük pozitif, üstündeki değerlerde ise yüzeyin yükü negatif olur.

1.2.2. Sıcaklık: Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden birisi de sıcaklıktır. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi adsorpsiyon entalpisine bağlıdır. Eğer adsorpsiyon ekzotermik (yani ΔH_{ads} negatif) ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyon pozitif (yani ΔH_{ads} pozitif) ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artar.

1.2.3. Yüzey Alanı: Adsorpsiyon süreci; satıl etkileşim süreci olduğu için, adsorpsiyonun büyüklüğü sathın alanına bağlıdır. Adsorbanın fizikokimyasal yapısı, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı spesifik yüzey alanı ile orantılı olduğundan adsorpsiyonu da etkilemektedir. Bu nedenle adsorplayıcının yüzey alanının büyük, partikül boyutunun küçük ve gözenekli bir yapıda olması daha çok tercih edilmektedir.

1.2.4. Adsorplanan Madde ve Çözününün Özellikleri: Maddelerin çözünürlük miktarı ile adsorpsiyon arasında zıt bir ilişki bulunmaktadır. Başka bir deyişle; adsorplanan madde suda ne kadar az çözünürse adsorpsiyon o kadar azalır. Çözünmüş madde sisteme ne kadar kuvvetli bir şekilde bağlanırsa, yani hidrofob özellikleri ne kadar zayıf olursa, adsorplayıcının yüzeyine tutunması da o ölçüde az olur. Aynı ortamda hidrofil grup içeren bir adsorbat, hidrofob grup içeren adsorbata göre daha az adsorplanır. İnorganik bileşikler yapılarında ki hidrofilik gruplardan dolayı az adsorplanırken, hidrofob maddeler daha çok adsorplanır.

1.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH'da, adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_e , mg g^{-1}) ile çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (C_e , mg L^{-1}) arasındaki denge durumunu ifade eden grafiklerdir (Okumuş ve Doğan 2019).

Her ne kadar sabit sıcaklıkta, denge anındaki gram adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarı ile dangedeki çözelti konsantrasyonu veya dangedeki gazın basıncı arasındaki ilişkiyi gösteren grafik olarak tanımlanıyorsa da Temkin, Fowler, Kiselev veya Hil-de Boer gibi θ ile C_e arasındaki ilişkiyi gösteren izotermi de vardır.

Adsorpsiyon izotermlerine bakılarak adsorpsiyon sürecinin adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki ilişki, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi, yüzeyin alanı, adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde gerçekleştiği gibi bir takım bilgiler edinilebilir.

Deneysel verileri değerlendirmek için birçok adsorpsiyon denklemi elde edilmiştir. Ancak genellikle Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmaktadır.

1.3.1. Freundlich İzotermi

Alman fizikokimyacı Finlay Freundlich tarafından öne sürülmüştür (Freundlich 1909). Bu modele göre adsorpsiyon olayı tersinirdir ve tek tabakalı ile sınırlı değildir. Adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanma miktarı da artar. Bu yüzden maksimum adsorpsiyon hakkında tahmin yürütülemez.

Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemi;

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

şeklindedir. Doğrusal hali ise;

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

şeklinde verilir. Burada;

C_e ; Dengedeki derişim (mgL^{-1})

q_e ; Dengede adsorplanan miktar (mgg^{-1})

K_F ; Freundlich sabiti (mgg^{-1})

n ; Adsorpsiyon şiddeti

değerlerini ifade etmektedir.

Log C_e 'nin log q_e 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ değerini verir, kayma değeri de log K_F değerini verir. Bu verilerden n ve K_F değerleri hesaplanır.

1.3.2. Langmuir İzotermi

1916 yılında Amerikalı Irving Langmuir tarafından türetilmiştir. Bu adsorpsiyon izotermi tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon için kullanılır. Buna göre adsorplayıcı maddenin yüzeyinde belli sayıda aktif alan vardır ve bu alanlara sadece bir molekül, atom veya iyon adsorplanabilir. Langmuir izoterm modelinin doğrusal olmayan orijinal hali denklem 1.3. teki gibidir.

$$q_s = \frac{q_{max} bP}{1+bP} \quad (1.3)$$

Gazlar için oluşturulmuş olan denklem, çözeltilere uyarıldığında P yerine C_e alınır. Doğrusal Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.4)$$

şeklinde verilir.

Burada;

P; Adsorplanan gazın dengedeki kısmi basıncı (atm)

C_e ; Adsorbanın ait denge derişimi (mgL^{-1})

q_e ; Denge anındaki adsorbanın maddenin miktarı (mgg^{-1})

q_m ; Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mgg^{-1})

b; Langmuir sabiti (Lmg^{-1})

K_L ; Langmuir sabiti (Lmg^{-1})

değerlerini ifade etmektedir.

C_e , C_e/q_e 'ye karşı grafiğe geçirilir. Oluşan doğrunun eğimi $1/q_m$ 'yi, kayma değeri $1/(q_m K_L)$ değerini verir. Bu verilerden q_m ve K_L değerleri hesaplanır

1.3.3. Bruanur-Emmet-Teller (BET) İzotermi

$$\frac{P}{n_a(P^0-P)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)}{n_m^a C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (1.5)$$

Bu bağıntıdaki n^a , P/P^0 ifadesi görelibasınçta adsorplanmış olan gaz miktarını; n^a , m ise tek tabakanın yüzeyi örtme kapasitesini ifade belirtir. C, BET sabitidir.C değeri izotermin şekline göre değişir.

Bu analizde amaç, numunenin birçok boyutta (mikro, mezo, makro) fiziksel adsorpsiyon yöntemini kullanarak yüzey alanını, gözeneklerin boyutlarını ve dağılımını tespit etmektir. Bu işlem düşük basınç ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir (Onursal 2019).

1.3.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Adsorpsiyon olayının fiziksel mi,yoksa kimyasal mı olduğu yönünde bilgi verir. En yaygın kullanılan izoterm modellerinden biridir (Onursal, Kul ve Yavuz 2019).

Doğrusal D-R adsorpsiyon izoterm denklemi;

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \quad (1.6)$$

Burada;

q_e ; Adsorplayıcının birim kütlesinde tutunan adsorban derişimi (mol g^{-1})

q_m ; En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (mol g^{-1})

β ; Adsorpsiyon serbest enerjisine ilişkin sabit ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)

ϵ ; Polanyi potansiyeli

R; Evrensel gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T; Mutlak sıcaklık (K)

$\ln q_e$ ‘ ye karşı ϵ^2 grafiğe geçirilmesiyle oluşturulan doğrunun eğimi β ’yı, kayma değeri de q_m değerini verir.

Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi E (J mol^{-1}) ise, Eş. 1.7’de verilen formülden hesaplanır:

$$E = -\frac{1}{\sqrt{\beta}} \quad (1.7)$$

Burada; E değeri adsorpsiyon mekanizması konusunda bilgi verir. E değeri 8 kJ mol⁻¹ ile 16 kJmol⁻¹ arasında ise adsorpsiyon kimyasal, E değeri 8 kJmol⁻¹den küçük ise, adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur denir (Donat 2005).

1.3.5.Temkin İzotermi

Temkin izotermi; yüzeydeki moleküllerin adsorpsiyon ısısının adsorplayıcı ile adsorplanan arasında ki etkileşimlerden kaynaklandığını belirtir. Adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün üstel olmayıp doğrusal olduğu öne sürülmüştür (Temkin ve Pyzhev 1940).

Doğrusal Temkin adsorpsiyon izoterm denklemi;

$$q_e = (RT/b) \ln (K_T C_e) \quad (1.8)$$

Bu eşitliğin düzeltilmiş şekli ise;

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (1.9)$$

şeklinde gösterilir. (Bal. 2019)

Burada;

$$B_T = (RT/b)$$

b; adsorpsiyon ısısıyla ilgili sabit (Jmol⁻¹)

K_T; denge bağlanma sabiti (Lg⁻¹)

T; Mutlak sıcaklık (K)

R; Evrensel gaz sabiti (Jmol⁻¹K⁻¹) değerlerini ifade etmektedir.

lnC_e'nin q_e'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle doğru elde edilir. Eğimden B, kayma değerinden de K_T değerleri hesaplanır.

1.4. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Adsorpsiyon olayı zamana bağlı olarak gelişen bir süreçtir. Adsorpsiyon kinetiğinde, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında denge temas süresi vardır. Denge temas süresi adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu ana kadar geçen süredir ve bu süre adsorpsiyon hızı ile ters orantılıdır. Temas süresi ise q_e ile doğru orantılıdır. Çünkü aynı hıza sahip iki adsorpsiyon olayında q_e'si küçük olan süreç, daha çabuk dengeye gelecektir.

Adsorpsiyon olayının hangi mekanizma ile gerçekleştiğini belirleyen farklı kinetik modeller mevcuttur. Bu çalışmada; Yalancı-Birinci Dereceli Kinetik Model, Yalancı-İkinci Dereceli Kinetik Model, Weber-Morris Modeli ve Elovich Modeli olmak üzere dört kinetik modele uygunluk araştırıldı.

1.4.1. Yalancı Birinci Dereceli Kinetik Model (Pseudo-First Order Kinetik Modeli)

İlk olarak 1898 yılında Lagergren tarafından, birinci dereceli kinetik modeli adıyla oksalik asit ve malonik asidin odun kömürü üzerindeki adsorpsiyonu için sunulmuştur. Ho tarafından yeniden düzenlenmiş ve adsorpsiyon kapasitesinin çözelti konsantrasyonuna dayandığı modellerden ayırmak için, modelin isminin başına yalancı (pseudo) terimi eklenmiştir (Ho, 2005). Buna göre;

$$q_t = (q_m - q_t) dt' \text{ dir. (Lagergren, 1898).} \quad (1.10)$$

Ho tarafından yeniden düzenlenmiş ve doğrusal formu oluşturulmuştur (Ho Y. ve McKay 1999; Simonin 2016).

Bu doğrusal denklem;

$$\log (q_m - q_t) = \log q_e - kt \quad (1.11)$$

şeklindedir.

Burada ;

q_m ; Dengeye gelindiğinde adsorplayıcı tarafından gram başına adsorplanan maddenin miktarı (mg g^{-1})

q_t ; t anında, adsorplayıcı tarafından gram başına adsorplanan madde miktarı
 k_1 ; adsorpsiyona ait hız sabiti (dk^{-1})

t; temas süresidir.

Grafik çizilirken, t'ye karşı $\ln(q_m - q_t)$ nin değerlerinden elde edilen doğrunun eğiminden k_1 , kaymasından ise q_e değeri bulunur.

1.4.2. Yalancı İkinci Dereceli Kinetik Model (Pseudo-Second Order Kinetik Model)

Yalancı ikinci dereceli kinetik model, hız sınırlayıcı adımın adsorplayıcı 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 (Ho ve McKay 1998b).

$$q_t = (q_m - q_t)^2 dt \quad (1.12)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (1.13)$$

Burada

q_e (mgg⁻¹): Denge adsorpsiyon kapasitesi

q_t (mgg⁻¹): t zamanda birim adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarı

k_2 (gmg⁻¹dk⁻¹) : ikinci dereceli hız sabitidir.

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

1.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli (Weber ve Morris Modeli)

Difüzyon mekanizmalarının yalancı birinci dereceli (pseudo first) veya ikinci dereceli denklemlerle tam olarak açıklanamadığı durumda parçacık içi difüzyon modeli (Weber-Morris modeli) ile açıklanmaya çalışılır.

Adsorpsiyon sürecinde difüzyonun yürütücü kuvveti çok önemlidir. Yürütücü kuvvet; kullanılan boyar maddenin derişimi ile genellikle değişmektedir. Derişim arttıkça yürütücü kuvvet de artar. Böylece difüzyon oranı da artmış olur. Model şu şekilde ifade edilir:

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (1.14)$$

(Weber ve Morris 1963), (Ho ve ark. 2000).

Ancak günümüzde pek çok kaynak formüle kayma miktarını eklemekte ve eşitliği şu şekilde vermektedir (Onursal 2019; Akkaya 2012) :

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (1.15)$$

Formülden anlaşıldığı gibi q_t değeri, $\sqrt{t}$ ile doğrusal olarak artmaktadır.

Burada;

C; sınır tabakasının kalınlığı

k_i ; Parçacık içi difüzyon oranı ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$)

q_t ; t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

$\sqrt{t}$; Adsorpsiyonun yarı zamanı ($\text{dk}^{1/2}$) değerlerini ifade etmektedir.

Grafikte $\sqrt{t}$ 'ye karşı q_t 'nin geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden k_i , kayma değerinden ise C değeri hesaplanır (Çalışkan 2018).

1.4.4. Elovich Modeli

Bu modeldeki asıl amaç katının yüzeyinde adsorpsiyon işlevinin nasıl gerçekleştiğini izah etmektir (Dal ve ark. 2021).

$$q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t \quad (1.16)$$

şeklindedir.

Burada ;

α ; Başlangıçtaki adsorpsiyon hızı ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$)

β ; Desorpsiyon hız sabiti (g mg^{-1}) değerlerini ifade etmektedir.

q_t 'ye karşı $\ln t$ 'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden β , kayma değerinden ise α değeri bulunur.

1.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamiğin çalışma alanı daha çok denge halindeki sistemlerdir. Termodinamik; fiziksel veya kimyasal bir reaksiyon sonucunda sistemin enerjisini, enerji değişimini, entropisini ve serbest enerjisindeki değişimi inceler. Herhangi bir değişimin meydana gelip gelmediği hakkında bilgi verir. Olayın yönünü ve kendiliğinden olup, olmayacağını bildirir. Ancak reaksiyonun mekanizması, hızı ve süresiyle ilgili herhangi bir şey ifade etmez. Çünkü sadece olayın başlangıç ve sonu ile ilgilenir.

1.5.1. Entalpi (ΔH)

Entalpi; Bir maddenin sabit basınç altında bütün enerji çeşitlerinin toplamına eşittir. Ancak bu enerji direk ölçülemez ancak bir tepkimede ürünlerin enerjisinden girenlerin enerjisinin çıkarılmasıyla hesaplanabilir.

Bir tepkimede ürünlerin toplam entalpilerinden girenlerin toplam entalpilerinin çıkarılmasıyla elde edilen sonuca entalpi değişimi (ΔH) denir. Elde edilen bu sonucun pozitif olması gerçekleşen reaksiyonun endotermik, negatif olması ise ekzotermik olduğunu gösterir.

1.5.2. Entropi (ΔS)

Entropi bir sistemin düzensizliğinin ölçüsünü belirtmektedir. Evrendeki tüm maddeler ve tüm sistemler hiçbir etkiye maruz kalmadığında düzensizliğini yani entropisini arttırma eğilimindedir. Adsorpsiyon olaylarında ise adsorplanan maddenin zamanla adsorplayıcı madde üzerinde birikip hareketli halden düzenli hale geçmesi nedeniyle entropi azalmaktadır.

1.5.3. Serbest Enerji Değişimi (ΔG)

Bir reaksiyonun istemli yada istemsiz olduğunu yani olayın kendiliğinden mi yada dışarıdan bir müdahaleyle mi gerçekleştiğini gösteren termodinamiğin en önemli parametresidir. Dışarıdan herhangi bir müdahale olmadan yani kendiliğinden gerçekleşen tepkimelerde sistem daha kararlı hale geçmek için enerjisini düşürürken, entropisini arttırmak ister.

ΔG 'nin negatif olması tepkimenin kendiliğinden meydana geldiğini, pozitif olması ise tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmediğini gösterir.

Serbest enerji değişimi;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.17)$$

ΔG ; Gibbs serbest enerji değişimi (kJmol^{-1})

ΔH ; Entalpi değişimi (kJmol^{-1})

ΔS ; Entropi değişimi ($\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T: Mutlak Sıcaklık (K)

Adsorpsiyon deneylerinde Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle K_d (adsorpsiyon denge sabiti) bulunmalıdır.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} = \frac{(C_i - C_e)}{C_e \cdot m} \times V \quad (1.18)$$

K_d ; Denge sabiti (Lg^{-1})

q_e ; Dengede adsorplanan madde miktarı (mgg^{-1})

C_e ; Çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mgL^{-1})

C_i ; Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mgL^{-1})

V ; Hacim (L)

m ; Kütle (g)

Gibbs serbest enerjisini ifade eden

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.19)$$

ve

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1.20)$$

denklemleri birbirlerine eşitlenip, yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki Van't Hoff eşitliği elde edilir.

$$\ln K_d^0 = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (1.21)$$

Burada,

R ; Evrensel gaz sabiti ($8,314 J mol^{-1}K^{-1}$) dir.

$\ln K_d$ değerine karşılık C_e grafiğe geçirilir. Buradan $\ln K_d^0$ bulunur. Elde edilen $\ln K_d^0$ değerleri, $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde van't hoff grafiği elde edilir. Bu grafikteki doğrunun eğiminden $\Delta H/R$, kaymasından ise $\Delta S/R$ değerleri bulunur.

Bulunan ΔH ve ΔS değerleri denklem (1.17) da yerine bırakılarak farklı sıcaklıklar için ΔG değerleri bulunur.

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

1.6. Çalışmada Kullanılan Ağır Metaller

1.6.1. Bakır

Bakır metali M.Ö. 5000’li yıllardan beri bilinmektedir. Bakır bulunduktan sonra Bakır Çağı (Kalkolitik Çağ) başlamış ve insanlığın medeniyet yürüyüşü başka bir aşamaya evrilmiştir. Bakırcılık adında bir meslek doğmuştur.

Bakır kırmızımtırak renkte, soğukken dahi kolayca dövülüp, şekil verilebilen bir metaldir (Ethem 1974). Bakır yumuşak bir metal olduğu için kadın kimliğiyle özdeşleştirilmiş ve güzellik-kadın ilişkisinden dolayı; adını Yunan mitolojisindeki ‘Güzellik Tanrıçası’ Afrodit’in, Roma mitolojisindeki adından alan Venüs Gezegeni ile simgelenmiş ve bakır sembolü olarak bu simge kullanılmıştır.

Bakırın simgesi Cu, Berzelius sistematığında bakırın latince adı olan cuprum sözcüğünün ilk iki harfidir. Atom numarası 29 olup, atom kütlesi 63,546 a.k.b. dir. Yükseltgenme basamakları 1^+ ve 2^+ dir. Özkütlesi $63,55 \text{ g mol}^{-1}$ dir.

Bakır çekiç ile dövüldüğünde çok ince (2.6 mikron) bakır yaprakları elde edilebilir. Endüstride kolaylıkla 0.3 mm. lik bakır tel yapılabilir. Bugünlerde daha çok turistik ev eşyası yapımında adından söz ettirse de bakırın kullanım alanı çok geniştir.

En önemli alaşımları arasında kalay ve çinko ile yapılarıdır. Kalay ile yapılan alaşımlar eski zamanlarda bronz olarak adlandırılmış ve Bronz Çağı doğmuştur. Bronz saf bakıra göre kolay döküm özellikleri, dayanıklılığı ve sertliği ile önem kazanmıştır. Bronz rengi bazı hallerde, göze daha hoş görüldüğü için kırmızı bakır rengine tercih edilir. Kalayın yüksek fiyatı nedeni ile bronz, bakıra nazaran daha pahalıdır. Fakat kıymetli süs eşyası, anıtlar, çanlar, ve para yapımında tercihen kullanılır.

Bakır; elektrik ve yapı endüstrisi, iletim araçları, endüstriyel makinalar, silâh ve savunma sanayisi, gıda endüstrisi, hassas alet ve optik malzeme yapımında kullanılır (Akar ve Özmerih 1974).

İnsanlarda doku, sinir kılıfı ve kemik bağlantısı için, bakır gereklidir. Bununla birlikte, büyük dozda alındığında toksik ve kanserojen hale gelir.

Bakırın içme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mgL^{-1} dir (WHO 2004).

Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6–10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür (Goncaoglu ve ark. 2001). Bakır ve bileşikleri çevrede, dolayısıyla yüzeysel sularda bulunabilirler. Sudaki bakır, suyun pH sı ve karbonat konsantrasyonu ve diğer anyonlarla ilişkilidir. Musluk suyunda bulunan bakır miktarı ham su kaynağında ve arıtılmış suda bulunan bakır miktarından fazla olabilir. Pirinç, bronz borular ve bağlantılarının korozyonu sonucunda, suda ölçülebilecek miktarlarda bakır bulunabilir.

Jeolojik konuma, sanayiye, gübre kullanımına, yiyeceğe göre topraktan değişik miktarlarda bakır alınır, inorganik esaslı gübrelerde Cu miktarı 0. 01-0. 05 mg g⁻¹ dir. Sebze, un, süt ve et ürünlerinde normal olarak bakır miktarı 0. 01 mg g⁻¹ dan azdır.

Suda bulunan bakır zararlı değildir. Ancak alüminyum, çinko gibi boruların korozyonunu artırır. Suda litrede 1 mg'dan fazla bakır çamaşırlarda leke yapar. Bu değerin 5 mg/g olması halinde bakır suya belirgin bir şekilde acı bir lezzet verir.

İnsan metabolizmasında bakır, esas elementlerden birisidir. Yetişkinlerin günde 2. 0 mg bakıra ihtiyaç duyduğu tahmin edilmektedir. İnsan kanında ise litrede 0. 8 mg Cu²⁺ iyonu vardır. Eritrosit oluşumunda doku demirinin serbest bırakılmasında, kemik, merkezi sinir sistemi ve bağ doku gelişmesinde önemli rol oynar. Fazla miktarda alınması halinde mukoza iltihaplanması, damar hastalıkları, karaciğer ve böbrek hastalıkları ve depresyonla seyreden merkezi sinir sistemi irritasyonları görülebilir. (Güler, 1997).

1.6.2. Nikel

Nikel yerkabuğunda en yaygın bulunan 5. elementtir. Toprakta, suda, havada ve biyosferde bulunur. Yerkabuğundaki ortalama içerik yaklaşık % 0.008'dir. Tarım toprakları 3 ile 1000 mg arasında nikel / kg içerir. Doğal sulardaki seviyelerin 2 ila 10 ug / litre (tatlı su) ve 0,2 ila 0,7 ug / litre (deniz) arasında olduğu bulunmuştur. Uzak bölgelerdeki atmosferik nikel konsantrasyonları 0,1 ila 3 ng/m³ değerleri arasındadır.

Nikelin sembolü Ni dir. Atom numarası 28, atom kütlesi 58,69 g mol⁻¹,erime noktası 1453 °C, kaynama noktası 2730 °C, yoğunluğu 8,90 g cm⁻³ tür (Nickel Institute 2021). Nikel, periyodik cetvelde VIII B grubuna ait metalik bir elementtir. Genellikle 2+ yüküne sahiptir. Ancak yükseltgenme basamakları 1+, 3+, veya 4+ olabilir. Metalik nikel sudan etkilenmez ancak seyreltik hidroklorik veya sülfürik asit ile yavaşça,nitrik

asit tarafından ise kolayca etkileşir. Erimiş alkali hidroksitler nikel ile etkileşmezler. Asetat, klorür, nitrat ve sülfat gibi çeşitli nikel tuzları suda çözünürken, karbonatlar ve hidroksitler çok daha az çözünürdür ve sülfürler, disülfürler, subülfürler ve oksitler pratikte suda çözünmezler. Nikel, biyolojik sistemlerde çözülmüş nikel, çeşitli ligandlarla kompleks bileşenler oluşturabilir ve organik maddeye bağlanabilir.

Nikelin son kullanım alanlarına ilişkin yüzde oranları; Mühendislik 35% Metal Eşya 19% Ulaşım 16% Yapı & İnşaat 15% Elektronik 11% Diğerleri 4% şeklindedir.

1.6.3. Kobalt

Kobalt şeytan anlamına gelen ve ortaçağ Avrupa'sından madencilerin kurşun ve kalay madenlerin üretimi esnasında meydana gelen ergimeyen bir metaldir. Kobaltın bileşikler emayede ve cam sanayisinde mavi boya olarak kullanılmıştır. 1742 yılında G.Brant tarafından yeni bir metal ve 1780'de yeni bir element olarak tanımlanmıştır (Kartal ve ark. 2008).

Kobaltın simgesi Co, atom numarası 27, atom kütlesi 58,93, erime noktası 1495 °C, kaynama noktası 2927 °C dir. Kararlı izotopu ⁵⁹Co, yoğunluğu 8,9 g cm⁻³ tür.

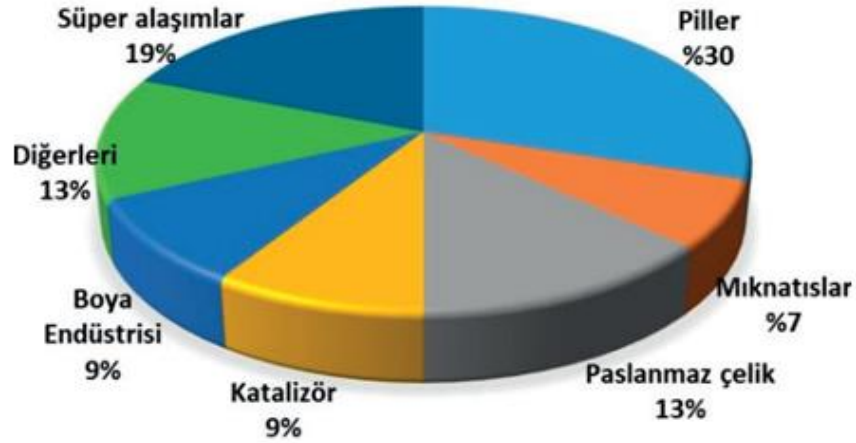
Kobalt yeryüzünde bulunan tüm elementler arasında 33.sırada yer almaktadır. Yeryüzünde bulunan kobalt yaklaşık 20mg kg⁻¹ iken deniz suyunda bulunan kobalt kontrasyonu 5.10⁻⁶ mgL olarak belirlenmiştir. Kobalt konsantreleri en fazla mafik ve ultramafik volkanik kayalarda bulunmaktadır (Okudan 2009).

Kobalt, jet motorları, süper alaşımlar, şarj edilebilir piller gibi özellikle ileri teknoloji ürünlerinde kullanılan bir metaldir. Yüksek ekonomik önemi ve temin riski göz önüne alınarak Avrupa Birliği (AB) tarafından “kritik hammadde” olarak tanımlanmıştır. Birincil kaynaklardan üretilen kobaltın %84'ü bakır ve nikel üretiminin yan ürünü olarak sağlanmaktadır.

Kobalt ayrıca gümüş, altın, kurşun ve çinko cevherlerinden yan ürün olarak elde edilmektedir (Seven 2018).

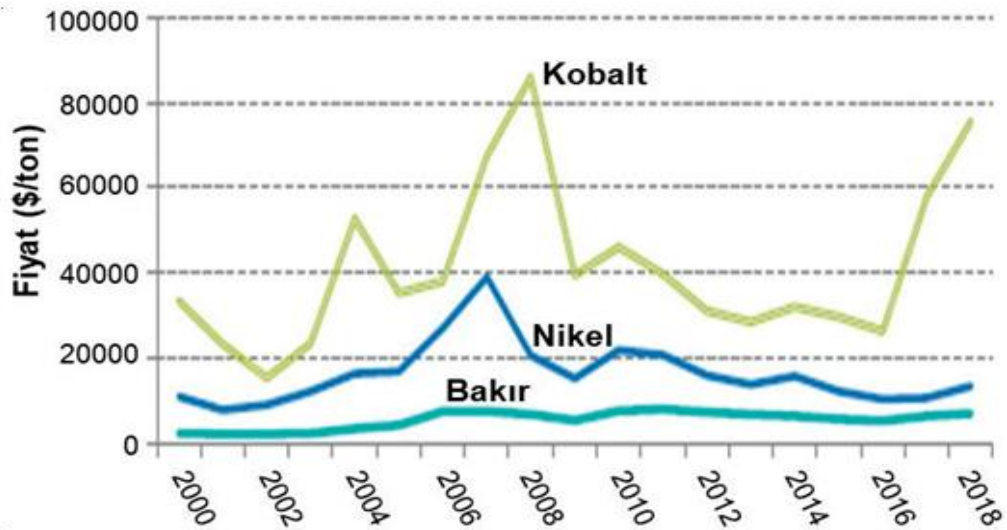
Birincil kaynaklardan üretilen kobaltın %84'ü bakır ve nikel üretiminin yan ürünü olarak sağlanmaktadır. Özellikle lateritik nikel cevherlerinden kobalt üretimi Dünya'da ve ülkemizde artmaktadır. Artan kobalt talebine bağlı olarak ikincil

kaynaklardan (bakır ergitme cürufları, flotasyon atıkları (pirit konsantreleri), pirit külleri) biyo/hidrometalurjik yöntemler ile kobalt kazanımına yönelik çalışmalar da artış görülmektedir. Şekil 1.1’de Kobaltın son kullanım alanlarına ilişkin yüzde oranları verilmiştir:



Şekil 1.1. Kobaltın kullanım alanları (Yaylalı ve ark. 2020)

Artan kobalt fiyatlarına ve ihtiyaca bağlı olarak kobaltın birincil ve ikincil kaynaklardan üretiminin artırılmasına çalışılmaktadır. Kobalt fiyatları Londra Metal Borsası’nda (LME) belirlenmektedir. Şekil 1.2’de, yıllara (2000-2018) bağlı olarak kobalt, nikel ve bakır fiyatlarının (\$/ton) değişimi sunulmuştur.



Şekil 1.2. Kobalt, nikel ve bakır fiyatlarının yıllara göre değişimi (Yaylalı ve ark. 2020)

Eksikliğinde Anemi(kansızlık), yorgunluk,hazımsızlık,kas problemleri meydana gelir. Yeterli B12 (Siyanokobalamin) alınarak bu semptomları ortadan kaldırılabılır.

Kobalt oksitlenmeye karşı dayanıklı bir metal olması nedeniyle kaplama işlemlerinde porselen ve cam sanayisinde $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$, kanser tedavisinde ^{60}Co izotopu kullanılmaktadır (Boğa 2007).

1.7. Adsorplayıcı

1.7.1. Adsorplayıcıların Genel Özellikleri

İyi bir adsorplayıcı en başta, çözücü ile etkileşmemelidir: Çözücüde çözünmemeli, fiziksel veya kimyasal etkileşime girmemelidir. Yüzey alanı geniş, hafif, ucuz, kolay bulunabilir ve rejenere edilebilir olmalıdır. Özellikle endüstride kataliz etkisi olan adsorbanlar tercih nedenidir.

Bütün bu özellikleri bir adsorplayıcıda bulmak zordur. Dolayısı ile bir adsorplayıcı, bu özelliklerden ne kadar çok barındırırsa, o kadar iyi bir adsorplayıcıdır denebilir.

1.7.2. Adsorplayıcının Kaynağı Karacadağ Volkanı

Diyarbakır'daki Karacadağ Volkanı, Anadolu'nun güneydoğusunda yer alır. Kuzeydoğusunda Diyarbakır, batısında Siverek, güneyinde Viranşehir, doğusunda Mardin Eşiği, kuzeyinde Güneydoğu Toros Dağları ile çevrilidir.

Volkanın üzerinde yer aldığı sahada bazaltlar oldukça geniş alan kaplar. Ayrıca yukarıda sayılan şehir merkezleri de bazaltların üzerinde kurulmuştur. Bu alan, geniş bir bazalt platosu görünümündedir. Bu platonun ortalama rakımı 650-700 m civarındadır. Bu platonun üzerinde yaklaşık 1000 m izohipsinden itibaren Karacadağ Volkanı başlar.

Diyarbakır'daki Karacadağ Volkanı, Pliosen sonunda ve Kuarterner'de (kabaca 2.5 milyon yıl önce) mevcut fay kırıklarına bağlı olarak ortaya çıkmış lavlardan oluşmuş, Hawaii tipi bir lav volkanıdır. Üzerinde bir çok koni bulunur. Lavları geniş bir alana yayılmıştır.

Karacadağ Volkanı bir lav volkanı yapan neden; bir çok noktada lavların yüzeye çıkması ve görece düze yakın bir paleotopografya üzerine akmalarıdır. Volkan Diyarbakır, Hilvan ve Viranşehir'edoğru uzanış gösterir. Lavlar yaklaşık 120 Km

apında, daire şekline yakın, geniş bir alana yayılmıştır. Karacadağın eğimi ortalama 2° kadardır.

Karacadağ Volkanı, sönmüş bir yanardağ olup, quarterner döneme ait bazaltları barındırır. Bu bazaltlar, dünyadaki en genç bazalt türlerinden olup, yapısı magmanınkine çok yakındır. Başka bazaltlar hem toprakla karışmış, hem de zamanla değişime uğramışlardır (Canpolat 2005).





2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Köşe Taşları

Karbon erken dönem tarihimizden beri en yaygın olarak kullanılan adsorplayıcı olmuştur. M.Ö. 3750 tarihli bir Mısır papirüsünde, karbonlaştırılmış odun kömürünün kullanımı tarif edilmiştir.

Adsorpsiyon ile ilgili bazı işlemler antik çağda bilinmesine rağmen, ilk kantitatif (niceliksel) gözlemler 1773'te Scheele ve 1777'de Abbe F. Fontana tarafından gözlemlendi. 1785'te T. Lowitz, odun kömürünün reklendirici maddeleri çözeltiden uzaklaştırdığını keşfetti.

İlk sistematik çalışmalar T. De saussure tarafından gerçekleştirildi.

1914'ten önce adsorpsiyon olayını tarif edecek bir teori mevcut değildi. Freundlich denklemi kullanıldı fakat teorik olarak doğrulanmadı.

1914-18 tarihlerinde adsorpsiyon olayı ile ilgili iki ayrı tanım önerildi. Bu tanımlar Langmuir ve Eucken'e ait olduğu kadar Polanyi'ye de aitti (Dabrowski 2001).

2.2. Bazaltik Skorya Adsorpsiyonu İle İlgili Çalışmalar

Sulu ortamdan ağır metallerin uzaklaştırılması için son yıllarda düşük maliyetli değişik adsorbentleri kullanma eğilimi artmıştır. Bu çalışmada düşük maliyetli Karacadağ volkanik skoryası (BR1) kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Dünyanın başka yerlerinde de skorya ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Bu amaçla, Kwon ve ark. (2005), Kore'deki Jeju adasından aldıkları skorya ile Zn^{2+} iyonunu sulu çözeltiden uzaklaştırmışlar ve Jeju skoryasının hem kapasite hem de afintesinin, ticari toz aktif karbondan (PAC) daha büyük olduğunu, başlangıç konsantrasyonunun 10mm'dan daha büyük olduğu durumlarda; sorpsiyon kapasitesinin PAC'dan 1,5 kat fazla olduğunu rapor etmişlerdir

Yine Kwon ve ark. (2009) Jeju skoryası ile başka bir çalışmada 2+ yüklü Cd, Cu, Pb, Zn ve 3+ yüklü As'i sulu çözeltiden uzaklaştırmak için kullanmışlar ve ayırma gücünü (0,1- 0,2 mm parçacık boyutu ve 60 mgL⁻¹, 24 saat temas süresi ve pH5'te) sırasıyla %94, 70, 63, 59 ve 14 olarak bulmuşlardır.

Seyfi ve arkadaşları, İran skoryasını sulu çözeltiden Cu (II) ve Cd (II) iyonlarını uzaklaştırmak için kullanmışlardır (Seyfi 2015). Cu(II) ve Cd (II) iyonlarının skorya üzerindeki adsorpsiyonu sırasıyla %79 ve %16 olduğunu belirtmişlerdir

Lira ve ark (2016), Meksika'nın Hidalgo Eyaleti 'Cerro de la Cruz' Tepesi madeninden temin ettikleri skoryayı, kurşunu sulu çözeltiden uzaklaştırmak için kullanmış, iki farklı tanecik boyutundaki adsorplayıcının (1425 ve < 425µm) %97 gibi oldukça yüksek bir ayırma etkinliği gösterdiğini, her iki ayırmanın da 0,9988 ve 0,9949 gibi yüksek doğrusal korelasyon katsayılarına sahip olduğu ve 588,23 ve 555,55 mg.g⁻¹ gibi yüksek maksimum kapasite değerlerine ulaştığını bildirmişlerdir.

Aregu ve arkadaşları (2018), Etiyopya'nın Rift Vadisi alanındaki Oromia Bölgesi'nden aldıkları ponza ve skorya ile tabakhane atıksuyundan tehlikeli atıkları giderme işlemi yapmışlar; 72 saatlik alıkoyma süresinin sonunda, nitrata skorya ve ponza için sırasıyla %99 ve 95 oranında gidermişlerdir. Sülfata ilk 24 ve 48 saatte daha iyi giderme gücüne sahip olduğunu, sonuçta skorya ve ponzanın sırasıyla %75-77 ve %83-85'lik bir giderme gücü gösterdiğini, krom için bu oranın yine sırasıyla %71 ve 76 olduğunu kaydetmişlerdir.

2.3. Bakır, Nikel ve Kobalt İle İlgili Çalışmalar

Yavuz ve arkadaşları (2003), Uşak yöresinden kaolin kilini, bakır, nikel, kobalt Langmuir modeline uygun olduğunu ve adsorpsiyon afinitelerinin Cu(II)> Ni(II)> Co(II)> Mn(II) olduğunu bildirmişlerdir.

Alemayehu ve Lennartz (2010), Etiyopya'nın Ana Rift Vadisi'nde bulunan volkan bacasından aldıkları ve skorya (VSko) ve ponzayı (VPum) nikeli sudan uzaklaştırmak için kullanmış, maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 980 ve 1187 mgKg⁻¹ olarak bulmuşlardır. İzoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich modellerine, Redlich-Peterson modeline göre daha uyduğunu, kinetik verilerin ise Yalancı-İkinci dereceli Kinetik Model'e uyduğunu bildirmişlerdir.

Alemayehu ve arkadaşları (2017), Etiyopya'nın Rift Vadisinden elde ettikleri ponza (VPum) ve skoryayı (VSCO) sulu çözeltiden bakırı gidermek için kullanmışlar ve 1 saatlik temas süresi sonunda adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla 1,432 ve 1,015 mg/g olarak bulmuş ve her iki adsorplayıcının da kinetik çalışmalarda yalancı-ikinci dereceli modele uyduğunu bildirmişlerdir.

Ivanets ve ark. (2017), Belarus'un Ruba madenlerinin olduğu bölgeden 1073 K'de kalsine ettikleri Ca-Mg fosfat dolomitlerini, Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını sulu çözeltiden gidermek için, adsorplayıcı olarak kullanmış; 288, 303, 318 ve 333 K sıcaklıklarında, 10gL^{-1} sorbent-sıvı oranında başlangıç pH' 2,6 5 ile 600 dk arasındaki temas süresindeki kinetik çalışmaları sonucu, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun daha istemli olduğu, bu nedenle olayın kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) olduğu belirtilmiştir. Kinetik çalışmaların dengeye ulaştığı andaki adsorplanan miktarın (q_e) $0,4\text{mmol g}^{-1}$ civarında (0,388-0,423) olduğu görüldü.

Tulun ve ark. (2019), Mersin'in Silifke ilçesinin Uşakpınar köyünden edindikleri ceviz kabuklarını; nikeli sulu çözeltiden gidermek için kullanmışlar, 212 μm gözenek çapındaki adsorplayıcı için $\text{pH}=5,85$ 'te, 5dk temas süresinde, 5 mgL^{-1} katı – sıvı oranında, 100 mgL^{-1} başlangıç konsantrasyonu koşullarında ve 25°C de (298 K), maksimum giderme etkinliğini %43,23 olarak bulmuşlardır.

Onursal ve ark. (2020), Siirt'in Kurtalan ilçesinden aldığı doğal karışık tipteki kili bakır gidermede kullanmış ve 298, 303 ve 313 K için adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 11.06, 18.86 ve 37.17 mg/g olduğunu, izoterm verilerinin Langmuir modeline, kinetik verilerin ise Yalancı-İkinci Dereceli Kinetik Model'e (Ho ve McKay Modeli) uyduğunu bildirmişlerdir.

Dal ve ark. (2021), Karacadağ Kırmızı Tepe bölgesinden aldıkları bazaltik cüruf malzemesini adsorplayıcı olarak değerlendirip, Cu (II) kinetiğini incelemiş, dengedeki adsorplanan miktarları 298, 313 ve 328 K için sırasıyla 1.97, 2.15 ve 2.58 mg g^{-1} olarak bulmuş ve sonuçların yalancı-ikinci dereceli kinetik modele uyduğunu gözlemlemişlerdir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışmada Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

- Mertes marka LB-100 model çeneli kırıcı
- +80, 80-100, 100-140 ve -140 mesh büyüklüğündeki elekler
- Denver Instrument model hassas terazi
- Eppendorf marka 5 ve 10 mL'lik otomatik pipetler
- Sortarious marka saf su cihazı
- Eppendorf 5702 marka santrifüj cihazı
- Cu-X ışın tüplü Panalytical X' Pert Powder XRD analiz cihazı
- Thermo ARL marka XRF cihazı
- Unicam 929 AAS cihazı
- Memmert marka WNB 14 model ısıtıcılı çalkalamalı su banyosu
- Bakır çözeltileri için; Sigma- Aldrich marka $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
- Nikel çözeltileri için; Merck marka $\text{NiN}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve
- Kobalt çözeltileri için; Sigma marka $\text{CoN}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.2. Metot

Metot; hazırlık, deney, ölçme ve değerlendirme aşamalarından oluşmaktadır:

3.2.1. Hazırlık

3.2.1.1. Hazırlık Aşamasının Akış Şeması

Konunun belirlenmesi-----literatür taranması----adsorplayıcının örneklenmesi --
----kırma-----öğütme-----eleme----adsorplayıcının karakterizasyonu---- çözeltilerin
hazırlanması ----

3.2.1.2. Konunun Belirlenmesi

Doktora çalışması için; çevre sağlığının önemi, adsorpsiyonun arıtmada kullanılabilirliği, teknik imkanların konu için yeterliliği, adsorpsiyon konusundaki tecrübeler göz önüne alınarak ağır metallerin adsorpsiyonu konusunda çalışılmaya karar verildi.

Adsorplayıcı olarak, yerel şartlarda neler yapılabilir sorusu soruldu. Tez sahibinin yüksek lisans tez konusu da Karacadağ menşeli olduğu için (Dal, 2002), adsorplayıcının kaynağının da Karacadağ olarak belirlenmesinde tereddüd edilmedi.

3.2.1.3. Literatür Çalışması

Bakır, nikel ve kobaltın adsorpsiyonu, adsorpsiyonun tarihçesi, kullanım alanları, çeşitleri, modelleri, SCI endeksli impakt faktörü (çarpan etkisi) yüksek yayınlarda ne gibi çalışmalar yapıldığı, çalışmalarda nasıl bir yol izlendiği, çalışma sonunda regresyon analizlerinin nasıl yapıldığı, hatta çalışmaların nasıl bir mizanpaj ile sunulduğu, hatta nasıl kaleme alındığı dikkatle incelendi.

3.2.1.4. Adsorplayıcının Örneklenmesi

Adsorplayıcı, Diyarbakır İli'nin 30 Km güneyinde, Çınar ilçesi Ovabağ mahallesinin 850 m kuzeyinde bulunan, Kırmızı Tepe adlı volkan konisinden 37°43'19.54'' K ve 39°59'33.18'' D koordinatlarına ve 1055 rakıma sahip noktadan alındı.

3.2.1.5. Kırma

Örneklenen kaya parçaları, çeneli kırıcıda çakıl büyüklüğündeki parçalara ayrıldı.

3.2.1.6. Öğütme

Çakıl büyüklüğündeki adsorplayıcı, bilyeli öğütücüde öğütülerek toz haline getirildi

3.2.1.7. Eleme

Toz haline getirilen adsorplayıcı, +80, 80-100, 100-140 ve -140 mesh gözenek büyüklüğündeki 4 ayrı tanecik büyüklüğüne ayrıldı. Bunlardan, +80, -100 mesh boyutundaki numune, çalışma için seçildi. Öğütmenin de bir maliyeti olduğu

düşünülmektedir, ucuz maliyetli bir adsorplayıcı olması için, daha küçük tanecik boyutu tercih edilmedi.

3.2.1.8. Adsorplayıcının Karakterizasyonu

Volkanik kayalar yeryüzündeki başlıca üç kayaç grubundan bir tanesidir ve diğer kayalardan çok farklı özelliklere sahiptir. Adsorplayıcının özelliklerinin belirlenmesi için mineorolojik ve petrografik analizi yapıldı. Makroskobik ve mikroskobik özellikler yapıldı. XRD, XRF, SEM-EDX ve FTIR analizleri yapıldı.

3.2.1.9. Çözeltilerin Hazırlanması

Cu, Ni ve Co çözeltileri için önce 1000 ppm derişimindeki I. stok çözelti hazırlandı. Bu stoktan da daha seyreltik ve değişik derişimlerde II. stok çözeltiler hazırlandı.

‘Hangi bu derişimler?’ diye bir soru sorulabilir: Ön çalışmalarda 800 ppm derişime kadar çıkıldı. Ancak adsorplayıcıların sınırlı adsorplama kapasitesi olduğundan, bir kısım madde adsorplanırken, geride çok yüksek bir denge derişim kaldı. Bu derişimler, elementin AAS deki tayin aralığının fersah fersah uzağında kaldığı için (tayin aralığında doğrusal grafik elde edilir, dışında doğrusallıktan sapma olur) ölçme hataları oluştu. Düşük konsantrasyonlarda ise denge derişiminin, AAS’de tayin sınırının altına kadar düştüğü için, ölçülebilen en düşük konsantrasyon ve üstü konsantrasyonlarda çalışmaya karar verildi.

3.2.1.10. Adsorplayıcının Tartımı

Adsorplayıcı maddenin 1’er gramı terazide tartılıp, erlenmayer kaplara konuldu. Kapların herbirine 1 sayısından başlanarak birer numara verildi.

3.3. DeneyAşaması

3.3.1. Deney Akış Şeması

Sıcaklık kontrollü su banyosunun şartlandırılması – çalkalamalı banyoda adsorpsiyon---santrifüj----

3.3.2. Su Banyolu Çalkalayıcının Şartlandırılması

Her element için; hem izoterm, hem de kinetik çalışmalarda 3 ayrı sıcaklıkta çalışıldı. Çalışma sıcaklıkları, elementler ile ilgili bölümlerde verilmiştir. Deney

başlatılmadan önce, bölüm 3.2.1.10.da sözü geçen kaplar, çalkalayıcıya konup, su banyosunun sıcaklığı deney sıcaklığına ayarlandı. Kaplar sıcaklık dengesine gelinceye kadar, su banyosunda çalkalama işlemine devam edildi.

3.3.3. Deneyin Başlatılması

Kaplar sıcaklık dengesine geldiğinde 1 numaralı kaptan başlanarak, düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyonlara doğru, stok çözeltilerden deney kaplarına 25'er mL hacmindeki çözeltiler, pipet yardımı ile aktarılıp, adsorplayıcı ile adsorplanan madde deney sıcaklığında buluşturulup, deney başlatıldı. Deneyin başlangıç saati her çözelti için kaydedildi.

Aynı yol, kinetik çalışmalar için de izlendi. Ancak; kinetik çalışmanın doğası gereği, izoterm çalışmasından farklı olarak, kinetik çalışmalarda tek konsantrasyon kullanıldı.

3.3.4. Deneyin Sonlandırılması

Yapılan ön çalışmalarda, denge süreleri bulunmuştu. Bu da, ilerleyen zamanlarda denge derişiminin değişmediği sürenin bulunmasıyla mümkün olmuştu.

İzoterm çalışmalarında dengeye gelen çözelti, kinetik çalışmalarda ise süresi gelen çözeltinin bulunduğu kap çalkalayıcıdan çıkarılıp, çözeltinin temas ettiği adsorplayıcıdan ayrılması suretiyle deney sonlandırıldı. Bunun için çözeltinin berrak kısmı santrifüj tüpüne aktarıldı.

3.3.5. Santrifüjleme

Santrifüj tüpüne konan çözeltiler, santrifüj cihazına, karşılıklı olacak şekilde yerleştirildiler. Santrifüj işleminin ardından, bulanıklık kontrolü yapıldı. Bulanıklık tespit edilen tüpler tekrar santrifüj edildi.

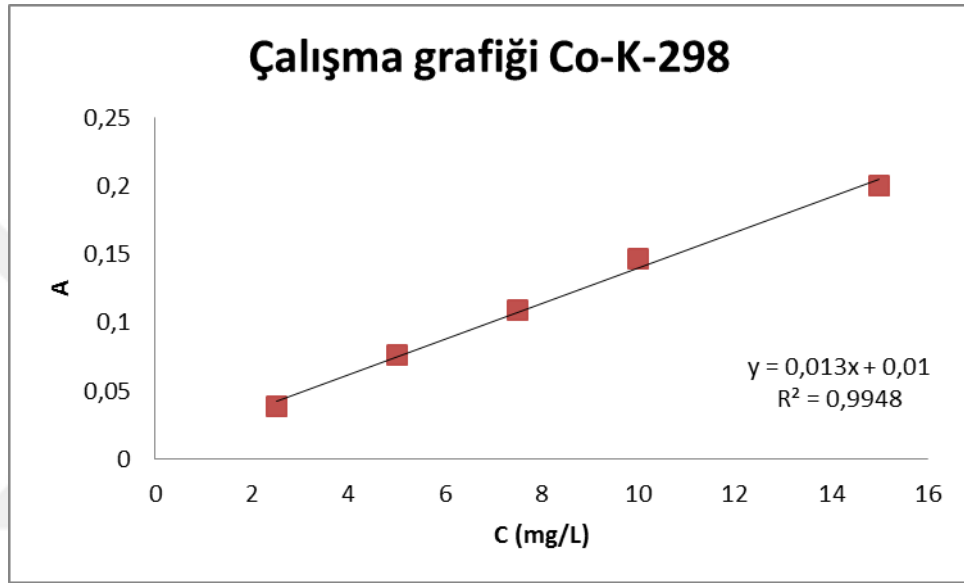
3.4. Ölçme

3.4.1. A.A.S. Cihazı İle Denge ve Kinetik Konsantrasyonların Ölçülmesi

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çözeltilerin denge ve kinetik derişimlerinin ölçülmesi için kalibrasyon eğrisinin çizilmesi elzemdir. Çünkü alet bilinen derişimlerin absorbandsından yola çıkarak, bilinmeyen çözeltinin absorbandsını derişime çevirir. Cihaza 10 ppm'i 20 ppm olarak tanıtmak, cihazın 40 ppm lik derişimi

80 ppm olarak bulması ile sonuçlanır. Derişimler kalibrasyon dışında ise, doğrusallıktan sapan absorbanslar nedeni ile sonuçlar daha dramatik olur.

Her element için; o elementin kalibrasyon aralığında standart çözeltiler hazırlanıp, cihaza tanıtıldı. Böylece bir kalibrasyon doğrusu elde edildi. Aşağıda, kalibrasyon doğrusuna örnek olarak, Co^{2+} iyonunun 25 °C'deki (298 K) kinetik deneyinden elde edilen çözeltilerin anlık derişimlerinin ölçülmesi için, çizilen kalibrasyon grafiği verilmiştir:



Şekil 3.1. AAS ile denge ve kinetik konsantrasyonlarının ölçülmesi

Kalibrasyon yapıldıktan sonra, numaralandırılmış örneklerin derişimi alette okundu.

3.5. Değerlendirme

3.5.1. Değerlendirme Akış Şeması

Hesaplamalar---- tablo ve grafiklerin oluşturulması--- regresyon analizi--- modellemenin yapılması.

3.5.2. Hesaplamalar

Başlangıç derişiminden (C_i) denge derişimi çıkarılırsa (C_e) adsorplanan konsantrasyon (C_a) bulunur.

$$C_a = C_i - C_e \quad (3.1)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m \cdot 1000} \quad (3.2)$$

$$q_t = \frac{(c_i - c_t)V}{m \cdot 1000} \quad (3.3)$$

Burada;

P; Adsorplanan gazın dengedeki kısmi basıncı (atm)

q_e ; Denge anındaki adsorbanın maddenin miktarı (mg g^{-1})

q_m ; Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

C_e ; Adsorbanın ait denge derişimi (mg L^{-1})

C_i ; Adsorplananın başlangıç derişimi (mg L^{-1})

C_t ; Adsorplananın anlık derişimi (mg L^{-1})

V; Hacim (L)

m; Adsorplayıcının kütlesi (g)

değerlerini ifade etmektedir.

3.5.3. Tablo ve Grafiklerin Oluşturulması

Denge ve kinetik deneylerden elde edilen verilerin hesaplanmasından elde edilen C_i , C_e , C_t , q_e , q_t , t/q_t , $\sqrt{t}$, $\ln(q_m - q_t)$, C_e/q_e , $\ln C_e$, $\ln q_e$, ε^2 , gibi değerlerden tablolar oluşturuldu. Bu tablolardaki değerlerin yardımı ile grafikler elde edildi. Grafikler elde edilirken, Microsoft Excell 2010 program kullanıldı. Grafiklerden elde edilen K, q_m , R^2 gibi değerler ayrıca tablolarda belirtildi. Termodinamik veriler için de aynı yol izlendi.

3.5.4. Regresyon Analizi ve Modelleme

Regresyon analizi için, grafiklerden elde edilen R^2 değerleri baz alındı. Her kalemde, grafiklerden elde edilen R^2 değeri en yüksek olan modeller, en uygun model kabul edildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Adsorplayıcının Karakterizasyonu

Adsorplayıcının karakterizasyonu için, alt başlıklarla belirtilmiş analizler yapıldı.

4.1.1. Minerolojik ve Petrografik Analizler

Numunelerin minerolojik ve petrografik analizi yapıldı.

Yapılan makroskobik tanımlamada;

- Renk : Grimsi siyah (N2- Geological Rock – Color Chart 2009)

- Doku: Boşluklu (cüruf dokusu)

- Tane büyüklüğü : Küçük

- Boşluklar: Çok bol oranda; küçük-orta-iri büyüklüklerde; küresel-oval-düzensiz şekillerde; birbirinden ince çeperlerle ayrılmış, yer yer de birbiriyle bağlantılı; heterojen dağılımlı (yoğunluğu lokal olarak değişim sunduğu),

Mikroskobik tanımlamada;

- Doku: Cüruf dokusu; Porfirik doku

- Bileşenler: Feno- mikrofenokristaller: Piroksen mineraller: Piroksen mineralleri.

Alt zemin: Hamur

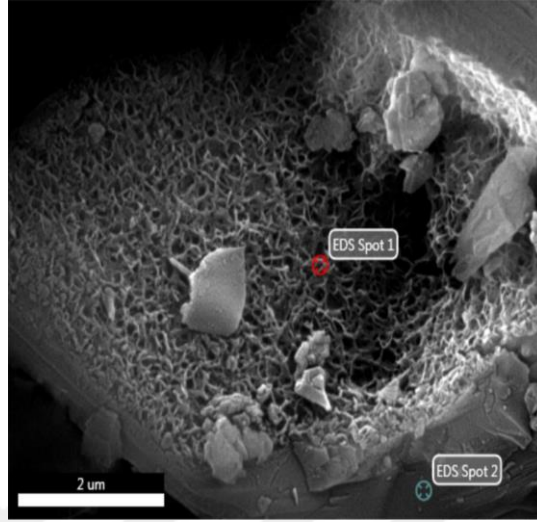
Piroksen mineralleri: Tahmini % 10-15 oranında, küçük taneli, çoğunlukla hipidiyomorfik- idiyomorfik, prizmatik şekilli, homojen dağılımlı.

Hamur: Tahmini % 35-40 oranında, hipokristalin dokulu, çok ince kristalli/submikroskobik (çok bol orandaki) opak minerallerden, plajiolaz kristalit-mikrolitlerden, (yer yer, az orandaki) piroksen minerallerinden ve volkan camından oluştuğu,

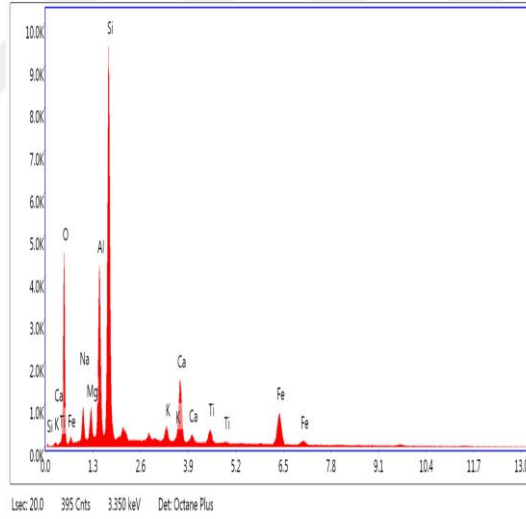
- Süreksizlikler:

4.1.3. SEM-EDX Analizi

Ayrıca numunenin SEM-EDX görüntüsü ve kimyasal analizi Şekil 4.2’de verilmiştir:



Şekil 4.2. BR1’e ait SEM görüntüsü



Şekil 4.3. BR1’e ait SEM- EDX görüntüleri

Çizelge 4.1. BR1’e ait SEM-EDX sonuçları

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	35.65	52.10	1287.14	9.19	0.0967	1.0828	0.2506	1.0000
NaK	3.84	3.91	251.92	9.81	0.0131	0.9855	0.3461	1.0018
MgK	2.16	2.08	249.93	9.12	0.0103	1.0028	0.4749	1.0032
AlK	11.41	9.89	1624.47	5.71	0.0667	0.9661	0.6028	1.0041
SiK	25.92	21.58	3865.33	5.12	0.1626	0.9877	0.6339	1.0021
K K	1.30	0.78	159.58	12.08	0.0108	0.9171	0.8881	1.0228
CaK	7.62	4.45	818.87	3.64	0.0667	0.9340	0.9200	1.0183
TiK	2.12	1.03	195.29	7.60	0.0175	0.8469	0.9442	1.0330
FeK	9.98	4.18	538.16	3.64	0.0850	0.8338	0.9904	1.0314

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1.4. XRF Analizi

Ayrıca skorya numunesinin XRF analizleri yaptırılmış ve sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Skorya numunesinin XRF ve EDX sonuçları

Oksitler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	Ti
XRF	39,852	15,458	17,554	1,384	4,254	9,448	8,803	0,258	1,954
EDX	48,7	21,6	14,26	1,57	5,18	10,67	3,60	-	-

Şekil 4.2 ve Çizelge 4.2'den elde edilen verilere göre; XRF, SEM-EDX sonuçları ile maksrokopik ve mikroskobik verilerin birbirilerini desteklediği görülmektedir.

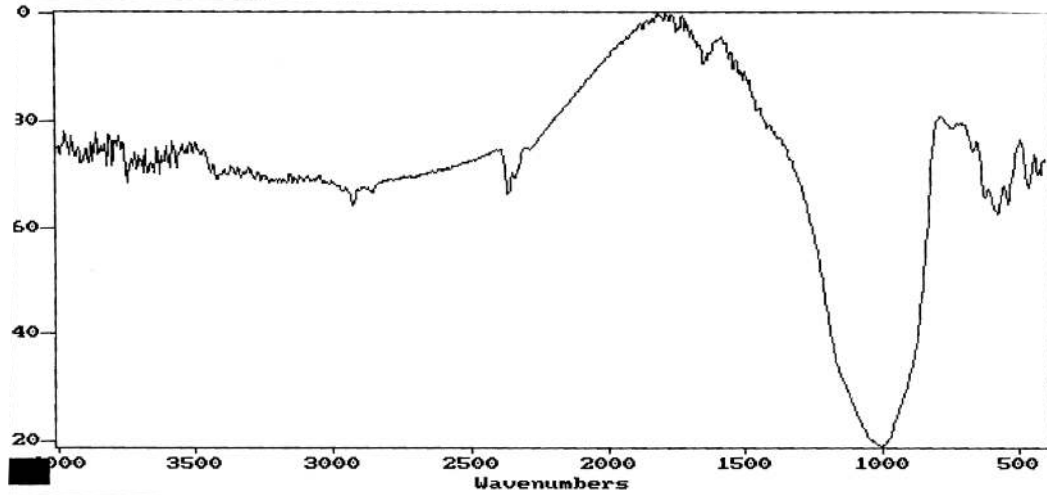
Çizelge 4.3. SiO₂ oranlarına göre örneğin sınıflandırılması (Gill 2010)

SiO ₂ Oranı (%)	Cinsi
>63	Asidik
63-52	Orta
52-45	Bazik
<45	Ultrabazik

Bu tabloya göre numune EDX sonuçlarına göre bazik, XRF sonuçlarına göre ise ultra bazik niteliktedir.

4.1.5. FTIR Analizi

Skorya numunesinin FTIR spektrumu Şekil 4.4'te verilmiştir.

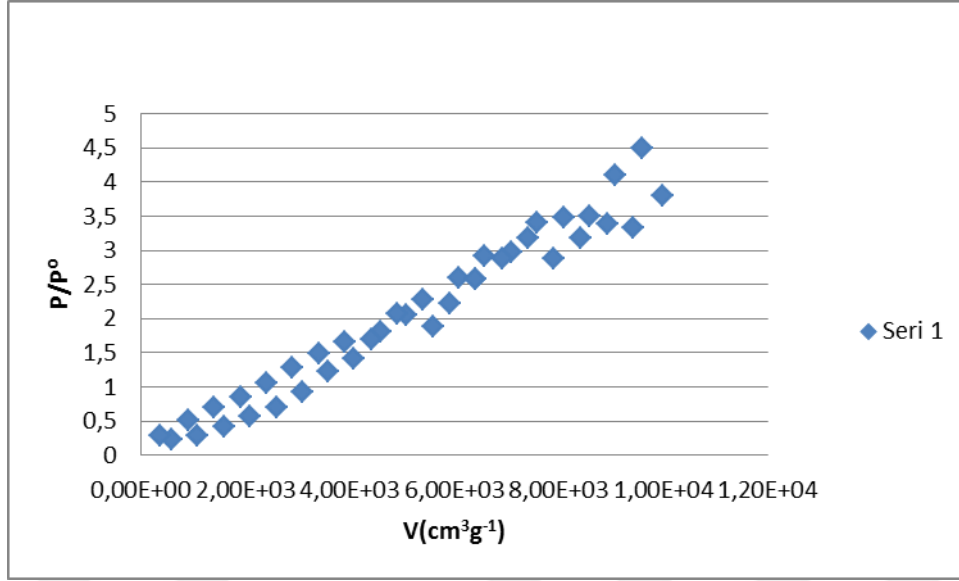


Şekil 4.4. Karacadağ volkanı skoryasının FTIR spectrumu

FTIR spektrumunda 1000 cm^{-1} civarında gözlenen kuvvetli pik silikanın karakteristik pikidir. Pikin yayvan olması skorya numunesinde yüksek oranda silika olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu bölgede Si-O-M diye adlandırılan, metal oksite ait pikler gözlenebilir. Bunlarda pik genişlemesine neden olmaktadır (Depçi ve ark. 2012). Ayrıca 500 cm^{-1} civarında görülen pikler Si-O-Al esneme piklerine, 1600 cm^{-1} civarındaki pikler ise H-O-H eğilme frekansına karşılık gelir.

4.1.6. Yüzey Analizi

Düşük basınçlarda ve $77,3\text{ K}$ sıcaklığında azot gazı adsorpsiyonu ile Braun Emmet Teller (BET) metodunun uygulanmasıyla, BR1'in yüzey alanı $4.98\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak belirlendi. Elde edilen grafikte (şekil 4.5.) H2 tipi bir histerizis açıkça görülmektedir. Bu durum BR1'deki gözenekli yapının varlığını bu gözeneklerin düzensiz yapıda olduğunu gösterir.



Şekil 4.5. BR1'e ait BET deneyi grafiği

4.2. Adsorpsiyon Deneyleri ve Verilerin Elde Edilme Süreci

Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu 298 K, 313 K ve 328 K sıcaklıklarında Ni^{2+} ve Co^{2+} adsorpsiyon deneyleri ise 298 K, 313 K ve 323 K olmak üzere 3 er sıcaklıkta yapıldı. Her bir sıcaklıkta farklı derişimlerinde çalışıldı. Adsorplayıcı olarak her bir deney için 1g BR1 kullanıldı. Çalkalayıcıda, belirtilen sıcaklıklarda 50 mL hacimli cam erlenmayer kaplarda dengeye gelinceye kadar, adsorpsiyona devam edildi. Süre sonunda çözeltiler santrifüjlenip AAS ile denge derişimleri (C_e) bulundu. Bu veri ve başlangıç derişimi baz alınarak q_e , C_e/q_e , $\ln C_e$, $\log q_e$ ve ε^2 gibi veriler elde edildi

Elde edilen verilerden yola çıkılarak Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin Radushkevich (D-R) izoterm modelleri baz alınarak hesaplamalar yapıldı. İzotermelerin grafikleri çizildi. Bu grafiklerden elde edilen denklemler adsorpsiyon izotermlerine uyarlandı. Bu izotermelere ilişkin parametreler çizelge 4.5 te verilmiştir.

4.3. Termodinamik Parametrelerin Bulunması

Her element için eşitlik 1.18'den K_d değerleri bulundu. $\ln K_d$ değerleri C_e değerlerine karşı grafiğe geçirilip, kayma değerlerinden $\ln K_d^0$ değerleri belirlendi. $\ln K_d^0$ ye karşı $1/T$ grafiğe geçirilip, Van't Hoff grafiği elde edildi. Eşitlik 1.20'da ki Van't Hoff eşitliği kullanılarak, eğimden ΔH , kayma değerlerinden ise ΔS değerleri hesaplandı. 1.17'de verilen Gibbs serbest enerji denkleminde faydalanılarak her sıcaklık için ΔG değerleri bulundu.

4.4. Kinetik Çalışmalar

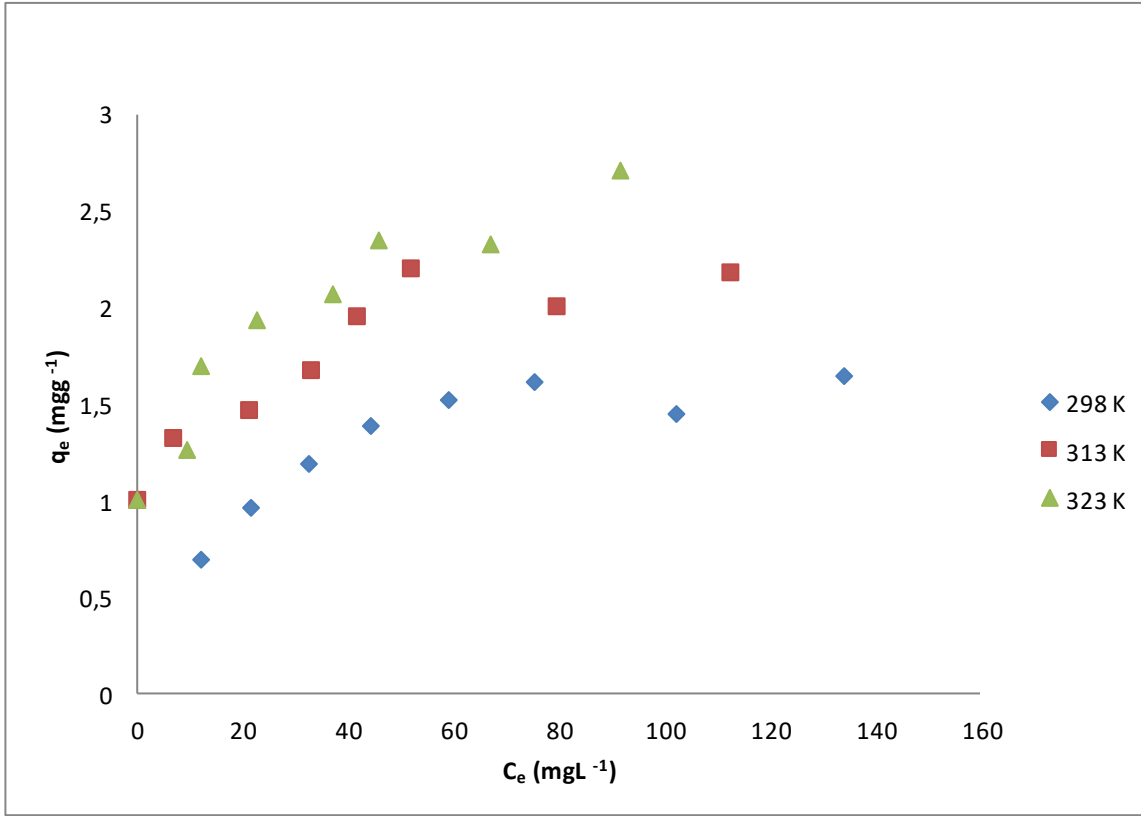
Adsorpsiyon kinetiğine ilişkin deneysel ve enstrümental çalışmalarda izoterm çalışmalarına benzer bir yol izlendi. Cu^{2+} iyonunun adsorpsiyonu 298 K, 313 K ve 328 K sıcaklıklarında Ni^{2+} ve Co^{2+} adsorpsiyon deneyleri ise 298 K, 313 K ve 323 K olmak üzere 3'er sıcaklıkta yapıldı. Dengeye gelinceye kadar farklı zaman dilimlerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Süreler sonunda çözeltiler santrifüjlenip AAS ile anlık derişimler (C_t) bulundu.

Gerekli hesaplamalardan sonra elde edilen veriler 4 kinetik modele uygulandı. Böylece Lagergren (pseudo first order) grafiği, Ho ve McKay (pseudo second order) grafiği ve çizgisel Weber-Morris (Intra-particle diffusion) grafikleri elde edildi. Bu grafikler üzerinden de bu modeller ait parametreler elde edildi.

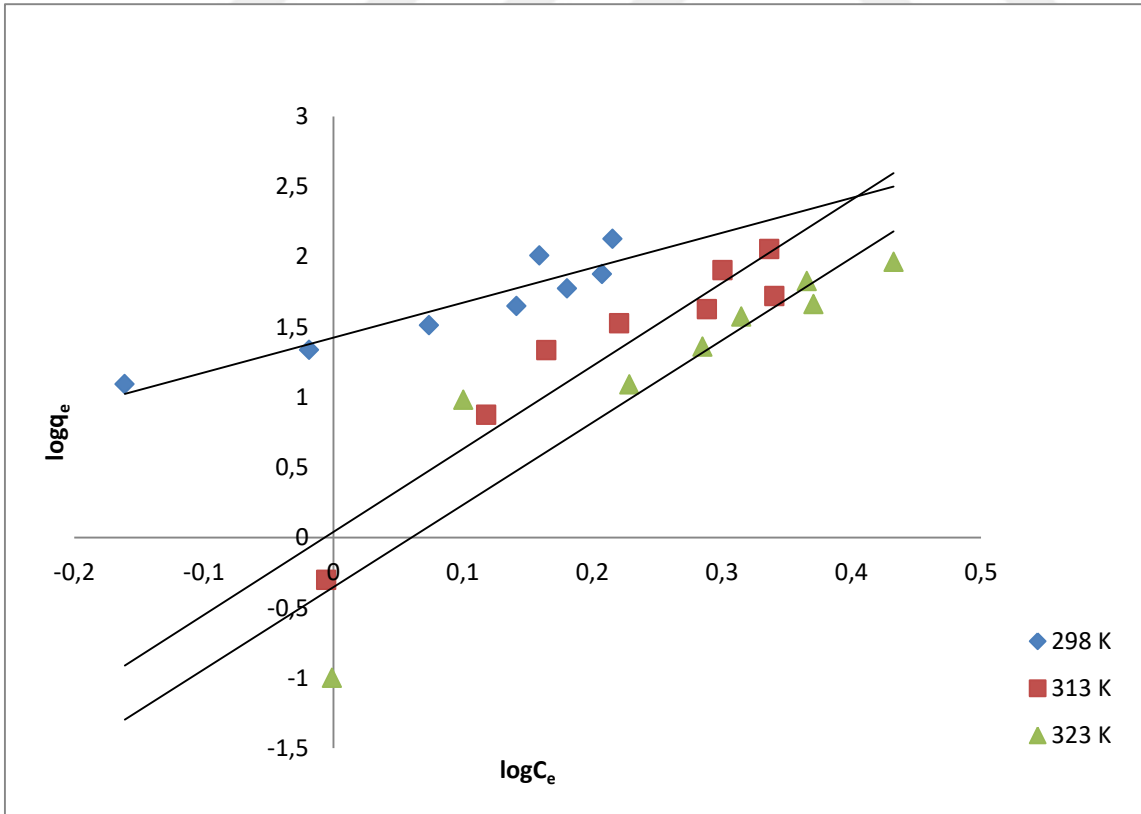
4.5. Bakır İyonuna Ait Çalışmalar

Çizelge 4.4. Cu (II) nin BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin izoterm verileri

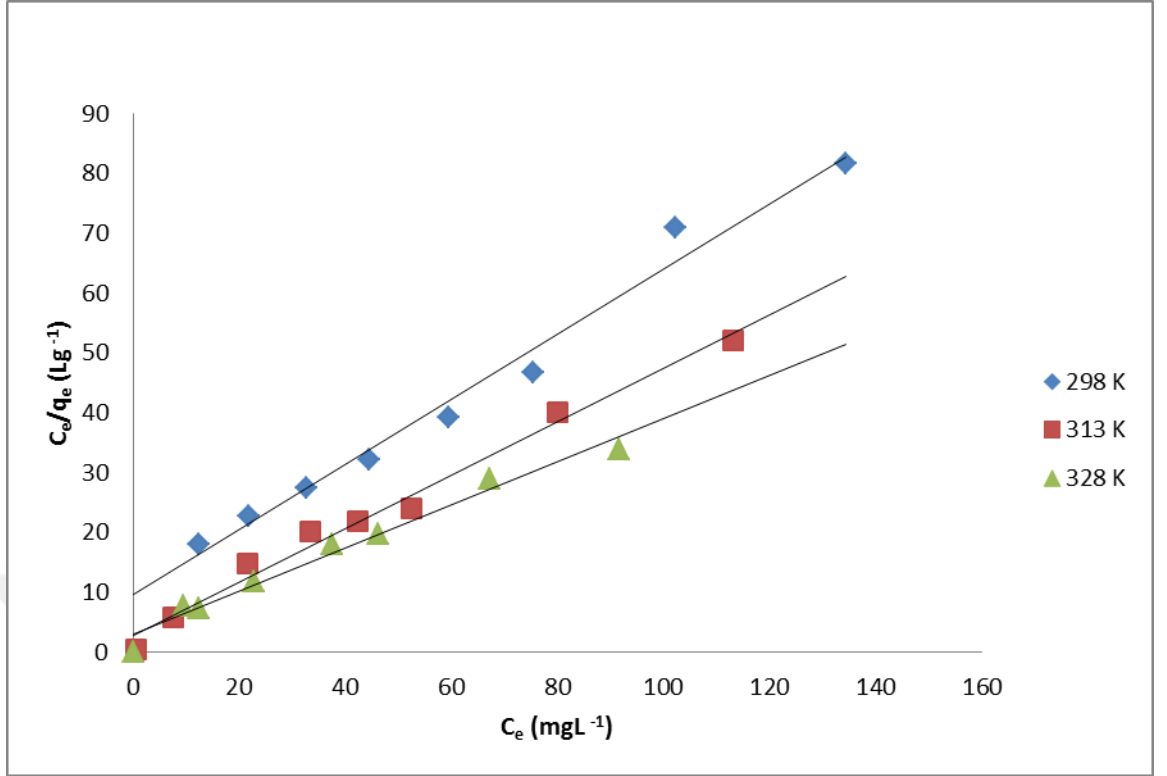
Sıcaklık (K)	Ci	Ce	qe(mg/g)	Ce/qe	lnCe	lnqe	ε^2
298	40	12,4	0,69	17,91	2,51	-0,37	37067,6
	60	21,7	0,96	22,65	3,08	-0,04	12459,3
	80	32,6	1,18	27,47	3,48	0,17	5612,0
	100	44,6	1,39	31,93	3,79	0,33	3024,8
	120	59,4	1,52	38,91	4,08	0,42	1723,8
	140	75,5	1,61	46,85	4,32	0,48	1061,9
	160	102,3	1,44	70,89	4,63	0,37	580,9
	200	134,3	1,64	81,81	4,90	0,49	337,7
313	40	0,1	0,99	0,10	2,30	-0,010	111612
	60	7,3	1,32	5,54	1,99	0,275	13901
	80	21,6	1,46	14,77	3,07	0,379	5859
	100	33,5	1,66	20,15	3,51	0,508	3701
	120	42,3	1,94	21,76	3,74	0,664	2418
	140	52,4	2,19	23,94	3,96	0,784	1042
	160	80,1	1,99	40,12	4,38	0,691	524
	200	113,2	2,17	52,13	4,73	0,775	259
328	40	0,1	0,99	0,10	-2,30	-0,002	
	60	9,575	1,26	7,59	2,26	0,23	
	80	12,325	1,69	7,28	2,51	0,52	
	100	22,85	1,93	11,85	3,13	0,66	
	120	37,425	2,06	18,13	3,62	0,72	
	140	46,075	2,35	19,62	3,83	0,85	
	160	67,2	2,32	28,96	4,21	0,84	
	200	91,7	2,71	33,87	4,52	0,99	



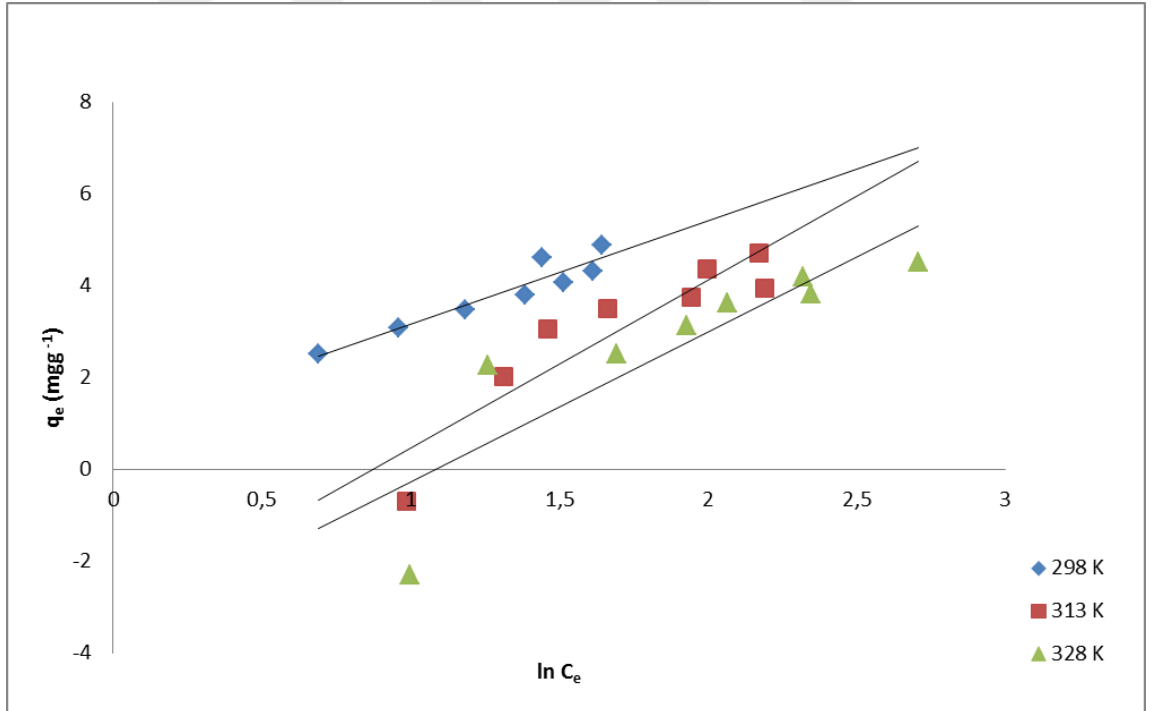
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin BR1 üzerindeki adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin BR1 üzerindeki doğrusal Freundlich izotermi

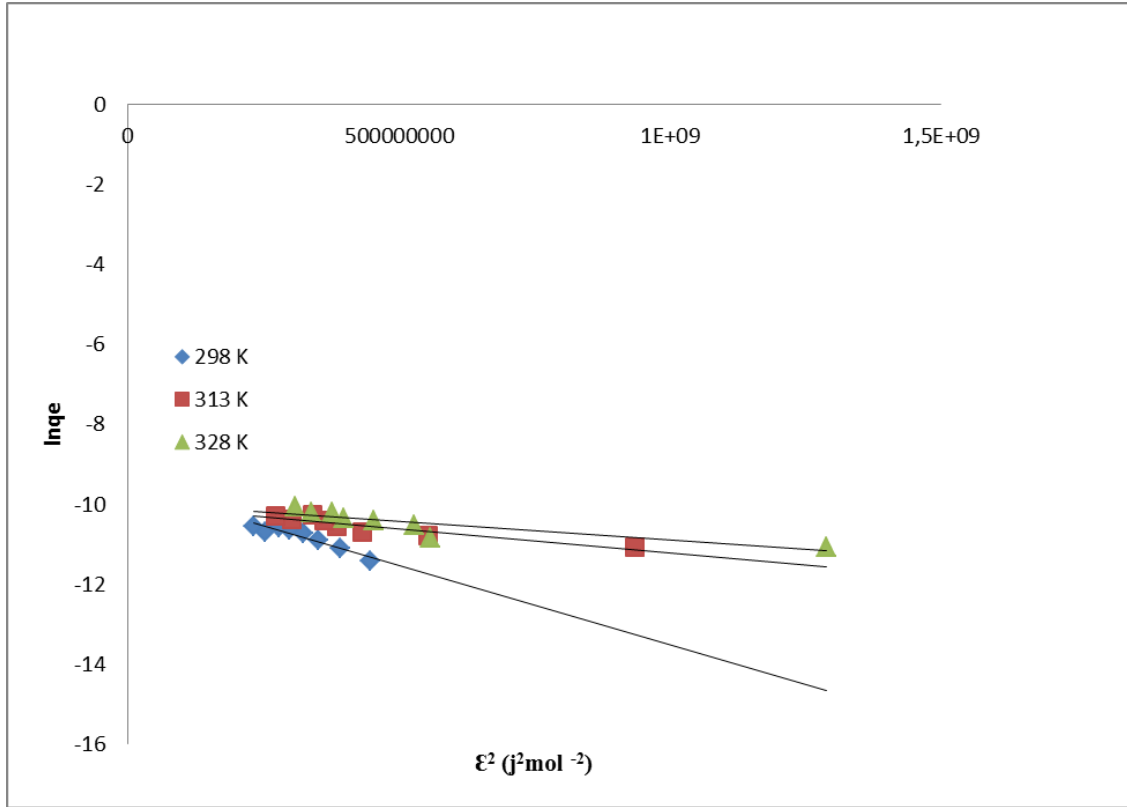


Şekil 4.8. Cu(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal Langmuir izotermi



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin BR1 üzerindeki Temkin doğrusal izotermi

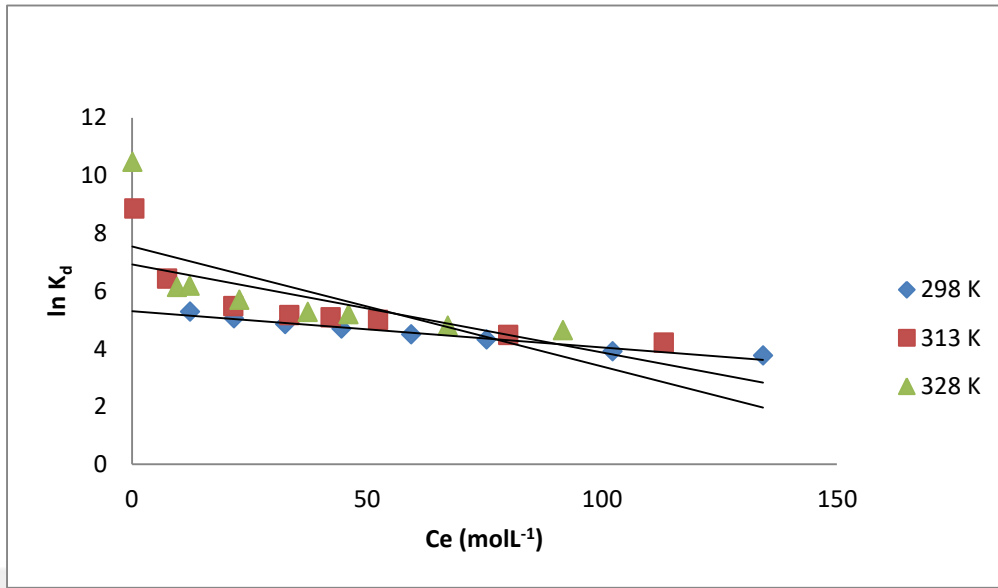
4. ARAŞTIRMA BULGULARI



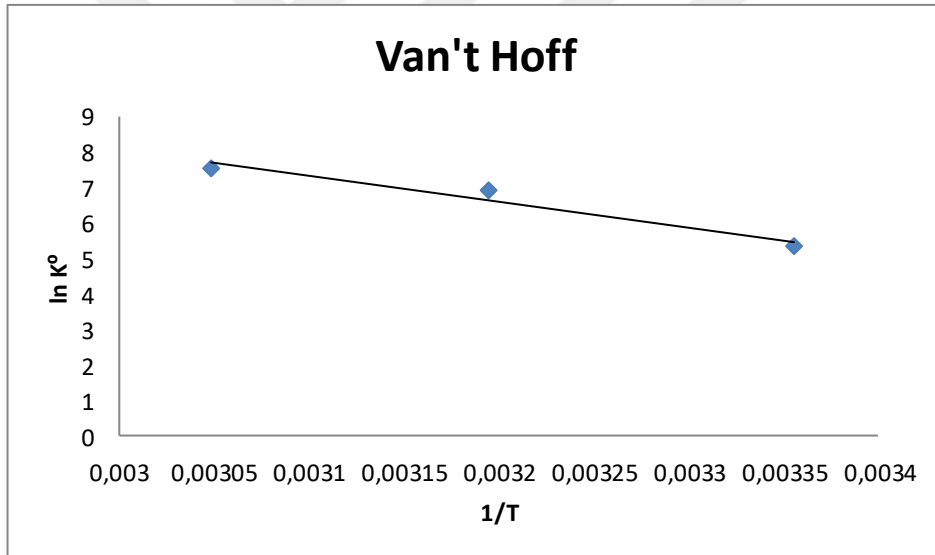
Şekil 4.10. Cu(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal D-R izotermi

Çizelge 4.5. Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R adsorpsiyon izotermine ilişkin parametreler

T (K)	Freundlich			Langmuir		
	K_F [(mgg ⁻¹)(Lmg ⁻¹) ^{1/n}]	n_F (Lg ⁻¹)	R^2	K_L ((Lmg ⁻¹)	q_m (mgg ⁻¹)	R^2
298	0,24	4,72	0,9402	0,0582	1,83	0,983
313	0,66	7,51	0,4345	0,1669	2,23	0,9864
328	0,73	5,23	0,5438	0,0678	3,09	0,9923
T (K)	Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	K_T (Lg ⁻¹)	B (Jmol ⁻¹)	R^2	B_{D-R} (mol/kJ) ² x 10 ⁶	$q_{m D-R}$	R^2
298	1,02	9,07	0,9149	50	1,5	0,8961
313	1,13	4,02	0,7918	4	2,05	0,4909
328	1,24	3,88	0,6900	10	2,64	0,7157



Şekil 4.11. Cu(II)'nin farklı konsantrasyon değerlerine ait $\ln K_d$ grafiği



Şekil 4.12. Cu(II)'ye ait Van't Hoff grafiği

Çizelge 4.6. Cu(II)'nin BR1 üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

T (K)	$\ln K_o$	ΔG (kJmol ⁻¹)	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (kJmol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	5,3006	-13,37	61,04	0,2497
313	6,9227	-17,12		
328	7,5398	-20,86		

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.7. Cu(II)'nin 298 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon verileri ($C_i = 250 \text{ mgL}^{-1}$)

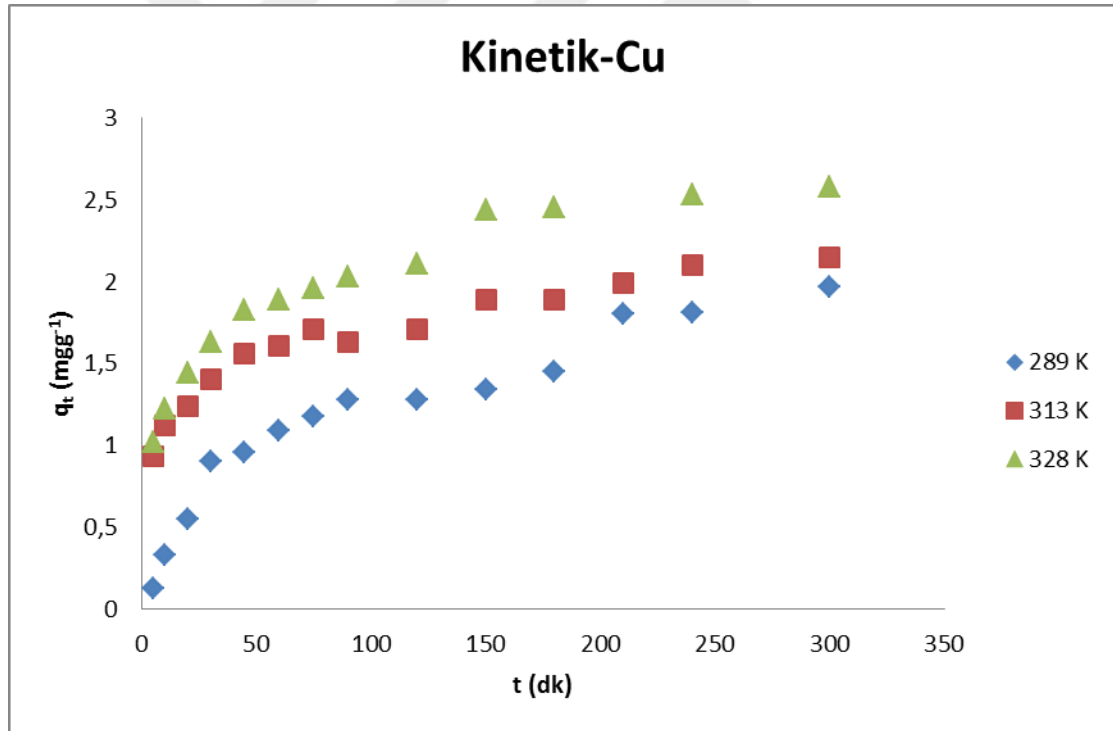
t(dk)	q_t (mgg^{-1})	q_e (mgg^{-1})	$\ln(q_m - q_t)$	t/q_t (dk gmg^{-1})	$\sqrt{t}$ (dk ^{0,5})
5	0,13	1,97	0,61	38,46	2,24
10	0,33	1,97	0,49	30,30	3,16
20	0,55	1,97	0,35	36,36	4,47
30	0,9	1,97	0,07	33,33	5,48
45	0,96	1,97	0,01	46,88	6,71
60	1,09	1,97	-0,13	55,04	7,75
75	1,18	1,97	-0,23	63,56	8,66
90	1,28	1,97	-0,37	70,31	9,49
120	1,28	1,97	-0,37	93,75	10,95
150	1,34	1,97	-0,46	111,94	12,25
180	1,45	1,97	-0,65	124,14	13,42
210	1,8	1,97	-1,77	116,67	14,49
240	1,81	1,97	-1,83	132,60	15,49
300	1,97	1,97	0	152,28	17,32

Çizelge 4.8. Cu(II)'nin 313 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetik veriler ($C_i = 250 \text{ mgL}^{-1}$)

t(dk)	q_t (mgg^{-1})	q_e (mgg^{-1})	$\ln(q_m - q_t)$	t/q_t (dk gmg^{-1})	$\sqrt{t}$ (dk ^{0,5})
5	0,93	2,15	0,19	5,38	2,24
10	1,12	2,15	0,03	8,93	3,16
20	1,24	2,15	-0,09	16,1	4,47
30	1,4	2,15	-0,28	21,43	5,48
45	1,56	2,15	-0,53	28,85	6,71
60	1,61	2,15	-0,62	37,27	7,75
75	1,71	2,15	-0,82	43,86	8,66
90	1,63	2,15	-0,65	55,21	9,49
120	1,71	2,15	-0,82	70,18	10,95
150	1,89	2,15	-1,34	79,36	12,25
180	1,89	2,15	-1,35	95,24	13,42
210	1,99	2,15	-1,83	105,53	14,49
240	2,1	2,15	-2,99	114,28	15,49
300	2,15	2,15	0	139,53	17,32

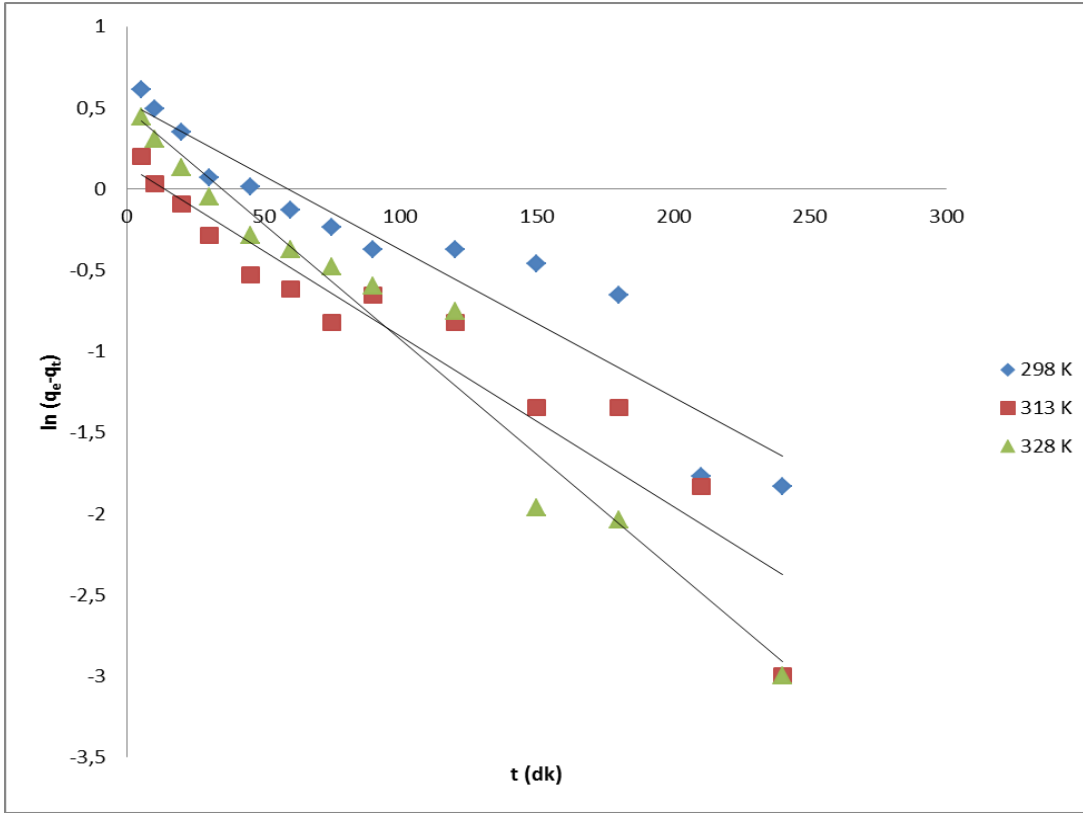
Çizelge 4.9. Cu(II)'nin 328 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler
 $C_i = 250(\text{mgL}^{-1})$

t(dk)	q_t (mgg ⁻¹)	q_m (mgg ⁻¹)	$\ln(q_m - q_t)$	t/q_t (dk mgg ⁻¹)	$\sqrt{t}$ (dk ^{0,5})
5	1,02	2,58	0,44	4,90	2,24
10	1,22	2,58	0,31	8,20	3,16
20	1,44	2,58	0,13	13,89	4,47
30	1,63	2,58	-0,05	18,40	5,48
45	1,83	2,58	-0,29	24,59	6,71
60	1,89	2,58	-0,37	31,75	7,75
75	1,96	2,58	-0,48	38,26	8,66
90	2,03	2,58	-0,60	44,33	9,49
120	2,11	2,58	-0,76	56,87	10,95
150	2,44	2,58	-1,97	61,48	12,25
180	2,45	2,58	-2,04	73,47	13,42
210	2,53	2,58	-2,99	94,86	14,49
240	2,58	2,58	0,44	116,28	15,49
300	2,58	2,58	0	139,53	17,32

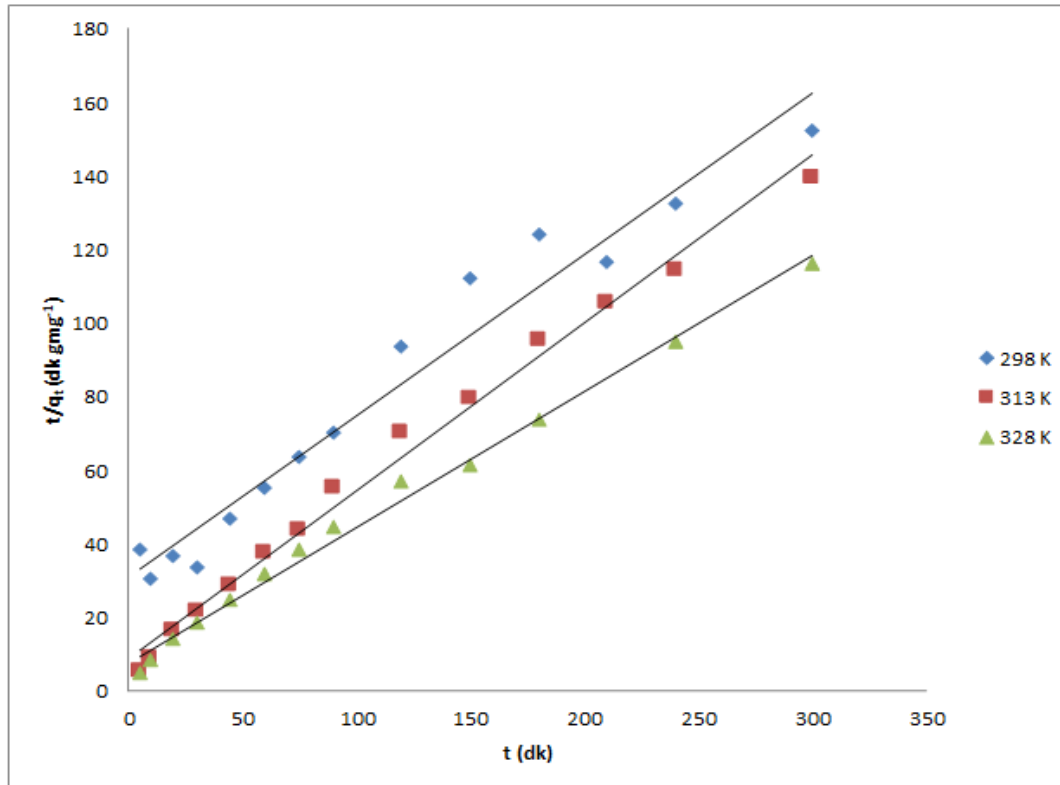


Şekil 4.13. Cu(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyon temas süresinin etkisi

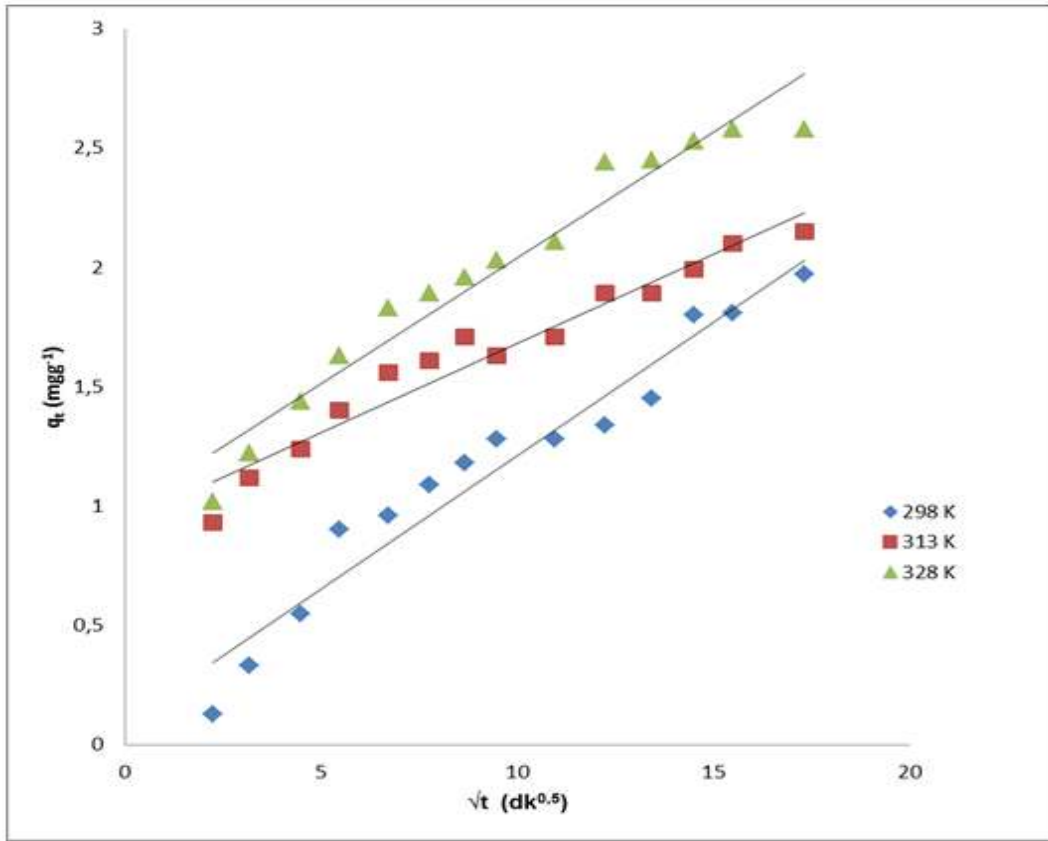
4. ARAŞTIRMA BULGULARI



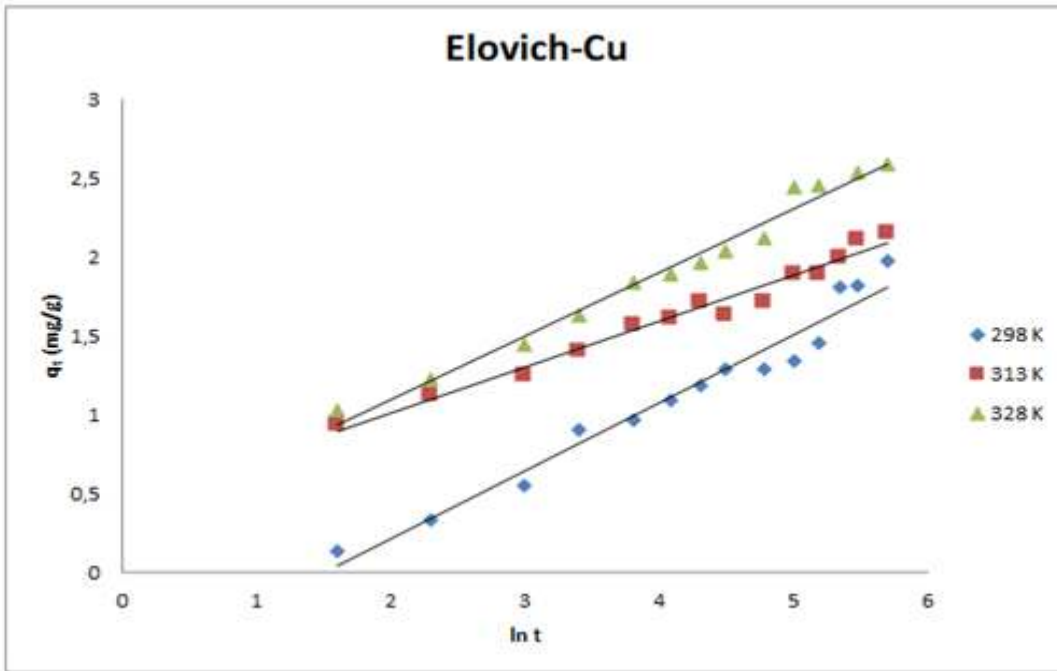
Şekil 4.14. Cu(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Yalancı-Birinci Dereceli Kinetik grafiği



Şekil 4.15. Cu(II)'nin farklı sıcaklıklarda BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Yalancı-İkinci Dereceli kinetik (Ho-McKay) grafiği



Şekil 4.16. Cu(II)'nin farklı sıcaklıklara ait BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Weber-Morris (Intra-particle diffusion) grafiği



Şekil 4.17. Cu(II)'nin farklı sıcaklıklara ait, BR1 üzerindeki Elovich kinetik grafiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.10. Cu(II)'nin Kinetik modellerine ait parametreler

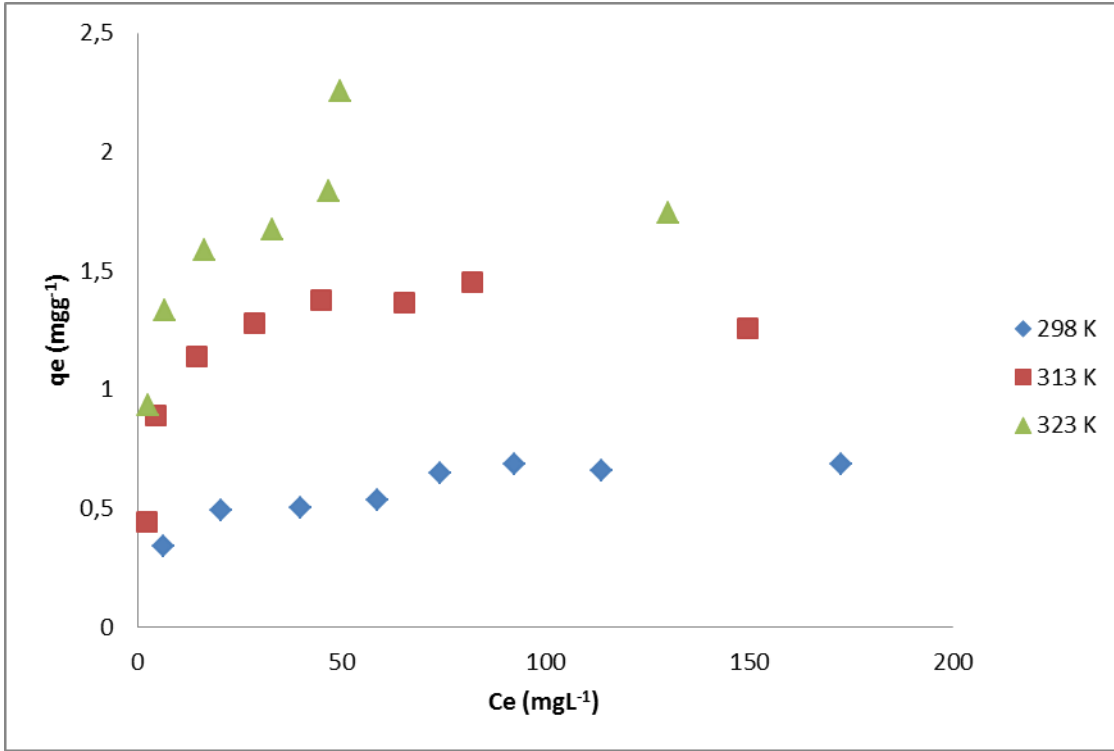
Yalancı- Birinci Dereceli kinetik Model (Pseudo-First Order Model)				
T (K)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mgg ⁻¹)	Denklem	R ²
298	0,0091	1,70	$y = -0,0091x + 0,5334$	0,9032
313	0,0105	2,48	$y = -0,0105x + 0,1418$	0,9085
328	0,0141	1,62	$y = -0,0141x + 0,4867$	0,9671
Yalancı- İkinci Dereceli kinetik Model (Ho-McKay Modeli, Pseudo-Second Order Model)				
T (K)	K_2 (g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	q_e (mgg ⁻¹)		
298	0,0063	2,27	$y = 0,4397x + 30,758$	0,9608
313	0,0241	2,19	$y = 0,4561x + 8,6458$	0,9912
328	0,0180	2,71	$y = 0,369x + 7,5649$	0,9936
Weber-Morris Modeli (İntra partikül difüzyon modeli)				
T (K)	k_i (mg /g*.dk ^{1/2})	C (mg/g)		
298	0,1118	0,0948	$y = 0,1118x + 0,0948$	0,9463
313	0,0748	0,9332	$y = 0,0748x + 0,9332$	0,9479
328	90,1053	0,9495	$y = 0,1053x + 0,9874$	0,9495
Elovich modeli				
T (K)	α	β		
298	1.9952	2.3116	$y = 0,4326x - 0,6613$	0,9618
313	1.2300	3.4329	$y = 0,2913x + 0,4196$	0,9755
328	0.8240	2.4889	$y = 0,4018x + 0,2886$	0,9809

4.6. Nikel İyonuna Ait Çalışmalar

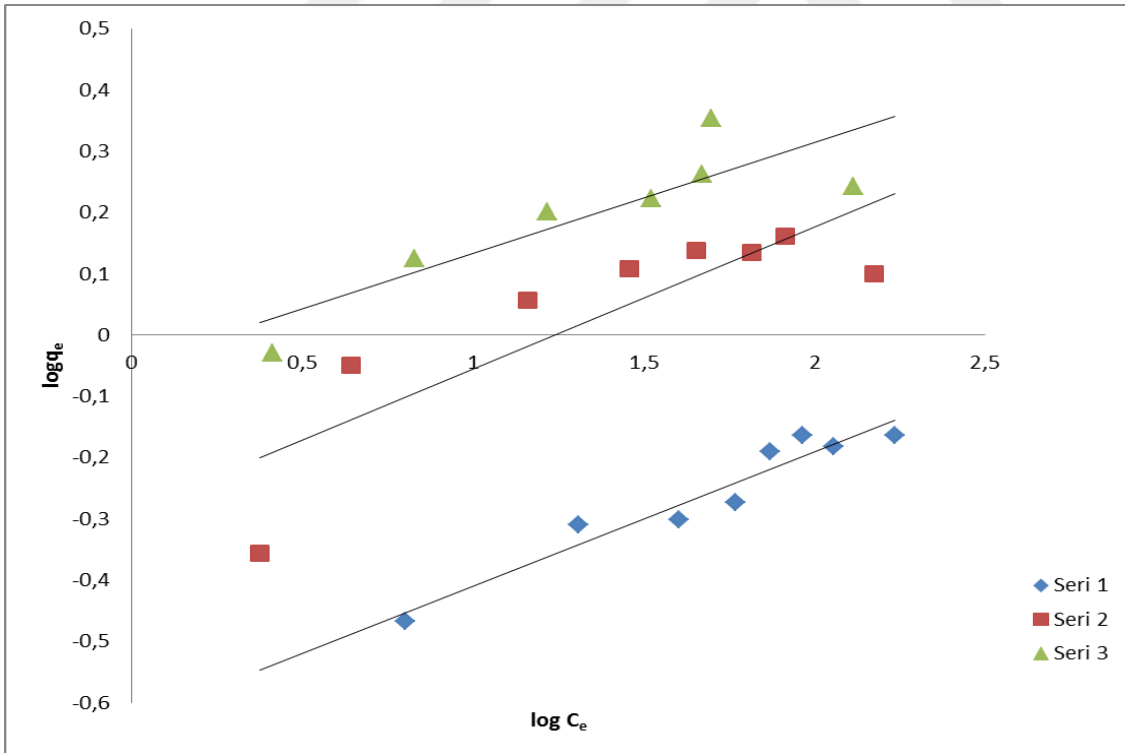
Çizelge 4.11. Ni(II)'nin farklı sıcaklıklarda BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin veriler

Sıcaklık (K)	Ci (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	qe (mgg ⁻¹)	Ce/qe (gL ⁻¹)	lnCe	lnqe	ϵ^2 (mol ² J ⁻²)
298	20	6,35	0,34	18,61	1,85	-1,08	131247,3
	40	20,42	0,49	41,72	3,02	-0,71	14031,2
	60	39,99	0,50	79,94	3,69	-0,69	3744,6
	80	58,69	0,53	110,16	4,07	-0,63	1752,2
	100	74,20	0,64	115,04	4,31	-0,44	1100,1
	120	92,62	0,68	135,31	4,53	-0,38	707,9
	140	113,70	0,66	172,93	4,73	-0,42	470,7
	200	172,60	0,68	251,97	5,15	-0,38	204,9
313	20	2,37	0,44	0,75	5,38	0,86	-0,82
	40	4,37	0,89	1,52	4,90	1,47	-0,12
	60	14,4	1,14	1,94	12,63	2,67	0,13
	80	28,76	1,28	2,18	22,45	3,36	0,25
	100	45,04	1,37	2,33	32,78	3,81	0,32
	120	65,49	1,36	2,32	48,06	4,18	0,31
	140	81,95	1,45	2,47	56,47	4,41	0,37
	200	149,7	1,26	2,15	119,05	5,01	0,23
323	40	2,58	0,94	2,76	0,95	-0,07	773824,3
	60	6,75	1,33	5,07	1,91	0,29	137635,0
	80	16,45	1,59	10,35	2,80	0,46	25115,3
	100	33,17	1,67	19,85	3,50	0,51	6362,1
	120	46,73	1,83	25,51	3,84	0,60	3233,1
	140	49,69	2,26	22,01	3,90	0,81	2862,9
	200	130,2	1,74	74,61	4,87	0,56	422,2

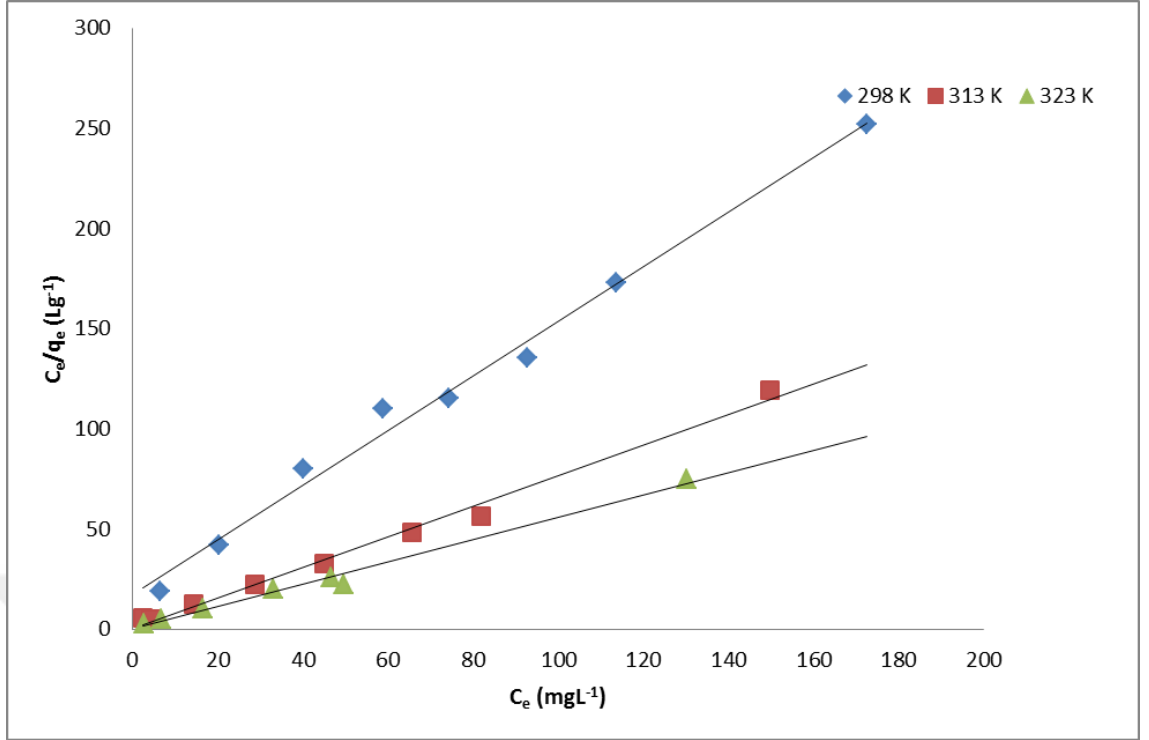
4. ARAŞTIRMA BULGULARI



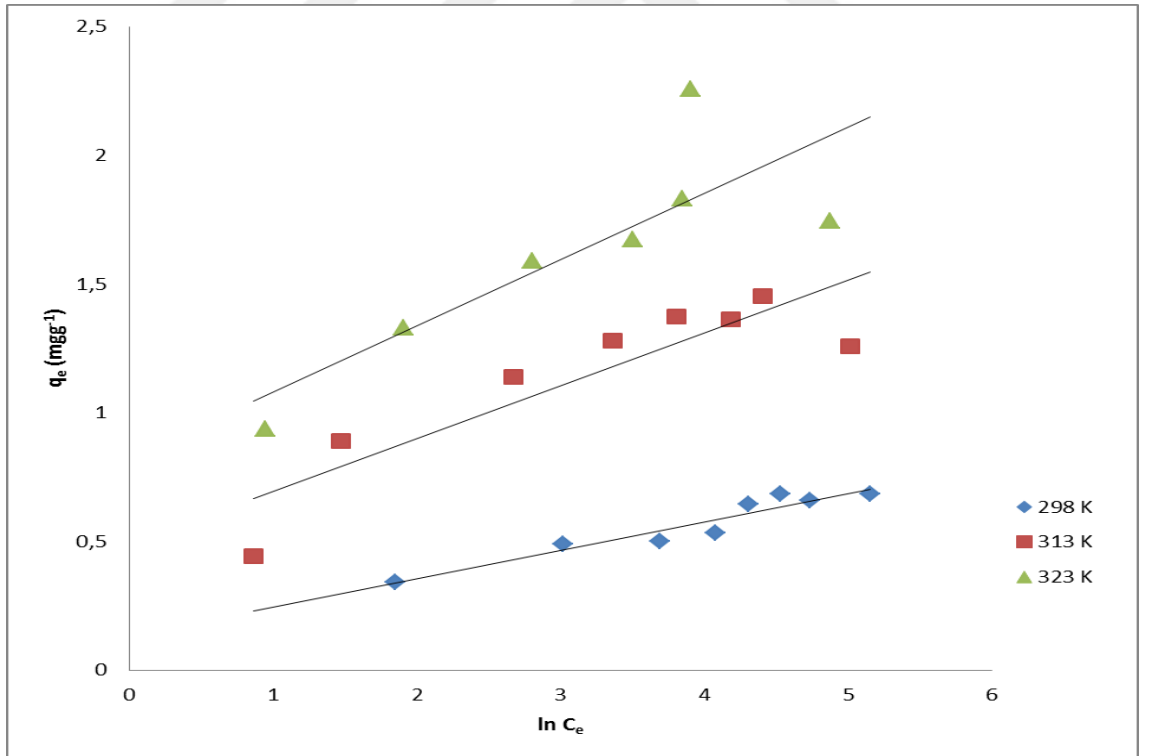
Şekil 4.18. Ni(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyon izotermi



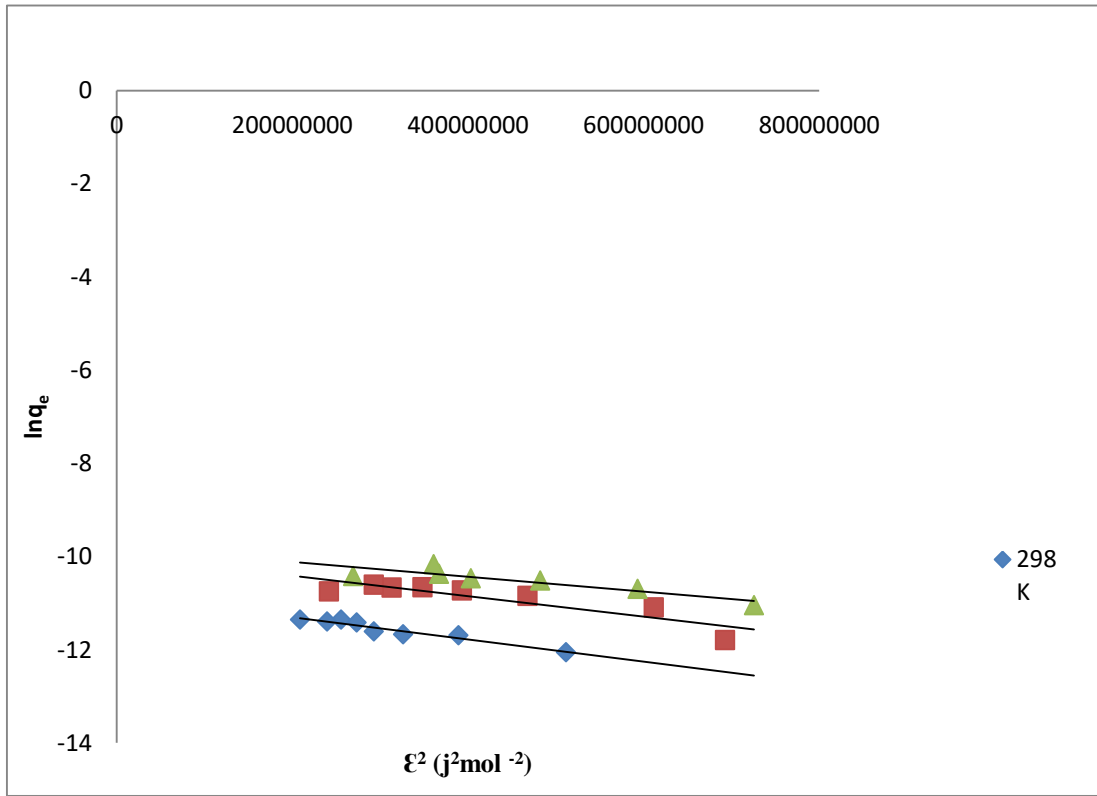
Şekil 4.19. Farklı sıcaklıklardaki Ni(II)'nin BR1 üzerindeki doğrusal Freundlich izotermi



Şekil 4.20. Ni(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal Langmuir izoterm grafikleri



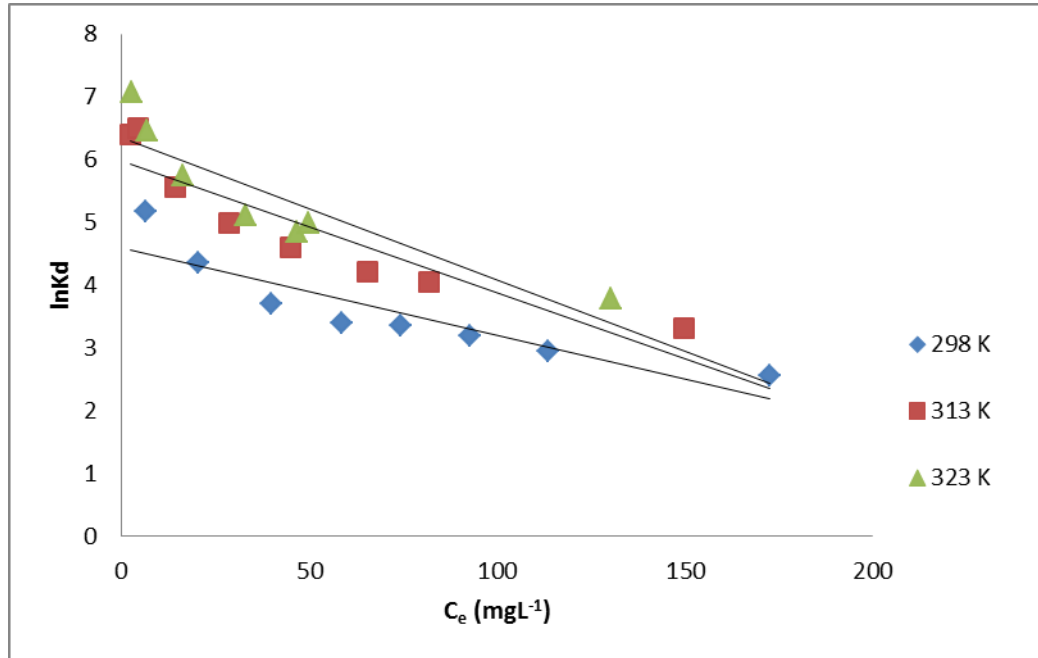
Şekil 4.21. Ni(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal Temkin izoterm grafikleri



Şekil 4.22. Ni(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal D-R izoterm grafikleri

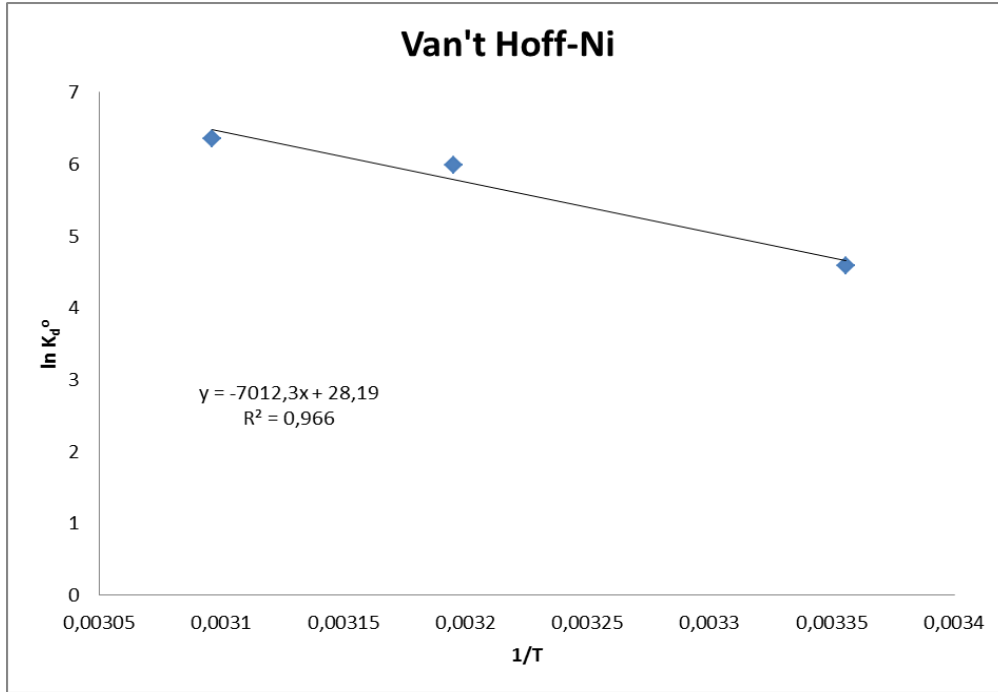
Çizelge 4.12. Ni(II)'nin BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R adsorpsiyon izotermlerine ilişkin parametreler

T (K)	Freundlich			Langmuir			
	K_F [(mgg ⁻¹)x (Lmg ⁻¹)] ^{1/n}	n_F (Lg ⁻¹)	R^2	K_L (Lmg ⁻¹)	q_m (mgg ⁻¹)	R^2	
298	0,24	4,58	0,9299	0,1221	0,73	0,9902	
313	0,52	4,32	0,7263	1,7294	1,31	0,9917	
328	0,90	5,51	0,7487	3,4506	1,80	0,9879	
T (K)	Temkin			Dubinin-Radushkevich			
	K_T (Lg ⁻¹)	B (kJ/mol)	R^2	β_{D-R} (mol kJ ⁻¹) ² x 10 ⁶	q_m (mgg ⁻¹)	E (kJmol ⁻¹)	R^2
298	1,14	0,1102	0,9149	20	1,17	-15,81	0,9353
313	1,63	0,2049	0,7918	20	3,97	-15,81	0,7787
328	2,27	0,2576	0,69	20	3,27	-15,81	0,7949



Şekil 4.23. Ni (II)'nin farklı konsantrasyon değerlerine ait lnK_d grafiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI



Şekil 4.24. Ni(II)'ye ait Van't Hoff grafiği

Çizelge 4.13. Ni(II)'nin BR1 üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

T (K)	ln K _o	ΔG (kJmol ⁻¹)	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (kJmol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	4,5833	-11,55	58,3	0,2344
313	5,9833	-15,07		
328	6,3576	-17,41		

Çizelge 4.14. Ni(II)'nin 298 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler

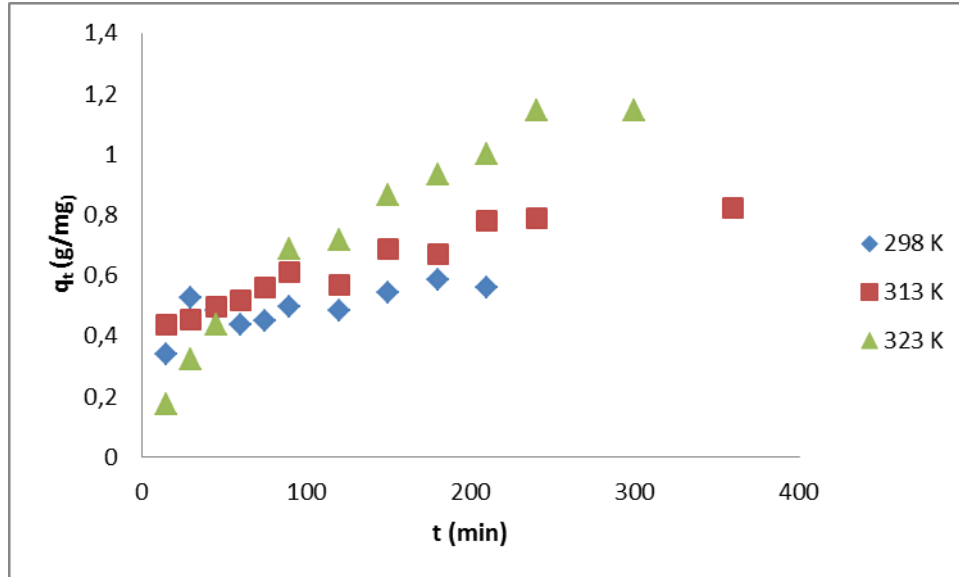
t(dk)	C _i (mgL ⁻¹)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mgg ⁻¹)	q _m (mgg ⁻¹)	Log (q _m -q _t)	t/q _t (dk*gm ⁻¹)	√t (dk ^{1/2})
15	100	13,66	0,3415	0,6	-0,588	43,924	3,87
30	100	21,06	0,5265	0,6	-1,134	56,980	5,48
45	100	19,36	0,484	0,6	-0,936	92,975	6,71
60	100	17,42	0,4355	0,6	-0,784	137,773	7,75
75	100	18,02	0,4505	0,6	-0,825	166,482	8,66
90	100	19,84	0,496	0,6	-0,983	181,452	9,49
120	100	19,37	0,484	0,6	-0,936	247,806	10,95
150	100	21,79	0,545	0,6	-1,258	275,356	12,25
180	100	23,38	0,585	0,6	-1,810	307,956	13,42
210	100	22,39	0,560	0,6	-1,395	375,168	14,49

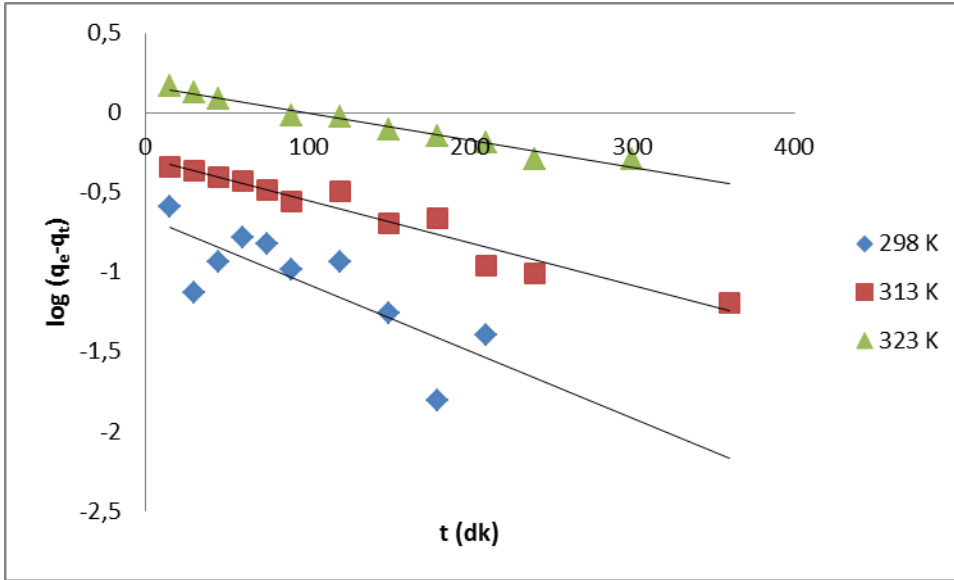
Çizelge 4.15. Ni(II)'nin 313 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler

t(dk)	C _i (mgL ⁻¹)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mgg ⁻¹)	q _m (mgg ⁻¹)	log (q _m -q _t)	t/q _t (dk*gmg ⁻¹)	√t (dk ^½)
15	100	17,42	0,436	0,888	-0,344	34,443	3,87
30	100	18,22	0,456	0,888	-0,364	65,862	5,48
45	100	19,87	0,497	0,888	-0,408	90,589	6,71
60	100	20,73	0,518	0,888	-0,432	115,774	7,75
75	100	22,35	0,559	0,888	-0,488	134,228	8,66
90	100	24,47	0,612	0,888	-0,559	147,119	9,49
120	100	22,74	0,569	0,888	-0,496	211,082	10,95
150	100	27,52	0,688	0,888	-0,699	218,023	12,25
180	100	26,79	0,670	0,888	-0,661	268,757	13,42
210	100	31,12	0,778	0,888	-0,959	269,923	14,49
240	100	31,59	0,790	0,888	-1,008	303,894	15,49
360	100	32,95	0,436	0,888	-1,192	437,026	18,97

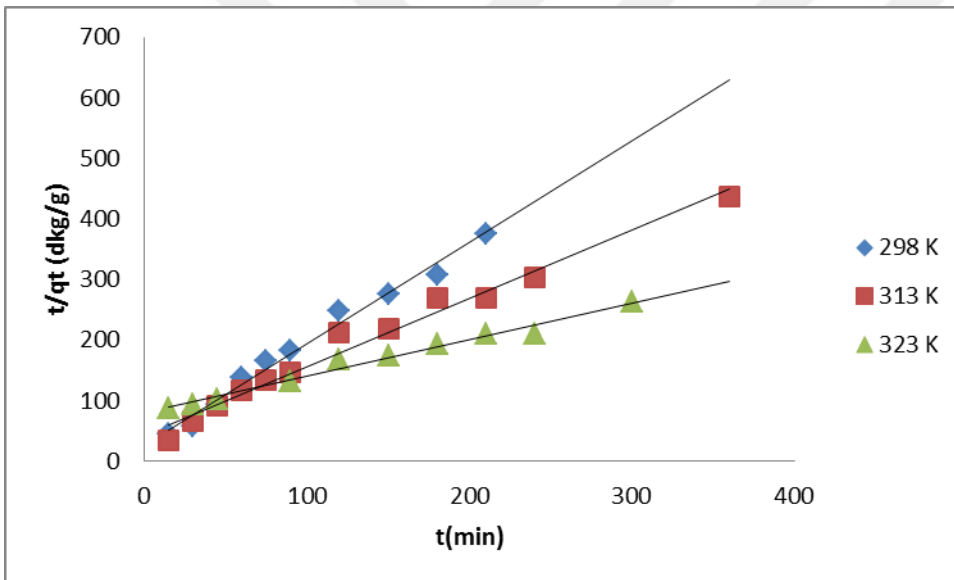
Çizelge 4.16. Ni(II)'nin 323 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler

t(dk)	C _i (mgL ⁻¹)	C _t (mgL ⁻¹)	q _t (mgg ⁻¹)	q _m (mgg ⁻¹)	Log (q _m -q _t)	t/q _t (dk*gmg ⁻¹)	√t (dk ^½)
15	100	6,925	0,173	1,650	0,169	86,643	3,87
30	100	12,83	0,321	1,650	0,124	93,531	5,48
45	100	17,5	0,438	1,650	0,084	102,857	6,71
90	100	27,4	0,685	1,650	-0,016	131,387	9,49
120	100	28,7	0,718	1,650	-0,030	167,248	10,95
150	100	34,51	0,863	1,650	-0,104	173,863	12,25
180	100	37,32	0,933	1,650	-0,144	192,926	13,42
210	100	40,09	1,002	1,650	-0,189	209,523	14,49
240	100	45,77	1,144	1,650	-0,296	209,744	15,49
360	100	45,69	1,142	1,650	-0,294	262,640	17,32

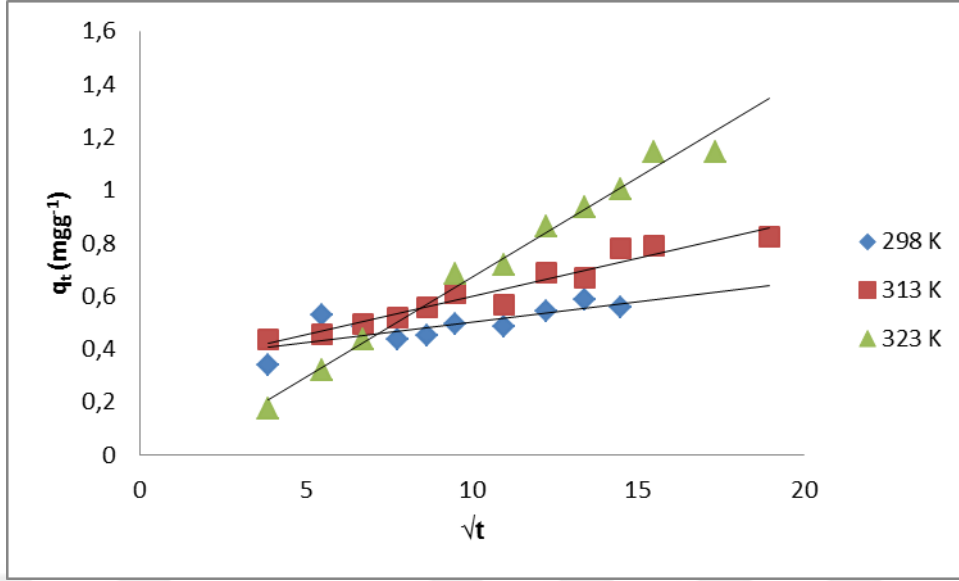
**Şekil 4.25.** Ni(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyon temas süresinin etkisi



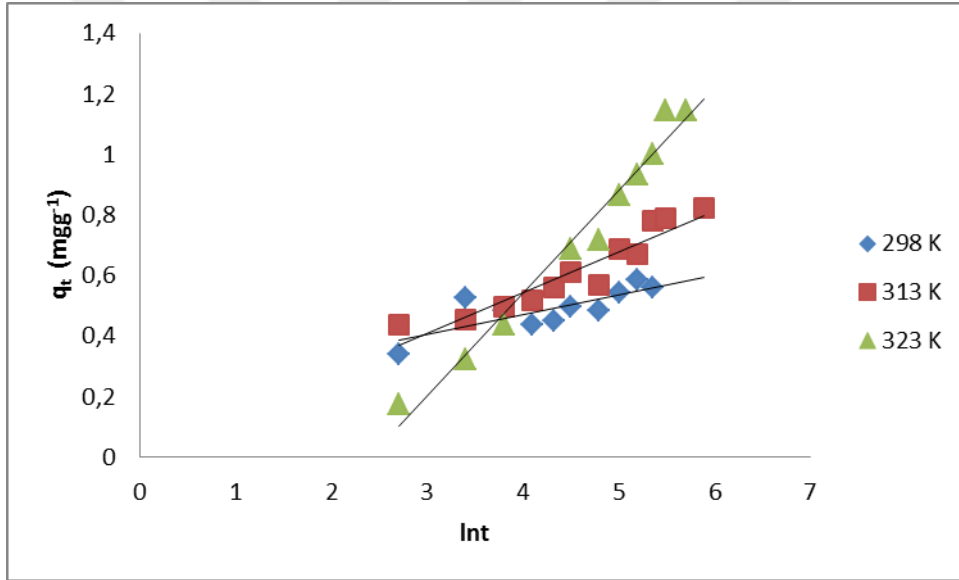
Şekil 4.26. Ni(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Yalancı-Birinci dereceli kinetik grafiği



Şekil 4.27. Ni(II)'nin farklı sıcaklıklarda BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Yalancı-İkinci dereceli (Ho-McKay) grafiği



Şekil 4.28. Ni(II)'nin farklı sıcaklıklara ait BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Weber-Morris (Intra-particle diffusion) grafiği



Şekil 4.29. Ni(II)'nin farklı sıcaklıklara ait, BR1 üzerindeki Elovich kinetik grafiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

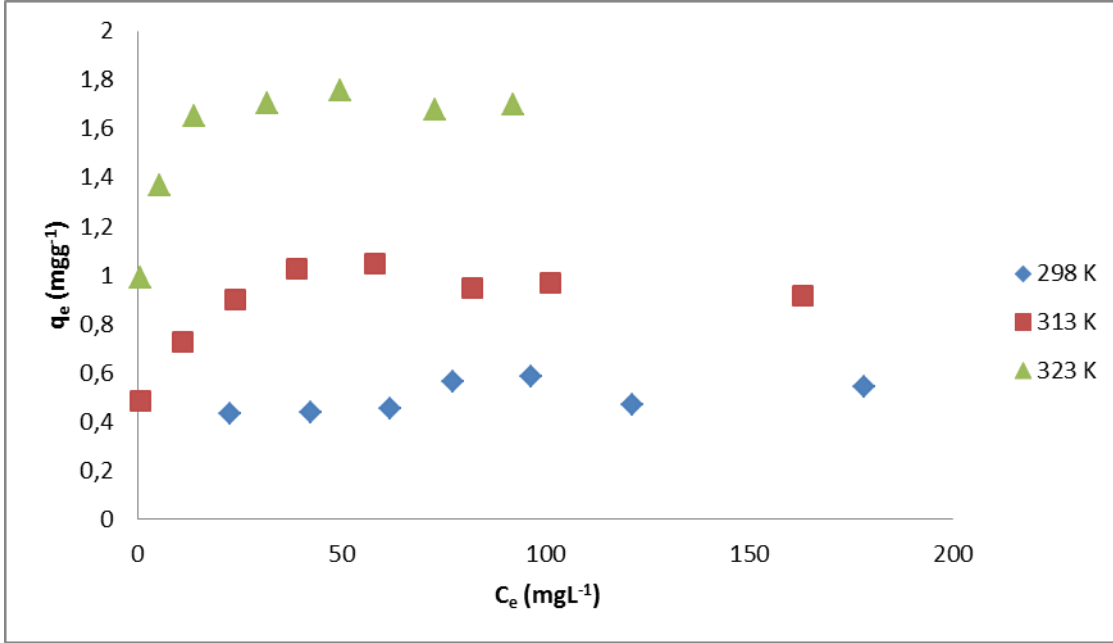
Çizelge 4.17. Ni(II)'nin Kinetik hız modellerine ait parametreler

Yalancı- Birinci Dereceli kinetik Model (Pseudo-First Order Model)				
T (K)	k_1 (dk ⁻¹)	q_m (m gg ⁻¹)	Denklem	R ²
298	0,0042	0,22	$y = -0,0042x - 0,653$	0,6237
313	0,0027	0,52	$y = -0,0027x - 0,2841$	0,945
328	0,0017	1,46	$y = -0,0017x + 0,1656$	0,9697
Yalancı- İkinci Dereceli kinetik Model (Ho-McKay Modeli, Pseudo-Second Order Model)				
T (K)	K_2 (g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	q_m (m gg ⁻¹)	Denklem	R ²
298	0,1100	0,60	$y = 1,6752x + 25,251$	0,9848
313	0,0289	0,89	$y = 1,1257x + 43,639$	0,9809
328	0,0046	1,65	$y = 0,606x + 79,41$	0,9823
Weber-Morris Modeli (İntra partikül difüzyon) modeli				
T (K)	k_i (mg /g*.dk ^{1/2})	C (m gg ⁻¹)	Denklem	R ²
298	0,0156	0,3459	$y = 0,0156x + 0,3459$	0,5891
313	0,0290	0,3082	$y = 0,0290x + 0,3082$	0,9449
328	0,0750	-0,0795	$y = 0,075x - 0,0795$	0,9850
Elovich kinetik modeli				
T (K)	α	β	Denklem	R ²
298	1,23	15,31	$y = 0,0653x + 0,2087$	0,6002
313	0,13	7,37	$y = 0,1357x - 0,0003$	0,8948
328	0.44	2.95	$y = 0,3398x - 0,8189$	0,9741

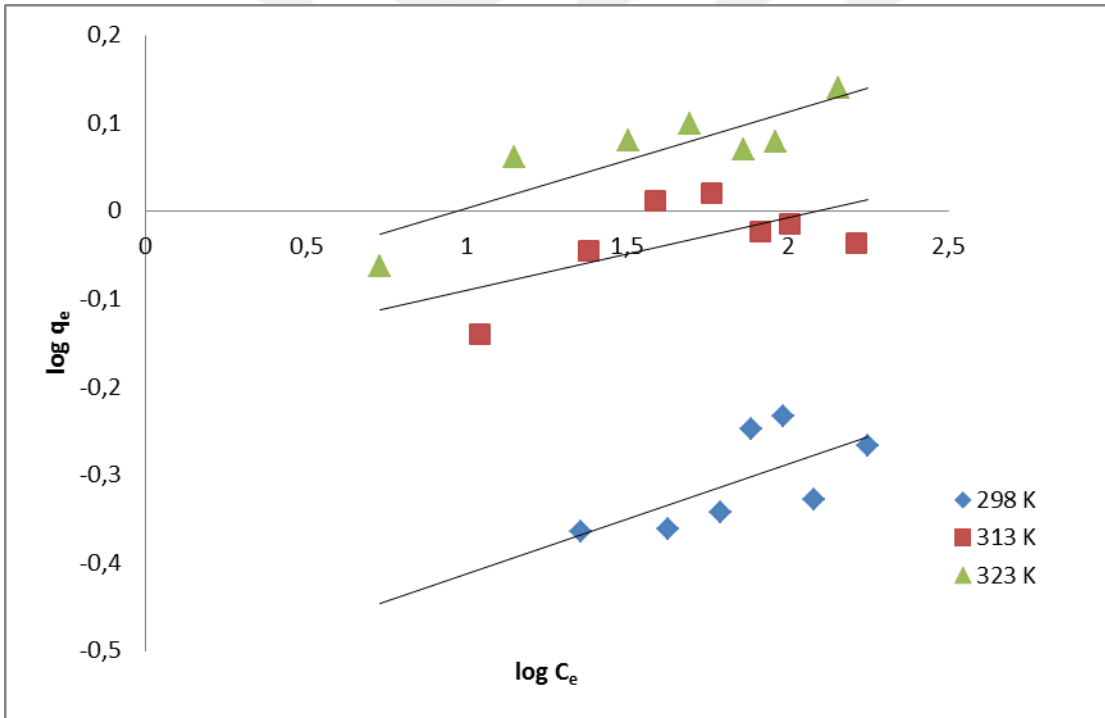
4.7. Kobalt İyonuna Ait Çalışmalar

Çizelge 4.18. Co(II)'nin farklı sıcaklıklarda BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin veriler

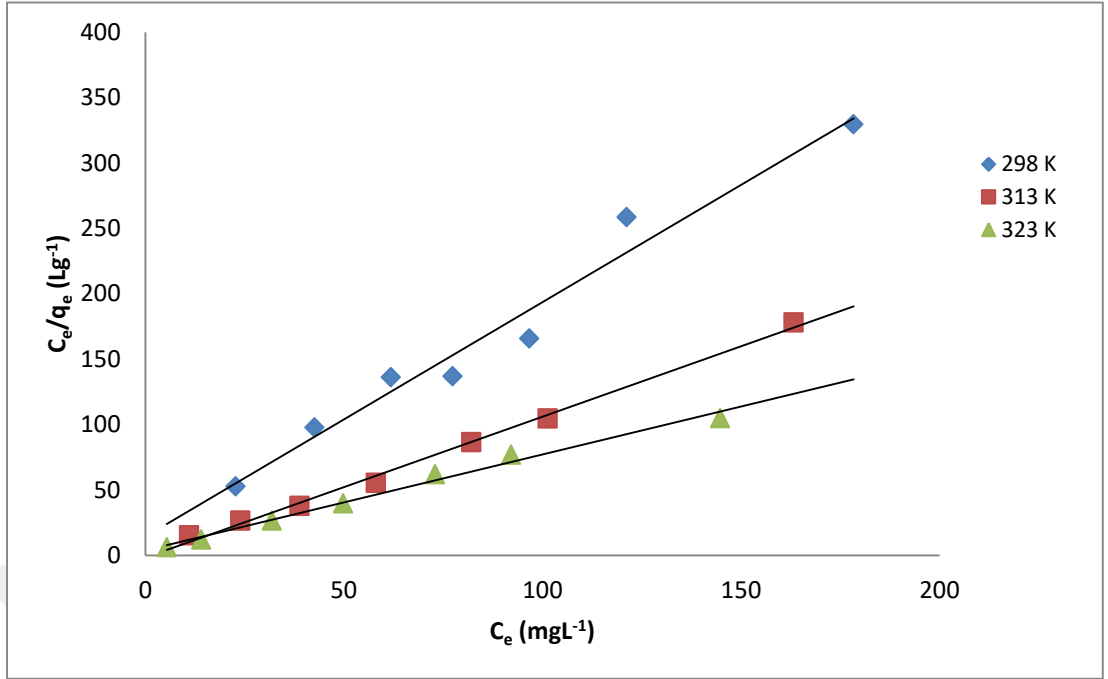
Sıcaklık (K)	Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	Ce/qe (g/L)	lnCe	lnqe	ϵ^2 (mol ² /J ²)
298	40	22,73	0,43175	52,64621	3,12	-0,84	379224992
	60	42,59	0,43525	97,85181	3,75	-0,83	320868404
	80	61,84	0,454	136,2115	4,12	-0,79	288867415
	100	77,39	0,56525	136,9129	4,35	-0,57	270638691
	120	96,67	0,58325	165,7437	4,57	-0,54	253000836
	140	121,25	0,46875	258,6667	4,8	-0,76	235199030
	200	178,35	0,54125	329,52	5,18	-0,61	206494026
313	20	0,55	0,49	1,11	-0,6	-0,71	909625600
	40	11,02	0,72	10,31	2,4	-0,33	498539584
	60	23,96	0,9	26,62	3,18	-0,1	412861761
	80	38,87	1,03	37,74	3,66	0,03	365842129
	100	58,06	1,05	55,3	4,06	0,05	324288064
	120	82,09	0,95	86,41	4,41	-0,05	293197129
	140	101,3	0,97	104,43	4,62	-0,03	274796929
	200	163,3	0,92	177,5	5,1	-0,08	234916929
323	40	0,52	0,49	1,06	-0,66	-0,71	976812516
	60	5,38	0,86	6,26	1,68	-0,15	623700676
	80	14,03	1,15	12,12	2,64	0,14	501580816
	100	31,88	1,2	22,57	3,46	0,18	407797636
	120	49,81	1,26	39,53	3,91	0,23	361494169
	140	72,99	1,18	61,86	4,29	0,16	322741225
	160	92,16	1,2	76,8	4,52	0,18	300953104
						0,28	



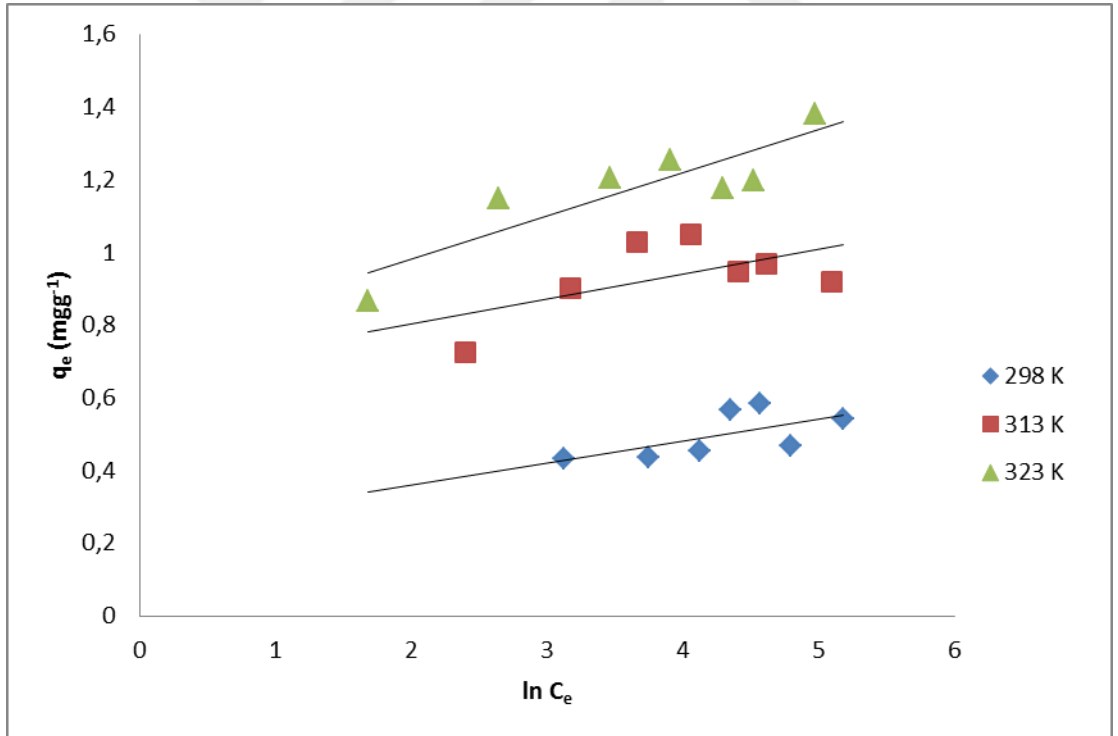
Şekil 4.30. Co(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyon izotermi



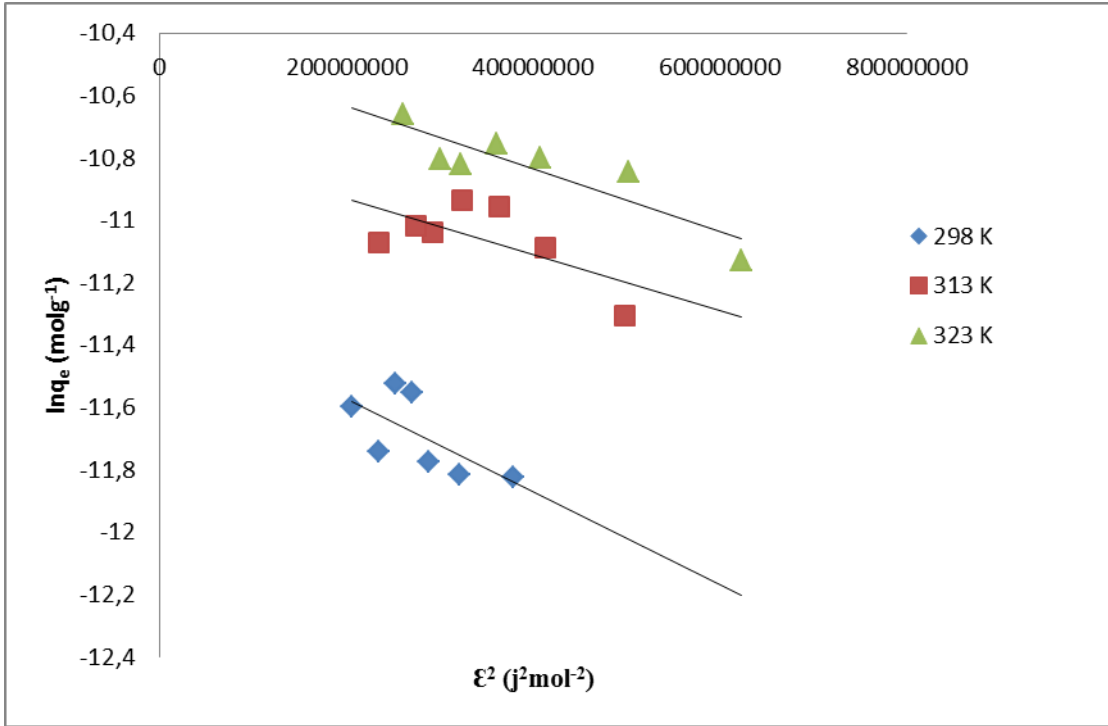
Şekil 4.31. Farklı sıcaklıklardaki Co(II)'nin BR1 üzerindeki doğrusal Freundlich izotermi



Şekil 4.32. Co(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal Langmuir izoterm grafikleri



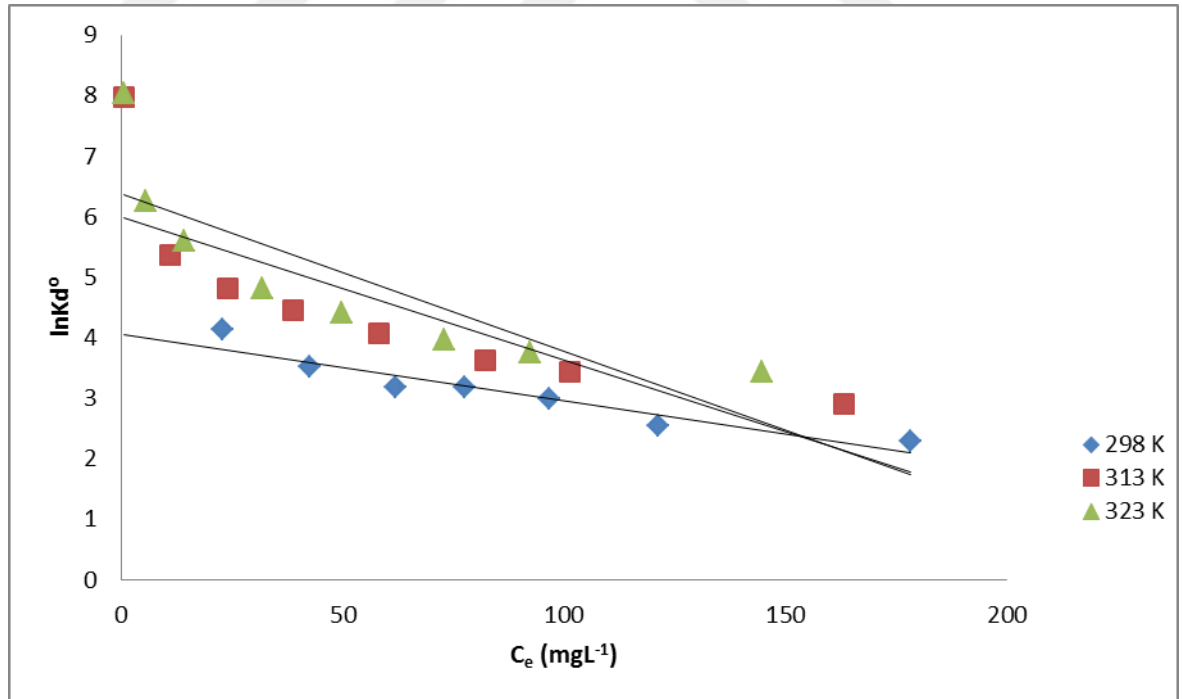
Şekil 4.33. Co(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal Temkin izoterm grafikleri



Şekil 4.34. Co(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki doğrusal D-R izoterm grafikleri

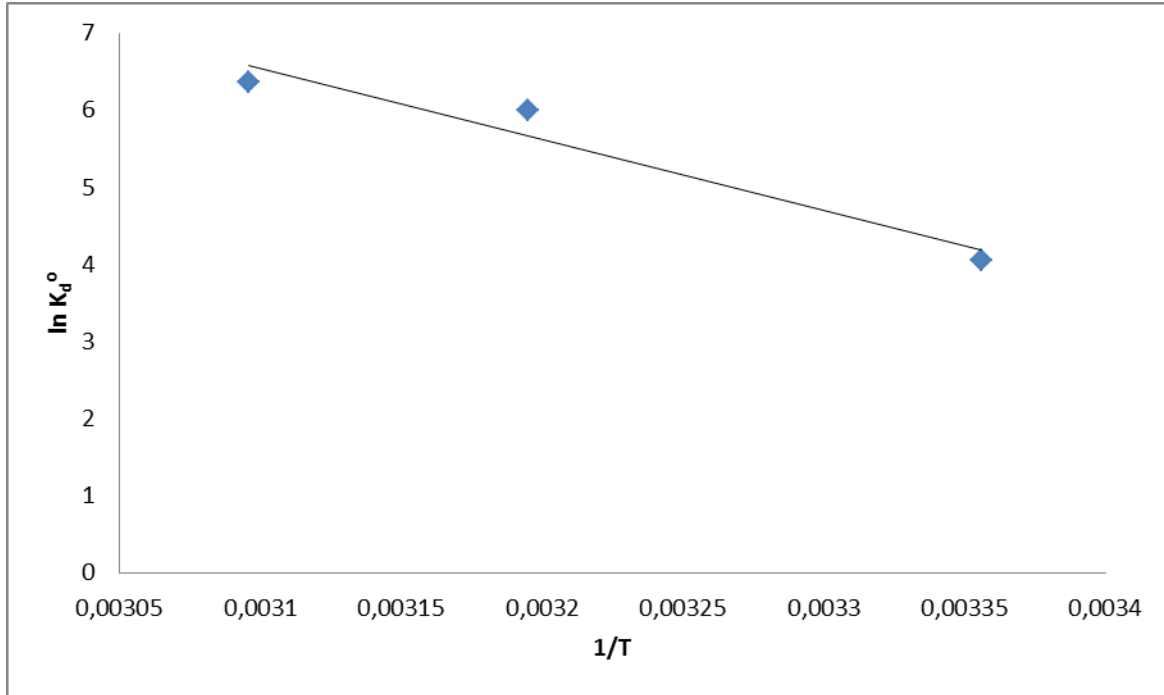
Çizelge 4.19. Co(II)'nin BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R adsorpsiyon izotermlerine ilişkin parametreler

T (K)	Freundlich			Langmuir			
	K_F [(mgg ⁻¹)x (Lmg ⁻¹)] ^{1/n}	n_F (Lg ⁻¹)	R^2	K_L (Lmg ⁻¹)	q_m (mgg-1)	R^2	
298	0,29	8,07	0,4404	0,1256	0,56	0,9694	
313	0,55	7,72	0,8450	-0,6303	0,93	0,9954	
328	0,61	4,69	0,9027	0,1899	1,36	0,9887	
T (K)	Temkin			Dubinin-Radushkevich			
	K_T (Lg ⁻¹)	B (kJmol ⁻¹)	R^2	β_{D-R} (mol kJ ⁻¹) ² x 10 ⁶	q_m (mgg ⁻¹)	E (kJmol ⁻¹)	R^2
298	1,14	0,0604	0,4143	10	0,75	-22,36	0,4476
313	1,63	0,0683	0,3441	9	1,26	-23,57	0,4318
328	2,27	0,1189	0,7645	10	1,74	-22,36	0,7850



Şekil 4.35. Co(II)'nin farklı konsantrasyon değerlerine ait $\ln K_d$ grafiği

4. ARAŞTIRMA BULGULARI



Şekil 4.36. Co(II)'nin farklı sıcaklık değerlerine ait Van't Hoff grafiği

Çizelge 4.20. Co(II)'nin BR1 üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

T (K)	ln K ^o	ΔG (kJmol ⁻¹)	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔS (kJmol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	4,0596	-10,36	76,36	0,291
313	5,9996	-14,72		
328	6,3651	-17,63		

Çizelge 4.21. Co(II)'nin 298 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler

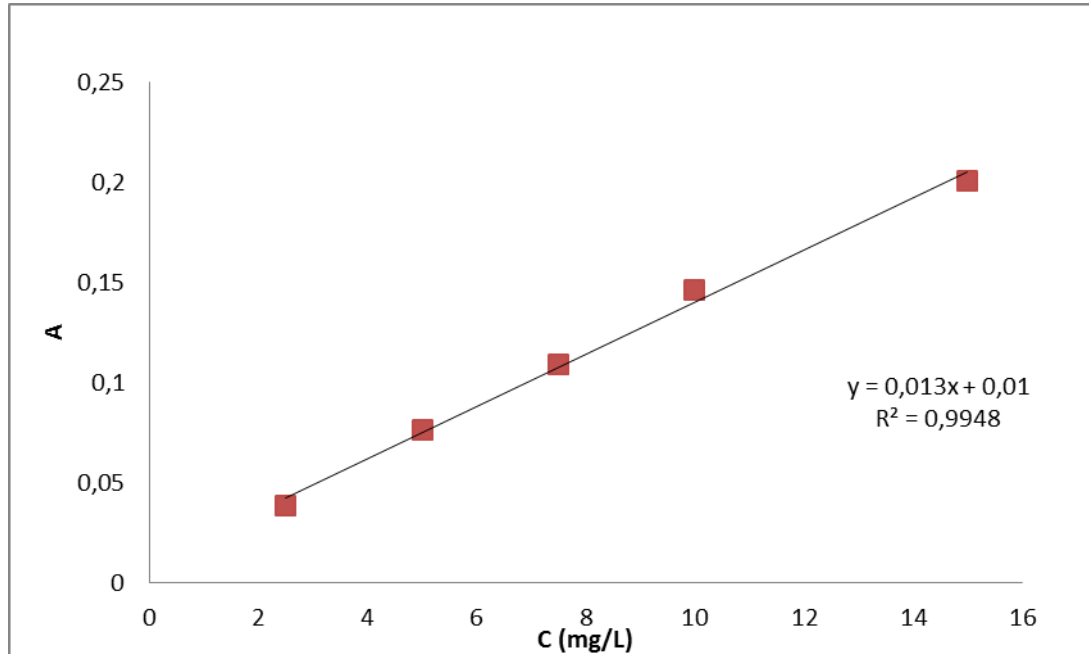
t(dk)	C _i (mg/L)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	q _m (mg/g)	ln(q _m -q _t)	t/q _t (dk*mg/mg)	√t (dk ^{1/2})
15	20	18,927	0,027	0,17	-1,94	555,56	3,87
30	20	18,14	0,046	0,17	-2,09	652,17	5,48
45	20	16,95	0,076	0,17	-2,36	592,11	6,71
60	20	16,167	0,096	0,17	-2,6	625	7,75
75	20	15,793	0,105	0,17	-2,73	714,29	8,66
90	20	14,261	0,145	0,17	-3,69	620,69	9,49
120	20	14,667	0,133	0,17	-3,3	902,26	10,95
150	20	14,987	0,125	0,17	-3,1	1200	12,25
180	20	14,59	0,135	0,17	-3,35	1333,33	13,42
210	20	14,016	0,15	0,17	-3,91	1400	14,49
240	20	14,073	0,148	0,17	-3,82	1621,62	15,49
300	20	13,208	0,17	0,17	0	1764,71	17,32

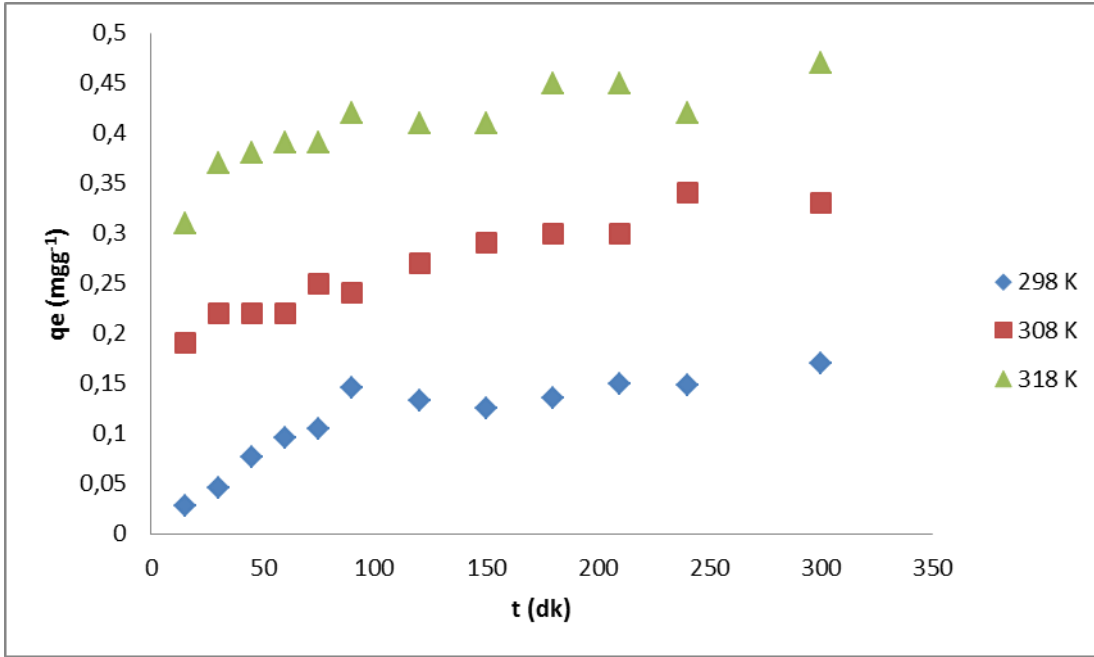
Çizelge 4.22. Co(II)'nin 308 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler

t(dk)	C _i (mg/L)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	q _m (mg/g)	Ln (q _m -q _t)	t/q _t (dk* ^g /mg)	√t (dk ^{1/2})
15	20	12,296	0,027	0,3409	-2,001925099	77,88161994	3,87
30	20	11,15	0,046	0,3409	-2,240314767	135,5932203	5,48
45	20	11,35	0,076	0,3409	-2,19440356	208,0924855	6,71
60	20	11,092	0,096	0,3409	-2,254033052	269,4207454	7,75
75	20	9,835	0,105	0,3409	-2,609789832	295,1303492	8,66
90	20	10,328	0,145	0,3409	-2,454862528	372,2084367	9,49
120	20	9,123	0,133	0,3409	-2,886877869	441,2981521	10,95
150	20	8,507	0,125	0,3409	-3,210163884	522,0569042	12,25
180	20	8,071	0,135	0,3409	-3,525061369	603,5711292	13,42
210	20	7,852	0,15	0,3409	-3,730743658	691,4718472	14,49
240	20	6,364	0,148	0,3409	-2,001925099	704,0187738	15,49
300	20	6,893	0,17	0,3409	0	915,5413138	17,32

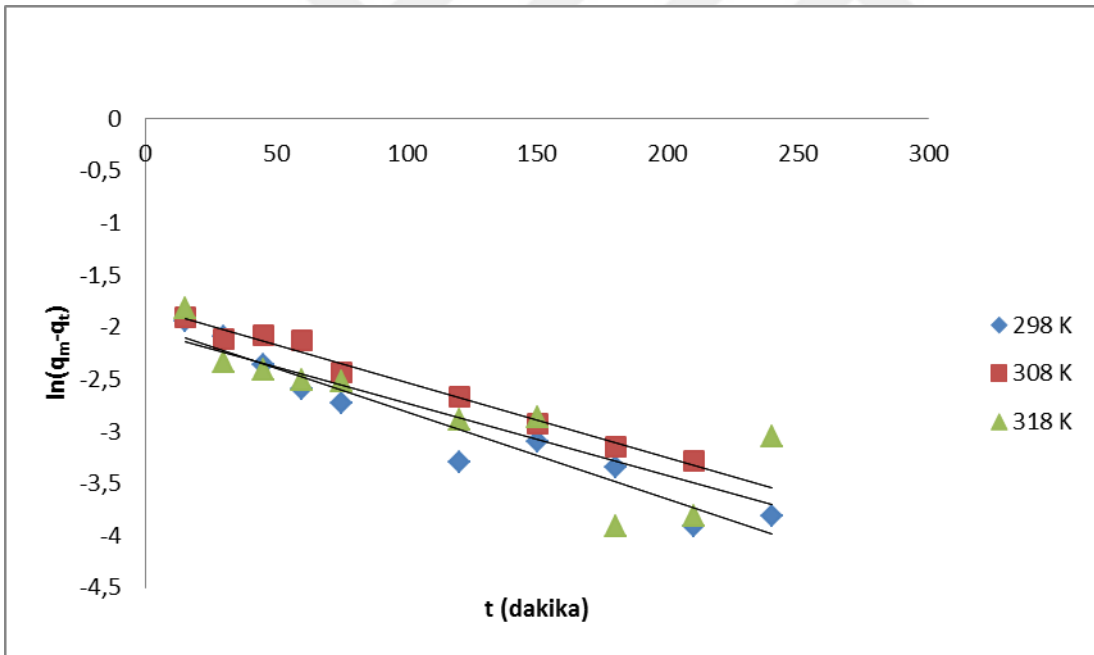
Çizelge 4.23. Co(II)'nin 318 K'deki BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiğine ilişkin veriler

t(dk)	C _i (mg/L)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	q _m (mg/g)	ln (q _m -q _t)	t/q _t (dk* ^g /mg)	√t (dk ^{1/2})
15	20	18,927	0,027	0,17	-1,94	555,56	3,87
30	20	18,14	0,046	0,17	-2,09	652,17	5,48
45	20	16,95	0,076	0,17	-2,36	592,11	6,71
60	20	16,167	0,096	0,17	-2,6	625	7,75
75	20	15,793	0,105	0,17	-2,73	714,29	8,66
90	20	14,261	0,145	0,17	-3,69	620,69	9,49
120	20	14,667	0,133	0,17	-3,3	902,26	10,95
150	20	14,987	0,125	0,17	-3,1	1200	12,25
180	20	14,59	0,135	0,17	-3,35	1333,33	13,42
210	20	14,016	0,15	0,17	-3,91	1400	14,49
240	20	14,073	0,148	0,17	-3,82	1621,62	15,49
300	20	13,208	0,17	0,17	0	1764,71	17,32

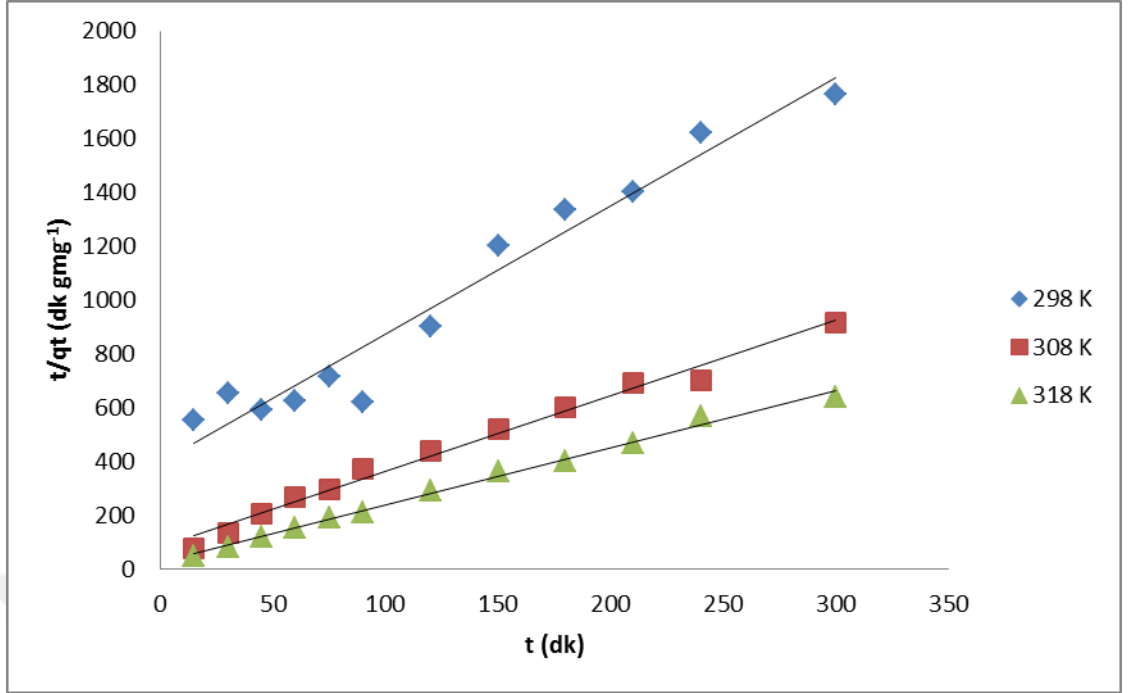
**Şekil 4.37.** Co(II) iyonuna ait 298K sıcaklığındaki çalışma grafiği



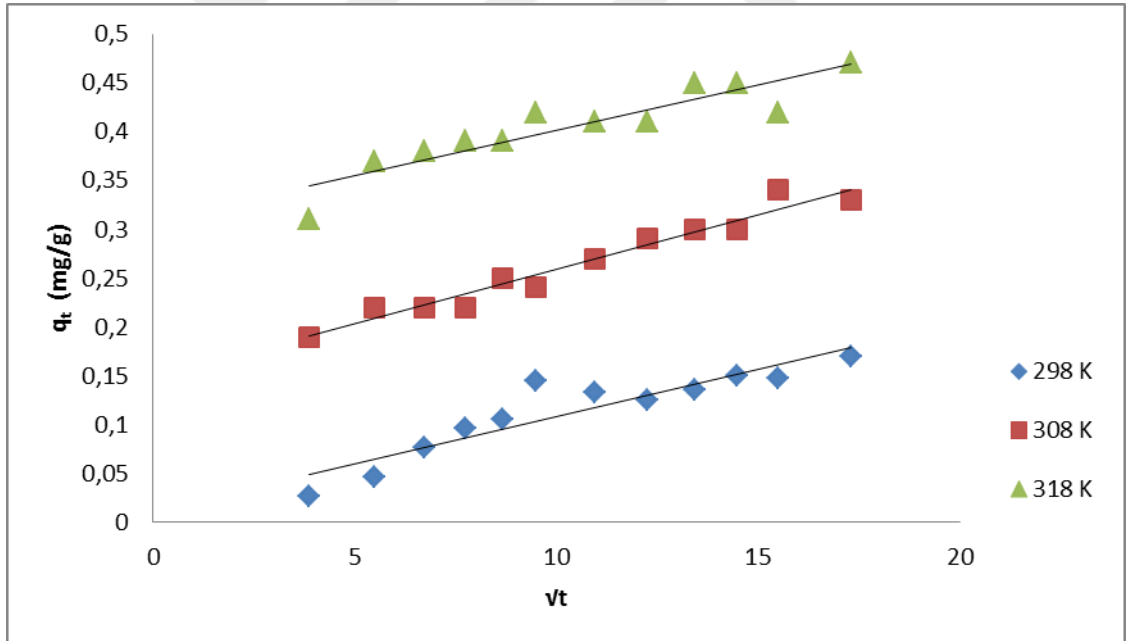
Şekil 4.38. Co(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyon temas süresinin etkisi



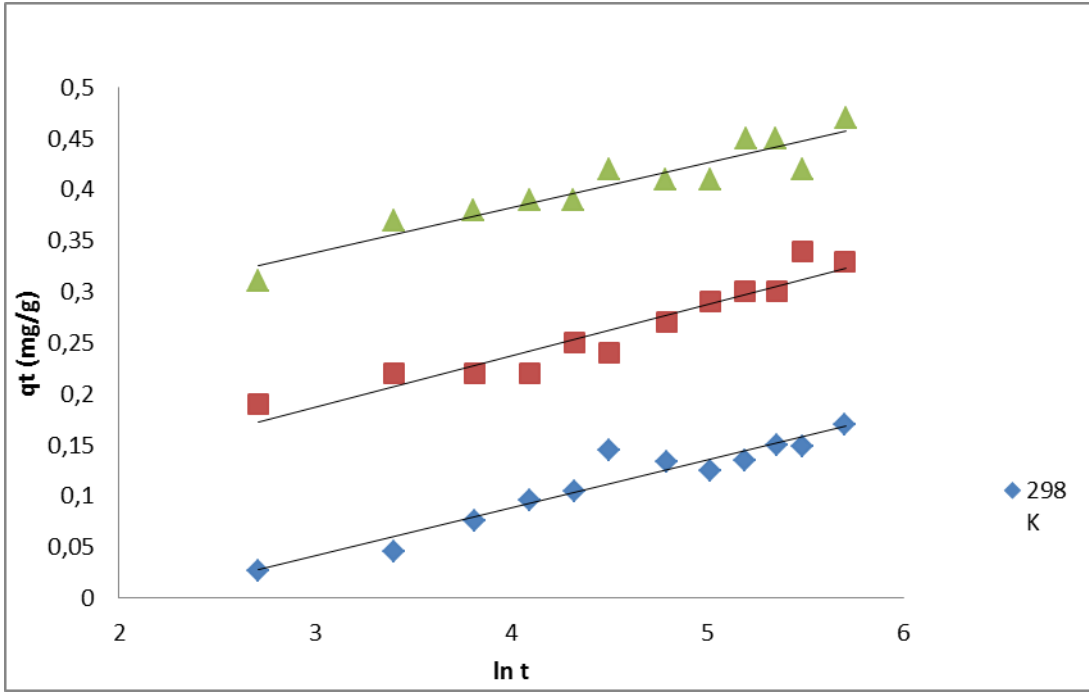
Şekil 4.39. Co(II)'nin farklı sıcaklıklardaki BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait Lagergren çizgisel (pseudo first order) grafiği



Şekil 4.40. Co(II)'nin farklı sıcaklıklarda BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Ho-McKay (pseudo second order) grafiği



Şekil 4.41. Co(II)'nin farklı sıcaklıklara ait BR1 üzerindeki adsorpsiyonuna ait çizgisel Weber-Morris (Intra-particle diffusion) grafiği



Şekil 4.42. Co(II)'nin farklı sıcaklıklara ait, BR1 üzerindeki Elovich kinetik grafiği

Çizelge 4.24. Co(II)'nin kinetik modellerine ait parametreler

Lagergren pseudo first order modeli				
T (K)	k_1 (dk ⁻¹)	q_m (g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	Denklem	R ²
298	0,0084	0,010	$y = -0,0084x - 1,9781$	0,9363
313	0,0072	0,015	$y = -0,0072x - 1,8131$	0,9823
328	0,0069	0,009	$y = -0,0069x - 2,0328$	0,7155
Yalancı- İkinci Dereceli kinetik Model (Ho-McKay Modeli, Pseudo-Second Order Model)				
T (K)	K_2 (g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	q_m (mgg ⁻¹)		R ²
298	0,0571	0,21	$y = 4,763x + 397,15$	0,955
313	0,0955	0,36	$y = 2,8165x + 80,78$	0,9874
328	0,1811	0,47	$y = 2,1358x + 25,033$	0,9942
Weber-Morris Modeli (İntra partikül difüzyon) modeli				
T (K)	k_i (mgg ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mgg ⁻¹)		
298	0,0097	0,0116	$y = 0,0097x + 0,0116$	0,8457
313	0,0102	0,1469	$y = 0,0112x + 0,1469$	0,9541
328	0,0092	0,3091	$y = 0,092x + 0,3091$	0,8233
Elovich modeli				
T (K)	α	β	Denklem	R ²
298	1,23	19,80	$y = 0,0505x + 0,0354$	0,9033
313	0,13	20,16	$y = 0,0469x - 9,0992$	0,9214
328	0,44	22,58	$y = 0,0443x + 9,205$	0,8846



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Cu(II), Ni(II), ve Co(II) iyonlarını sulu çözeltiden gidermek için adsorplayıcı olarak, Karacadağ Skoryası (BR1) kullanıldı. Adsorplayıcıyı karakterize etmek için BR1, XRD, XRF, FT-IR, BET ve SEM-EDX gibi enstrümental yöntemler kullanıldı.

Yapılan analiz BR1'in bir volkan konisini oluşturan malzemeleri bünyesinde barındırdığını göstermiştir. Gerek veziküler dış görünüşü gerek SEM görüntüleri ve gerekse de XRD, XRF, FT-IR, EDX sonuçları, özellikle SiO₂ oranı, BR1'in tipik bir skorya olduğunu gösterdi.

BR1'in piroksen, plajiolklaz, alkali feldispat, olivin ve amorf malzeme içerdiği görülmüştür. Malzemenin cüruf dokusunda bulunan değişik boyut (küçük, orta ve iri) ve şekillerdeki (küresel, oval ve düzensiz şekillerde, yer yer birbiriyle bağlantılı) tahmini kayacın %50'sini oluşturan boşluklar bulundu.

Cu(II) iyonu 298,313 ve 328 K sıcaklıklarında yapılan adsorpsiyon deneylerinde qm değeri sırasıyla 1,83, 2,23 ve 3,09 mgg⁻¹, 298 313 v3 323 K sıcaklıklarında elde edilen qm değerleri Ni(II) için; 0,73, 1,31 ve 1,80 mgg⁻¹, Co(II) için 0,56, 0,93 ve 1,36 mgg⁻¹ olarak bulundu.

Artan sıcaklıkla hem adsorpsiyon hızının, hem de maksimum adsorplama kapasitesinin (qm) arttığını gözlemlendi. Artan sıcaklığa paralel olarak qe ve qt değerlerinin artması; adsorpsiyonun ısı alan (endotermik) olay olduğunu gösterdi.

Termodinamik çalışmalarda Cu(II) iyonu için 298,313 ve 328 K sıcaklıklarında ΔG değerleri sırasıyla -13,37 -17,12 ve -20,86 kJmol⁻¹; 298,313 ve 323 K sıcaklıklarında ΔG değerleri Ni(II) iyonları için sırasıyla -11,55 -15,07 ve -17,41, Co(II) iyonları için sırasıyla -10,36 -14,72 ve -17,63 kJmol⁻¹ olarak bulundu. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) için ΔH değerleri sırasıyla 61,04 58,3 ve 76,36 kJmol⁻¹ olarak bulundu. ΔS değerleri de yine sırasıyla 0,2497 0,2344 ve 0,2910 kJmol⁻¹K⁻¹ olarak bulundu.

Termodinamik çalışmalarda ΔH değerlerinin pozitif değerli oluşu; adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu ve ΔG değerlerinin negatif oluşu ise olayın kendiliğinden cereyan ettiğini gösterdi.

Kinetik çalışmalarda BR1'in adsorpsiyonu üzerine sıcaklık ve süre gibi parametrelerin etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon için gereken optimum şartlar belirlenmeye çalışıldı. Kinetik çalışmalarda maksimum süre 5 saat olarak alındı. BR1 üzerindeki adsorpsiyon kinetiği Yalancı-birinci dereceli kinetik, yalancı-ikinci dereceli kinetik, Weber-Morris ve Elovich modellerine uygulandı

Kinetik verilerden elde edilen grafiklerin regresyon analizi, 'korelasyon katsayısı' olarak bilinen R^2 değerleri göz önüne alınarak yapıldı. Buna göre adsorpsiyon kinetik mekanizmasının, en çok Ho-McKay modeli olarak ta bilinen yalancı-ikinci dereceli kinetik modele uyduğu görüldü.

BR1'in gözenekli ve tahmini %50'sini oluşturan boşluklu yapısı, BR1'in ucuz maliyetli bir adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini düşündürdü. Ancak elde edilen qm değerleri BR1'in doğal halinin etkili bir adsorpsiyon ortaya koyamadığını gösterdi. Bu durumda BR1'in modifiye edilmiş halinin, etkin bir adsorpsiyon için uygun olacağı önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Akar, H., ve Özmerih, A., (1974). Bakır İle İlgili Ürünlerin Kullanım Alanları. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 43-47.
- Akkaya, G., (2012). Sulu Çözüldüden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Alemeyahu et al. (2010). Adsorptive removal of nickel from water using volcanic rocks. Appl. Geochem. 25, 1598-1602.
- Alemayehu et al. (2017). "Use of Porous Volcanic Rocks for the Adsorptive Removal of Copper." Water and Environment Journal, no. 2: 194. doi:10.1111/wej.12234.
- Aregu et al. EnvironSyst Res (2018). Identification of two low-cost and locally available filter media (pumice and scoria) for removal of hazardous pollutants from tannery wastewater 7:10. <https://doi.org/10.1186/s40068-018-0112-2>
- Bal, N., (2019). Kobalt (II) ve Kadmiyum (II) İyonlarının Sulu Çözüldüden Klorit İhtiva Eden Killerle Uzaklaştırılması. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi. Diyarbakır
- Baylan, N., (2013). Bentonit ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli Ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Boğa, A., (2007). Ağır Metallerin Özellikleri ve Etki Yolları, *Dergi park*, 16: 218.
- Canpolat, E., (2005). Karacadağ (Diyarbakır) Volkanı jeomorfolojisi. İstanbul Üniv. Sosyal Bilimler Enstitüsü, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Çalışkan, M., (2018). Doğal Diatomit (Çaldıran-Van) Üzerine Basic Blue Ve Neutral Red Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon ve Denge Çalışması, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Ordu .
- Dal, MC., (2002). Geven (Astragalus) balının kimyasal bileşiminin incelenmesi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi , Diyarbakır.
- Dal ve ark., (2021). Diyarbakır Karacadağ Kırmızı Tepe Skoryası ile Cu(II) Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 12:2 (2021): pp. 337-346
- Depçi, T. ve ark., (2012). Chemical Characterization Of Patnos Scoria (Ağrı, Turkey) And Its Usability For Production Of Blended Cement, Physicochem. Probl. *Miner. Process.* 48(1), 303-315
- Dinçer, A., (2007). Sepiyolit ve genleşmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- Donat, R., Akdoğan, A., Erdem, E., Cetişli, H., (2005). "Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions", *J. Colloid Interface Sci.* 286: 43-52
- Ethem, M., (1974). Bakırın Özellikleri, Alaşımları ve Minarelleri. *Bilimsel Madencilik Dergisi*. 1974; 13(2): 3-7.
- Fowler, R.H. ve Guggenheim, E.A., (1939). Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, London, pp. 431-450.
- Freundlich, H., (1909). Kapillarchemie; eine darstellung der chemie der kolloide und verwandter gebiete. Leipzig, Akademische verlagsgesellschaft m. b. h.

- Garcia-Sanchez ve Alvarez-Ayuso E., (2002). Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite Application to purification of industrial wastewaters', *Minerals Engineering*, 15, 539
- Gill, R., (2010). *Igneous Rocks and Processes: A Practical Guide*. Wiley Publication.
- Goncaoglu, B.İ., Yıldız, Ş., ve Apaydın, Ö., (2001). Katı atık depolama sahalarında geçirimsiz tabaka olarak kil bariyer kullanılması ve İstanbul depolama sahalarındaki uygulamalar. *10.Ulusal Kil Sempozyumu*.19-22 Eylül 2001, Konya.
- Güler, Ç., (1997). Su Kalitesi, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No. 43, Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü, Ankara, 1997.
- Güzel, F., (1991). Fındık ve Badem Kabuklarında çeşitli hazırlama koşullarında aktif karbon üretimi ve bunların adsorpsiyon karakteristiklerinin belirlenmesi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Basılmamış Doktora Tezi, Diyarbakır.
- Hadadi, N. ve ark., (2009). Equilibrium and Thermodynamic Studies of Cesium Adsorption on Natural Vermiculite and Optimization of Operation Conditions. *Iran J Chem Chem Eng IJCCE*. Dec 1;28(4):29–36.
- Ho Y S., McKay G., (1998b). Kinetic Models For The Sorption Of Dye From Aqueous Solution By Wood To Pollutant Removal On Various Sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, 76, B, 183-191.
- Ho Y., ve McKay G., (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*. 1999 Jul; 34(5):451–65.
- Ho, Y.S., J. Ng, C.Y., ve McKay, G., (2000). Kinetics Of Pollutant Sorption By Biosorbents: Review, Separation and Purification Methods, 29:2, 189-232, DOI: [10.1081/SPM-100100009](https://doi.org/10.1081/SPM-100100009)
- Ho, Y.S., (2005). Comment on "Removal of heavy metals from aqueous solution by carbon nanotubes: adsorption equilibrium and kinetics" by Li, Y.H., Di, Z.C., Luan, Z.K., Ding, J., Zuo, H., Wu, X.Q., Xu, C.L. and Wu, D.H. *Journal of Environmental Sciences*, vol. 17, no. 1, pp. 175-176.
- Hünür, S., (2019). Metilen Mavisinin Sulu Çözeltilerden Klorit İçeren Killerle Uzaklaştırılması, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır
- Ivanetz et al., (2017). Kinetic and thermodynamic studies of the Co(II) and Ni(II) ions removal from aqueous solutions by Ca-Mg phosphates. *Chemosphere*. Volume 171, March 2017, Pages 348-354
- J.H. de Boer, (1953). *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford University Press, Oxford.
- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., ve Timur, S., (2008). Metallerin çevresel etkileri-II. İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Ders Notu.
- Kaur, A. ve ark., (1991). Removal of copper and lead from wastewater by adsorption on bottom ash. *Indian J Environ Prot.*, 11, 433–5
- Kiselev, A.V., (1958). Vapor adsorption in the formation of adsorbate molecule complexes on the surface, *Kolloid Zhur*, 20, 338–348.
- Kwon J. S. ve ark., (2005). Sorption of Zn (II) in aqueous solution by scoria. *Chemosphere*, 60, 1416–1426., doi:10.1016/j.chemosphere.2005.01.078
- Kwon, J. S., Yun, S. T., Lee, J.H., Kim, S.O., ve Jo H.Y., (2009). Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibria of sorption. *J. Hazard. Mater.* 2010;174:307–313.

- Lagergren, S., (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24(4): 1-39.
- Langmuir, I., (1916). The Constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38 (11), 2221-2295
- Mendeley, (2001). Adsorption — from theory to practice Advances in Colloid and Interface Science Volume 93, Issues 1–3, 8 October 2001, Pages 135-224
- <https://nickelinstitute.org/about-nickel/>
- Okudan, M. D., (2009). Kobalt ve Molibden içeren kullanılmış hidrodesülfürizasyon(HDS) katalizör atıklarına asidik ve alkali liç uygulaması, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- Okumuş, Z. Ç. ve Doğan, T. H., (2019). Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 561-570.
- Onursal, N., Kul, A. R., ve Yavuz, Ö., (2019). Pb(II) İyonlarının Aktive Edilmiş Karışık Tipteki Kil İle Sudan Uzaklaştırılması İzoterm Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, 9-22.
- Onursal, N. (2019). Bazı Ağır Metal İyonlarının Doğal ve Modifiye Edilmiş Kil Mineralleri Siirt/Kurtalan) Üzerindeki Adsorpsiyonunun İzoterm Kinetik ve Termodinamik Analizi. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Basılmamış Doktora Tezi, Van
- Onursal, N. ve ark. (2019). Cu (II) İyonlarının Aktive Edilmiş Karışık Tipteki Kil İle Sudan Uzaklaştırılması, İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, 63-84.
- Onursal, N. ve ark., (2020). Cu(II) İyonlarının Doğal Karışık Tipteki Kil İle Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması, İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, 85-103.
- Ponce-Lira, B., Otazo-Sánchez, E., Reguera, E., Acevedo-Sandoval, O., Prieto-Garcia, F., ve González-Ramírez, C., (2017). Lead removal from aqueous solution by basaltic scoria: Adsorption equilibrium and kinetics. *International Journal of Environmental Science Technology*, 14(6), 1181–1196. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1234-6>
- Russel, WW. (1944). The Adsorption of Gases and Vapors. Volume I: Physical Adsorption (Brunauer, 482 Stephen). *Journal of Chemical Education*. 1944;21:52
- Sarıkaya, Y., (2000). Fizikokimya. Ankara Üni. Fen Fakültesi. Ankara.
- Seven, T., Can, B., Darendel, B. N., ve Ocak, S., (2018). Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği (Derleme Makale) *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*; 1(2): 91-103.
- Sara, S., Azadmehr, A., Gharabaghi, M., ve Maghsoudi, A., (2015). Usage of Iranian scoria for copper and cadmium removal from aqueous solutions. *Journal of Central South University*. 22. 3760-3769. 10.1007/s11771-015-2920-0.
- Simonin, JP., (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*; Volume 300, 15, Pages 254-263.
- Hill, T.L., (1946). Localized and mobile adsorption and desorption, *J. Chem. Phys.* 14 -441.
- Temkin, M.I., ve Pyzhev, V., (1940). “Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts”, *Acta Physicochimica USSR*, 12, 327–356, 1940.

- Temkin, M.I. (1941). Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules, *Zh. Fiz. Chim.* 15: 296–332.
- Tulun et al., (2019). The Removal Of Nickel Ions With Walnut Shell. Turkish Journal of Engineering (TUJE). Vol. 3, Issue 2, pp. 102-105, April 2019. ISSN 2587-1366, Turkey. DOI: 10.31127/tuje.456741.
- Weber Jr., W.J., Morris, J.C. and Sanit, J. (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. Journal of the Sanitary Engineering Division, *American Society of Civil Engineers*, 89, 31-38.
- WHO, (2004). Rolling Revision of the WHO Guidelines for Drinking-Water Quality
- World Health Organization, (2004). Copper in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality(WHO/SDE/WSH/03.04/88 English only)
- Yavuz, O. ve ark., (2002). Removal of cadmium from solution by natural and thermally activated dolomite, *Fresenius Environmental Bulletin*, 11(3), 123.
- Yavuz, et al., (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. Water Res. 2003;37(4):948-952. doi:10.1016/s0043-1354(02)00409-8).
- Yaylalı, B., Yazıcı, E., Celep, O., ve Deveci, H., (2020). Kritik Metal Konumundaki Kobaltın Birincil ve İkincil Kaynaklardan Üretimi. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 59(1): 35-50.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad

: Mehmet Can DAL

Lisans

: Dicle Üniversitesi, Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Ana
Bilim Dalı

Yüksek Lisans

: Dicle Üniversitesi FBE Kimya Ana Bilim Dalı







DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Mehmet Can DAL
ÖĞRENCİ NO	05803001A
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2020-2021
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	Kimya
PROGRAM	Doktora
TEZ KONUSU	Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'nin Karacadağ Skoryası ile Adsorpsiyonunun İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Analizi
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	93
BENZERLİK ORANI	%23
RAPORLAMA TARİHİ	31/08/ 2021
Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 93 sayfalık kısmına ilişkin, 31/08/2021 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından <i>turnitin</i> adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 23 'tür. Uygulanan filtrelemeler: ☐ Kabul/Onay sayfaları hariç, ☐ Kaynakça hariç ☒ Alıntılar hariç/dâhil ☐ Diğer Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esaslarını inceledim ve bu Uygulama Esaslarında 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. Öğrencinin Adı ve Soyadı: Tarih: Mehmet Can DAL İmza:	
..... Tez Danışmanı Adı ve Soyadı: Prof. Dr. Ömer YAVUZ Tarih: 31.08.2021 İmza:	 Anabilim Dalı Başkanı Adı ve Soyadı: Prof.Dr. Sait ERDOĞAN Tarih: 31.08.2021 İmza: