

CU(II) İYONLARININ DOĞAL KARIŞIK TİPTEKİ KİL İLE SULU ORTAMDAN UZAKLAŞTIRILMASI, İZOTERM, KİNETİK VE TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN İNCELENMESİ

REMOVAL OF CU(II) IONS FROM AQUEOUS ENVIRONMENT VIA NATURAL MIXED CLAY, EXAMINATION OF ISOTHERM, KINETIC AND THERMODYNAMIC PARAMETERS

Nilgün ONURSAL

Siirt Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Bölümü, <https://orcid.org/0000-0002-2460-6475>

Mehmet Can DAL

Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, <https://orcid.org/0000-0001-6474-6053>

Ali Rıza KUL

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, <https://orcid.org/0000-0001-9331-775X>

Ömer YAVUZ

Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, <https://orcid.org/0000-0002-5618-2881>

Özet

Killer mekanik kararlılıkları ve kolay elde edilmesi ve ucuz olması nedeni ile ağır metallerin giderilmesinde en çok tercih edilen adsorbanlardan biridir. Doğal kil öncelikle X-ışınları kırınımı (XRD), Fourier transform infrared, Brunauer-Emmett-Teller (BET), (FT-IR) spektroskopisi ve termogravimetrik (TG) analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada Cu(II) iyonlarının sulu ortamdaki uzaklaştırılması için doğal kil kullanılmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden konsantrasyon, Sıcaklık, pH, temas süresi incelenmiştir. Elde edilen veriler Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermine uygulanmış, verilerin en çok Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu anlaşılmıştır. Adsorpsiyon kapasitelerinin 298; 303 ve 313 K için sırasıyla 11.06, 18.86, 37.17 mgCu/g doğal kil olduğu bulunmuştur.

Kinetik veriler Lagergren, Ho-McKay, Weber-Morris ve Elovich modellerine uygulandığında verilerin daha çok, Ho McKay ikinci derece hız denkleminde uyduğu değerlendirilmiştir.

Ayrıca serbest enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik veriler hesaplanmış ve Cu (II) için $\Delta H_0=60.69$ k j/mol, $\Delta S_0=0.236$ k j/mol ve $\Delta G_{298}=-8.46$ k j/mol, $\Delta G_{308}=-12.00$ k j/mol, $\Delta G_{318}=-14.00$ k j/mol olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Kurşun, Adsorpsiyon, Kinetik, Termodinamik, Ham kil.

Abstract

Clays are one of the most preferred adsorbents in the removal of heavy metals due to their mechanical stability, inexpensiveness and simplicity for obtainment. Natural clay is primarily characterized via X-Ray diffraction, Fourier transform infrared, Brunauer-Emmett-Teller (BET), (FT-IR) spectroscopy and thermogravimetric (TG) analysis methods. In this study, natural clay was being used to remove Cu(II) ions from the aqueous environment. Concentration, temperature, pH and contact duration - which are the parameters affecting adsorption -were examined. The data were applied to the Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms and Langmuir adsorption isotherm model was evaluated as the best fit in accordance with the data. Adsorption capacities of 298, 303, 313 K were found to be 30.30, 26.18 and 37.17 mg Cu/g natural clay, respectively.

When the kinetic data were applied to the Lagergren, Ho-McKay, weber- Morris and Elovich models, it was seen that the data mostly complies with the Ho-McKay pseudo second order equation.

Also, thermodynamic data such as free energy, enthalpy and entropy were calculated and for CU (II); results of $\Delta H_o = 60.69$ k j/mol, $\Delta S_o = 0.236$ k j/mol and $\Delta G_{298} = -8.46$ k j/mol, $\Delta G_{308} = -12.00$ k j/mol, $\Delta G_{318} = -14.$ k j/mol were determined.

Keywords: Copper, Lead, Adsorption, Kinetic, Thermodynamics, Crude clay.

1. GİRİŞ

Çok eski tarihlere dayanan ağır metal, aşırı kullanma ve toksik özelliği yönünden doğaya ve canlılara zarar vermektedir. Gelişen sanayileşme ile beraber metal üretimin artması sonucu çevre sorunları da artmaktadır. Kanserojen etkiye de sahip olan ağır metaller biyolojik süreçlere dâhil olma durumlarına göre, yaşamsal ve yaşamsal olmayan biçiminde ikiye ayrılır. Yaşamsal olarak bulunması, yani biyolojik reaksiyonlara katılımları için, gerektiği oranda organizmaların yapısında yer almalarıdır. Fakat yaşamsal olmayan bu ağır metallerin eser miktarda ki konsantrasyonları bile ciddi sağlık sorunları teşkil edebilmektedir. (Filiz, 2007)

Sayıları 60'dan fazla olan ağır metallerden çinko, alüminyum, vanadyum, molibden, mangan, kurşun, bakır, krom, nikel, kalay, demir, kobalt ve kadmiyum en fazla bilinenlerdir. (Çay, 2014)

Sembölü Cu olan bakırın atom ağırlığı 63,54 ve atom numarası 29 dur. Bu elementin tarihçesi M.Ö. 8000 yılına dayanmaktadır. Rivayete göre Kıbrıs adasında bakırın bulunması sebebi ile isminin Cupper olarak buradan geldiği söylenmektedir. Kendine özgü kırmızı renge sahip olan bakır erime noktasının çok yüksek olması nedeniyle demirden çok sonraları işlenebilir hale gelmiştir. Yapısı yumuşak olduğundan kolayca dövülmekte ve işlenmektedir. Kullanım alanı oldukça fazla olan bakır mutfak eşyalarında elektrik kablolarında ve turistik amaçlı eşya yapımında kullanılmaktadır. Bakırın birçok alaşımı vardır. En çok tanınan alaşımları pirinç ve bronzdur. Elektrik iletkenliği gümüşten sonra gelen bakır pahalı olduğu için havai hatlarda daha düşük iletkenliğe sahip olan alüminyum tercih edilmektedir. Dünyada yaklaşık 8.500.0000 ton bakır üretimi gerçekleştirilmektedir

Bu çalışmada kil adsorban olarak kullanılmıştır. Kayaç anlamı taşıyan kil terimi aynı zamanda toprak ve sedimentler kayaçlardaki mekaniksel olarak yapılan analiz neticelerine göre tanecik boyutunu da ifade etmektedir. 1922 yılında Wentworth, tanecik boyutu 4 mikrondan (1/256 mm) daha küçük olan taneciklere kil denilmesini teklif etmektedir. Uddin ise; Kil, 2µm'den (25,400 µm= 1 inç) daha küçük partikül boyutuna sahip olan ve aynı kimyasal bileşim ile ortak kristal özelliği gösteren madencilik familyasının ortak adı olduğunu dile getirmiştir. (Uddin, 2017)

Kimya ve mineroloji açısından önemli olan killer çeşitli amaçlar doğrultusunda kullanılmakta olup, Kimolian, Semian ve Melian olarak gruplandırılmaktadırlar. Eski dönemlerde çamaşır ağartıcı olarak uzun zaman kullanılan kil hala seramik yapımında resim ve boya malzemesi ile ilaç sanayinde kullanılmaktadır.

Oluşum yer ve şekillerine göre farklılıklar gösteren killer sınıflandırıldıklarında

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

Kil mineralleri beş faktöre göre tanımlanır bunlar;



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

şeklindedir(Karaağaç, 1981).

Ayrıca birçok araştırmacı tarafından killer sınıflandırılmış olup çizelge olarak aşağıdaki şekilde verilmiştir (Köroğlu,2007; Özgüven, 2011).

Çizelge 1.1. Degens'in kil mineralleri sınıflandırma tablosu

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

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

Gruplar	Bileşimleri	Kökeni	Oluşum Yerleri
A. Kaolinit			
1. Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H,A	Çin kilinde,topraklarda, yan
2. Dikil	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H	Yan kayaçlarda YD
3. Nakrit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H	Yan kayaçlarda YD
4. Anoksit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	A	Topraklarda YD
5. Halloysit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H,A	Topraklarda
6. Endellit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	A	Topraklarda
B. Simektit			
1. Montmorillonit	$[Na_2,Ca]Mg_2Al_10Si_{24}O(OH)_{12}$	H,A	Topraklarda, Bentonitlerde
2. Nantronit	$[Na_2,Ca]FeSi_2 \cdot 2Al_{20} O(OH)_{12}$	H	Yan kayaçlarda
3. Saponit	$[Na_2]Mg_{18}Si_{22}Al_2O_{60}(OH)_{12}$	H	Damarlarda
4. Baydellit	$[Na_2]Al_{13}Si_{19}Al_5O_{60} (OH)_{12}$	H	Damarlarda
5. Hektorit	$[Na_2]Li_2Mg_{16}Si_{24}O_{60}(OH)_{12}$	A	Salbantta
C. Hidromikalar			
İllit	$(OH)_4K_2(Si_6Al_2)Al_4O_{20}$	A	Topraklarda, denizel killerde
D. Diğerleri			
1. Atapulgit	$Mg_5Si_8(OH)_4 \cdot 4H_2O$	A	Lekeci kili
2. Sepiyolit	$Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	-	
3. Allofan	$Al+SiO_2+H_2O$	A	Killerde, topraklarda

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

Ağır metalleri başka bir ifadeyle toksik maddeleri ortamdaki uzaklaştırmak için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Yaygın biçimde kullanılan yöntemlerden birisi adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, bir fazdaki maddenin çıkartılıp yerine bir başka fazdaki maddenin yüzeyinde yoğunlaştırılması işlemidir (Dinçyürek, 2006). Diğer bir anlatımla adsorpsiyon, atom veya moleküllerin, temas halindeki yüzeylerin çekme kuvvetine bağlı olarak etkileşime girerek birleşmesi işlemidir (A. Kutoglu, 1998).

Adsorpsiyon olayında adsorbanın yüzeyi ile adsorpsiyon arasında ilişki vardır. Burada olay madde hacminden ziyade yüzeyi ile ilişkilidir. Çünkü olayın kaynağı moleküller arası kuvvetlerin sınır yüzeyinde dengelenmemesindedir (Berkem & Baykut, 1977).

Fazları farklı maddeler arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisi ile oluşan üç tür adsorpsiyon mevcuttur. Bunlar; Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon), kimyasal adsorpsiyon (Kemosorpsiyon), iyonik adsorpsiyon' dur.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

Siirt in Kurtalan ilçesine bağlı Ağaçalpınar köyünden elde ettiğimiz kili 24 saat boyunca 110 °C lik sıcaklık ta etüvde kuruttuk. Akabinde desikatörde soğutma işlemi gerçekleştirdik. Hazır hle getirilen kil öğütücüde öğütülerek eleme işlemine geçildi. Eleme, elek sarsma cihazı ile (-100+120), (-120+140), (-140+170), (-170+200) ve - 200 mesh'lik eleklerde yapıldı. Daha sonra ağzı kapalı uygun kaplara alınıp kullanıma hazırlandı. Bu numunelerin çeşitli analizleri yaptırıldı. Bu analizlerden biri kilin yapısını tayin etmek için yapılan XRF (X-Işını Floresans Spektrometresi) analizidir.

XRF ile yapılan kilin kimyasal analiz sonucu aşağıda tablo 1.de verilmiştir.

Tablo 1. Aktive Edilmiş Kilin Kimyasal Bileşimi

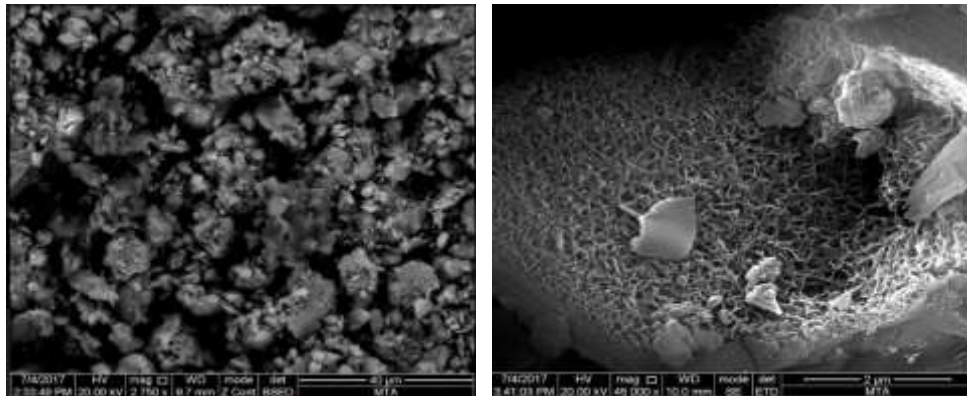
Numune Adı	Kimyasal Bileşim %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	KK
Ham Kil	56,0	11,3	9,8	5,8	2,1	1,2	3,1	0,1	0,1	0,8	9,50
AktiveKil	51,7	14,6	3,8	8,6	6,0	3,2	0,9	0,1	0,1	0,7	10,0

KK: 1000 °C deki kütle kaybı

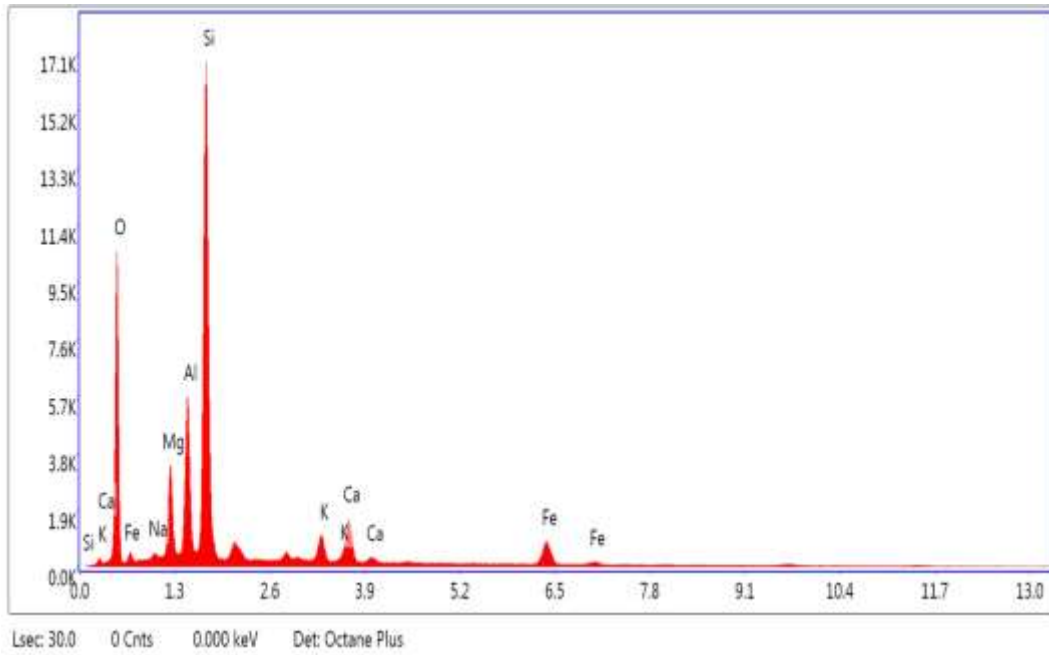
Ayrıca kilin analizleri MTA ya yaptırılmıştır. Elde edilen veriler aşağıdaki şekildedir.

SEM Analizi

SEM analizi yaptırılan kilin görüntüsü aşağıdaki gibidir.



Şekil 2. 1. Doğal kilin levha halindeki SEM görüntüleri.



Şekil 2.2. Aktive edilmemiş numunenin EDS-1 verileri.

Çizelge 2.3. Normal numunenin kimyasal bileşen verileri

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

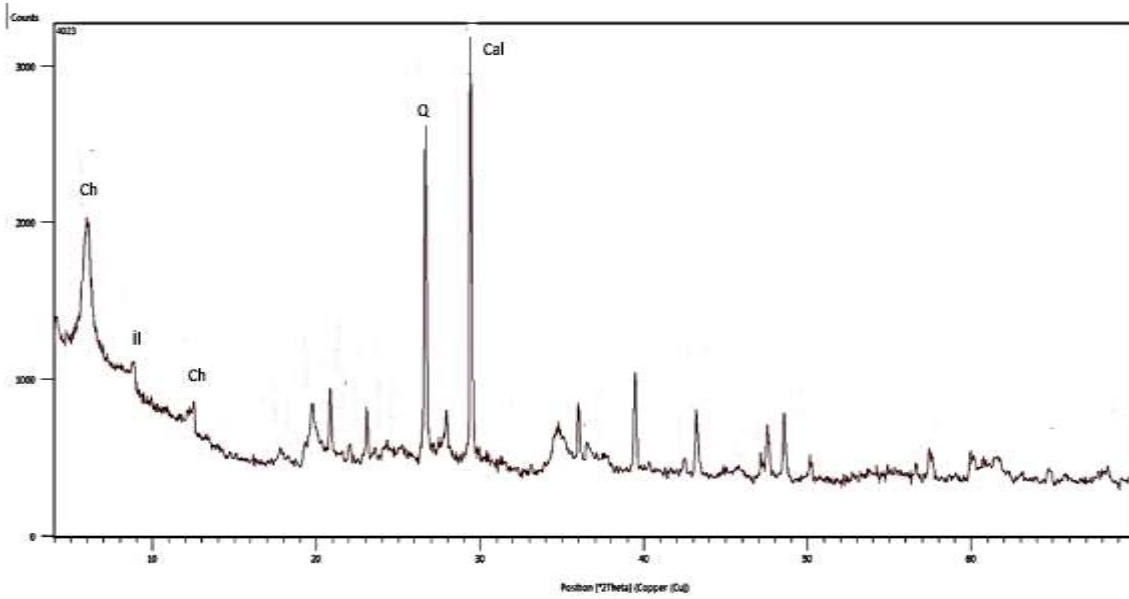
EDS grafiklerine göre (DET.1) çizelgedeki veriler elde edilerek kildeki majör elementlerin (Si, O, Al, Mg, K, Ca, Fe) atomlarının olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2.4. EDS grafik veri analizi tablosu

	Normal Kil
Si	27,53
O	44,07
Al	9,34
Fe	5,81
Mg	5,73
Ca	4,48
K	2,24
Na	0,77

Doğal Kil Difragtrogramı (XRD Analizi)

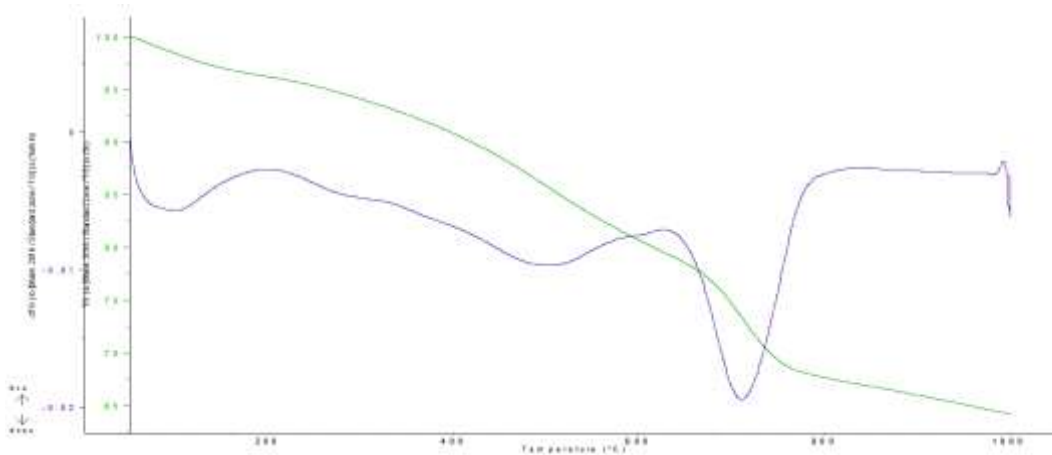
Bu çalışmada kullanılan Doğal kil ve aktive edilmiş kil numuneleri MTA'ya gönderilerek XRD analizleri yaptırıldı. Doğal kilin difraktogramı şekil 1.3. te verilmiştir.



Şekil 2.3. Doğal kilin XRD difraktogramı Ch: klorit, İl: İllit, Q: Kuartz ve Cal: Kalsit.

MTA analiz sonuçlarına göre kullanılan doğal numune Kalsit: % 15, Kuvars: %9, Plajiolklaz:%15, Muskovit:%32, Kil Mineralleri: %29 oranlarına sahiptir. Detay kil analizinde ise bu numunedeki kil mineralinin bileşenleri: Klorit:%62, Montmorillonit:%21, İllit:% 17 şeklindedir.

TGA ve DTA Analiz Verileri



Şekil 2.4. Doğal kilin TGA ve DTA eğrileri.

İllit minerali 100-200, 500-650 ve yaklaşık olarak 900 0C de 3 farklı endotermik pik gösterirler.

1. Pik: 100 - 200 arasındaki pik yüzey neminden kaynaklanmaktadır.
2. Pik: 500 – 650 arasındaki ekzotermik pik ise yapısındaki suyun ayrışmasından kaynaklanmaktadır
3. Pik: Bu son pik ise illit yapısındaki son bozunmadan kaynaklanmaktadır

FT-IR

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

Çizelge 2.5. IR piklerinden elde edilen veriler

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

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

2.1 Yöntem

Adsorpsiyon deneyleri 3 grup halinde yapıldı. Bunlar kinetik, izoterm ve sıcaklık deneyleridir. Bu deneylerde kullanılan kil den 0,2000'er g alınarak erlenmayerlere konuldu. Sonra ağır metal çözeltileri 25 er ml alınıp bu killerin bulunduğu erlenmayerlerin üzerine döküldü. Isıtılmalı shakerda (çalkalayıcı) uygun zaman aralıklarında çalkalanarak

Deneylerde ağır metal çözeltileri 25 ml alınarak, daha önceden tartımı yapılan erlenmayer de ki 0,2000'er g lık killerin üzerine bırakıldı. Isıtılmalı çalkalayıcıda (Shaker) uygun zaman aralıklarında 15'er dakika çalkalanıp, katı ve sıvı fazlara ayrılmaları için santrifüjlendi. Geriye kalan kil ile çözelti birbirinden uzaklaştırılarak AAS cihazında analiz edildi. Adsorplanan miktarlar (2.1) denklemleri kullanılarak hesaplandı (Onursal ve Ark, 2019)

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Adsorpsiyon izotermi olarak ifade edilen kavramlar, adsorpsiyon dengesini açıklamaktadır. Temel amaç çözeltilerde kalan miktar ile adsorplayıcının birim ağırlığı başına düşüpte tutulan madde miktarı arasındaki ilişkiyi açıklamaktır (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyon izotermi bu çalışmanın en önemli unsurudur. Bu izoterm modelleri şunlardır.

Langmuir İzoterm modeli

Freundlich İzoterm modeli

Temkin

Brunaur-Emmet-Teller (BET) İzoterm modeli

Dubinin-Radushkevich



1932 yılında yüzey kimyası çalışmaları Nobel ödülü alan Amerikalı bilim insanı Irving Langmiur (1881-1957), 1916 yılında katı (2.2) toplam yüzey alanını belirleyebilmek ve çoğu sistemin denge adsorpsiyon ilişkisini aydınlatmak adına kendi adıyla anılan basit izoterm denklemini elde etmiştir. Bağıntı aşağıda (2.2) gibidir. (Akyıldız, 2007)

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.2)$$

Freundlich modelinde ise adsorbent derişiminin artması ile doğru orantılı olarak adsorpsiyonun kapasitesi de artar. Freundlich ifadesi denklem (2.3) de verilmiştir (Akyıldız, 2007)

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.3)$$

1941 senesinde Temkin ve Pyzhev adsorban ile adsorbat ve adsorpsiyon ısısı arasındaki etkileşimi incelemişler ve yeni bir izoterm modeli bulmuşlardır. Bu modele göre; yüzeyde bulunan tüm moleküllerin enerjilerinin doğrusal (lineer) olarak azalması adsorban yüzeyinin homojen olmamasından yani heterojen yapıda olmasından ileri gelmektedir. Bununla ilişkili bağıntı (2.4) teki gibidir.

$$q_e = B \ln AT + B \ln C_e \quad (2.4)$$

$$B = RT/b \quad (2.5)$$

Burada; B (J/mol) cinsinden adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin sabiti, A (L/g) maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti, R (8,314 J/mol K) evrensel gaz sabiti ve T (Kelvin) mutlak çözelti sıcaklığıdır.

D-R (Dubinin-Radushkevich) Bu modelin amacı ise adsorpsiyonun türünü belirlemektir. Bu nedenle elde edilen bağıntı (2.6) olarak verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{D-R} \varepsilon^2 \quad (2.6)$$

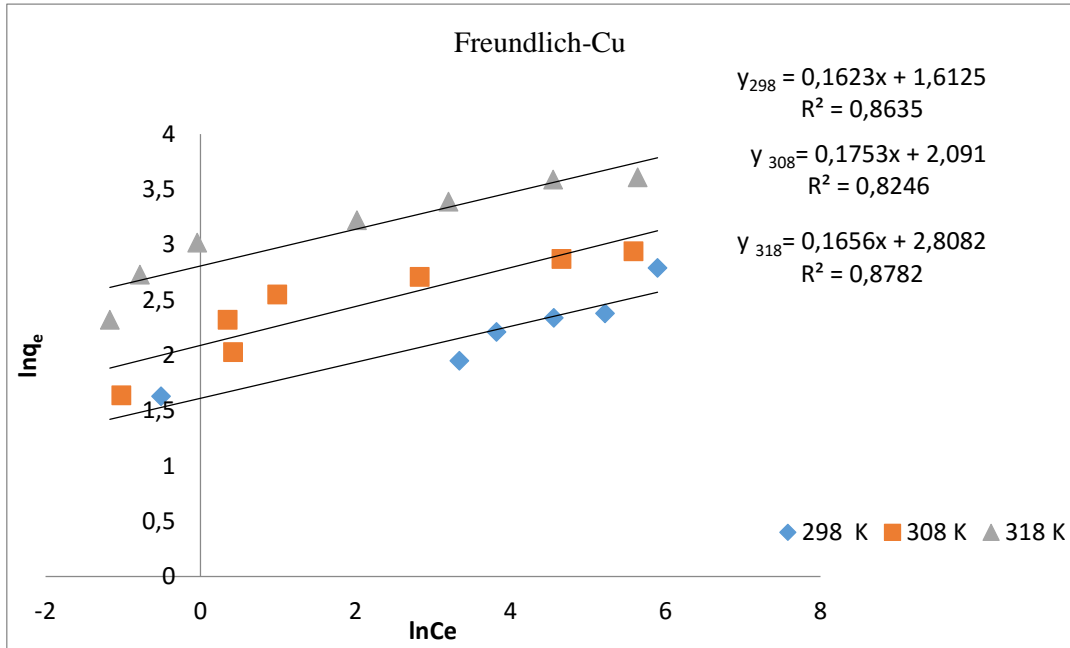
$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.7)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \quad (2.8)$$

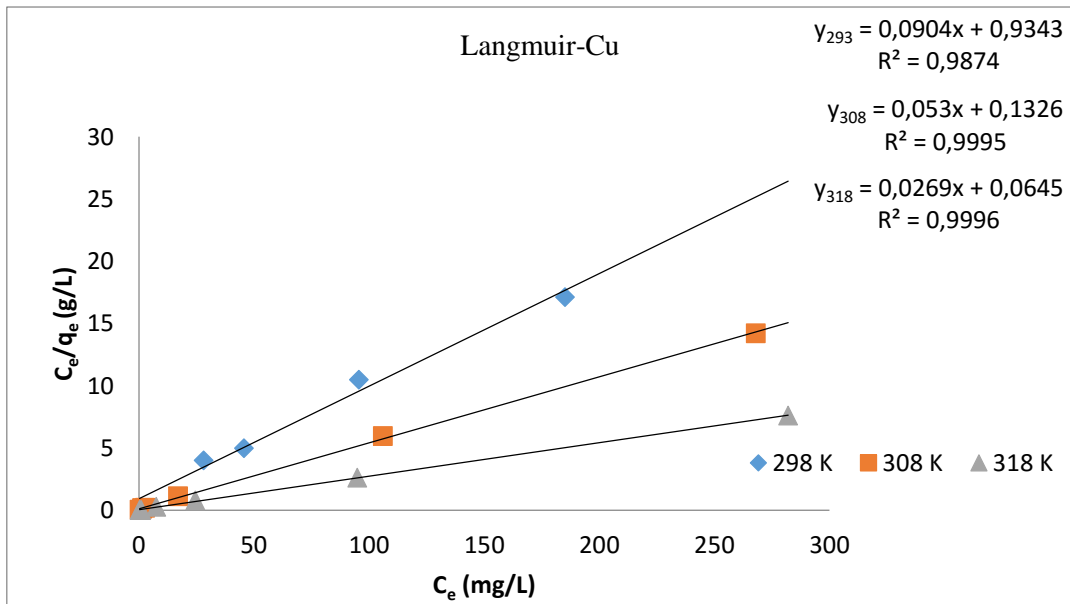
Burada q_e (mol/g) birim kütle başına adsorplanan metal miktarı, q_m (mol/g) tek tabaka kapasitesi, K_{D-R} , ortalama sorpsiyon enerjisi ile ilgili aktiflik katsayısı ve ε , Polanyi potansiyeli, C_e (mol/L) sulu çözültideki denge metal derişimi, E (kJ/mol) ortalama adsorpsiyon enerjisidir (2.7)- (2.8) denklemleriyle hesaplanabilir.

D-R modeli sabitleri olan q_m ve K_{D-R} $\ln q_e$ nin ε^2 ' ye karşı grafiğe geçirilince elde edilen doğrunun eğiminden K_{D-R} , kaymasından ise $\ln q_m$ elde edilir.

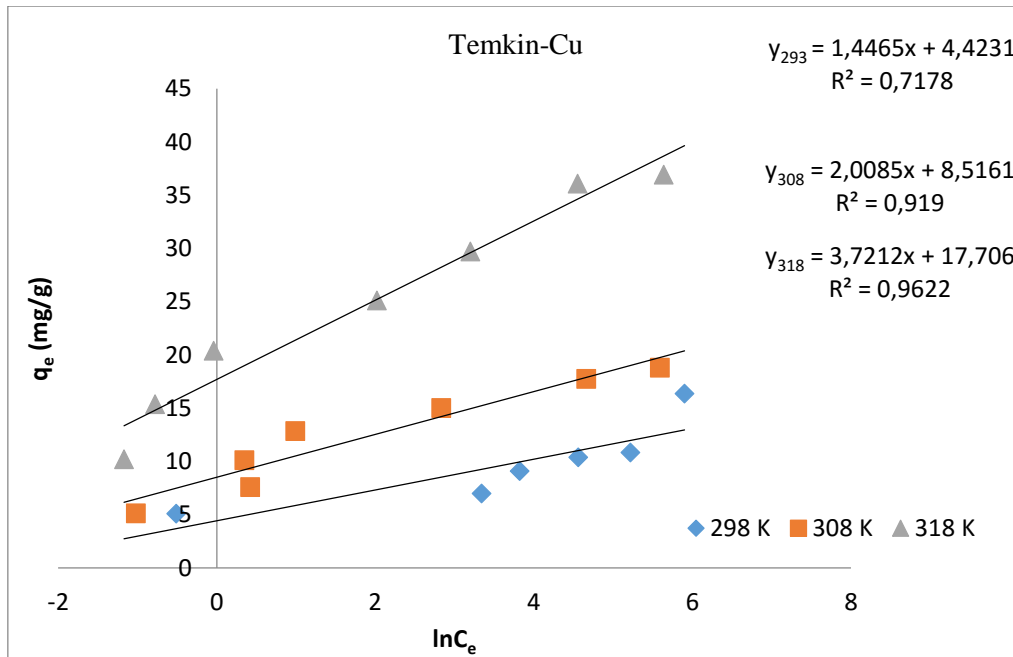
Cu(II) iyonlarının doğal karışık tip kil üzerine adsorpsiyonundan elde edilen veriler Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uyarlanarak şekil 5,6,7,8 de verilmiştir.



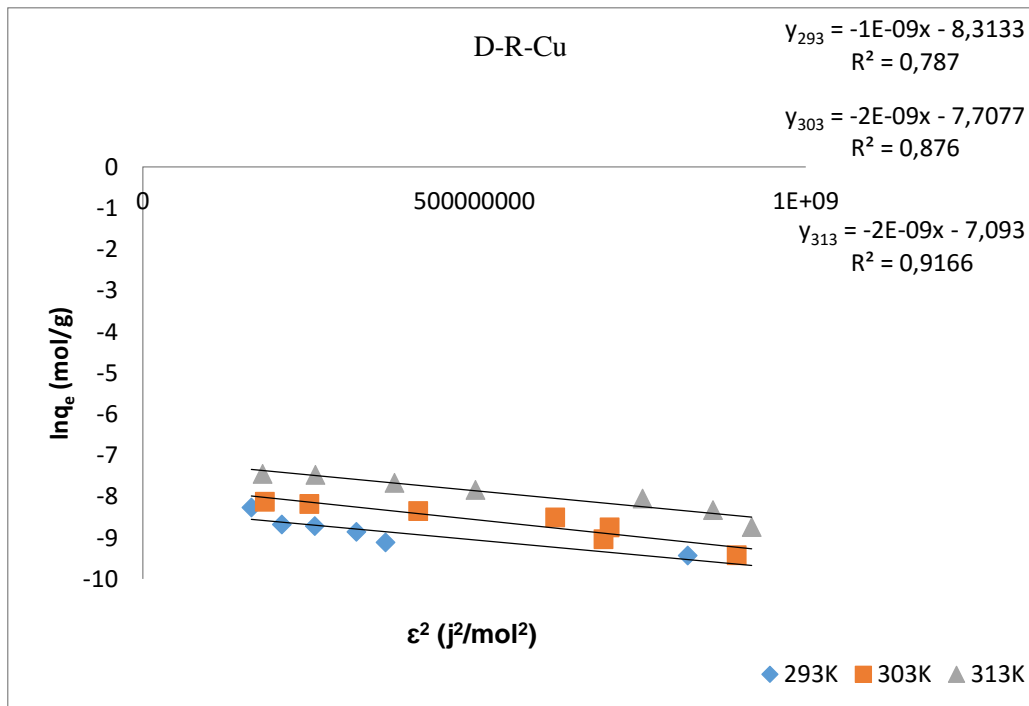
Şekil 2.5. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Freundlich izotermi.



Şekil 2.6. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Langmuir izotermi.



Şekil 2.7. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel Temkin izotermeleri.



Şekil 2.8. Farklı sıcaklıklardaki Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki çizgisel D-R izotermeleri.



Çizelge: 2.6. Cu(II)'nin doğal kil üzerindeki adsorpsiyonuna ait, Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm parametreleri

Freundlich İzoterm Modeli $\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$					Langmuir Adsorpsiyon İzotermi $C_e/q_e = 1/K_L q_{\max} + C_e/q_{\max}$				
T (K)	Denklem	K_F	n	R^2	Denklem	K_L (L/mg)	q_{\max} (mg/g)	R^2	
298	25 Y=0.1623x+1.61	5.02	6.16	0.863	Y=0.0904x+0.934	0.096	11.06	0.987	
308	1 Y=0.1753x+2.09	8.09	5.70	0.824	Y=0.053x+0.1326	0.399	18.86	0.999	
318	82 Y=0.1656x+2.80	16.58	6.04	0.878	Y=0.0269x+0.064	0.417	37.17	0.999	
Temkin İzoterm Modeli $\ln q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$					Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli $\ln q_e = \ln q_{\max} - B_{D-R} \epsilon^2 \quad \epsilon = RT(1+1/C_e)$				
T (K)	Denklem	K_T	B	R^2	Denklem	$K_{D-R} \times 10^9$	E (kJ/mol)	q_{\max} (mg/g)	R^2
298	31 Y=1.4465x+4.42	21.28	1.446	0.717	Y=-1.10 ⁻⁹ x-8.3133	1	22.37	15.4	0.78
308	61 Y=2.0085x+8.51	69.40	2.008	0.919	Y=-2.10 ⁻⁹ x-7.7077	2	15.81	28.5	0.87
318	06 Y=3.7212x+17.7	116.52	3.721	0.962	Y=-2.19 ⁻⁹ x-7.093	2	15.81	52.7	0.91

Temas Süresi ve Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğini belirleyen etmenler madde ile adsorban arasındaki temas süresi ile adsorpsiyonun hangi aşamalarda gerçekleştiğidir. Doğal kilin bakır adsorpsiyonuna sürenin ve sıcaklığın etkisi incelendi veriler şekil ve tablolarda verilmiştir.

Kinetik modeller zamana bağlı olarak aşağıda belirtilen modellerde incelenmektedir.

1. Pseudo Birinci Derece Denklem (Lagergen Denklemi)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.9)$$

İfadede q_e (mg/g) dengedeki birim adsorplayıcı başına adsorplanan metal iyonu miktarını, q_t ise t zamandaki birim adsorplayıcı başına adsorplanan madde miktarını belirtmektedir. k_1 , (dk)⁻¹ birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir. t= 0 iken $q_t = 0$ ve t= t de $q_t = q_t$ aralığında iken 1.6 denkleminin integrali alınır;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.10)$$

bağıntısı bulunur. t'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ nın doğrusal grafiğindeki eğim ve kesim noktalarından k_1 ve q_e değerleri hesaplanabilir..

2. Pseudo (yalancı)İkinci Derece Denklem (Ho-Mc Kay)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.11)$$

Bağıntıdaki k_2 , (g/mg*dk) ikinci dereceden hız sabitini, q_e (mg/g) ise maksimum adsorpsiyon kapasitesini, q_t (mg/g) t zamanındaki adsorpsiyon miktarını belirtmektedir..

. t= 0 iken $q_t = 0$ ve t= t de $q_t = q_t$ aralığında iken 1.10 denkleminin integrali alınacak olursa;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (2.12)$$

bağıntısı oluşur. Yalancı ikinci derece kinetik model sabitleri olan k_2 ve q_e , t'ye karşı t/q_t grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğru denkleminin eğim ve kaymasından elde edilir.

3. Elovich Eşitliği

$$q_t = \frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.13)$$

Elovich Eşitliğindeki α (mg/g*dk) başlangıç sorpsiyon hızı, β (g/mg) kemisorpsiyon için yüzeyi kaplama ve aktivasyon enerjisinin bir ölçüsüdür. $\ln t$ ' ye karşı q_t grafiğe geçirilmesi durumunda elde edilen eğimden $\frac{1}{\beta}$ ve kaymasından ise $\frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta)$ bulunabilir.

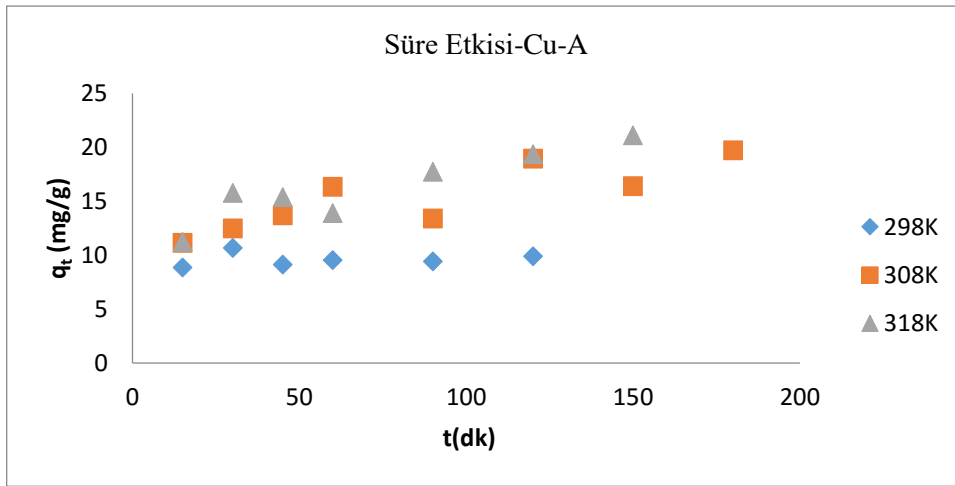
4. Weber-Morris Modeli (Orbak, 2009)

$$q_t = k_i \sqrt{t + C} \quad (2.14)$$

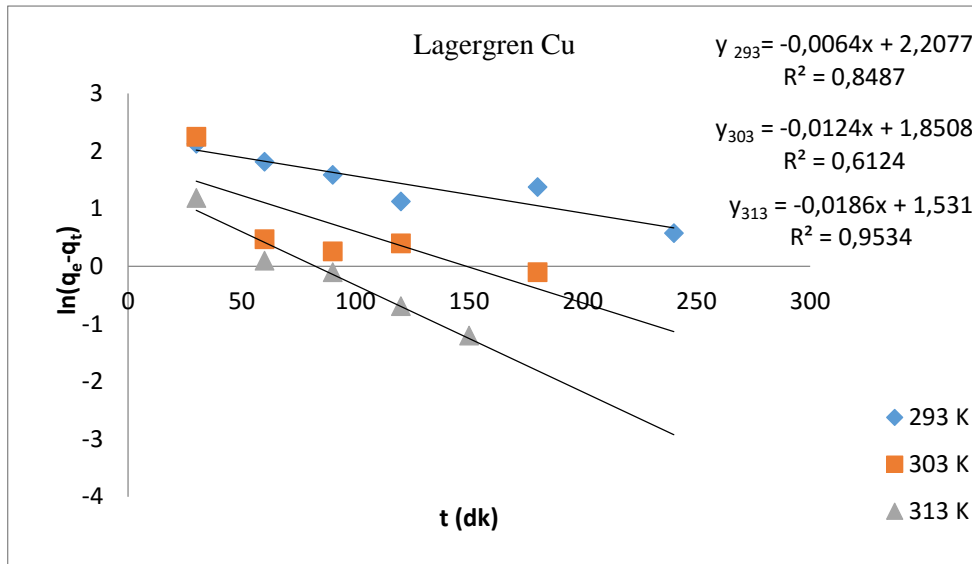
İntrapartikül difüzyon modeli için 1.13 bağıntısı kullanılmaktadır.. Bu bağıntıda q_t (mg/g), t zamandaki gram başına adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir. k_i ise (mg/g*dk)^{1/2} hız sabitidir.

Bakır II'nin doğal kil üzerindeki etki süresi incelendiğinde adsorpsiyon hızının ilk yarım saatte hızla gerçekleştiği akabinde 120-150 dakika süreleri arasında dengeye ulaştığı tespit edildi. Bunu sebebi ilk etapta adsorbant'ın yüzeyinde aktif yerlerin boş olmasına bağlı olarak Cu(II) iyonlarının boş aktif merkezlerle reaksiyona girdiği ve zamana bağlı olarak aktif merkez sayısının azalması neticesinde reaksiyon hızının azaldığı görülmektedir. (Onursal N. K., 2019)

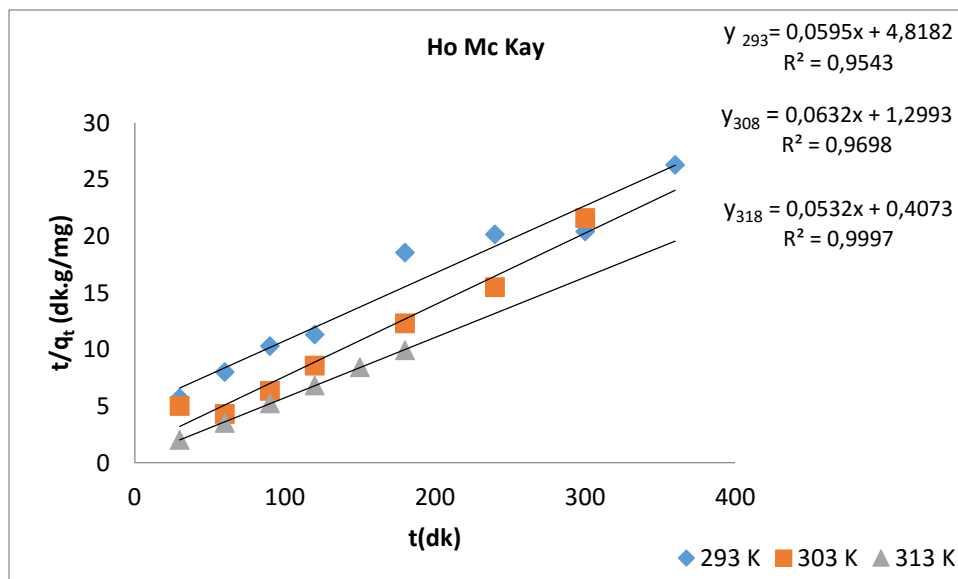
Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili adsorpsiyon verileri Lagergren, Ho Mc Kay, Weber-Morris ve Elovich denklemlerine uygulanarak sonuçlar çizelge 2.6 da sonuçlarda 2.9-2.10-2.11 ve 2.12 şekillerinde verildiği biçimdedir.



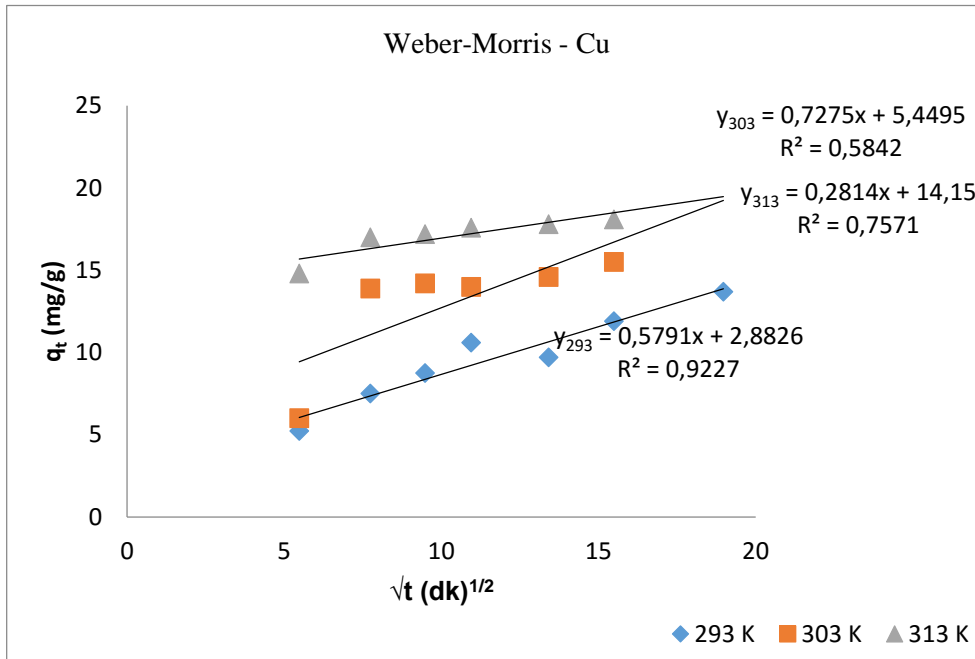
Şekil 2.9. Cu' nun Farklı sıcaklıklardaki kinetik grafikleri



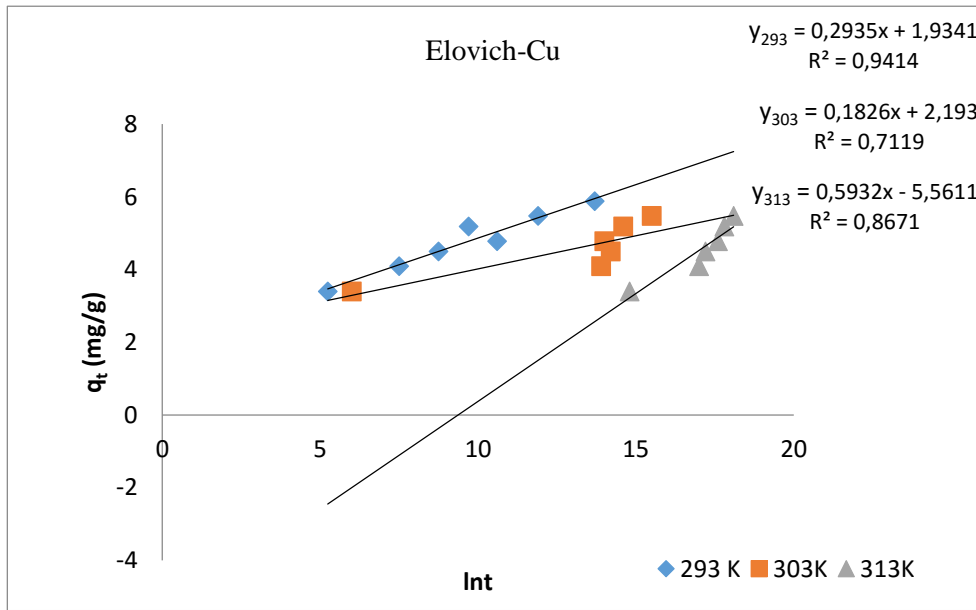
Şekil 2.10. Cu (II) nin Farklı sıcaklıklardaki Lagergren grafiği.



Şekil 2.11. Cu (II) nin Farklı sıcaklıklardaki Ho Mc Kay grafiği



Şekil 2.12. Farklı sıcaklıklardaki Weber-Morris grafikleri



Şekil 2.13. Cu (II) nin Farklı sıcaklıklardaki Elovich grafiği.

Çizelge 2.7. Cu(II)'nin aktive edilmiş kil üzerindeki adsorpsiyonuna ait, Lagergren, Ho Mc Kay, Weber-Morris ve Elovich modellerine ait parametreler

(°K)	Pseudo - First Order (Lagergren) Denklemi $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$				Pseudo - Second Order (Ho McKay) Denklemi $t/q_e = t/q_e + 1/k_2 q_e^2$			
	Doğru Denklemi	R ²	k ₁ =m	n = ln q _e	Doğru Denklemi	R ²	q _e (mg/g)	k ₂
293	y = -0,0064x + 2,2077	0,8487	0,0064	2,2077	y = 0,0637x + 4,5029	0,9718	15,7	0,0009



303	y=- 0,0124x+1,8508	0,6124	0,0124	1,8508	y=0,0555x +2,0097	0,9652	18,01	0,00153
313	y=-0,0186x +1,531	0,9534	0,0186	1,531	y=0,0532x +0,4073	0,9997	18,8	0,0069
	Weber- DifüzyonModeli	Morris(İntrapartikül)			Elovich Modeli	qt =1/β ln(αβ)+1/ β ln t		
		qt = C _b +K _{wm} √t						
	Doğru Denklemi	R ²	K _{wm}	C _b	Doğru Denklemi	R ²	β	A
293	Y=0,5791x+2,8826	0,9227	0,5791	2,8826	Y=0,2935x+1,9341	0,9414	3,4071	213,55
303	Y=0,7275x+5,4495	0,5842	0,7275	5,4495	Y=0,1826x+2,193	0,7119	5,4764	9,01
313	Y=0,2814x+14,15	0,7571	0,2814	14,15	Y=0,5932x+5,561	0,8671	1,6858	6692

Kinetik hız denklemleri incelendiğinde, doğal kilin yalancı Pseudo Second Order (Ho MacKAY-ikinci dereceden) kinetik modeline daha çok uyduğu genelde R²'nin 0,95 üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

2.2. Termodinamik Hesaplamalar

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ile entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS), (2.2.1) ile (2.2.2) bağıntıları kullanılarak bulunmuştur.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.2.1)$$

$$\ln K_c = - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.2.2)$$

Bu eşitliklerde R ideal gaz sabiti (kJ /mol*K), T mutlak sıcaklık (Kelvin), entropi değişimi ΔS ile entalpi değişimi ΔH ise 1/T ye karşılık gelen lnK_c grafiğinden (2.2.2)'e göre bulunmuştur. Elde edilen verilen çizelge 2,8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Termodinamik Parametreler

Sıcaklık(Kelvin)	ΔG(kj/mol)	ΔH(kj/mol)	ΔS(kj/mol)
298	- 8.46	60.69	0.236
308	-12		
318	-14.36		

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmada, Cu(II) iyonlarının doğal kilin adsorpsiyonu üzerindeki süre, sıcaklık ve karıştırma hızı şeklindeki parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Bu çalışmanın amaçlarından biri de Cu(II) metal iyonlarının adsorpsiyonu için gerekli olan optimum şartlarını belirlemeye çalışmaktır.

Cu(II) nin adsorpsiyon çalışmalarında genel olarak sistemin Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu R² değerlerinden anlaşılmıştır. D-R izoterminden elde edilen E değerlerine göre adsorpsiyonun kimyasal olduğu anlaşılmaktadır.

Kinetik çalışma verileri hızın Pseudo second order (Ho Mc Kay)'a uyduğu R² değerlerinden anlaşılmaktadır.



Termodinamik hesaplamaların sonucu bakır iyonlarının doğal kil adsorpsiyonunun Δ Hortalama ve Δ Sortalama değerleri pozitif çıkmıştır. Buda reaksiyonun endotermik olduğunu göstermektedir.

Δ G değerlerinin sonucu negatif çıkmıştır. Bunun anlamı sürecin kendiliğinden gerçekleşebileceği şeklindedir. Bakır iyonlarının yüksek sıcaklıklarda sudan daha iyi uzaklaştığı tespit edilmiştir Konsantrason arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışma, ilk yazarın doktora tezinin bir bölümünden alınmış olup, Van Yüziüncü Yıl Üniversitesi BAP 5252 nolu projesi ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akıncı, Ö. 1968. Seramik Killeri ve jeolojisi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*. (71)
- Akkaya, G.2012. *Sulu Çözültiden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Aksoy, Ö. 2012. *Sulu Çözültiden Bazı Boyarmaddelerin ve Bakır Metalinin Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorplayıcı Olarak Nar Posasının Değerlendirilmesi* Dicle üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır
- Akyıldız, H. 2007. *H₃PO₄ Aktivasyonu İle Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi*, (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Alkan, E. 2008. *Bardakçı Kili Kullanılarak Sulu Çözültiden Ağır Metal Uzaklaştırılması ve Adsorbsiyon Kinetiğinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Ardalı, Y. 1990. *Atıksulardan Ağır Metallerin Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması (Doktora Tezi, Yayınlanmamış)*. 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
- Atilla Yıldız, Ö. G. 1997. *Infrared Spektroskopisi*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64.
- Baran M. F., M. Z. (2019). *Removal of cadmium II in the aqueous solutions by biosorptin of bacillus liheniformis isolated from soil in the area of tigris river*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry
- Berkem, A. R., Baykut, S., 1984. *Fizikokimya*. İstanbul Üniversitesi Yayınlan Sayı: 3217, Mühendislik Fakültesi No: 62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul
- Büyüksırt, T. ve Kuleaşan, H. 2014. Fourier dönüşümlü kızılötesi (Ftir) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı. *Gıda*, 39(4): 35-241.
- Coğrafya Harita 2018 http://cografyaharita.com/turkiye_toprak_haritalari1.html Erişim Tarihi: 10.09.2018.
- Çağırankaya, L. B., Avcu, N., Hatipoğlu, M. G. ve Dağlı, F. 2006. Wilson hastalığı Vaka raporu. *Hacettepe Diş hekimliği Fakültesi Dergisi*, 30(3): 50-53.
- Çakıroğlu, E. 2011. *Titanyum Dioksit Esaslı (tio₂) Fotokatalizör Kullanılarak Toksik Madde İçerikli Atık Suların Detoksifikasyonu*. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- Çalışkan, F. 2018. *Seramik Hammaddeleri*. http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/70511/47190/seramik_Doğal_maddeleri.pdf. Erişim Tarihi: 25.10.2018
- Çay, S. 2014. *Ağır Metal İyonlarıyla Kirlenmiş Toprakların Karadeniz Bölgesinde Yetişen Bazı Süs Bitkileri Kullanılarak Temizlenebilirliğinin Araştırılması*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Samsun
- Çelik, B. 2010. *Şırnak Külünün Cd (II) ve Zn (II) Adsorpsiyonununun Araştırılması*. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır

- Dinçyürek, Ö. 2006. **Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması**. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana
- Doğan, M. Alkan, M. **Adsorption of Copper (II) Onto Perlite**. Journal of Colloid and Interface Science. 243, 280-291 (2001). 63
- Duman, O. 2012. **Doğal Nano Killer ile Atıksulardan Zn⁺² ve Pb⁺² Ağır Metallerinin Giderilmesi**. Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Dündar, M. Ş., Altundağ, H., Kaygaldurak, S., Şar, V, Acar, A. 2012. Çeşitli endüstriyel atık sularda ağır metal düzeylerinin belirlenmesi. **Sakarya University Journal of Science**, 16(1): 6-12.
- Erdoğan, Y. A. 2005. **Atıksulardan Çeşitli Adsorbanlarla Arsenik Giderimi**. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Eren, Z. ve Acar, F. N. 2004. Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 10(2): 253-258.
- Eskier, U. 2017. En eski metallere kurşun. <https://www.makaleler.com/kurşun-nedir?> Erişim Tarihi: 25.09.2018
- Ethem, M. Y. 2010. Bakırın Özellikleri, Alaşımları ve Mineralleri. <http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/c0991344c3d760a> Erişim tarihi: 15.08.2018
- Filiz, E. 2007. **Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi**. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Giryan, Ç., İ. (2017). Bilim ve Teknoloji "taramalı elektron mikroskobu (sem) nedir?". <https://www.tech-worm.com/taramali-elektron-mikroskobu>.
- Güneren, E. 2010. **Sulu Çözeltideki Kurşun ve Bakır İyonlarının Bentonit ile Adsorpsiyonu**. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ho, Y.S., G. McKay 1999. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes **Process Biochemistry** 34: (1999) 451-465
- İşçi, Y. 2015. **Farklı Kil Minerallerinin Nanokompozitlere Etkisi ve Vermiküler/ Polimer Nanokompozitlerinin Özellikleri**. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Jülide YENER, Z. A. 1999. Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu. **Tr. J. of Engineering and Environmental Science** 23: 93-104.
- Karaağaç, Ö. (1981). www.jmo.org.tr/resimler/ekler/9f793b37dccbff7. Jeoloji Müh. Odası Dergisi.
- Karada, A. 2008. **Endüstriyel Atık Sulardan Bazı Metal İyonlarının Biyoadsorbent Kullanılarak Giderimi** (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Karataş, D. (2011). **Sepiyolit Kiline Kuvaterner Amin Surfaktanlarının Adsorpsiyonunun Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi**. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kayacan, S. 2007. **Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması**. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Koçer, O. 2013. **Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu** (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis
- Koyuncu, F. 2016. **Mandalina Kabuklarından Nano- Gözenekli Aktif Karbon Üretimi Ve Sulu Fazdan Bazı Toksik Boyar Madde Ve Karışımları İçin Adsorplama Yeteneğinin İncelenmesi**. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.



- Köroğlu, Ç. 2007. *Ağaçlı Ve Bolluca (istanbul) Yöresi Seramik Killerinin Malzeme Özelliklerinin Araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kul A.R., Selçuk A., Ardalı Y., Ocak S., Alacabey İ., Erge H. 2014 "Citrus Aurantium Kabuklarının Ağır Metal Gideriminde Adsorbent Olarak Kullanılması. *Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi UKAY 2014*, Van, Türkiye, 1-4 Eylül 2014, 63-63
- Kutoğlu, A., Zhang, L., Ahsbahs, H. *Hydrostatic compression and crystal structure of pyrope to 33 GPa.*, **25**:301-307
- Malayoğlu, U., A. Akar 1995. Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranılan Kriterlerin İrdelenmesi. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*. İzmir / Türkiye 21-22 Nisan 1995
- Masel, R.L. 1996 *Principles Of Adsorption And Reaction On Solid Surfaces, Wiley Series On Chemical Engineering, John Wiley & Sons Inc.* **108-110**: 235-252, Isbn 0- 471-51185-4.
- Orbak, İ. 2009. *Aktif Karbon İle Çevre Kirlilettiği Bazı Unsurların Giderilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Onursal, N. K. (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. K. (2019). Pb(II) İyonlarının Aktive Edilmiş Karışık Tipte i Kil ile Sudan Uzaklaştırılması, İzoterm, Kinetik Ve Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, **12-30**
- Önal, G. 2013. *Doğal Kil Ve Ticari Kil İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Özcan, A. S. 2010. Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun(II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*. **12(2)**: 85-97.
- Özgüven, F. E. 2011. *Bir Bentonitik Kil İçindeki Simektit Mineralinin Nicel Olarak Belirlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Paul Djomgoue, D. N. 2013. FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 275-282.
- Raffaella, D'auria, 2017. Specific Anion Effects on Na⁺ Adsorption at the Aqueous Solution–Air Interface: MD Simulations, SESSA Calculations, and Photoelectron Spectroscopy Experiments. *The Journal of Physical Chemistry B* **122(2)** ·DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06981
- Ralp, E. G. ve Rowland, R. A. 1942. *Differential Thermal Analysis Of Clay Minerals and Other Hydrous Materials*. State of Illinois, Department of Registration and Education, Illinois, USA.
- Sarı, T. 2009. *Edirne Ve Çevresinde Otoban Kenarlarındaki Topraklarda Bazı Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış). Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Sayılgan, Ş., Ç. 2013. *Determination of Characteristics of Adsorbent for Adsorption Heat Pumps*. Master's Thesis. The Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology. İzmir
- Sazcı, H. 2001. Seramikte Kullanılan Killerin Tanımı. *4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu* 118-119 Ekim 2001, İzmir, Türkiye
- Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araş. Uygulama Mrkz. Müd. 2009. <https://www.webmaster.selcuk.edu.tr>. Erişim Tarihi: 10.10.2018.



- Tektaş, O. 2011.. *Çitosan/Kil Kompozitlerinin Sentezi,Karakterizasyonu ve Cu(II) Adsorpsiyonunda Kullanımı*. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır
- Uçar, B. 2009. *Tekstil Aatık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi*. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Uddin, M. K. 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, **308**: 438-462.
- Uğur, F. A.,2005 *Kil Minerallerinin Radyoaktif Maddeleri Tutma Özelliklerinin, Kilin Yapısına ve İşlem Koşullarına Bağlılığının İncelenmesi* Çukurova Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi.
- Uyanık, İ. 2011. *Sıvı, Sıvı Ara Yüzeyde Adsorpsiyon ve Kompleks Oluşumu* (DoktoraTezi). Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- Uygun, Ö. A. (2016). *Ağır Metal Tayini İçin Biyosorpsiyon Temelli Mikrobiyal Sensör Geliştirilmesi*. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- Yamaoğlu, R. 2015.Powder Metallurgy.(**Toz Metalurjisi**)/Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Notları
- Yener, J. ;Z. A. 1999. Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu. *Tr. J. of Engineering and Environmental Science* **23**, 93-104.
- Yetiş, C., Demirkol, C.,1984 Kil Minerallerinin Diyajenetik ve Ortamsal Nitelikleri *DergiPark Jeoloji Mühendisliği Dergisi* Cilt 8, Sayı 3 Sayfalar 39 - 44
- Yıldız, C. 2013. *Maxilon Yellow 4GL Boyar Maddesinin Bazı Oksit Mineralleri Yüzeyine Adsorpsiyonuna Ait Deneysel Dizaynı ve Optimizasyonu*. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, 98
- Yiğitarıslan, S. 2015. *Adsorpsiyon*. Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı(II) Ders Notu.