

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BENTONİT-MAGNETİT KOMPOZİTLERİNİN KURŞUN (II) VE  
BAKIR (II) ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

**EDA ATALAY**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
YRD. DOÇ. DR. YASEMEN KUTMEN KALPAKLI**

**İSTANBUL, 2011**

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BENTONİT-MAGNETİT KOMPOZİTLERİNİN KURŞUN (II) VE  
BAKIR (II) ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

**EDA ATALAY**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
YRD. DOÇ. DR. YASEMEN KUTMEN KALPAKLI**

**İSTANBUL, 2011**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BENTONİT-MAGNETİT KOMPOZİTLERİNİN KURŞUN (II) VE  
BAKIR (II) ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

Eda ATALAY tarafından hazırlanan tez çalışması 14.10.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Yrd. Doç. Dr. Yasemen KUTMEN KALPAKLI  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Yrd. Doç. Dr. Yasemen KUTMEN KALPAKLI  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Olcay TÜNAY  
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mesut AKGÜN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2010-07-01-KAP01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Tez çalışmam boyunca gerek bilgi, emek ve tecrübesiyle gerekse sabır ve hoşgörüsüyle beni yönlendiren tez danışmanım ve değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Yasemen KUTMEN KALPAKLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımda benden yardımlarını esirgemeyen, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. İnci SALT'a, İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme-Metalurji Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. Hasan GÖKÇE'ye ve İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Orhan KAMER'e teşekkür ederim.

Bana çalışma ortamımı sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca bu tezin tamamlanmasında maddi ve manevi destekleri ile iyi ve kötü günlerimde daima yanımda olan aileme en derin sevgilerimi sunarım.

Ağustos, 2011

Eda ATALAY

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTIMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ.....	1
1.1    Literatür Özeti.....	1
1.2    Tezin Amacı.....	2
1.3    Bulgular.....	2
<b>BÖLÜM 2</b>	
AĞIR METALLER.....	3
2.1    Ağır Metallerin Tanımı.....	3
2.2    Ağır Metallerin Çevresel Etkileri.....	3
2.3    Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	7
2.4    Çalışılan Ağır Metaller Hakkında Bilgi.....	8
2.4.1    Bakır.....	8
2.4.2    Kurşun.....	10
<b>BÖLÜM 3</b>	
AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARIN ARITIM YÖNTEMLERİ.....	12
3.1    Kimyasal Çöktürme Yöntemi.....	12
3.2    Koagülasyon-Flokülasyon Yöntemi.....	14
3.3    Membran Filtrasyon Yöntemi.....	14
3.4    Flotasyon Yöntemi.....	15

3.5	Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri.....	15
3.5.1	Elektrokoagülasyon.....	16
3.5.2	Elektrooksidasyon.....	16
3.5.3	Elektroflotasyon.....	16
3.6	Biyosorpsiyon Yöntemi.....	17
3.7	İyon Değişirme Yöntemi.....	17
3.8	Adsorpsiyon.....	18
3.8.1	Adsorpsiyon Türleri.....	19
3.8.1.1	Fiziksel Adsorpsiyon.....	19
3.8.1.2	Kimyasal Adsorpsiyon.....	20
3.8.1.3	Değişim Adsorpsiyonu.....	21
3.8.2	Adsorpsiyon İzotermi.....	21
3.8.2.1	Langmuir İzotermi.....	24
3.8.2.2	Freundlich İzotermi.....	25
3.8.3	Adsorpsiyon Kinetiği.....	26
3.8.4	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	27
3.8.5	Adsorpsiyonun Kullanım Alanları.....	29
3.8.6	Literatürde Ağır Metal Giderimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	30

## BÖLÜM 4

MANYETİK NANOPARTİKÜLLER.....	34	
4.1	Manyetik Nanopartiküllerin Tanımı.....	34
4.2	Demir Esaslı Manyetik Nanopartikül Çeşitleri.....	35
4.2.1	Magnetit.....	36
4.2.2	Maghemit.....	38
4.2.3	Hematit.....	38
4.3	Demir Esaslı Manyetik Nanopartiküllerin Eldesi.....	39
4.3.1	Fiziksel Elde Yöntemleri.....	39
4.3.1.1	İnert Gaz Yoğunlaşması.....	39
4.3.1.2	Şiddetli Plastik Şekil Değişimi.....	40
4.3.1.3	Mekanik Aşındırma Yöntemi.....	40
4.3.1.4	Ultrasonik Sprey Piroлиз.....	40
4.3.2	Kimyasal Elde Yöntemleri.....	41
4.3.2.1	Mikroemülsiyon.....	41
4.3.2.2	Kimyasal Çöktürme.....	41
4.3.2.3	Kimyasal Buhar Yoğunlaşması.....	42
4.3.2.4	Alev Sentezi Yöntemi.....	43
4.4	Literatürde Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Eldesi ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	44

## BÖLÜM 5

KİL MİNERALLERİ VE BENTONİT.....	47	
5.1	Kil Mineralleri.....	47
5.1.1	Kil Minerallerinin Tanımı ve Yapısı.....	47
5.1.2	Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	49
5.1.2.1	Amorf Yapıdaki Kil Mineralleri.....	49
5.1.2.2	Kristal Yapıdaki Kil Mineralleri.....	50
5.2	Bentonit.....	51
5.2.1	Bentonit Kilinin Tanımı ve Yapısı.....	51

5.2.2	Bentonitin Oluşumu.....	53
5.2.3	Bentonit Üzerinde Katyon Adsorpsiyonu.....	55
5.2.4	Türkiye'deki Bentonit Rezervleri.....	56
5.2.5	Bentonit Mineralinin Kullanım Alanları.....	56

## BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	58
6.1 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Manyetik Partiküllerin Sentezi.....	58
6.1.1 Kullanılan Kimyasallar.....	58
6.1.2 Kullanılan Cihazlar.....	59
6.1.3 Deneysel Olarak Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetit) Partiküllerinin Üretimi.....	59
6.2 Bentonitin Modifiye Hale Getirilmesi.....	61
6.2.1 Kullanılan Kimyasallar.....	61
6.2.2 Kullanılan Cihazlar.....	61
6.2.3 Deneysel Olarak Bentonit-Magnetit Kompozitlerinin Üretimi.....	61
6.3 Numunelerin Karakterizasyonu.....	62
6.3.1 XRD Analizi.....	62
6.3.2 FT-IR Analizi.....	62
6.3.3 VSM Analizi.....	63
6.3.4 Partikül Boyutu Dağılımı.....	63
6.3.5 Yüzey Alanı (BET) Analizi.....	63
6.3.6 SEM Analizi.....	63
6.4 Adsorpsiyon Deneyleri.....	63
6.4.1 Kullanılan Kimyasallar.....	63
6.4.2 Kullanılan Cihazlar.....	63
6.4.3 Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları.....	64

## BÖLÜM 7

DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	65
7.1 Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları.....	65
7.1.1 XRD Analizi.....	65
7.1.2 FT-IR Analizi.....	67
7.1.3 VSM Analizi.....	69
7.1.4 Partikül Boyutu Dağılımı.....	70
7.1.5 Yüzey Alanı (BET) Analizi.....	70
7.1.6 SEM Analizi.....	71
7.2 Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları.....	74
7.2.1 Pb <sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	74
7.2.2 Temas Süresinin Pb <sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna Etkisi.....	76
7.2.3 Adsorban Miktarının Pb <sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna Etkisi.....	77
7.2.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Pb <sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna Etkisi.....	77
7.2.5 Cu <sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	80
7.2.6 Temas Süresinin Cu <sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna Etkisi.....	82
7.2.7 Adsorban Miktarının Cu <sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna Etkisi.....	82
7.2.8 Başlangıç Konsantrasyonunun Cu <sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna Etkisi.....	83
7.2.9 Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> için Adsorpsiyon Kapasiteleri.....	86
7.3 Deneysel Sonuçların Adsorpsiyon İzoterm Modellerine Uygulanması.....	89
7.4 Sulu Çözeltilerin Her İki metali İçermesi Durumunda Adsorpsiyon.....	96

7.5	Sulu Çözeltilerin Her İki metali İçermesi Durumunda Modelleme.....	96
7.6	Adsorpsiyon Kinetiği Sonuçları.....	99
7.7	Adsorpsiyon Mekanizması.....	107

## BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	109
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	117

## SİMGE LİSTESİ

---

$\text{\AA}$	Angstrom
$C_0$	Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu
$C_e$	Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan metal konsantrasyonu
$K_F$	Freundlich adsorpsiyon sabiti
$K_L$	Langmuir adsorpsiyon sabiti
$k_1$	Birinci dereceden hız sabiti
$k_2$	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
$M$	Molar
$n$	Adsorpsiyon yoğunluğu
$q_e$	Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı
$q_m$	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi
$q_t$	Farklı t zamanlarda adsorplanan madde miktarı
$R_L$	Dağılma sabiti
$T$	Sıcaklık

## KISALTMA LİSTESİ

---

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
EPA	Environmental Protection Agency
EU	European Union
FT-IR	Fourier Transform Infra Red
İGY	İnert Gaz Yoğunlaştırma
SEM	Scanning Electron Spectroscopy
SKKY	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
T:O:T	Tetrahedral silika-Oktahedral alümina-Tetrahedral silika
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
US	United States
VSM	Vibration Sample Magnetometer
WHO	World Health Organization
XRD	X-Ray Diffraction

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) minerali..... 8
Şekil 2.2	Galen ( $\text{PbS}$ ) minerali..... 10
Şekil 3.1	Bazı metal hidroksitlerin pH-çözünürlük grafiği.....13
Şekil 3.2	Fiziksel adsorpsiyon.....20
Şekil 3.3	Kimyasal adsorpsiyon.....20
Şekil 3.4	Adsorpsiyon izotermi.....22
Şekil 4.1	Doğal magnetit.....36
Şekil 4.2	Magnetitin ters spinel kristal yapısı..... 37
Şekil 4.3	İGY yönteminin şematik görünümü..... 39
Şekil 4.4	Mekanik aşındırma işlemleri..... 40
Şekil 4.5	Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumu.....41
Şekil 4.6	Kimyasal çöktürme yöntemiyle manyetik partikül sentezi..... 42
Şekil 4.7	Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi..... 43
Şekil 4.8	Kabuk/çekirdek nanopartikül üretimi..... 44
Şekil 5.1	Tekli silika tetrahedral..... 48
Şekil 5.2	Silika tabakası..... 48
Şekil 5.3	Tekli oktahedral..... 49
Şekil 5.4	Oktahedral tabakası..... 49
Şekil 5.5	Bentonit minerali..... 52
Şekil 5.6	Bentonitin yapısı..... 53
Şekil 6.1	2M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 1M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri.....59
Şekil 6.2	Deney düzeneği.....60
Şekil 6.3	Oluşan partiküllerin manyetik özelliği.....60
Şekil 6.4	Oluşan bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ partiküllerinin manyetik özelliği.....62
Şekil 7.1	Deneysel $\text{Fe}_3\text{O}_4$ numunesine ait XRD analizi..... 65
Şekil 7.2	Ticari $\text{Fe}_3\text{O}_4$ numunesine ait XRD analizi..... 66
Şekil 7.3	1:1 oranındaki bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ kompozitine ait XRD analizi.....66
Şekil 7.4	Deneysel $\text{Fe}_3\text{O}_4$ numunesine ait FT-IR grafiği..... 67
Şekil 7.5	1:1 oranındaki bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ kompozitine ait FT-IR grafiği.....68
Şekil 7.6	Deneysel $\text{Fe}_3\text{O}_4$ numunesine ait manyetizasyon eğrisi.....69
Şekil 7.7	1:1 oranındaki bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ kompozitine ait manyetizasyon eğrisi..... 70
Şekil 7.8	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ numunesinin SEM görüntüleri..... 71
Şekil 7.9	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ numunesinin element analizi.....72
Şekil 7.10	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ numunesinin EDS analizi..... 72
Şekil 7.11	Bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ numunesinin SEM görüntüleri..... 73

Şekil 7.12	Bentonit-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> numunesinin element analizi.....	73
Şekil 7.13	Bentonit-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> numunesinin EDS analizi.....	74
Şekil 7.14	pH etkisinin Pb <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	75
Şekil 7.15	Pb <sup>+2</sup> iyonunun sulu çözeltilerinin pH'a bağlı tür dağılım diyagramı.....	75
Şekil 7.16	Temas süresinin Pb <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	76
Şekil 7.17	Adsorban miktarının Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	77
Şekil 7.18	1.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Pb <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	79
Şekil 7.19	2.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Pb <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	79
Şekil 7.20	3.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Pb <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	80
Şekil 7.21	4.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Pb <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	80
Şekil 7.22	pH etkisinin Cu <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	81
Şekil 7.23	Cu <sup>+2</sup> iyonunun sulu çözeltilerinin pH'a bağlı tür dağılım diyagramı.....	81
Şekil 7.24	Temas süresinin Cu <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	82
Şekil 7.25	Adsorban miktarının Cu <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	83
Şekil 7.26	1.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	85
Şekil 7.27	2.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	85
Şekil 7.28	3.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	86
Şekil 7.29	4.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	86
Şekil 7.30	Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> metal iyonları için 1.aralıktaki adsorpsiyon kapasiteleri.....	87
Şekil 7.31	Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> metal iyonları için 2.aralıktaki adsorpsiyon kapasiteleri.....	87
Şekil 7.32	Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> metal iyonları için 3.aralıktaki adsorpsiyon kapasiteleri.....	88
Şekil 7.33	Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> metal iyonları için 4.aralıktaki adsorpsiyon kapasiteleri.....	88
Şekil 7.34	1. Aralık Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir izotermi.....	89
Şekil 7.35	1. Aralık Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Freundlich izotermi.....	89
Şekil 7.36	2. Aralık Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir izotermi.....	90
Şekil 7.37	2. Aralık Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Freundlich izotermi.....	90
Şekil 7.38	3. Aralık Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir izotermi.....	91
Şekil 7.39	3. Aralık Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Freundlich izotermi.....	91
Şekil 7.40	4. Aralık Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir izotermi.....	92
Şekil 7.41	4. Aralık Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Freundlich izotermi.....	92
Şekil 7.42	1. ve 2. Aralık Pb <sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi.....	93
Şekil 7.43	3. ve 4. Aralık Pb <sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi.....	93
Şekil 7.44	1. ve 2. Aralık Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi.....	94
Şekil 7.45	3. ve 4. Aralık Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi.....	94
Şekil 7.46	Başlangıç konsantrasyonunun Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi.....	96
Şekil 7.47	Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir izotermi.....	97
Şekil 7.48	Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Freundlich izotermi.....	97
Şekil 7.49	İkili karışımda Pb <sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi.....	98
Şekil 7.50	İkili karışımda Cu <sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi.....	98
Şekil 7.51	10 ppm Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	100
Şekil 7.52	10 ppm Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	100
Şekil 7.53	50 ppm Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	101
Şekil 7.54	50 ppm Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	101
Şekil 7.55	80 ppm Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	102
Şekil 7.56	80 ppm Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	102
Şekil 7.57	125 ppm Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	103
Şekil 7.58	125 ppm Pb <sup>+2</sup> ve Cu <sup>+2</sup> için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	103
Şekil 7.59	Pb <sup>+2</sup> iyonlarının 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	104
Şekil 7.60	Cu <sup>+2</sup> iyonlarının 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	104

Şekil 7.61	Pb <sup>+2</sup> iyonlarının deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri.....	107
Şekil 7.62	Cu <sup>+2</sup> iyonlarının deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri.....	107

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Atıksularında ağır metal bulunduran çeşitli endüstriler.....4
Çizelge 2.2	Çeşitli kuruluş ve ülkeler tarafından kullanılan su kalite standartları..... 5
Çizelge 2.3	İçme suyu standartlarında ağır metal sınır değerleri..... 6
Çizelge 2.4	Suların genel sınıflandırılması ve kalite parametreleri..... 6
Çizelge 2.5	Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 9
Çizelge 2.6	Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....11
Çizelge 3.1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar.....21
Çizelge 3.2	$R_L$ (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri..... 25
Çizelge 4.1	Demir oksihidroksit ve demir oksit türleri.....35
Çizelge 4.2	Magnetit ve maghemitin fiziksel özellikleri..... 38
Çizelge 5.1	Kristal yapıdaki kil minerallerinin sınıflandırılması.....50
Çizelge 7.1	Bentonit ile bentonit- $Fe_3O_4$ kompozitinin tabakalar arası boşluğu.....67
Çizelge 7.2	$Fe_3O_4$ ve bentonit- $Fe_3O_4$ numunelerine ait partikül boyutu dağılımı.....70
Çizelge 7.3	Endüstriyel proses atıksularındaki kurşun konsantrasyonları..... 78
Çizelge 7.4	Endüstriyel proses atıksularındaki bakır konsantrasyonları..... 84
Çizelge 7.5	Bentonit- $Fe_3O_4$ ile $Pb^{+2}$ adsorpsiyonunun izoterm sabitleri..... 95
Çizelge 7.6	Bentonit- $Fe_3O_4$ ile $Cu^{+2}$ adsorpsiyonunun izoterm sabitleri.....95
Çizelge 7.7	$Pb^{+2}$ ve $Cu^{+2}$ adsorpsiyonunun adsorpsiyon izotermi sabitleri..... 99
Çizelge 7.8	$Pb^{+2}$ için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden kinetik sabitleri..... 105
Çizelge 7.9	$Cu^{+2}$ için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden kinetik sabitleri.....105
Çizelge 7.10	$Pb^{+2}$ için hesaplanan deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri..... 106
Çizelge 7.11	$Cu^{+2}$ için hesaplanan deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri..... 106

# **BENTONİT-MAGNETİT KOMPOZİTLERİNİN KURŞUN (II) VE BAKIR (II) ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

Eda ATALAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Yasemen KUTMEN KALPAKLI

Günümüzde birçok endüstride üretim prosesleri ve diğer yardımcı proseslerde sıklıkla kullanılan ağır metaller, yerüstü ve yer altı sularına karışımları ve canlılar üzerinde oluşturdukları potansiyel riskler nedeniyle son yıllarda önemli bir konu haline gelmiştir. Ağır metaller, çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösteren ve birikim potansiyeline sahip maddelerdir. Bu yüksek toksisiteleri nedeniyle özellikle atıksulardaki ağır metallerin giderimi çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır. Kirlilik kaynaklarından oluşan atıksuların ağır metal içeriklerinin, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, bentonit-magnetit kompozitleri kullanılarak, atıksularda bulunabilen ve tehdit oluşturan bakır ve kurşun ağır metallerinin adsorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Bu sebeple, magnetit partikülleri üretilmiş, seçilen oranlar doğrultusunda bentonit manyetikleştirme yoluyla modifiye edilerek bentonit-magnetit kompozitleri hazırlanmıştır. Elde edilen adsorbanlar, XRD analizi, FT-IR spektroskopisi ölçümleri, VSM analizi, partikül boyutu dağılımı, yüzey alanı ölçümleri ve SEM analizi ile karakterize edilmiştir.

Bentonit-magnetit kompozitleri kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının giderimi kesikli sistemde ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. pH, temas süresi, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Her iki metalin beraber çözeltide olması durumu araştırılarak

metal seçiciliği belirlenmiştir. Denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uygunluğu araştırılmış, farklı konsantrasyonlar için elde edilen kinetik veriler ile kinetik parametreler hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Manyetik partiküller, bentonit, adsorpsiyon, ağır metal giderimi

## ABSTRACT

---

### **TO USE OF BENTONITE-MAGNETITE COMPOSITES FOR ADSORPTION OF LEAD (II) AND COPPER (II)**

Eda ATALAY

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Yasemen KUTMEN KALPAKLI

Nowadays, heavy metals are commonly used for production process and other secondary process in many industries, because of leaking in surface and underground water and creating potential risk on the living organisms have become an important issue in recent years. Heavy metals display toxic effect as well very low concentration and they have accumulation potential. Removal of heavy metals in contaminant water because of their higher toxicities has an importance for environment. It is necessary to purify and reduce the concentration of heavy metal in contaminant water to allows rates using the miscellaneous standarts before setting free to the environment.

In this study, copper and lead metals which are presented in contaminant water and created threat was removed with adsorption that using bentonite-magnetite composites. Therefore, magnetite particles were produced and bentonite-magnetite were prepared that modified by magnetization in rates chosen. The characterization of obtained adsorbents was carried out XRD analysis, FT-IR spectroscopy measurements, VSM analysis, particle size distribution, surface area measurements and SEM analysis.

Removal of Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions with bentonite-magnetite composites was occurred in a batch system at room temperature. Effects of factors such as pH, contact time, amount of adsorbent and initial concentration on adsorption were investigated. Metal selectivity was determined that Pb(II) and Cu(II) metals were examined together in the solution. Suitability of equilibrium adsorption data with

Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models was researched and kinetic parameters were calculated with kinetic datas at different concentrations.

**Key words:** Magnetic particles, bentonite, adsorption, removal of heavy metal

#### 1.1 Literatür Özeti

Gelişen teknolojinin insan yaşantısına getirdiği rahatlığın yanında, bu gelişmenin doğaya verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün hızla artmaktadır. Çeşitli kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprağa yüksek oranda karışması çevre kirliliğine neden olmaktadır. Su kirliliğine etki eden unsurlar; sanayileşme, kentleşme, nüfus artışı, zirai mücadele ilaçları ve kimyasal gübreler olarak gruplandırılabilir. Suda kirliliğe neden olan etmenlerin en önemlilerinden biri ağır metallerle oluşan kirlenmedir. Endüstriyel işlem ve ürünlerde ağır metal kullanımı son yıllarda hızla artmış ve buna bağlı olarak insanlar üzerindeki etkisi de tehlikeli değerlere ulaşmıştır. Suda kirliliğe neden olan ağır metallerin giderilmesinde adsorpsiyon önemli bir yöntemdir. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir.

Killer uygarlığın başlangıcından beri kullanılmakta olup en önemli endüstriyel adsorbanlar arasında yerini hala korumaktadır. Geniş spesifik yüzey alanı ve yüksek katyon değiştirme kapasitesinden dolayı, bir kil minerali olan bentonit, ağır metal atıklarının uzaklaştırılması ve arıtılması gibi uygulamalar için en önemli adsorbanlardan biri sayılmaktadır. Ayrıca kolay bulunabilir ve ekonomik olması gibi özellikleri de bentoniti sadece teoride değil pratikte de rahatlıkla kullanılabilen bir adsorban materyal haline getirmektedir. Bu yüzden, bentonitin fiziksel ve kimyasal özelliklerini daha da iyi hale getirmek için modifiye edilmesi son yıllarda araştırmacılar tarafından çalışma konusu olmaya başlamıştır.

Bentonitin çeşitli ağır metalleri adsorplaması konusunda yapılan detaylı çalışmalar literatürde mevcuttur fakat manyetikleşme yoluyla modifiye edilmesi, oluşan adsorbanla kurşun ve bakır giderimi için optimum koşulların bulunması ve adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi gibi konular hakkında yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır.

## **1.2 Tezin Amacı**

Bu çalışmanın amacı; manyetik özellikli partiküllerin inorganik taşıyıcı olan bentonit kilinin üzerine çöktürülerek bentonit-magnetit ( $Fe_3O_4$ ) kompozitlerinin üretilmesi ve atıksulardan kurşun ve bakır giderilmesi işlemlerinde uygulanmasıdır. Bu amaçla çalışma; magnetit ( $Fe_3O_4$ ) partiküllerinin üretilmesi ve karakterize edilmesi, literatür incelemesi doğrultusunda seçilen oranlarda bentonit-magnetit kompozitlerinin üretilmesi ve karakterize edilmesi, su teknolojisindeki inorganik kirleticilerden olan ağır metallerden kurşun ve bakırın giderilmesi amacıyla üretilen adsorbanların optimum deney koşullarının belirlenmesi ve kesikli çalışma yönteminin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları için ilgili izoterm modellerinin incelenerek, uygun olan izoterm modelinin istatistiksel yöntemlerle belirlenmesi, izoterm modeli önerilmesi ve adsorpsiyon kinetiği çalışmalarını kapsayacaktır.

## **1.3 Bulgular**

Bu çalışmada, bentonitin fiziksel ve kimyasal özelliklerini daha da iyileştirmek için manyetikleştirme yoluyla modifiye edilmesi ve oluşan adsorbanın atıksulardan kurşun ve bakır gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Oda sıcaklığında yürütülen deneylerde, magnetit partikülleri bentonit üzerine çöktürülerek, bentonit-magnetit kompozitleri üretilmiştir. Üretilen partiküller, XRD, FT-IR, VSM, SEM, partikül boyutu dağılımı ve yüzey alanı analizi ile karakterize edilmiş ve sonuçta bentonit- $Fe_3O_4$  kompozitlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan kompozit, atıksulardan kurşun ve bakır gideriminde kullanılmıştır. Oda sıcaklığında ve kesikli sistem ile her bir metal için ayrı olarak yürütülen adsorpsiyon deneyleri sonucunda, adsorbanın bu iki metali adsorpladığı atomik adsorpsiyon spektroskopisi ile belirlenmiştir. Ayrıca kurşun ve bakırın birlikte bulunduğu durumun da adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin, adsorpsiyon kinetikleri ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek adsorpsiyon sabitleri belirlenmiştir.

### AĞIR METALLER

#### 2.1 Ağır Metallerin Tanımı

Metal ve yarı metallerin potansiyel toksik ve ekotoksik olanlarının ağır metaller olarak isimlendirilmesi son yirmi yıldır yaygınlaşmıştır. Bazı bilim adamlarınca atom ağırlığı suyun ağırlığının yaklaşık altı katı veya daha fazla olanlar ağır metal olarak sınıflandırılmış olmasına rağmen, tıp dünyasında bu tanıma uymayan alüminyum zehirlenmesine ağır metal zehirlenmesi denmektedir. Bu terimin şemsiyesi altına giren metaller tam olarak listelenememekle birlikte yukarıda belirtildiği gibi toksik ve ekotoksik niteliğe sahip olmaları en önemli özellikleridir [1]. Ağır metal grubuna, kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere altmıştan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar [2].

#### 2.2 Ağır Metallerin Çevresel Etkileri

Doğal veya yapay yollardan meydana gelen ağır metal birikimi günümüzün önemli sorunları arasına girmiştir. Ağır metaller, su kaynaklarına; endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Suda çözünerek bulunabileceği gibi çözünmeden suların dibinde de birikebilir. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Olsa olsa bir metal bileşiğı, bir başka bileşiğine dönüşür. Dönüşme şekli ne olursa olsun metal iyonu kaybolmaz. Bu dönüşmeler esnasında bazen bir metalin çok toksik

ve suda çözünen bir bileşiği de meydana gelebilir. Bütün bunlara ilave olarak, metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden başka bir yere sürüklenirler [2].

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton civa, 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selenyum 19 kat, kadmiyum 8 kat, civa, kurşun, kalay 6 kat, arsenik, nikel ve krom 3 kat daha fazladır [2]. Ağır metallerin çevreye yayınımlarında da etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir [3]. Çizelge 2.1’de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Atıksularında ağır metal bulunduran çeşitli endüstriler [3]

Endüstri	Cr	Cd	Cu	Pb	Ni	Sn	Zn	Fe
Kağıt Endüstrisi	+	-	+	+	+	-	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	-	+	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	-	+	+	-
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	-	+	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi	+	+	+	+	+	+	+	+
Otomotiv	+	+	+	+	+	+	+	+
Cam	+	-	+	-	-	+	+	+
Metal	+	-	+	+	+	-	+	+
Tekstil	+	-	-	-	-	-	-	-
Çimento	+	-	-	-	-	-	+	-
Deri	+	-	-	-	-	-	-	-
Plastik Madde	-	-	-	-	-	-	+	-

Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık

suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallere kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar [3].

İçme suyu standartları, insanlara sürekli belli kalitede su temini amacına yönelik olarak çıkarılmaktadır. Bunun için çeşitli ülkeler, içme, kullanma, sulama, su ürünleri yetiştiriciliği gibi farklı faydalı su kullanımları için toksik metallere farklı kısıtlamalar getirmiştir. Ayrıca yine bu faydalı kullanımlar için EU, EPA, TSE gibi ulusal ve uluslararası birçok kurum bir takım standartlar oluşturmuştur [4]. Çizelge 2.2’de çeşitli kuruluş ve ülkeler tarafından kullanılan su kalite standartları verilmiştir.

Çizelge 2.2 Çeşitli kuruluş ve ülkeler tarafından kullanılan su kalite standartları [5]

<b>Ağır Metal (mg/l)</b>	<b>EU</b>	<b>WHO</b>	<b>EPA</b>	<b>US</b>
Arsenik	0.05	0.01	0.05	0.01
Kurşun	0.05	0.01	0.05	0.05
Kadmiyum	0.005	0.003	0.01	0.01
Krom	0.05	0.05	0.05	0.05
Kobalt	-	-	0.8	-
Civa	0.001	0.001	0.002	-
Bakır	0.1	<1	-	1
Nikel	0.05	-	-	-
Çinko	0.1	<5	-	5
Demir	0.2	0.3	0.3	-
Mangan	0.005	0.1	0.05	-
Alüminyum	0.2	0.2	0.2	0.2
Gümüş	-	0.10	0.05	0.05
Selenyum	0.01	0.01	0.05	0.01

Ülkemiz için kabul edilen içme suyu standardı, Türk Standartları Enstitüsü tarafından çıkarılmaktadır. İlk olarak Nisan 1965’de çıkarılan Türk içme suyu standartları [6], 1997 yılında revize edilerek daha kapsamlı hale getirilmiştir. Çizelge 2.3’de ülkemizde TS 266 olarak bilinen kriterde içme sularına ait kimyasal özellikler için müsaade edilen maksimum ağır metal konsantrasyonları belirlenmiştir.

Çizelge 2.3 İçme suyu standartlarında ağır metal sınır değerleri [6]

<b>Metal</b>	<b>Müsaade edilen değer (mg/l)</b>	<b>Maksimum değer (mg/l)</b>
Cd	-	0.01
Cr <sup>+6</sup>	-	0.05
Mn	0.1	0.5
Zn	5.0	15
Se	-	0.01
Pb	-	0.05
Cu	1.0	1.5
As	-	0.05
Fe	0.3	1.0

Çizelge 2.3’de görüleceği gibi akut ve kronik toksisitesi günümüzde tespit edilen ağır metallerin ancak çok düşük konsantrasyon değerlerine müsaade edilebildiği görülmüştür. Bunun için çeşitli ülkeler atıksu deşarjları, değerlendirilecek arıtma çamurları ile sulamada kullanılan atıksulardaki ağır metaller için farklı kısıtlar getirmiştir. Ülkemizde ise geçerli olan Su Kirliliği Yönetmeliği’nde (SKKY) içme suyu ve atık sulara çeşitli standartlar getirilmiştir [4]. Çizelge 2.4’de SKKY ile suların genel sınıflandırılması yapılmış ve kalite parametreleri belirlenmiştir.

Çizelge 2.4 Suların genel sınıflandırılması ve kalite parametreleri [7]

<b>Metal</b>	<b>1.Sınıf (µg/l)</b>	<b>2.Sınıf (µg/l)</b>	<b>3.Sınıf (µg/l)</b>	<b>4.Sınıf (µg/l)</b>
Cd	3	5	10	>10
Cr(toplam)	20	50	200	>200
Mn	100	500	3000	>3000
Ba	1000	2000	2000	>2000
Co	10	20	200	>200
Zn	200	500	2000	>2000
Ni	20	50	200	>200
Se	10	10	20	>20
B	1000	1000	1000	>1000
Pb	10	20	50	>50
Cu	20	50	200	>200
As	20	50	100	>100
Fe	300	1000	5000	>5000

### 2.3 Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Endüstriyel işlem ve ürünlerde ağır metal kullanımı son yıllarda hızla artmış ve buna bağlı olarak insanlar üzerindeki etkisi de tehlikeli boyutlara ulaşmıştır. Civa-amalgam diş dolgusu, kurşunlu boya, musluk suyu, yiyecek prosesleri, kimyasal tortu ve kişisel bakım ürünlerinin yanı sıra insanlar evde, dışarıda ve birçok iş sahasında her gün ağır metallerin etkisine maruz kalmaktadır. Son yıllarda artan pil kullanımı da insan sağlığı ve çevre için potansiyel tehlike oluşturmaktadır. Kullanım süresi dolan pillerin kullanıcılar tarafından bilinçsizce bertaraf edilmesinin sonucu çevreye önemli derece ağır metal salınımı gerçekleşmekte bu da insan sağlığını tehdit etmektedir. Diğer önemli bir tehdit unsuru da akülerdir [8].

Ağır metaller, solunum, beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlarlar. Bu metaller vücuttan uzaklaştırılmaz ve zaman içinde toksik değere ulaşırlar [9]. Metallerin toksik etkileri her metalin özelliğine göre değişmektedir. Ancak genel olarak metallerin hepsi birden fazla organ ve sistemi etkilemektedir. Toksik ağır metaller, sinirlere ve kemiklere zarar vermekte, vital enzim gruplarının fonksiyonlarını bloke etmekte ve kansere neden olmaktadır. Bununla birlikte ağır metaller böbrek işlevselliğinin son bulmasına, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sisteminin zarar görmesine de sebebiyet vermektedirler. Örneğin, vücutta civa birikimi 25 mg olduğu zaman nörolojik bozukluklar, 25-100 mg arası görme, işitme ve denge bozuklukları, parmak uçlarında dokunma hissinin azalması, 200 mg'ın üstündeki birikimlerde ise sağırılık, körlük, felç ve ölüm olayları ortaya çıkmaktadır [10].

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır [8].

## 2.4 Çalışılan Ağır Metaller Hakkında Bilgi

### 2.4.1 Bakır

Bakır insanların eski çağlardan beri çeşitli amaçlarla kullandığı ve günümüzde de sanayinin temel girdileri arasında yer alan önemli metallere biridir [11]. Bakır yerkabuğunun yapısında az miktarda nabit, genellikle kovalin ( $\text{CuS}$ ), kalkosin ( $\text{CuS}_2$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_2$ ), kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), tenorit ( $\text{CuO}$ ), kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), malahit ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) mineralleri gibi oksit, karbonat ve sülfid bileşikleri şeklinde bulunur [10]. Şekil 2.1’de bakır mineralleri arasında en çok rastlanan kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ) minerali gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Kalkopirit minerali ( $\text{CuFeS}_2$ ) [12]

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılabilmesinin nedeni, çok çeşitli özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özellikleri arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya karşı direnci maddeden çekilebilme ve dövülebilme özelliği antikorozyon özellikleri sayılabilir. Bakırın, çinko, alüminyum, kalay, nikel gibi metallerle çok çeşitli alaşımları bulunmaktadır. Bakırın çinko ile alaşımından pirinç, alüminyum ya da kalay ile alaşımından ise bronz elde edilmektedir. Bu alaşımlar ile bakıra, değişik özellikteki uygulamalarda kullanımı için yeni karakteristikler kazandırılmaktadır [11].

Bakırın en temel kullanım alanları; elektrik ve ısı üretim ve iletim endüstrisi, elektronik ve iletişim sektörleri, inşaat sektörü, ulaşım sektörü ve makine-teçhizat imalat sanayidir. Bakırın, bunların dışında da pek çok kullanım alanlarını saymak mümkündür. Bakırın bir başka özelliği ise, tüm diğer metaller arasında geri kazanımı

en fazla olan metal olmasıdır. Fiziksel ve kimyasal özelliklerini yitirmeden tekrar tekrar kullanılabilme özelliği nedeniyle bakır, bazı uzmanlar tarafından yenilenebilir kaynak olarak da tanımlanmaktadır [11]. Çizelge 2.5’de bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir:

Çizelge 2.5 Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri [11]

<b>Parametre</b>	<b>Veri</b>
Simgesi	Cu
Atom Numarası	29
Atom Ağırlığı	63.57 g/mol
Yoğunluğu	8.93 gr/cm <sup>3</sup>
Görünüşü	Metalik kahverengi
Ergime noktası	1083 °C
Kaynama noktası	2300 °C
Ergime ısısı	13.26 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	300.4 kJ/mol
Isı kapasitesi	24.440 J/(mol.K)
Elektrik iletkenliği	0.593 (μ.ohm <sup>-1</sup> )

Bakır, yaşayan canlılar arasında toksisitesi çok fazla olan ve çevrede bol miktarda bulunan ağır metallerden biridir. Maden, metal kaplama, elektrokaplama, metal işleme, boya, amonyum-rayon ve petrokimya endüstrileri atık sularında istenmeyen derişimlerde Cu (II) kirliliğine rastlanmaktadır. Metal temizleme, kaplama banyo ve çalkalama atık suları 120 ppm’e kadar Cu (II) kirliliği içermektedir. Bakır işleme atık sularındaki bakır kirliliği 400 ppm’e kadar çıkmaktadır. Standartlara göre içme sularındaki en yüksek Cu (II) derişimi 1.0-1.5 ppm’i, sulama sularında ise 0.2-5.0 ppm’i aşmamak zorundadır [13].

Normal beslenme dışında bulaşma ve başka nedenlerle alınan bakır vücutta toksik etki yapmaktadır. Vücuda gereğinden fazla alınan bakır birikim yapmakta ve Wilson hastalığı ortaya çıkmaktadır. 6-20 yaş arasında görülen bu hastalığın belirtileri arasında, sinir sistemi bozukluğu, karaciğer sirozu, gözlerde renk halkası oluşumları sayılabilir. Bu arada ince bağırsakta bakır absorpsiyonuyla birlikte, karaciğer, böbrekler ve beyinde birikim yaparak vücutta birtakım bozukluklara neden olmaktadır. Ayrıca Cu (II) toksisitesi, vücutta süperoksit anyonuyla hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) arasındaki

reaksiyonu katalize ettiğinden aşırı miktarlarında oksidatif strese ve doku hasarına neden olur [10].

#### 2.4.2 Kurşun

Ağır metallere olan kurşun, özel bir tadı ve kokusu olmayan mavimsi gri renkli bir metaldir. Doğada bileşikleri halindedir. Kurşun yer kabuğunun yaklaşık %3-10'unu oluşturur. En önemli mineralleri galen (PbS), serüsit (PbCO<sub>3</sub>) ve angelsit (PbSO<sub>4</sub>)'dir. Doğada alüminyum ile kurşun minerali dundasit (Pb<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>.3H<sub>2</sub>O) minerali olarak bulunur [14]. Şekil 2.2' de kurşun mineralleri arasında en çok bulunan galen (PbS) minerali gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Galen (PbS) minerali [15]

Kurşun, korozyona karşı dayanıklı, kolayca şekil verilebilen, yüksek özgül ağırlığı ile değişik alaşımları olarak kullanılabilen özelliklere sahiptir [14]. Açık havada bırakılan parlak kurşun metali çok kısa sürede kararır, fakat bu kararır kurşun metalinin korozyondan etkilendiği anlamına gelmez. Bilakis dış yüzeydeki bu kararır ileri düzeydeki korozyonu önlemiş olur [16]. Bakırla mukayese edilirse, kurşun kötü bir ısı ve elektrik iletkenidir. Ses ve radyasyon geçirgenliği oldukça azdır. Üzerinde çok az ince bir koruyucu tabaka meydana geldiğinden, dış tesirlere dayanıklıdır. Eğer bu tabaka sülfat, karbonat ve fosfat gibi çözünmez kurşun tuzu ise korozyona mukavemeti iyidir. Eğer bu tür örtü kazınarak ortadan kaldırılırsa yenisi ortaya çıkar [14].

Kurşun, endüstride çok kullanılan maddelerin başında gelmektedir. Petrol endüstrisi, akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretiminde, kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında, muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak,

kabloların kaplanması, paket mührü kurşunu, ambalaj maddesi imalatında, matbaa harfleri imalat ve kalıp yapımında, aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, x ışınlarından korunma için, lehim olarak, yakıtların, kibritlerin, fotoğraf materyallerinin ve patlayıcıların üretiminde bir endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır. Bu endüstrilerden doğan atıksular istenmeyen derişimlerde kurşun içermektedir [17]. Çizelge 2.6’da kurşuna ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir:

Çizelge 2.6 Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri [18]

Parametre	Veri
Simgesi	Pb
Atom Numarası	82
Atom Ağırlığı	207.21 g/mol
Yoğunluğu	11.34 gr/cm <sup>3</sup>
Görünüşü	Mavimsi beyaz
Ergime noktası	327 °C
Kaynama noktası	1740 °C
Ergime ısısı	4.77 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	179.5 kJ/mol
Isı kapasitesi	26.650 J/(mol.K)
Elektrik iletkenliği	0.046 (μ.ohm <sup>-1</sup> )

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararlı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır 0.1 mg/m<sup>3</sup>) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayılımını azaltmakla beraber birçok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayılımını devam ettirmektedir [3].

Kurşun vücuttaki hemen hemen tüm organ ve dokuları etkilemektedir. En duyarlı sistem, özellikle de çocuklar için, merkezi sinir sistemidir. Kurşun ayrıca böbreklerde ve bağışıklık sisteminde de hasara neden olur. Bu olumsuz etkiler kurşunun solunum ya da sindirim yoluyla alınmış olmasına göre değişiklik göstermez. Özellikle çok küçük ve doğmamış çocuklar üzerinde çok tehlikeli etkileri vardır. Yetişkinlerde ise bellekte zayıflama, yorgunluk, uykusuzluk, asabiyet, beyinsel bozukluklar, eklem ve baş ağrısı, baş dönmesi, mide ve bağırsak semptomları gibi hastalıklara neden olmaktadır [16].

### AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARIN ARITIM YÖNTEMLERİ

Çözünebilir ağır metaller içeren sıvı atıkların iyileştirilmesi çalışması, metallerin daha düşük hacimlerde konsantre edilmesini gerektirir ve bunu iyileştirme ve kontrollü atık haline getirme izler. Ancak doğal ortamlarda bu maddelerin genellikle eser miktarda bulunmaları dolayısıyla ölçümlerinde hata payının oranı büyüktür. Bu nedenle bu maddelerin eser miktarlarını saptayabilen analiz yöntemlerinin geliştirilmesi ve herhangi bir proseste kirliliklerin yok edilmesi çevre kimyasının önemli bir konusudur. Ağır metal gideriminde birçok yöntem kullanılmaktadır. Yöntem seçiminde metalin türü, suda bulunma şekli ve derişimi gibi faktörler önem taşımaktadır [1].

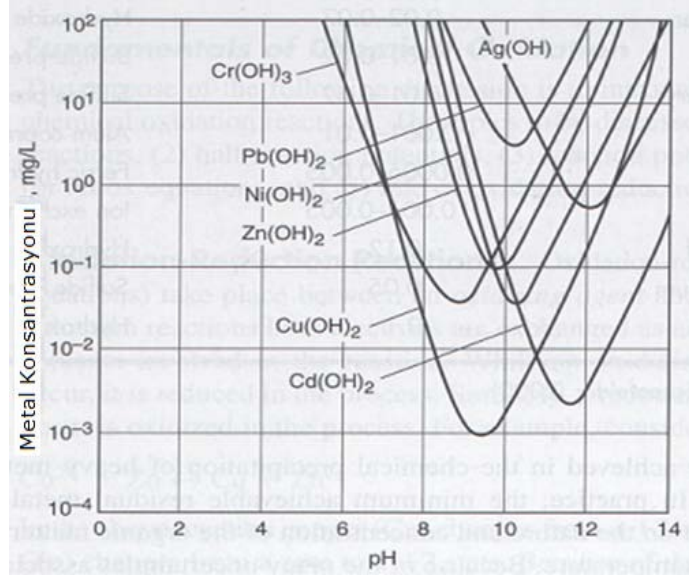
#### 3.1 Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Kimyasal çöktürme atıksulardan ağır metal giderimi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kolay uygulama imkanı ve oluşan çamurun uzaklaştırılmasındaki kolaylık bu yöntemin avantajlarıdır. Suda serbest halde ya da zayıf kompleksleri halinde bulunan metalin giderilmesinde uygulanabilmektedir. Serbest metal iyonlarının hidroksil iyonları ile birleşerek metal hidroksit formunda çökmesi esasına dayandığı bilinmektedir [19].



Hidroksit çöktürmesinin uygulanabilmesi için metallerin serbest halde ya da zayıf komplekslerle bağlı olmaları gerekir. NaOH ya da kireç ilavesi ile alkali pH'da metal iyonları hidroksit olarak sudan ayrılır. Ligand olarak adlandırılan kompleks yapıcı maddelerin sudaki varlığı metallerin koordinasyon bağları olarak bilinen güçlü bağlarla bu maddelere bağlanarak suda çok çözünen kompleks bileşiklerinin oluşmasına sebep

olur. Suda güçlü kompleks yapıcı maddelerin olmaması durumunda bile ligand özellik gösteren OH<sup>-</sup> iyonlarının varlığı özellikle yüksek pH'da kompleks türlerin oluşumuna neden olmaktadır. Metallerin çözünürlüğünü etkileyen en önemli faktör ortamda kompleks yapıcı maddelerin varlığıdır. Kompleks bileşiklerinin denge denklemleri kompleks oluşumu yönünde yazılır ve buradaki denge sabiti de stabilite sabiti olarak adlandırılır [19].



Şekil 3.1 Bazı metal hidroksitlerin pH-çözünürlük grafiği [19]

Hidroksitle çöktürme işlemi, uygun pH aralığında ağır metal hidroksitlerinin çözünürlüğünün en düşük olması esasına dayanır. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi her bir metal hidroksit için en uygun çökeltme değeri pH'a bağlı olarak oldukça farklılık göstermektedir. Şekil 3.1 verileri kullanılarak en uygun pH aralığında ağır metalin hidroksit halinde çökeltmesi tespit edilebilir [19].

Kimyasal çöktürme ile ağır metallerin giderimi en ekonomik yollardan biridir. İşletmesi basittir. Kimyasal çöktürmenin dezavantajı çöktürme sonucu aşırı miktarda çamur oluşur. Arıtma sonucu oluşan arıtma çamurları içinde ağır metal konsantrasyonu yüksek olabilir. Bu tür arıtma çamurlarının tehlikeli atık olmaları kuvvetle muhtemeldir; özel olarak bertaraf edilmesi gereklidir. Çamur bertarafı için ekstra maliyet gereklidir. Kimyasal oksijen ihtiyacı değeri yüksek olan ve ağır metal içeren atıksuları arıtmak için öncelikle atıksu içindeki ağır metaller giderilmeli, daha sonra biyolojik arıtma işlemi uygulanmalıdır [19].

### **3.2 Koagülasyon-Flokülasyon Yöntemi**

Koagülasyon-flokülasyon ağır metal içeren atıksuların iyileştirilmesinde kullanılan diğer bir yöntemdir. Koagülasyon sedimentasyonu daha verimli hale getirmek için uygulanan kimyasal bir prosestir. Flokülasyon ise, koagülasyonda eklenen koagülantın etkinliğini arttırıcı fiziksel bir prosestir. Koagülasyon prosesinin prensibi atıksuya eklenen koagülantların kararsız partiküller oluşturması ve çökmesidir. Partikül boyutu arttıkça koagülasyonu çamur flokülüne dönüşen kararsız partiküllerin flokülasyonu izler. Bu proseste temel husus, koagülant maddelerin uygun pH'da atıksuya ilave edilmesi ile atıksudaki koloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flokül oluşturmaya hazır hale gelmesidir. Koagülasyon işlemi sonrasında oluşan koloidal partiküller ve kimyasal reaksiyon sonucu oluşan tanecikler çok küçük yumaklar halinde birleşir [20].

Çamur çöktürmesinde artış, çamuru susuzlaştırma özelliklerinin iyileştirilmesi, bakteriyel inaktivasyon kapasitesi ve oluşan çamurun stabilitesi bu yöntemin en önemli avantajlarıdır. Bu avantajlarının yanı sıra yüksek maliyetli kimyasal tüketimi ve ağır metal içeren çamurun bertarafı sistemin önemli bir dezavantajıdır. Bu tür problemlerin üstesinden gelebilmek için daha az çamur oluşturarak daha küçük koloidal partikülleri bile uzaklaştırabilen elektrokoagülasyon daha iyi bir alternatiftir. Ancak elektrokoagülasyonda da oluşan metalik hidroksit floklarının temizlenmesi problem yaratmaktadır ve değerli metallerin geri kazanılmasını imkansız hale getirmektedir [1].

### **3.3 Membran Filtrasyon Yöntemi**

Membran filtrasyon yalnızca askıda katı ve organik bileşiklerin gideriminde değil, ağır metaller gibi inorganik kirliliğin gideriminde de etkili olabilmektedir. Partiküllerin büyüklüğüne bağlı olarak; ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters ozmos, gibi membran filtrasyon teknikleri uygulanabilmektedir. Ultrafiltrasyonda; ağır metalleri makromolekülleri ve askıda katı maddeyi çözüldüden ayırmak için por genişliği 5 ile 20 nm olan membranlar kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyonun en önemli avantajları küçük yüzey alanı ihtiyacıdır. Membranın tıkanmasından dolayı ultrafiltrasyonun performansı düşebilir. Performansın düşmesi akım akışının düşmesi ve membranın geçiş basıncının artması ile anlaşılır. Bu durum membran malzemesine de etki eder ve malzemenin değiştirilmesi gerekebilir. Bu da işletme maliyetine etki eder [1]. Nanofiltrasyon ile ayırma mekanizması filtre etme ve elektriksel etkileri barındırır. Membran içinde yer

alan yüklü iyonlar ile su içerisindeki iyonlar arasında bir elektrik potansiyeli yaratarak yüklü taneciklerin porlardan geçmesi engellenir. Nanofiltrelerde daha düşük basınç gerektiğinden bu filtreler arıtmanın işletme maliyetlerinin düşmesine neden olur. Ters ozmos tekniğinde basınç mekanizmalı membran uygulaması ile su 0.1 nm por çapına sahip membrandan geçerken ağır metaller tutulur. Beslenen suyun osmotik basıncından daha büyük bir hidrostatik basınç uygulanarak katyonik bileşikler sudan ayrılabilir. Bu yöntemde yüksek ağır metal giderimi avantajına rağmen çok yüksek basınç ve sonuçta yüksek enerji tüketimi gerekir. Ters osmozun diğer avantajı ise, yüksek akım akışı ve değerli metallerin geri kazanılabilmesidir. Bunun yanında suyun tekrar kullanım imkanı, biyolojik atağa dayanıklılık, yüksek kimyasal stabilite ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılık ve mekanik sağlamlık söz konusudur. Membranın tıkanması süzünü akışı debisini zamanla düşürür. Bu durum yüksek enerji tüketimine neden olmaktadır. Ayrıca bu proseslerin işletiminde deneyimli personel gerekmektedir. Bütün bunlar işletme maliyetini arttırmaktadır [21].

### **3.4 Flotasyon Yöntemi**

Seçici bir kimyasal kullanılarak yapılan köpük flotasyonu, atıksu içindeki belirli bir kısım bileşenleri köpüklendirerek yüzdürmeye dayanır. Köpük oluşturan yüzey aktif madde metal iyonları ile hidrofobik reaksiyon oluşturur. Belirli endüstrilerde iyice denenmiş bir katı/sıvı ayırma tekniğidir. Sadece fiziksel ayırma işlemi olmasına rağmen yüzdürme ile ağır metal giderimi endüstriyel uygulama potansiyeli vardır. Flotasyon inorganik atıklardaki metal konsantrasyonu 50 mg/L den az veya 150 mg/L den daha fazla olduğu durumlarda da kullanılabilir. Diğer avantajları küçük partiküllerin daha iyi uzaklaştırılması, daha kısa hidrolik alıkoyma zamanı ve maliyetin düşük olmasıdır. Son zamanlarda eğilim flotasyonun diğer fizikokimyasal yöntemlerle örneğin; filtrasyon veya toz aktif karbon ile birleştirilerek kullanılmasıdır. Yağ ve gres içeren atıklar üzerinde de yaygın kullanımı vardır [1].

### **3.5 Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri**

Son yıllarda elektrokimyasal arıtım prosesi çevreye uyumlu ve çok yönlü bir arıtım prosesi olmasından dolayı atıksu arıtımında oldukça dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal arıtım başlıca üç yöntemden oluşmaktadır. Bu sistemler tek tek çalışabildiği gibi bazı sistemlerde birkaç elektrokimyasal proses aynı anda kombine

şekilde kullanılabilir. Elektrokimyasal yöntemler, arıtımın yanı sıra metal geri kazanımında da son yıllarda kullanılmaya başlamıştır [22].

### **3.5.1 Elektrokoagülasyon**

En yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal prosestir. Bir elektrokimyasal proseste en önemli şartlardan biri elektrot cinsidir. Yaygın olarak alüminyum ( $Al^{3+}$ ) ve demir ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotların prosesin işletme aşamasında suyla reaksiyona girerek  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$  ve  $Fe(OH)_3$  gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Sistemde arıtım metal hidroksitlerin oluşmasıyla başlamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olan metal hidroksitlerin sudaki değişik kirletici parametreleri adsorbe ederek çökelti yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanan bu arıtım metodu günümüzde birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır. Elektrokoagülasyon ekipmanlarının kullanımının ve işletmesinin kolay olması, daha az ve daha kararlı çamur oluşması, kimyasal madde eklenmesine ihtiyaç duyulmaması bu prosesin avantajlarıdır [22].

### **3.5.2 Elektrooksidasyon**

Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar ( $O_2$  ve  $H_2$ ) ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya  $CO_2$  ve  $H_2O$  gibi son ürünlere dönüştürülmektedir. Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen bir yöntem olarak yer almaktadır [22].

### **3.5.3 Elektroflotasyon**

Atıksu arıtımında kullanım alanı bulan diğer bir elektrokimyasal arıtım yöntemi ise elektroflotasyondur. Genellikle tek başına değil de diğer elektrokimyasal yöntemlerle kullanılan bu yöntem, prosesin gereği elektrotlardan açığa çıkan gaz kabarcıklarının kirleticileri adsorbe ederek yüzeye çıkarması sonucu kirliliğin giderilmesi esasına dayanır. Bu proses, literatürde bilinen flotasyona benzemektedir. Yalnızca proses gereği olarak eklenmesi gereken gaz, elektroflotasyonda kendiliğinden oluşmaktadır.

Atıksulardan elektroflotasyon yöntemiyle giderilen kirleticiler daha çok yağ ve emülsiyonlar gibi düşük yoğunluklu maddeler olabildiği gibi askıda katı maddeler de olabilmektedir. Bu gibi yararlı özelliklerinden dolayı elektroflotasyon çeşitli sanayilerde kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak metal kaplama, tekstil, boya ve kimya sanayileri verilebilir [22].

### **3.6 Biyosorpsiyon Yöntemi**

Sularda yaşayan bazı mikroorganizma türleri (bakteri, mantar ve algler gibi) ağır metalleri bünyelerinde adsorplayabilirler. Bunlar küçük boyutları, yüksek yüzey alanı/hacim oranları sayesinde büyük oranda metali bünyelerine alabilirler. Mikroorganizmaların bu özelliklerinden yararlanılarak ağır metal içeren atıksuların arıtımında geliştirilen bu teknolojiye biyosorpsiyon denmiştir. Kompleks bir mekanizmaya sahiptir. Bu yüzden uygulaması çok kolay değildir. Düşük konsantrasyonlarda ağır metal içeren atıksular için diğer klasik giderim yöntemlerine göre daha avantajlıdır [1].

Araştırmacılar, mikroorganizmalar tarafından ağır metallerin giderilmesinin iki basamaktan oluştuğunu bulmuşlardır. Birinci basamak organizma yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamağa genellikle pasif giderim denir. Bu basamak çok hızlıdır. Ağır metaller ile mikroorganizma etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Metal alımında ikinci basamak, metal iyonlarının hücre zarından içeri taşınımını da içeren metabolik aktiviteye bağlı, daha yavaş, hücre içi giderim basamağıdır. Bu basamağa da aktif giderim denir [9].

### **3.7 İyon Değiştirme Yöntemi**

Çözeltilerde bulunan iyonları, yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla sitokiyometrik olarak yer değiştirebilen, bu iyonları geçici olarak yapısında tutan, rejeneran çözeltisi ile temas edildiğinde bu iyonları tekrar geri bırakan, suda çözünmeyen katı tanecikli maddelere iyon değiştirici denir [23].

İyon değiştiriciler kaynağına göre doğal veya sentetik olabilirler. Doğal iyon değiştiricileri esas itibariyle alümina silikatlar olarak ifade edilen silikat (kil) mineralleri ve zeolitler teşkil eder. Sentetik iyon değiştiriciler ise yapı olarak iki kısımdan oluşur. Birinci kısmı üç boyutlu hidrokarbon ağı ya da matriks oluşturur.

Diğer kısmını ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik iyonlaşabilen gruplar oluşturur. İyon değiştiriciler, iyon taşıyıcı grupların asitlik ve bazlık derecesine göre kuvvetli-zayıf asidik ve kuvvetli-zayıf bazik iyon değiştiriciler olarak gruplara ayrılır [23]. Metal ve reçinenin denge değişimine pH ve kompleks ajanların varlığı etkili olmaktadır. Kimyasal çöktürme ile kıyaslandığında çamur uzaklaştırma problemi olmadığından işletme maliyeti daha düşüktür. Bu prosesin diğer bir avantajı taşınabilir arıtma elemanlarına sahip olmasıdır. Ayrıca reçinelerin seçiminde kullanılacak metallere göre belirleme yapıldığından iyon değişimi uygulamak kolay olacak ve bunun için zaman israfı olmayacaktır. Bu avantajlarına rağmen atıksulardan ağır metalleri gidermeyi kısıtlayan bazı durumlar söz konusu olabilecektir. İyon değiştirme için ön arıtma (askıda katı maddeyi giderme) gereklidir. Reçine kullanılmak istendiğinde bütün ağır metaller için uygun reçine bulunamayabilir. Bu durum yatırım ve işletme maliyetini arttırabilir. Bu yüzden doğal iyon değiştiricileri kullanma yoluna gidilmesi uygun olacaktır [1].

### **3.8 Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon olayı ilk defa, 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafından keşfedilmiştir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorban (adsorplayıcı) madde, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorbat (adsorplanan) adı verilir [24].

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde, yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz [24].

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikro gözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezo gözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makro gözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan toplam gözeneklerin hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı

da artacaktır. Bir başka ifadeyle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok, gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorbanın gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir [24].

Adsorbanların yüzey alanları 100 m<sup>2</sup>/g ile 3000 m<sup>2</sup>/g arasında olabilir. Adsorbanın yıpranmaya karşı direnç ve dayanıklılık gibi mekanik özellikleri olmalıdır. Bunun yanında adsorblanan molekülleri adsorpsiyon alanına hızlı bir şekilde transfer edecek kinetik özellikleri olmalıdır. Pek çok uygulamada adsorban kullandıktan sonra rejener edilmektedir. Bu yüzden rejenerasyon işleminde aktif karbonun mekanik ve adsorplayıcı özelliklerine zarar vermeden yapılması arzu edilir. Hammaddelerin ve adsorban üretim yöntemlerinin nihai olarak pahalı olmaması gerekir. Çünkü alternatif ayırma prosesleri ile rekabet edebilmelidir [25].

Adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$  daima eksişaretilidir. Çünkü sabit sıcaklık ve sabit basınçta olay kendiliğinden olur. Sıvı ortamda düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon entropisi de daima eksişaretilidir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3.2)$$

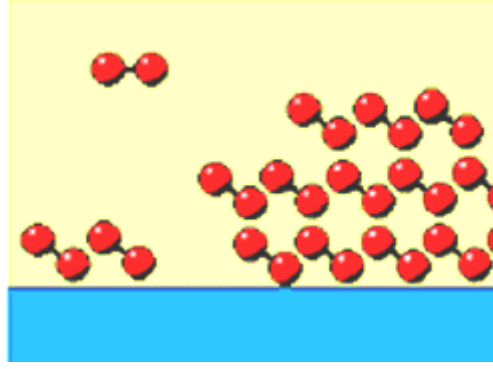
(3.2) eşitliğinde görüldüğü gibi  $\Delta S$  ve  $\Delta G$ 'ye bağlı olan adsorpsiyon entalpisinin yani adsorpsiyon ısısının da eksişaretili olması gerekmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin daima eksişaretili olması adsorpsiyon olayının daima ekzotermik olduğunu göstermektedir [24].

### **3.8.1 Adsorpsiyon Türleri**

Çözünmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

#### **3.8.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında olan Van der Waals kuvvetleri etkin durumdadır. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona Van der Waals adsorpsiyonu da denmektedir [26].

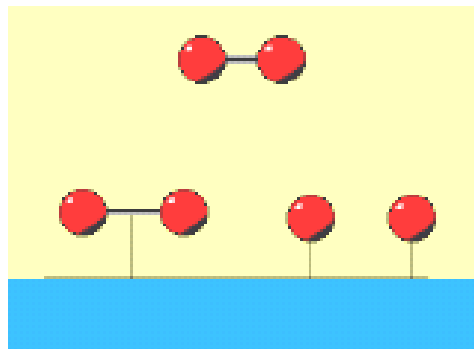


Şekil 3.2 Fiziksel adsorpsiyon [26]

İki molekül arasında elektron transferi gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olmasından dolayı desorpsiyon mümkün olmaktadır. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır (Şekil 3.2). Bununla birlikte, adsorbat adsorbantın yüzeyinde birikir ve gevşek tabakalar oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için ortama dışarıdan herhangi bir enerji verilme gereksinimi yoktur [17].

### 3.8.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorbant ve adsorbat arasında elektron alışverişi söz konusudur. Adsorbant ile adsorbat birbirlerine daha kuvvetli kimyasal bağlar ile bağlıdır. Adsorbant yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbant yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbantın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür [27].



Şekil 3.3 Kimyasal adsorpsiyon [26]

Adsorbat, adsorbant yüzeyinde tek noktada kimyasal olarak bağlıdır (Şekil 3.3). Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ortama dışarıdan ilave enerji vermek

gerekir [17]. Çizelge 3.1’de ise, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar verilmiştir.

Çizelge 3.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [26]

<b>Parametre</b>	<b>Fiziksel Adsorpsiyon</b>	<b>Kimyasal Adsorpsiyon</b>
Adsorban	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
	Çözünmüş maddeler	Çözünmüş maddeler
Adsorbat	Kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Bazı kimyasal reaktif gazlar
Etkin kuvvet	Van der Waals	Kimyasal bağ
Sıcaklık	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Desorpsiyon	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı

### 3.8.1.3 Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimi de iyon değişimidir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemi tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur [17].

### 3.8.2 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon dengesini belirtmek



tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi arasındaki yükseklik farkı dışında şekil olarak birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi  $k, n$  ve  $m$  eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin  $ab$  parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon,  $bc$  parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin  $b$  noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından  $n_m$  tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı  $ef$  boyunca adsorplanan madde sıvı veya katı olarak yığın halinde ayrılır.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden  $n_m$  tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.
4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerезisi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin  $ab$  parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon,  $bc$  parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon,  $cd$  parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeylerde de boyunca dolmakta ve  $ef$  boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve makro gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de  $n_m$  tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilir.
5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin  $ac$  parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok

tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [24].

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olabilmektedir. Bu denklemler; Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Polonyi, Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK), De Boer-Lippens (BL), Kiselev, Sylgin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler, Harkins-Jura (HJ) denklemleridir. Langmuir ve Freundlich tarafından geliştirilen modeller en yaygın kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleridir [24].

### 3.8.2.1 Langmuir İzotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözüldüden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır [24].

Langmuir izotermi şu kabullere dayalıdır:

- Adsorpsiyon tek tabakada gerçekleşir. Her aktif merkez ancak bir molekül adsorplar.
- Adsorplanan moleküller arasında etkileşim ve rekabet yoktur.
- Adsorpsiyon entalpisi tüm adsorbat molekülleri için eşittir.
- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından ünitardır [28].

Langmuir adsorpsiyon izotermi model denklemi,

$$q_e = [q_m \cdot K_L \cdot C_e] / [1 + K_L \cdot C_e] \quad (3.3)$$

$q_e$ : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g)

$q_m$ : Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

$K_L$ : Entalpi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti (l/g)

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

Langmuir eşitliğini lineer formda yazacak olursak;

$$C_e/q_e = [1/q_m \cdot K_L] + [C_e/q_m] \quad (3.4)$$

denklemini elde edilir. Deneysel olarak elde edilmiş  $C_e$  değerlerine karşılık  $C_e/q_e$  grafiği bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu söylenebilir. Elde edilen bu doğrunun eğimi ve eksen kesim noktası Langmuir izoterm sabitlerini verir [24].

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder [29].

$$R_L = 1/[1 + K_L \cdot C_0] \quad (3.5)$$

$K_L$ : Langmuir sabiti (l/g)

$C_0$ : Maddenin çözültideki başlangıç derişimi (mg/l)

$R_L$  değerleri ve izoterm tipleri Çizelge 3.2’de verilmiştir:

Çizelge 3.2  $R_L$  (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri [29]

$R_L$ değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

### 3.8.2.2 Freundlich İzotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından,

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.6)$$

eşitliği verilmiştir. Denklemden,

$q_e$ : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g)

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

$K_F$ : Adsorpsiyon kapasitesi (l/gr)

$n$ : Adsorpsiyon yoğunluğu

Freundlich izotermine (3.6) eşitliğinin, her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (3.7)$$

eşitliği elde edilir. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kesim noktası ve eğiminden sırasıyla  $K$  ve  $n$  sabitleri bulunur [24].

### 3.8.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, etkin adsorban-adsorplanan temas süresinin bulunmasına imkan vermesinin yanı sıra, adsorpsiyonun hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından belirlendiğini de açıklar. Adsorpsiyon dört ana basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta gaz ya da sıvı fazdaki adsorplanan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına doğru difüzyonlanır, bu kademe hızlıdır ve hız belirleyici değildir. Fakat adsorbanın bulunduğu fazın hareketsiz olması söz konusu ise, bu basamak en yavaş olur ve adsorpsiyon hızı buna göre belirlenir. İkinci basamakta, film tabakasına ulaşan adsorplanan, burada bulunan durgun kısımdan ilerleyerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder, bu hareket ise film-kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak isimlendirilmektedir. Daha sonraki basamakta, adsorplanan adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler bu da gözenek difüzyonu olarak adlandırılır. Son olarak adsorplanan, adsorbanın gözenek yüzeyinde adsorplanır ve bu basamak adsorpsiyon sürecinin en hızlı aşamasıdır [30]. Adsorpsiyon hızını belirlemek için aşağıdaki eşitlikler kullanılır:

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (Lagergren eşitliği) aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (3.8)$$

Burada;

$q_t$ : Farklı  $t$  zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mg/g),

$q_e$ : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

$k_1$ : Adsorpsiyon için birinci dereceden hız sabitini ( $dk^{-1}$ ) göstermektedir.

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitliğindeki  $t$ 'ye karşı  $\ln(q_e - q_t)$  grafiği çizildiğinde, eğimi  $k_1$  ve ordinatı kesim noktası  $\ln q_e$  olan bir doğru elde edilir [31].

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (3.9) eşitliğinde gösterildiği gibidir:

$$t/q_t = (1/k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (3.9)$$

Burada;

$q_t$ : Farklı  $t$  zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mg/g),

$q_e$ : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

$k_2$ : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti ( $g/mg \cdot dk$ )'dir.

(3.9) eşitliğinde,  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiği çizildiğinde, eğimi  $1/q_e$  ve ordinatı kesim noktası  $1/(k_2 \cdot q_e^2)$  olan bir doğru elde edilir [31].

### 3.8.4 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

**Sıcaklık:** Sıcaklık adsorpsiyon prosesine etki eden en önemli parametrelerden birisidir. Sıcaklık çözelti fazındaki iyonların veya moleküllerin iyonlaşması ve çözünmesi üzerine etki etmektedir. Artan sıcaklıklarda adsorbantın por çapı genişlediğinden daha fazla yüzey oluşur ve adsorbantın partiküller arası difüzyon hızı artar [27]. Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimelerdir. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça, adsorpsiyon artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısısı büyüklüğünde olduğu bilinmektedir [26].

**pH:** Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerinin belirlediğinden adsorbant yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetini değiştiren bir etki yapmaktadır. Düşük pH değerlerinde çözültide daha fazla pozitif yüklü proton bulunması negatif yüklü

iyonlar ile pozitif yüklü adsorbant yüzeyleri arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini artırmaktadır [32]. Çözeltinin pH'ının artmasıyla adsorblanan madde miktarı genel olarak artmakla beraber bazı durumlarda ise azalmaktadır. Bunun nedeni çözültideki adsorbat iyonlarının ve adsorban yüzeyinin atomlarının ya da moleküllerinin pH değişmesi sonucu oluşan yeni iyonlarla etkileşmesidir. Burada adsorbat iyonları kompleks iyonlara dönüşmektedir ve adsorban yüzeyi yeni oluşan iyonlarla etkileşerek yeni iyonları tercih etmesi sonucu adsorpsiyonun düşmesine neden olmaktadır [33].

**Adsorbanın yapısı:** Adsorpsiyon ara yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Adsorbantın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyonun hızı ve verimi üzerinde etkilidir. Ayrıca adsorpsiyon prosesinde yüzey alanı, gözenek hacmi dağılımı, inorganik içerik ve aktif yüzey yerleri önemli etkiye sahiptir. Genel olarak partikül çapı küçüldükçe yüzey alanı büyüdüğü için adsorpsiyon verimi de artarken, partikül çapı büyüdükçe verim azalmaktadır [34]. Adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar. Adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir [17].

**Adsorbatın yapısı:** Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdendir. Maddenin çözünürlüğü azaldıkça adsorpsiyon verimi artar. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü Lundelius kuralına göre adsorbatı çözültiden ayırmak zorlaşacaktır [17]. Adsorplanacak maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyon hızını etkiler. Molekül büyüklüğü adsorbatın molekül ağırlığıyla ilişkilidir, molekül ağırlığı ise molekülün hareket edebilme özelliğini etkilemektedir. Bunun gözenek difüzyonu üzerine etkisi önemlidir. Bir maddenin adsorplanma verimi molekülün kimyasal yapısına da bağlıdır. Dallanmış zincirler düz zincirlerden daha az adsorplanır [27]. Adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbatın, adsorban üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır [17].

**Çözünmüş Maddelerin Karışımı:** Her türlü atıksuyun çözünmüş madde içerikleri, molekül yapıları, çözelti yoğunluk dağılımları farklılık gösterir, dolayısıyla adsorpsiyon davranışları da buna bağlı olarak farklıdır. Çözünmüş maddeler arasındaki adsorbe

olma farklılığı, atıksudaki bir maddenin daha iyi tutunurken diğerlerinin tutunamamasına ya da tek başına çözünmüş iken tutunduğundan daha iyi bir verime ulaşmasına neden olabilir. Karışım halinde ki maddelerden her birinin adsorpsiyon hızı ve kapasitesi açısından diğerleri ile yarışmaktadır [27].

**Temas Süresi:** Karıştırma adsorbat ile adsorbanın temas etmesini sağlar. Belli bir karıştırma sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Karıştırmaya devam etmekle adsorpsiyon artmaz. Adsorpsiyon dengesinin kurulması adsorbatın ve adsorbanın türüne bağlıdır [33]. Adsorbant ile çözeltilinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir ve süre ilerledikçe azalır. Adsorpsiyon prosesinde optimum temas süresinin bulunması özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atıksuyun arıtılmasında önemlidir [35].

### **3.8.5 Adsorpsiyonun Kullanım Alanları**

Adsorplanan maddeler adsorbanın türüne göre farklı şiddetlerde adsorplanırlar, bazen bir katı bir madde için çok iyi bir adsorban olduğu halde bir başka madde için iyi bir adsorban olmayabilir. Bu da bazı katı maddelerin seçimli adsorpsiyon özelliği olduğunu gösterir. Adsorpsiyonun seçimli olması birçok konuda uygulama alanı bulmuştur. Örnek olarak kimyada önemli analiz yöntemlerinden biri olan kromatografi seçimli adsorpsiyon özelliğine dayanır ve birçok organik ve anorganik maddenin birbirinden ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılır [36].

Adsorpsiyon atık suların arıtılmasında kullanılan önemli yöntemlerden bir tanesidir. Özellikle ağır metal derişimleri 100 ppm den daha düşük olan atık sulardan ağır metallerin giderilmesi geleneksel fiziksel, kimyasal işlemlerle (çökeltme, iyon değiştirme, elektrokimyasal arıtma, buharlaştırma yolu ile geri kazanma vb.) çok verimli olmadığı gibi aynı zamanda çok pahalıdır. Bu nedenle adsorpsiyon yöntemi daha ekonomiktir [33]. Katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyonu gibi sıvı gaz, sıvı-sıvı adsorpsiyonları da önemlidir. Sıvı-gaz sınırında adsorpsiyon, köpüğün oluşumu ve stabilizasyonu bakımından önemlidir. Köpük, bir gaz veya bir buharın sıvıdaki çözeltilisidir. Köpük; sabunun köpürmesi, köpüklü tip söndürme aletleri, krema gibi bazı yiyecek maddelerinin hazırlanmasında çok önemlidir. Bazı cisimlerin ilavesiyle kararlı köpükler elde edilir. Örneğin krema için yumurta akı, köpüklü tip söndürme aletlerinde karbondioksit ve su köpüğü için saponin bir stabilizatördür. Bu cisimler gaz-sıvı

yüzeyinde adsorplanırlar ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlarlar [37].

Birçok çözeltilerin (örneğin şeker çözeltilerinin) renklerinin giderilmesinde aktif kömür en iyi adsorbandır. Kum filtreleri ile suların arıtılması, kumun sudaki bakterileri ve suda bulunan yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır [37]. Bir kullanım alanı da genellikle polar moleküllerden oluşan zehirli gazların adsorban olarak aktif kömürün kullanıldığı gaz maskeleri ile tutulmasıdır. Aktif kömür zehirli gazları havaya göre seçimli olarak adsorbe eder. Gaz maskelerinde kullanılmasının sebebi budur [36].

### 3.8.6 Literatürde Ağır Metal Giderimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Oliveira vd. [38], sudaki ağır metal kirliliğinin adsorbe edilmesinde kil-demir oksit manyetik kompozitlerinin etkisini araştırmıştır. Bu sebeple, manyetik adsorban üretmek için killerin adsorpsiyon özellikleri ile demir oksitlerin manyetik özellikleri bir bileşikte birleştirilmiştir. Bu manyetik kompozitler ile sulardaki kirletici unsurlar, basit bir manyetik proses ile ortamdan uzaklaştırılmıştır. Bentonit-demir oksit manyetik bileşikleri 2:1, 1.5:1 ve 1:1 ağırlık oranında hazırlanmış olup, XRD, TG, manyetizasyon ölçümü, kimyasal analizler, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, Mössbauer spektroskopisi ve SEM ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, ana manyetik fazın maghemit olduğunu göstermiştir. Maghemiti magnetite indirgemek için 600°C'de H<sub>2</sub> gazı ile muamele ile manyetizasyon artışı sağlanmıştır. Azot adsorpsiyon izotermi, yüzey alanı ve mikroporozitenin, saf bentonit için 7 m<sup>2</sup>/g (V<sub>mikropor</sub>=0.003 cm<sup>3</sup>/g)'dan, kil-demir oksit kompoziti (2:1) için 55 m<sup>2</sup>/g (V<sub>mikropor</sub>=0.009 cm<sup>3</sup>/g)'e yükseldiği görülmüştür. Sıvı çözeltilerden kompozit üzerine, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> metal iyonlarının adsorpsiyon izotermi, demir oksitin varlığının bentonitin adsorpsiyon kapasitesinde artış sağladığını göstermiştir.

Banerjee ve Chen [39], magnetik nano-adsorbentle modifiye edilmiş arap sakızı ile sulu çözeltilerden bakır iyonlarının hızlı giderimi üzerinde çalışmışlardır. Arap sakızı yapısında bulunan amin grupları ile Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüzeyindeki hidroksil grupları arasındaki etkileşim nedeniyle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> molekülleri arap sakızı yapısına yüklenmiştir. Hidroksil grupları içeren magnetik nanopartiküller ile (MNP) ve magnetik nanoadsorbanla (GA-MNP) modifiye edilmiş arap sakızı ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon oranı iç difüzyon direnci olmaması nedeniyle iki dakika gibi çok kısa bir

sürede dengeye gelmiş ve her iki adsorbent için de (MNP, GA-MNP) adsorpsiyon kapasiteleri pH değeri arttıkça artmıştır. Aynı zamanda MNP ve GA-MNP Langmuir izoterm eşitliğine uygun bulunmuştur. MNP ve GA-MNP için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 17.6 ve 38.5 mg/g olarak bulunmuştur.

Veli ve Alyüz [40], Çankırı bentoniti üzerine atıksulardan bakır ve çinko adsorpsiyonunu araştırmıştır. Reaksiyon boyunca kesikli sistem kullanılmış ve temas süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu ve adsorban miktarının etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri, Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermine uygulanmıştır. Sonuçlar izotermelerin lineer ve reaksiyonun ikinci dereceden olduğunu göstermiştir. Doğal bentonitin, atıksulardan bakır ve çinko gideriminde etkili olduğu görülmüştür.

Eren [41], modifiye edilmiş Ünye bentoniti ile bakır iyonu adsorpsiyonunu çalışmıştır. Manganez oksit ile modifiye edilmiş bentonit ile Cu(II) adsorpsiyonunda, başlangıç konsantrasyonu, pH, iyonik güç, sıcaklık ve inorganik ligandların ( $Cl^{-1}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $HPO_4^{-2}$ ) etkisi araştırılmıştır. Yüzeyde ve yapıda meydana gelen değişiklikler, XRD, IR,  $N_2$  gaz adsorpsiyonu ve gerilimölçerli titrasyon verileriyle belirlenmiştir. Doğal bentonitin özellikleri manganez oksit ile modifiye edilerek geliştirilmiştir. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi, modifiye edilmiş bentonit için 105.38 mg/g, doğal bentonit için 42.41 mg/g olarak bulunmuştur. Modifiye bentonitin yüzey alanının artması ve yüzeyin yüksek negatif yükü yüklenmesi sonucu adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.

Zhu vd. [42], bentonit üzerine Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik ve izotermal özelliklerini incelemiştir. Pb(II) adsorpsiyonunda, farklı temas süreleri, pH, başlangıç iyon konsantrasyonu ve adsorbanın partikül boyutu gibi parametreler araştırılmıştır. Adsorpsiyon kesikli sistemde yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. Bentonit/kurşun sisteminde, yapılan kinetik çalışmalar sonucu reaksiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış ve adsorpsiyonun Langmuir modeliyle uyum sağladığı görülmüştür. Yapılan deneyler sonucu bentonitin Pb(II) adsorplama kapasitesi 78.82 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Gök vd. [43], 8-hidroksi kinolin ile immobilize edilmiş bentonit üzerine bakır adsorpsiyonunun kinetiği ve termodinamik parametreleri hakkında çalışma yapmışlardır. Temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, çözelti pH'ı ve

adsorban miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Doğal ve immobilize bentonit FT-IR ve XRD ile karakterize edilmiştir. Deneysel verilerden hesaplanan kinetik parametreleri yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon verileri ise, Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uymuştur. Adsorpsiyon kapasitesi 56.55 mg/g, entalpi değeri ise, 17.8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Tüm bu sonuçlar immobilize enzimin atıksulardan ağır metal gideriminde etkili bir adsorban olduğunu kanıtlamıştır.

Shen vd. [44], manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin üretimi ve atıksuların saflaştırılması işlemi konusunda araştırma yapmıştır. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanopartikülleri farklı partikül boyutlarında sentezlenmiş ve yapısal karakterizasyon sonucu 8 nm, 12 nm ve 35 nm boyutlarındaki partikülleri sırasıyla kimyasal çöktürme, yüzey dekarasyon prosesiyle kombine edilmiş kimyasal çöktürme ve polyol prosesiyle elde edilmiştir. Farklı boyutlarda sentezlenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> partikülleri, Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Cr(II) ağır metallerini içeren atıksuyun adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin azalan partikül boyutuyla arttığı görülmüştür. 8 nm boyutundaki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kullanılarak incelenen, pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresi sayesinde optimize operasyon koşulları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyonun pH ve sıcaklığa bağlı olduğunu göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon, pH 4'de ve oda sıcaklığında gerçekleşmiş olup adsorpsiyon kapasitesi 35.46 mg/g olarak bulunmuştur.

Orolinova ve Mockovciakova [45], modifiye bentonitin adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Çalışmada, Slovak kaynaklı doğal bentonitin adsorpsiyon yeteneği, bentoniti temel alan kompozit madde ile karşılaştırılmıştır. Manyetik kompozit malzemeler, 20 ve 85 °C'de ve farklı ağırlık oranlarındaki seçili bentonitin yüzeyine nanopartiküllerin çökmesi ile hazırlanmıştır. Doğal bentonitin yüzey ve gözenek özellikleri kadar manyetik kompozitler de düşük azot adsorpsiyon metodu kullanılarak çalışılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarını, killerin mezapor çalışmaları takip etmiştir. Kompozit maddenin toplam gözenek hacmi ve spesifik yüzey alan değerindeki artış, manyetik partiküllerin oluşturduğu ikincil mezapor yapıya dayandırılmıştır. Doğal ve modifiye bentonit sorpsiyon deneylerinde kullanılarak, örnek çözeltideki toksik metallerin (çinko, kadmiyum, nikel) adsorpsiyonu çalışılmıştır. Freundlich ve lineer Langmuir modelleriyle değerlendirilen sorpsiyon deneyleri, manyetik bentonitin kullanılmasının daha avantajlı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Örnek çözeltideki toksik

metallerin başlangıç konsantrasyonlarının düşük olması halinde, sorpsiyon etkisi %90'dan fazla olmuştur. Doğal bentonitin manyetik modifikasyonu, sorpsiyon yeteneğini arttırmak için ilginç bir yol olarak görülmüştür.

Nassar [46], manyetik nanoadsorbanlarla atıksulardan Pb(II) iyonunun hızlı bir şekilde giderimi ve geri kazanımı hakkında çalışmıştır. Bu sebeple, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoadsorbanları kullanarak kesikli sistem metoduyla atıksulardan Pb(II) iyonlarını uzaklaştırmıştır. Temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, çözelti pH'ı, ortak iyon gibi parametrelerin Pb(II) adsorpsiyonundaki etkisi araştırılmıştır. Pb(II) adsorpsiyonu 30 dakika gibi çok kısa bir zamanda dengeye gelmiştir. Optimum pH 5.5 olarak bulunmuştur. Ayrıca, Ca<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> ortak iyonlarının Pb<sup>+2</sup> adsorpsiyonunda önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle uyum sağlamıştır. İncelenen adsorpsiyon termodinamiği sonucu, reaksiyonun endotermik olarak gerçekleştiği görülmüştür.

Kul ve Koyuncu [47], doğal ve asitle aktive edilmiş bentonit ile sulu çözeltilerden Pb(II) iyonu adsorpsiyonunu, kinetik ve termodinamik çalışmaları incelemiştir. Adsorbanlar, yüzey alanı ve partikül boyutu dağılımı ile karakterize edilmiştir. Doğal ve asitle aktive edilmiş bentonit üzerine Pb(II) adsorpsiyonu, artan sıcaklıkla birlikte artış göstermiştir. Pb(II) adsorpsiyonunun kinetik çalışmalarında, deneysel veriler yalancı ikinci dereceden modeline uymuştur. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi, doğal ve aktive edilmiş bentonit için sırasıyla 16.51 ve 13.66 kJ/mol olarak bulunmuştur. R<sub>L</sub> değerleri adsorpsiyonun elverişli olduğunu kanıtlamıştır. Termodinamik parametrelerden serbest Gibbs enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değerleri aktive edilmiş bentonit için -5.06, 10.29 ve 0.017 kJ/mol.K olarak hesaplanmıştır.

Futalan vd. [48], kitosan ile immobilize edilmiş bentonitin, kurşun, bakır ve nikel içeren atıksudaki yarışmalı ve karşılaştırmalı adsorpsiyonunu incelemiştir. Tekli ve ikili sistem için, adsorpsiyon verileri, kurşun ve bakırın Freundlich, nikelin Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermiştir. İkili sistemlerde gerçekleşen adsorpsiyon sonuçları ve izoterm sabitlerine göre, metal seçiciliği Pb(II)>Cu(II)>Ni(II) şeklinde gerçekleşmiştir. Tekli sistem için kinetik çalışmalarda korelasyon katsayısının 0.99 olması, reaksiyonun yalancı ikinci dereceden olduğunu göstermiştir. Termodinamik çalışmalar ise, kitosan ile immobilize edilmiş bentonit ile gerçekleşen reaksiyonun ekzotermik olduğunu belirtmiştir.

### MANYETİK NANOPARTİKÜLLER

#### 4.1 Manyetik Nanopartiküllerin Tanımı

Nano boyutlu metal malzemeler, nano boyutta tanecik büyüklüğüne ve yapısına sahip olan metallerdir. Genelde tanecik büyüklüğü 1-100 nm arasındadır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, bu malzemelerin özelliklerinin çoğunlukla tanecik boyutuna bağlı olduğunu göstermiştir. Dahası, nano malzemelerin yapısı, fiziksel ve kimyasal özelliklerde önemli değişimlere sebep olmaktadır. Örneğin, magnetik malzemelerdeki zorlayıcı kuvvet değiştirilebilir, yüzeyin tepkimeye girme kabiliyeti ve katalitik yeteneği artırılabilir ve mekanik dayanıklılık beş veya daha fazla kat artırılabilir. Yapısal unsurlar arasında, nano taneciğin yüzey etkileri oldukça önemli bir yere sahiptir. Bunun yanı sıra, geniş özgül yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle nano tanecikler, makro boyutta yüzeyler gibi düşünülebilir. Bu da onların hacim özelliklerini etkiler. 3 nm civarındaki bazı küresel nano taneciklerin, atom ya da iyonlarının yaklaşık %50'si yüzeydedir. Bu sayede, yüzey özellikleri, hacim özelliklerini etkileyebilir ve sitokiyometrik tepkimeler oluşabilir [49].

Nanoyapılı demir partikülleri hacimsel yapılarından farklı, beklenmeyen olağandışı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedir. Partikül boyutu, şekil/yüzey morfolojisi ve aglomerasyonlarının kontrolü nanoyapılı partiküllerin özelliklerini yakından etkilemektedir. Demir partikülleri sahip oldukları üstün manyetik özellikleri sayesinde manyetik veri depolama cihazlarında, manyetik akışkanlarda ve biyomedikal uygulamalarda ilaç taşıyıcı olarak, kanser tedavilerinde ve manyetik görüntüleme cihazlarında kullanılmaktadır. Ayrıca demir partiküllerinin kimyasal özellikleri karbon

nanotüplerin sentezlenmesi gibi kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak bu tür tozların kullanılmalarını mümkün kılmaktadır. Fakat demir nanopartikülleri hava ortamında kolaylıkla oksitlenerek en büyük avantajları olan yüksek manyetik momentlerini kaybetmektedirler. Sergiledikleri katalitik, optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı 1990'lerden itibaren ilgi odağı olan bakır nanopartikülleri ise yağlayıcı ve katalizör olarak kimya, iletken olarak elektrik sektöründe geniş potansiyel uygulama alanlarına sahiptir [50].

#### 4.2 Demir Esaslı Manyetik Nanopartikül Çeşitleri

Demir, sahip olduğu yüksek doyum mıknatıslanma değeri nedeni ile teknolojik alanda kullanılan vazgeçilmez bir yapıdır. Demir nano parçacıkları özellikle, karbon-karbon bağlarının oluşumu ve parçalanmasında etkin bir rol almaktadır. Demir oksitler farklı manyetik özellikler ile değişik kimyasal bileşenlerden oluşmaktadır. Ferrimanyetizma gösteren bu ilginç materyaller  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Co, Mn, Ni veya Cu) gibi demir oksitlerdir (Çizelge 4.1). Ferrimanyetik demir oksitler geçiş metalleri gibi ferromanyetik metallere göre daha küçük bir manyetik cevap özelliği gösterirler. Fakat demir oksitler oksidasyona daha az duyarlıdır ve bu nedenle kararlı manyetik etkilerini korumaktadırlar [51].

Çizelge 4.1 Demir oksihidroksit ve demir oksit türleri [51]

Mineral	Formül	Manyetik Özellik
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ferrimanyetik
Maghemit	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ferrimanyetik
Hematit	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zayıf ferrimanyetik
Goethite	$\alpha$ -FeOOH	Antiferromanyetik
Akaganéite	$\beta$ -FeOOH	Antiferromanyetik
Lepidocrocite	$\gamma$ -FeOOH	Antiferromanyetik
Feroksait	$\delta$ -FeOOH	Ferrimanyetik
Ferrihidrit	Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	Antiferromanyetik

Nanoboyutta demirin teknolojik uygulamasında karşılaşılan en önemli dezavantaj, sahip olduğu yüksek reaktivitesidir. Su veya hava ortamında bulunduğu zaman çok hızlı bir şekilde oksitlenerek, sahip olduğu ferromanyetik karakteristiği kaybedip

antiferromanyetik yapıya dönüşmektedir. Bu da, yüksek oranda oksijen içeren veya sulu ortamlarda demirin kullanılmasını engelleyici bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Literatürde bu sebeple, demirin yüzey reaktivitesinin azaltılıp, kullanılan sistem içerisinde kararlı olarak uzun süreler kalabilmesi için çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmaların en önemlileri, farklı element matrisleri içerisinde tutularak, polimer ile kaplanarak veya istenilen şekilde oksitlendirilerek  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> olarak da kullanılmaktadır. Bu şekilde, demirin teknolojik uygulamalarda kararlı olarak uzun süreler pasifleşerek kullanılması sağlanmıştır [52].

#### 4.2.1 Magnetit

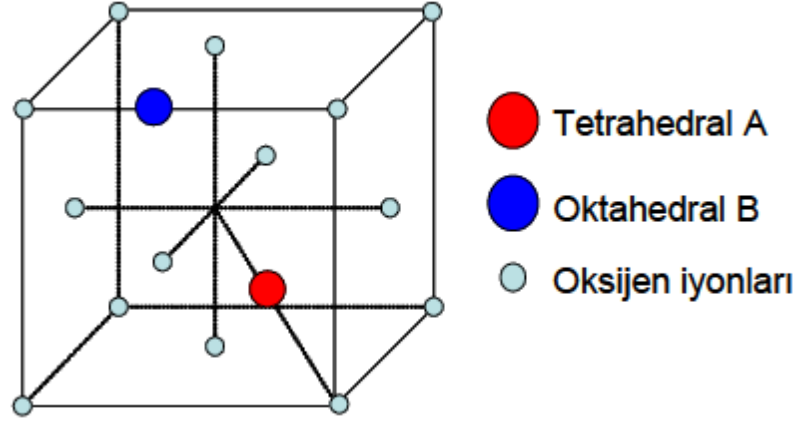
Magnetit, minerallerden doğal olarak oluşur ve bilinen ilk manyetik malzemedir. Demir ve demir mineral örneklerinin ana cevheridir. Magnetitin kimyasal formülü Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'dür. 4. yüzyıl kadar erken bir zamanda Çin'de ortaya çıkan doğal bir mıknatıstır. Bugün ise magnetit, volkanik, başkalaşmış ve çökelmiş bir halde kayalardan elde edilebilmektedir. Bunun yanında magnetite, bazı bakteriler, arılar, akkarıncalar ve güvercinler gibi canlı organizmalarda da rastlanmıştır. Magnetitin varlığı bu organizmalara yön bulma yeteneği sağlamaktadır. Şekil 4.1'de magnetitin doğal formu gösterilmiştir [53].



Şekil 4.1 Doğal magnetit [53]

Manyetik seramikler ailesine ait olan magnetit, A(B)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> genel formülüne sahiptir. A ve B genellikle kristal yapılar içerisinde özel yeri olan farklı metal iyonlarıdır. Magnetit olması durumunda A metali Fe<sup>2+</sup> ve B metali Fe<sup>3+</sup>'dür. Yani iki farklı metal iyonu iki özel durumdadır. Bu düzenin nedeni, yörünge ve vektör yapısı farklı demirler arasındaki elektron transferidir. Bu elektrik vektörü magnetik etki alanını meydana getirir [54].

Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), oksijen iyonlarının her üç eksen boyunca birbirine karşı gelen pozisyonlarda küp içersinde düzenli yerleştiği kübik birim hücre merkezi şekil ile bir ters spinel kristal yapısına sahiptir. Birim hücre, 32  $\text{O}^{2-}$  anyonu 16  $\text{Fe}^{3+}$  kasyonu ve 8  $\text{Fe}^{2+}$  kasyonları olmak üzere 56 atomdan oluşmaktadır. Şekil 4.2’de magnetitin ters spinel kristal yapısının şeması gösterilmiştir [51].



Şekil 4.2 Magnetitin ters spinel kristal yapısı [51]

Küçük boyutları ve süpermanyetik davranışları nedeniyle manyetik sıvılar yaygın olarak birçok teknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu sıvılardaki manyetik taneciklerin yüksek manyetik doygunlukları ve duyarlılıkları nedeniyle daha çok demir oksit (genellikle magnetit ve maghemit) tanecikleri kullanılır. Ancak yüksek manyetik doygunlukları nedeniyle magnetit tanecikleri ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) tercih edilmektedir [55].

Magnetit partiküllerin sentezinde, nanopartiküller, Van der Waals kuvvetlerinden dolayı yığılma eğilimine sahip olduklarından taşıyıcı sıvı içinde dengelenmeye ihtiyaç duyarlar. Ayrıca manyetik nanopartiküller havayla yükseltgenmeye oldukça duyarlıdır. Havayla olası yükseltgenmeyi ve yığılmayı engellemek için  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri aktif yüzey maddesiyle kaplanır. Böylece dağılma ajanı demir oksit taneciklerinden adsorplanır, daha fazla kristal büyümesi için küçük taneciklerin aktif yüzey alanı azaltılır [55].

Kimyasal çöktürme ile magnetit oluşumu aşağıdaki eşitlikteki gibidir:



FeCl<sub>2</sub> ve FeCl<sub>3</sub> kimyasal çöktürmede en çok kullanılan demir tuzlarıdır. Çöktürme ajanı olarak kullanılan gruplar NaOH ve NH<sub>4</sub>OH'dır. Reaksiyon sıcaklığı ise, nanopartikül çapı 2 nm'den 51 nm'e kadar oda sıcaklığıdır [53].

Magnetit, manyetik depolama ortamı, boya pigmenti ve kopyalama/basma toneri gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu uygulamalarda tipik olarak magnetitin partikül formları kullanılır. Nano malzemeler gibi magnetit parçacıklarına olan ilgi son zamanlarda artış göstermiş ve bu ilginin teknolojik ilerlemelere olumlu etkisi olmuştur [53].

#### 4.2.2 Maghemit

Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ve maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en genel ve en çok araştırılan demir oksitlerdir. Magnetit ve maghemit aynı fiziksel özelliklere ve kristal yapısına sahiptir (Çizelge 4.2). Her ikisi de ferrimanyetik özellik gösterir. Fakat maghemit daha düşük doygunluk mıknatıslığına sahiptir. Bunların manyetik cevapları alt örgü etkileşimleri nedeniyle değişmektedir [51].

Çizelge 4.2 Magnetit ve maghemitin fiziksel özellikleri [51]

Demir oksit	Kristal yapısı	Hücre boyutu (nm)	Renk	Doygunluk mıknatıslığı (emu/g)	Curie sıcaklığı (K)
Magnetit	Kübik	a <sub>0</sub> = 0.839	Siyah	90-98	850
Manyetit	Kübik tetragonal	a <sub>0</sub> = 0.834	Kırmızı kahve	76-81	820-986

Maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sadece Fe<sup>3+</sup> iyonlarından oluşmaktadır. Kristal yapısında Fe<sup>3+</sup> iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı da oktahedral düzenlenmiştir. Magnetit ise (FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 1:2 molar oranında Fe<sup>3+</sup> ve Fe<sup>2+</sup> iyonlarından oluşmaktadır. Fe<sup>3+</sup> iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı oktahedral ve Fe<sup>2+</sup> iyonlarının hepsi oktahedral olarak düzenlenmiştir [51].

#### 4.2.3 Hematit

Hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eğik antiferromanyetik yapıya sahiptir. Oksijen iyonları ile paketlenmiş hegzagonal yapıya sahiptir [52]. 300 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda magnetit hematite oksitlenir [51].



Hematit antiferromanyetiktir, bu nedenle bu dönüşüm bazı uygulamalarda göz önünde bulundurulabilir [51].

### 4.3 Demir Esaslı Manyetik Nanopartiküllerin Eldesi

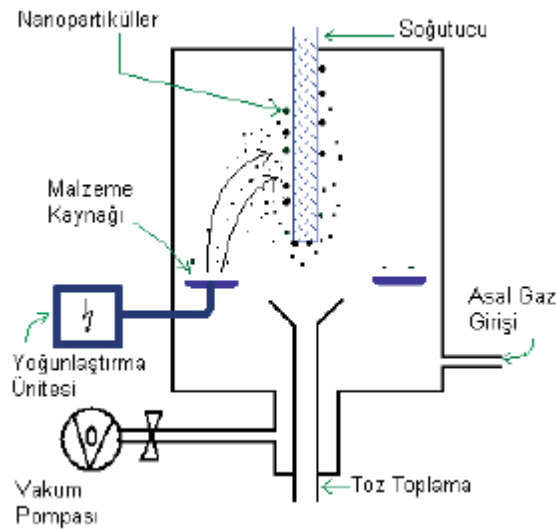
Nano boyutlu taneciğin boyut ve şeklinin belirlenmesindeki en önemli unsur elde edilmiş yöntemidir. Bu kapsamda karşımıza son zamanlarda geliştirilen iki farklı elde edilmiş yöntemi çıkmaktadır:

- Fiziksel elde yöntemleri
- Kimyasal elde yöntemleri

#### 4.3.1 Fiziksel Elde Yöntemleri

##### 4.3.1.1 İnert Gaz Yoğunlaşması

İnert gaz yoğunlaştırma (İGY) yöntemi, nano kristalin metal ve alaşımlarının direkt olarak aşırı doymuş buhar fazından üretiminde kullanılan en eski tekniktir. İGY yöntemi çok yönlü olduğundan dolayı günümüzde laboratuvar ölçekli nano yapıları tozların sentezinde kullanılmaktadır [50].



Şekil 4.3 İGY yönteminin şematik görünümü [50]

Yöntem, teknik olarak soğuk bir günde suyun ısıtılmasına benzemektedir. Isınan su buharlaşarak bulunduğu ortamla etkileşiminden dolayı ısı kaybetmeye başlar ve soğuk cam yüzeyinde su damlacıklarının yoğunlaşması gerçekleşir (Şekil 4.3) [50].

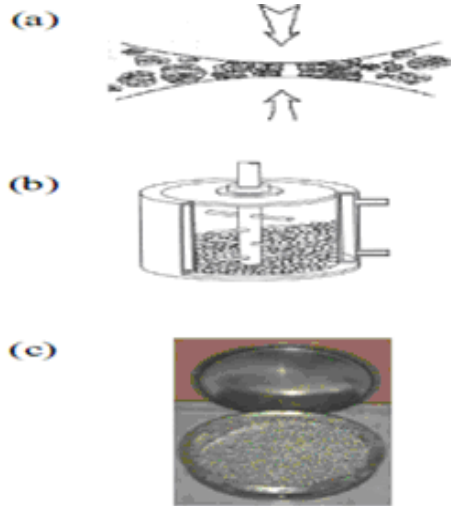
Sentezlenen nanopartiküllerin boyutu sistemde kalma sürelerinden, başlangıç malzemesinin buharlaşma hızından, ortam sıcaklığından, gaz basıncından ve asal gazın cinsinden etkilenmektedir. Kullanılan asal gazın kütlesinin artması partikül boyutunda da artışa sebep olacaktır [50].

#### 4.3.1.2 Şiddetli Plastik Şekil Değişimi

Şiddetli plastik şekil değişimi yöntemleri, yüksek basınç altında ve nispeten düşük sıcaklıklarda önemli şekil değişimi sağlar. Bu gibi şartlar, mikro veya nano yapıda, önemli incelmelere sebep olabilir. Yüksek açılı tane sınırlarına sahip üstün, ince taneli yapı elde edilebilir [50].

#### 4.3.1.3 Mekanik Aşındırma Yöntemi

Bu yöntemde, nano yapılar atomik veya moleküler düzeyden kümesel toplanma şeklinde değil ancak kaba taneli yapıların plastik deformasyonu sonunda ayrışmasıyla oluşur (Şekil 4.4), [50].

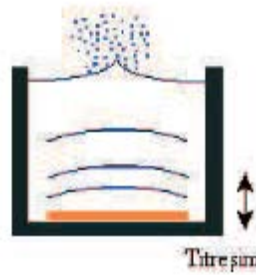


Şekil 4.4 Mekanik aşındırma işlemleri (a), (b) şematik görünüm ve (c) bilyeli öğütücü [50]

Mekanik aşındırma yönteminde alaşım, seramik ve kompozit gibi amorf veya nano yapı malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretimi gerçekleştirilebilmektedir [50].

#### 4.3.1.4 Ultrasonik Sprey Piroliz

Ultrasonik sprej piroliz yöntemi, toz üretim teknolojisi açısından küresel ve aglomera olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu partiküllerin üretilmesine imkan veren çok yönlü bir yöntemdir. Proses birbirinden ayrık damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltilisinden oluşumunu, ısıl parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir. Aerosol, Şekil 4.5’de görüldüğü gibi kullanılan yüksek frekans (100 kHz-10 MHz) ultrasonik dalgasının gaz sıvı ara yüzeyine yönlendirilmesiyle ultrasonik olarak kolaylıkla oluşturulabilir [50].



Şekil 4.5 Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumu [50]

Aerosol senteziyle farklı partikül morfolojisine sahip ürünler elde edilmiştir. Partikül boyutu damlacık boyutuna, kullanılan başlangıç çözeltilisinin özelliklerine ve sıcaklık, süre gibi proses parametrelerine bağlıdır [50].

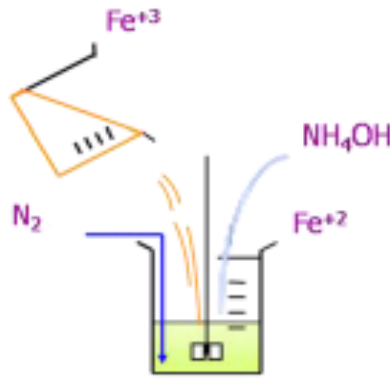
#### 4.3.2 Kimyasal Elde Yöntemleri

##### 4.3.2.1 Mikroemülsiyon

Mikroemülsiyon yöntemi, dar bir boyut dağılımı gösteren ve tek düze biçime sahip nano tanecik eldesi için mükemmel bir yöntemdir. Carpenter [56], demir (II) sülfatı ( $\text{FeSO}_4$ ) sodyum borohidritle indirgemek için setiltrimetil amonyum bromür, oktan, n-bütanol ve sulu kimyasallardan oluşan bir ters misel sistemi kullanmıştır. Nano demir tanecikleri ince bir altın tabakasıyla kaplanmıştır; böylece paslanmaktan korunmuştur. Sonuçta elde edilen nano tanecikler 1 nm altın tabakasıyla birlikte 7 nm’lik bir çapa sahiptir. Li vd [57], benzer bir sistem kullanmış ve çapı 10 nm’den az olan, neredeyse küresel demir tanecikler elde etmiştir.

#### 4.3.2.2 Kimyasal Çöktürme

1990'lı yıllardan beri magnetit,  $Fe^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  tuzlarının bir baz ile çöktürülmesiyle oluşturulmaktadır (Şekil 4.6). Magnetit oluşumu bu kadar eski tarihlerden beri bilinmesine karşın kesin oluşum mekanizması halen bilinmemektedir. Oluşum mekanizması ile ilgili bir genel teori,  $Fe^{2+}$  tuzunun  $Fe(OH)_2$ 'e hidroliz olup magnetit oluşturmak için hidroksitlerle reaksiyona girdiğini ileri sürmektedir [58].

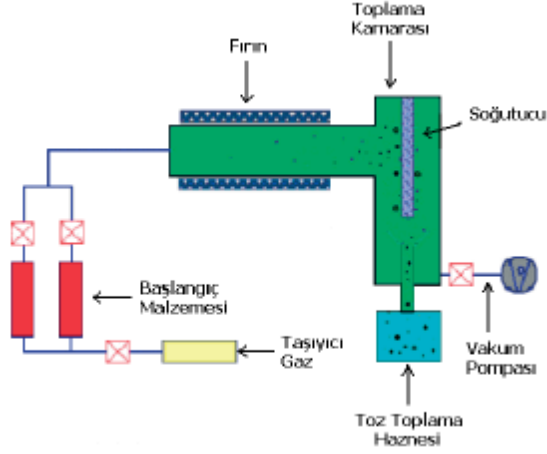


Şekil 4.6 Kimyasal çöktürme yöntemiyle manyetik partikül sentezi [58]

Hidratlı  $Fe^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  iyonları arasındaki reaksiyonların belirsizliğine rağmen birçok araştırmacı kübik ters spinel kristal yapının elde edilmesinde çekirdeklenme ve kristal geliştirme mekanizmalarının etkilerini araştırmışlardır. Birinci basamağın ardından kristal geliştirmeyle monodispers partiküller oluşturmak için çözelti içinde iyonların çekirdeklenmesinde tedbirli olunması gerektiğini bildirmişlerdir. Deneysel çözelti koşullarının kristal geliştirme basamağı sürecini etkilediği belirtilmektedir. Ekonomik olması ve uygulanmasının kolay olması kimyasal çöktürme yönteminin avantajlarıdır. Ancak, topaklaşma ve tanecik boyutunun dağılımının tayinin zorluğu ise dezavantajları arasında yer alır [58].

#### 4.3.2.3 Kimyasal Buhar Yoğunlaşması

Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak metal organikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır (Şekil 4.7).

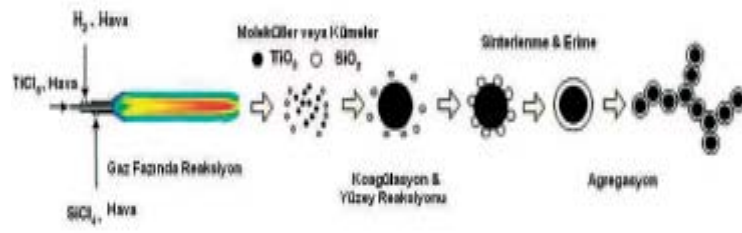


Şekil 4.7 Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi [50]

Yöntemin en büyük avantajı farklı kimyasal içerikli başlangıç malzemelerinin ticari olarak kolaylıkla temin edilmesinden dolayı neredeyse her çeşit malzemenin geniş bir kimyasal bileşimde üretiminin mümkün olmasıdır. Aglomera olmamış nanopartiküllerin hazırlanması ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk veya içi boş partiküllerin üretilebilirliği yöntemin başka bir avantajı olarak kabul edilmektedir. Üretilen partikülün boyutu, morfolojisi ve kristalinetisi üzerine başlıca taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin kompozisyonu, işlem sıcaklığı, taşıyıcı gazın cinsi ve reaktör geometrisi etki etmektedir [50].

#### 4.3.2.4 Alev Sentezi Yöntemi

Nanopartiküllerin ticari miktarlarda üretimi için yaygın olarak kullanılan alev sentezi tekniği diğer metotlardan farklı avantajlara sahiptir. Bunlar kimyasal bileşim aralığı, partikül morfolojisinin kontrolü, partikül boyut dağılımının kontrolü ve düşük maliyettir. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı yöntem özellikle oksit nanopartiküllerin üretimi için de uygundur (Şekil 4.8). Buhar fazından sentez yöntemleri arasında bulunan alev sentezi tekniğinde kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler başlangıç malzemesi olarak kullanılır. Oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümelerinin oluşumu ve bunların birleşimiyle de nanopartikül oluşumu gerçekleşmektedir [50].



Şekil 4.8 Kabuk/çekirdek nanopartikül üretimi [50]

Alev sentezi diğer yöntemlere yardımcı olarak da kullanılan bir tekniktir. Özellikle sprey pirolizi ile sıvı çözeltilerden meydana getirilmiş aerosolun alev ortamına taşınır reaksiyonuyla nanopartikül sentezi gerçekleşmektedir [50].

#### 4.4 Literatürde $Fe_3O_4$ Eldesi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Maity ve Agrawal [55], oksitleyici koşullarda demir oksit nanopartiküllerinin sentezi, sulu ve susuz ortamlardaki kararlılıkları konusunda çalışmışlardır. Hava ortamında, ilk molar oranı  $Fe^{3+}:Fe^{2+} \leq 2:1$  olan demir oksit nanopartikülleri hazırlanmıştır. Kaplanmamış demir oksit partiküllerin yanı sıra, tek tabaka ve çift tabaka halinde oleik asit ile kaplanmış partiküller de elde edilmiştir. Elde edilen demir oksit partiküller, XRD, TEM, FT-IR ve Mössbauer spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucu, elde edilen fazın genellikle maghemit olduğu görülmüştür. Ancak yüzey aktif madde ile kaplanan partiküllerin havadaki oksitlenmeye daha duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Xu vd [59], sol-jel metodu ile vakum altında magnetit ( $Fe_3O_4$ ) nanopartiküllerini üretmiştir. Üretilen maddenin, partikül yapısı, morfolojisi, partikül boyutu, kimyasal kompozisyonu ve manyetik özellikleri, XRD, EDX, VSM ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, koersivite değerinin artan sıcaklıkla beraber arttığını göstermiştir.  $Fe_3O_4$  partiküllerinin faz dönüşümü farklı sıcaklık ve atmosfer altında çalışılmıştır.

Kim vd. [60], nano boyutta magnetit sentezleyip karakterize etmişlerdir.  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ile mekanik-ultrasonik metodu ile  $Fe_3O_4$  nanopartikülleri sentezlenmiştir. Partiküllerin, kristal yapısı, morfolojisi ve manyetik özellikleri incelenmiştir. XRD sonuçlarına göre sentezlenen maddenin magnetit olduğu görülmüştür. Magnetit partiküllerin boyutu

TEM analizi yardımıyla 6 nm olarak bulunmuştur. Partikül şekilleri ise, SEM analizi ile gözlemlenmiştir. Doygunluk manyetizasyonu 3.7 emu/g olarak bulunmuştur.

Li vd. [61], manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-kitosan nanopartiküllerini hazırlamışlar ve özelliklerini incelemişlerdir. Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-kitosan nanopartikülleri, yükseltgen madde olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak yapılan hidrotermal metodu ile kitosanın Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üzerine kovalent bağ ile bağlanması sonucu oluşmuştur. TEM sonuçları, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-kitosan nanokompozitlerinin partikül boyutları sırasıyla, 23 nm ve 25 nm olarak bulunmuştur. XRD, FT-IR ve TGA analizleri ile yapıdaki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gözlenmiştir. Manyetizasyon sonucu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-kitosan nanokompozitlerinin manyetizma değeri 21.5 emu/g olarak bulunmuştur.

Özkaya vd. [62], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin 100 °C'de sentezi ve karakterizasyonu konusunda araştırma yapmışlardır. Süperparamanyetik demir oksit nanopartikülleri, amonyum hidroksit ve demir klorid ile alkalizasyon reaksiyonu sonucu üretilmişlerdir. Sentezlenen maddelerin yapısal, morfolojik, spektroskopik ve manyetik karakterizasyonu XRD, TEM, SEM, FTIR ve VSM metotları kullanılarak analiz edilmiştir. Manyetik nanoparçacıkların kristal boyutu zeta potansiyel, XRD, TEM kullanılarak ölçülmüştür. Ek olarak, maddelerin morfolojik özelliklerinin araştırılması için SEM kullanılmıştır. Ortalama kristal boyutu XRD analizi sonucu 11 nm, TEM analizi sonucu 11.4 nm olarak belirlenmiştir. 300 K'de doygunluk manyetizasyonu 390 emu/cm<sup>3</sup> olarak bulunmuştur.

Orolinova vd. [63], bentonit içeren kompozitlerde demir oksitlerin rolü konusunda inceleme yapmışlardır. Bu sebeple, demir oksit ve doğal kil kayaç bentonitin manyetik kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozitin hazırlanması için 20 µm'nin altındaki partikül boyutuna sahip doğal bentonit minerali kullanılmıştır. Bentonit/demir oksit kompozitleri, oda sıcaklığında, farklı kil/demir oksit ağırlık oranlarında (1:1, 2:1, 4:1, 5:1) hazırlanmıştır. Kompozitlerdeki demir oksit bileşiminin kompozit yapısına olan etkisi incelenmiştir. Demir oksit, kompozitlerin yapısal özelliklerinin daha iyi yorumlanması için saf olarak sentezlenmiştir. XRD ve Mössbauer spektroskopisi karakterizasyon işlemleri için kullanılmıştır. Kompozitlerdeki kütle manyetizasyonu teorik olarak desteksiz üretilmiş demir oksitin manyetizasyonu ölçülerek hesaplanmıştır. Kompozit materyallerdeki geotit oluşumu manyetizasyon değerini düşürmüştür. Çalışılan örneklerin morfolojisi TEM ile belirlenmiştir. Manyetik

partiküllerin boyutunun kompozit materyallerdeki demir oksit içeriğinin azalışıyla azalmakta olduğu gözlemlenmiştir.

Zhang vd. [64], fenol ve anilin bileşiklerinin katalitik oksidasyonu için süperparamanyetik  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerin katalizör olarak kullanılması hakkında araştırma yapmışlardır. 10 nm partikül boyutundaki  $Fe_3O_4$  parçacıkları sentezlenmiştir ve bu parçacıkların yardımıyla sulu çözeltiden fenol ve anilin gideriminde kullanılmıştır. Sonuçlar,  $Fe_3O_4$  ve  $H_2O_2$  varlığında, doğal ve asidik koşullarda fenol ve anilin kolaylıkla bertaraf edildiğini göstermiştir.  $Fe_3O_4$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonu 5 g/lit ve 1.2 M olduğu zaman, 308 K sıcaklıkta yürütülen reaksiyon 6 saat sonunda tamamlandığında fenol ve anilin için organik karbon verimi sırasıyla %42.79 ve %40.38 oranında azalmıştır. Sonuç olarak,  $Fe_3O_4$  varlığı,  $H_2O_2$ 'den serbest hidroksil radikalleri ayrılarak, sulu çözeltideki fenol ve anilin miktarının azalmasına neden olmuştur.

Lu vd. [65], süpermanyetik  $Fe_3O_4$  nanoparçacıklarının çevreye zararsız halde sentezlenmesi ve karakterizasyonu hakkında çalışmışlardır.  $Fe_3O_4$  partikülleri için dayanıklılık verici ve seyreltici olarak glukonik asit kullanılarak, kolay ve çevre dostu sentetik malzeme hazırlamışlardır. Bunun için de,  $\alpha$ -D glikoz redüktantı önce  $Fe^{2+}:Fe^{3+}$  oranını 1:2'ye ayarlanarak çöktürme ajanı olarak  $NH_3.H_2O$  ilavesiyle  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkları elde edilmiştir. XRD, TEM ve FT-IR ölçümleri yapılarak elde edilen parçacıklar karakterize edilmiştir. Sentezlenen nanoparçacıklarının magnetit fazda olduğu görülmüştür.

Faiyas vd. [66], sentezlenen magnetit ( $Fe_3O_4$ ) nanopartiküllerinin ve özelliklerinin pH ile olan ilişkisi konusunda çalışmışlardır. Magnetit nanopartikülleri, Fe(II) ve Fe(III) tuzlarının 1:2 oranındaki değerleri ile amonyak çözeltisi kullanılarak yapılan kimyasal çöktürme sonucu elde edilmiştir. Reaksiyonlarda çeşitli pH değerlerinin elde edilmek istenen manyetik nanopartiküllerin üzerindeki etkileri incelenmiştir. XRD, TEM ve magnetizasyon ölçümleri ile oluşan numunelerin karakterizasyonu yapılmıştır. Ölçüm sonuçları, pH 6 ile 9 arasında gerçekleştirilen reaksiyonlarda genellikle oluşan fazın maghemit, pH 11'de gerçekleşen reaksiyonda oluşan fazın ise magnetit olduğunu göstermiştir. Ayrıca yapılan çalışmalar, pH değeri arttıkça partikül boyutunda azalma olduğunu da kanıtlamıştır.

### KİL MİNERALLERİ VE BENTONİT

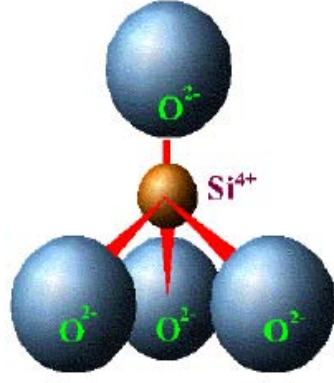
#### 5.1 Kil Mineralleri

##### 5.1 Kil Minerallerinin Tanımı ve Yapısı

Genel olarak kil, belirli bir kristal yapıya sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığında plastikliği artan bir malzemedir. Kil mineralleri genel olarak hidratlaşmış alüminyum silikatlardır. Bazılarında ise alüminyumun yerini kısmen veya tamamen demir ya da magnezyum alır. Killer içinde kil minerallerinin yanı sıra kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi kil olmayan malzemeler de bulunur. Ayrıca birçok kil minerali organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları da içerir [67].

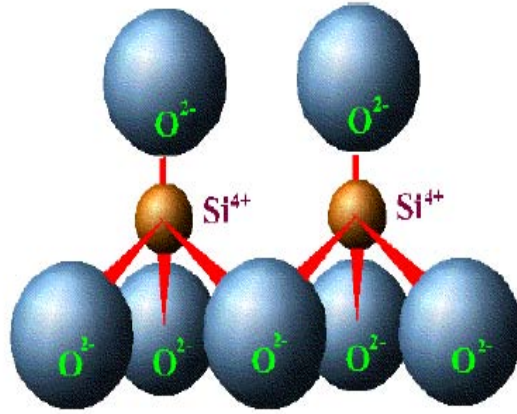
Son zamanlarda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklardan oluştuğı anlaşılmıştır. Killer hakkında modern bilgilerin çoğı, XRD kameraları ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmiştir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanmakta, kimyasal bileşimdeki anormallikler açıklanmakta ve kil mineralinin bir sınıflandırılması yapılmaktadır [68].

Tüm kil minerallerinin farklı iki yapı taşıdan oluştuğı belirlenmiştir. Merkezinde silisyum iyonu, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan birinci yapıtaşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Şekil 5.1'de tekli silika tetrahedral yapı gösterilmiştir [68].



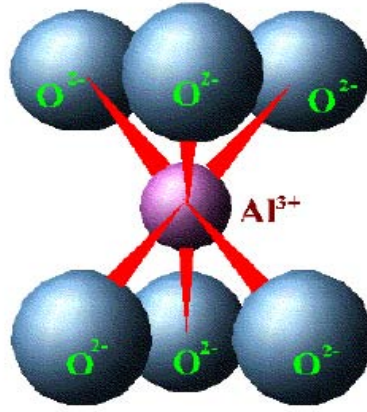
Şekil 5.1 Tekli silika tetrahedral [69]

Düzenli dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak üzere köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) veya diğer adıyla silika tabakası oluşur (Şekil 5.2) [68].

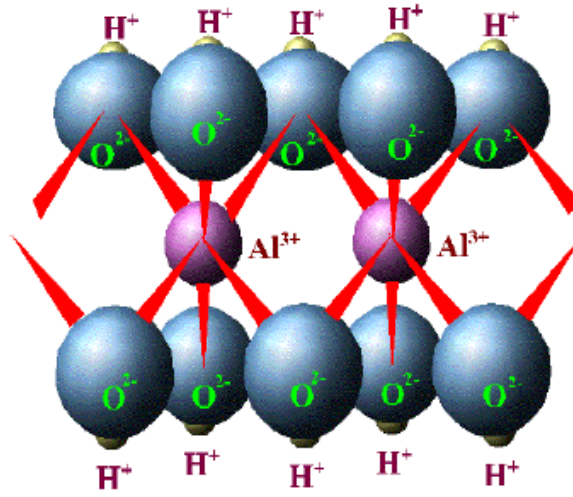


Şekil 5.2 Silika tabakası [69]

Merkezinde alüminyum iyonu, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan ikincil yapıtaşı düzenli sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir. Şekil 5.3'de bu şekilde oluşan tekli oktahedral yapı verilmiştir. Düzenli sekizyüzlülerin birer yüzleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden birleşmek sureti ile tekli oktahedral yapıların bir araya gelmesiyle Şekil 5.4'de gösterilen oktahedron tabakası oluşur. Alümina tabakası olarak bilinen bu tabakaya gibsit tabakası da denilmektedir [68].



Şekil 5.3 Tekli oktahedral [69]



Şekil 5.4 Oktahedral tabakası [69]

## 5.1.2 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil minerallerinin çok büyük ve karmaşık bir mineral dizisine sahip olmaları, içeriklerindeki yabancı maddelerin varlığı, kristal yapıları, kimyasal bileşimleri, oluşum yeri ve özelliklerinin değişik oluşu gibi etmenlerden dolayı kiler birçok şekilde sınıflandırılabilirler. Kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapıldığında kiler; amorf ve kristal yapı olmak üzere ikiye ayrılmıştır [70].

### 5.1.2.1 Amorf Yapıdaki Kil Mineralleri

Amorf yapıda olan kil minerallerine örnek olarak kimyasal bileşimi  $xAl_2O_3ySiO_2zH_2O$  şeklinde gösterilen allofan grubu verilebilir. Allofanın bileşimindeki  $SiO_2/Al_2O_3$  oranı

0.5-1.8 arasında olup bu oranla ters orantılı olarak yapısındaki gibsit miktarı artmaktadır. Saf olduğu zaman renksiz ve saydam, yabancı madde karışığında ise rengi mavi, yeşil, sarı ve kahverengidir [70].

### 5.1.2.2 Kristal Yapıdaki Kil Mineralleri

Kristal yapıda olan kil mineralleri; iki tabakalı, üç tabakalı, karışık tabakalı ve zincir yapıda olanlar şeklinde sınıflandırılmıştır. Çizelge 5.1’de kristal yapıdaki kil minerallerinin, yapı, grup ve cins olarak sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 5.1 Kristal yapıdaki kil minerallerinin sınıflandırılması [70]

Yapı	Grup	Cins
2 tabakalı olanlar	Kaolinit grubu	Kaolinit
	a) Eş boyutlu olanlar	Dikit
	b) Bir yönde uzamış olanlar	Halloysit
3 tabakalı olanlar	Smektit grubu	Montmorillonit
	İllit grubu	Bedielit
	Vermikülit grubu	İllit
		Vermikülit
Karışık tabakalı olanlar	Klorit grubu	Klorit
Zincir yapıda olanlar	Sepiyolit grubu	Sepiyolit
		Atapulgit
		Paligorskit

**İki Tabakalı Olanlar:** En çok bilinen iki tabakalı kil minerali kaolinittir. Kaolinitin kristal yapısı tabakalarının üst üste dizilmesinden oluşmakta ve her tabaka biri tetrahedral, diğeri oktahedral olmak üzere iki farklı tabakanın bileşimi ile meydana gelmektedir. Kaolinitin yapısal formülü  $Al_2Si_8O_{20}(OH)_{16}$  şeklinde olup kuramsal bileşimi %46.54  $SiO_2$ , %39.50  $Al_2O_3$  ve %13.96  $H_2O$  şeklindedir. Kaolinit kristal yapısına çok az süstitüye grup kabul etmekte ve bu da alüminyumun yerine çok az miktarda demir veya titanın geçmesiyle olmaktadır [70].

**Üç Tabakalı Olanlar:** Üç tabakalı kil mineralleri kendi aralarında genişleyen ve genişlemeyen kristal yapıları olmak üzere ikiye ayrılır:

- **Genişleyen kristal yapılı olanlar:** En çok bilinenleri montmorillonit ve bentonit mineralleridir.
- **Genişlemeyen kristal yapılı olanlar:** Bu gruptaki killerin en yaygın olanı, mikalara benzer yapıda olan illit grubu mineralleridir [70].

**Karışık Tabakalı Olanlar:** Karışık tabakalı kil minerallerinin en yaygın olanı yeşil renkli, demirce zengin olan kloritlerdir. Bunlar yapısal özelliklerinden dolayı kolayca yer değiştirebildikleri için birçok klorit türü oluşmuştur. Kloritin yapısı, trioktahedral mika tabakalarının brusit yapısında bir bağlayıcı ile bağlanarak yinelenmesinden oluşmaktadır. Kloritin formülü  $[(Mg_{10}Al_2)(SiAl_2)O_{20}(OH)_{16}]$ , dioktahedral, 2:1 (T:O:T) + brusit] şeklindedir [70].

**Zincir Yapıda Olanlar:** Zincir yapıdaki kil minerallerinin en yaygın olanı sepiyolittir. Formülü  $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4 \cdot 8H_2O$  şeklinde olan sepiyolit, yapısında magnezyum hidrosilikat içeren doğal bir kil mineralidir. Sepiyolit, tetrahedral ve oktahedral tabakalardan oluşmuş olup (2:1), bu tabakaların istiflenmesi sonucu lifsi bir yapı kazanmıştır. Serpantinlerin ayrışması sonucu oluşan ikincil bir mineral olan sepiyolit oluşması için uygun pH değeri 8-8.5 dolaylarındadır. Sepiyolit son derece yüksek bir sorpsiyon gücüne sahip olup, kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilmektedir. 300 °C'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin bozunmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Sepiyolit genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikleri ve daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup, tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır [70].

## 5.2 Bentonit

### 5.2.1 Bentonit Kilinin Tanımı ve Yapısı

Bentonit, smektit grubu kil minerallerinden olup %80'den fazla montmorillonit içerir ve üç tabakalı Tetrahedral silika-Oktahedral alümina-Tetrahedral silika (T:O:T) bir kristal yapısına sahiptir. Kolloidal özellik gösteren, plastik özelliği yüksek olan bir kil çeşidi olan bentonitin genel kimyasal formülü  $(Na,Ca)(Al,Mg)_6(Si_4O_{10})_3(OH)_6 \cdot nH_2O$ 'dur. Rengi beyaz, gri, yeşil, sarı, pembe, mor ve kırmızı olabilir. Yoğunluğu  $2.6 \text{ gr/cm}^3$  olup, iyonlaşma kapasitesi oldukça yüksektir.

Şekil 5.1’de bentonit minerali gösterilmiştir. Bentonit, kimyasal özelliklerine göre başlıca iki gruba ayrılır:

- *Sodyum bentoniti*: Genelde ağırlıklı olarak sondaj bentoniti ve döküm bentoniti şeklinde işlenir ve kullanılır.
- *Kalsiyum bentoniti*: Özellikle ağartma toprağı olarak işlenir ve kullanılır.



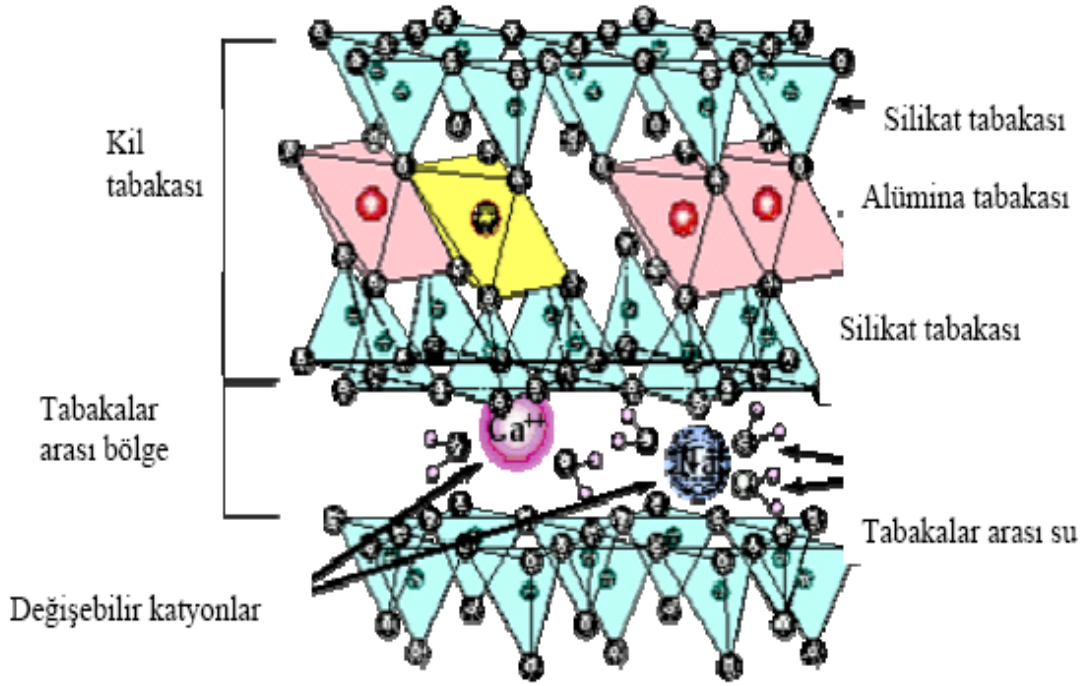
Şekil 5.5 Bentonit minerali [71]

Kalsiyum bentoniti su ile temasta kendi hacminin 2-3 katı kadar şişer ancak bu oran sodyum bentonitinde 8-10 kata kadar ulaşabilmektedir [72].

Volkanik kül veya tuf gibi camsı volkanik malzemenin kimyasal ayrışması ve bozuşması ile ortaya çıkan yaklaşık 2 mikron gibi oldukça küçük kristaller halindeki kil minerallerinden (başlıca montmorillonit) oluşan ve büyük oranda koloidal silisten meydana gelen bentonit yumuşak, şekillenebilir, gözenekli ve açık renkli bir kildir. Feldspatların asidik ortamda bozuşmasından kaolinit minerali, bazik ortamda bozuşmasından ise bentonitin minerali olan montmorillonit oluşmaktadır. Bentonit kilinin ana minerali olan montmorillonitin katmanları (T:O:T) tabakalarından oluşmuştur. İki silika tabakası arasına bir alümina tabakasının girmesiyle montmorillonit mineralinin (T:O:T) şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. Şekil 4.11’de görüldüğü gibi çok sayıda (T:O:T) birim katmanının birbirine paralel olarak üst üste istiflenmesiyle bentonit partikülleri oluşmuştur [72].

Bu partiküllerdeki katmanlar arasında su ve değişebilen katyonlar bulunmaktadır. Silika tabakasındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine  $Si^{+4}$  yerine  $Al^{+3}$  ve  $Fe^{+2}$  gibi, alumina tabakasındaki oktahedronlardan bazılarının merkezlerine ise  $Al^{+3}$  yerine  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Li^{+}$  gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan iyonları geçmesi nedeniyle mineral içinde negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu fazlalık katmanlar

arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek mineral içindeki elektronötrallik sağlamaktadır [72].



Şekil 5.6 Bentonitin yapısı [73]

Katmanlar arasında bulunan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  gibi iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirdiklerinden dolayı değişebilen katyonlar olarak adlandırılmaktadırlar. Bu iyonlar kil yapısına zayıf olarak tutunmuşlardır ve diğerleriyle hemen yer değiştirebilirler. Bu yüzden montmorillonit kili tipik olarak iyon değişimi için yüksek bir kapasiteye sahiptir [72].

### 5.2.2 Bentonitin Oluşumu

Bentonit gibi bazı killerin oluşumu hakkındaki son çalışmalar, oluşum özellikleri ve yapısı konusunda çeşitli etkenler üzerine bilgi sahibi olmamızı sağlamıştır. Bu tür çalışmalara göre bentonitler, dört farklı şekilde oluşur [74]:

**Volkanik kül ve türlerin yerinde değişimiyle:** Bu oluşum, kalıntı yapılarla birlikte bulunan tüf ve kül katmanlarına olan dereceli geçiş ile piroklastik malzemedeki yerinde bozuşma ile açıklanmıştır. Arjantin Patagonya’ da bu tip oluşumlar vardır. Volkanik kül kısa zaman aralığında doğal ortamda yer değiştirir ve bazı safsızlıklar olmaksızın

istiflenir. Bentonitlerin en genel oluşum şekli, bu tip volkanik kül ve türlerin değişimi sonucundadır [74].

***Volkanik hareketlerle oluşan kayaların genellikle hidrotermal değişimiyle:*** Bentonitlerin önemli bir oluşum kaynağı da çeşitli doğal hareketlerden oluşan kayaların, hidrotermal değişimidir. Genel olarak smektit yegane değişim ürünüdür, fakat bazı örneklerde az oranda diğer kil mineralleri de bulunmaktadır. Örneğin, Cezayir bentonitlerinde hallosit ve Japon bentonitlerinde hallosit ile allofan gibi mineraller vardır. Çok çeşitli kil mineralinin volkanik veya sediment kayaların hidrotermal değişimi sonucu oluştuğu saptanmıştır. Bentonitlerin hidrotermal değişim ile oluşumuna pek çok örnek verilebilir, aşağıda anlatılanlar bentonitin genel karakteri, kompozisyonu ve materyalin tipi hakkında bilgi edinilmesi açısından önemli olabilir. Cezayir'de Sadran volkanik kayanın smektitine değişimini açıklamış, değişim ürününde %20 civarında kaolinit de bulunduğunu belirtmiştir. Hidrotermal değişimin magnezyumca zengin sularda büyük bir olasılıkla meteorik, sirkülasyonuyla gerçekleştiğine inanılmaktadır. Hidrotermal bentoniti ilk tespit edenler, Romanya'da Dirtier ve Kirnbauerdir. Burada ana materyal liparittir. Liparitin orijinal yapısı değişmemektedir. Bazı örneklerde değişim prosesi oldukça net kimyasal reaksiyondur. Örneğin Kaliforniya' da hektoritlerin oluşumunda olduğu gibi, kil mineralinin oluşumunda, karbonatlarla, silisyum, lityum ve flor reaksiyona girmiştir. Başka tip örneklerde değişim, orijinal kaya yapısı bozunmadan, kayadan kompleks reaksiyonlarla smektite dönüşümüdür. Proses hidrotasyon ve magnezyum katılımıyla yürür [74].

***Volkanik hareketlerle oluşan materyallerin deuterik değişimiyle:*** Deuterik terimi, burada volkanik kütle ve diğer bileşenlerin içinde bulunan gaz ve buharların reaksiyonu sonucunda volkanik kayada meydana gelen değişiklikleri ifade etmektedir. Deuterik değişim ile hidrotermal proses arasında, hatta kristallenme arasında çok kesin sınır yoktur. Bentonitlerin oluşumunda kesinlikle tümünün etkisi vardır. Bununla beraber bazı bentonitler sadece deuterik değişim sonucu oluşmuşlardır. Bunun en ilginç örneği, Mozambik'ten Zulu içine kadar uzanan volkanik hareketler sonucu oluşmuş camsı lavda görülmektedir. Bellidir ki, volkanik kayanın içerdiği gaz ve buhar sebebiyle değişim meydana gelmektedir. Bazı bölgelerde değişim tamamlanmıştır ve onlarca kalın tabakaların altında muazzam bentonit yığınları mevcuttur. Hangi mineralin

oluşacağı gaz ve buharın yapısına, alkali ve toprak alkalilerin lokal yer değiştirmesine bağlı olarak değişiklik gösterebilir [74].

**Tam olarak açıklanamayan bazı maddelerden:** Bazı araştırmacılar, Belyankin'de, Bordas'de hava etkisiyle meydana gelen değişiklikler sonucu, bentonitin oluştuğunu ortaya koymuştur. Mausı ve Shoji Japonya'da genellikle hava değişikliği sonucu oluşan ürünlerin çeşitli kil minerallerinden ibaret olduğunu savunmuşlardır. Siddiquie ve Bahl Hindistan da, Banner bölgesinde, bentonit oluşumunu açıklayan eski zamana ait volkanik materyallerin değişimiyle geniş bentonit istiflerinin bulunduğunu, fakat bu bölgede zamanla herhangi bir volkanik aktivite gözlenmediği açıklanmıştır. Bu yüzden de bu alanda bulunan bentonit tabakalarının hava değişimi etkisiyle oluşabileceği kanısına varılmıştır. Büyük çapta araştırmalar çeşitli kil minerallerinin (smektit) oksit ve hidroksit karışımlarından sıcaklık ve basınç etkisiyle sentezlendiğini göstermiştir. Millot smektitin belirli çevre sedimentlerinden direkt olarak oluşabileceğini belirtmiştir. Smektitin çevre sedimentlerinden yeni oluşumu kesinlikle mümkündür. Örneğin batı Avustralya'da volkanik aktivite ile ilgili hiçbir kanıt olmamasına rağmen smektit istiflerine rastlanmaktadır [74].

### 5.2.3 Bentonit Üzerinde Katyon Adsorpsiyonu

Toprakta bulunan çeşitli katyonlar özellikle kil taneciklerinin yüzeyinde, çözültideki diğer katyonlarla yer değiştirebilecek şekilde tutulurlar. Bu olaya katyon adsorpsiyonu denir. Kil taneciklerinin katyonları adsorbe gücü;

- Kolloidal taneciklerin elektrik yüküne,
- Kilin tipine,
- Adsorbe edilen katyon cinsine bağlıdır.

Katyon adsorpsiyonu, esas itibariyle killerin sahip oldukları elektronegatif yüklerden ileri gelmektedir. Bu negatif yükler, dengelenmek amacıyla çözültide bulunan pozitif yüklü katyonları ve su moleküllerini Coulomb yasasına göre kendi üzerlerine çekerler. Böylece katyon, kil taneciğinin yüzeyinde tutunmuş olur. Ekvivalent katyonlar arasında hidrate yarıçapı küçük olanlar, büyük olanlara göre daha kuvvetli tutulurlar [75].

Örneğin; iyonik yarıçapı  $1.65\text{\AA}$  olan  $\text{Cs}^+$ 'in hidrate yarıçapı  $5.05\text{\AA}$ 'dır. Bu durumda  $\text{Cs}^+$ , iyonik yarıçapı daha küçük ( $0.78\text{\AA}$ ) olan  $\text{Li}^+$ 'in hidrate yarıçapının çok daha

büyük ( $10.13A^{\circ}$ ) olması nedeniyle  $Li^{+}$ 'den daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Adsorpsiyon gücü, katyonların büyüklüğünün yanı sıra onların elektrik yük değerlerine de bağlıdır. Genellikle monovalent katyonlar kil tarafından en zayıf olarak adsorbe edilmekte, katyonun elektrik yük değeri arttıkça, adsorbe edilmesi de daha kuvvetli olmaktadır. Kil tarafından adsorplanmış olan katyonların, kil yüzeyinden ayrılarak diğer katyonlarla yer değiştirmesi de öncelikle katyonun elektrik yük değerine bağlıdır. Elektrik yük değeri (valans) arttıkça, adsorplanma güçlerinin artışına paralel olarak daha zor bırakılırlar. Bir katyonun elektriksel alan şiddeti, katyonun değeri ile doğru, yarıçapı ile ters orantılıdır. Elektriksel alan şiddeti yüksek olan bir katyonun su moleküllerini adsorbe etme gücü de yüksektir. Buna göre değeri aynı olan katyonlardan iyonik yarıçapı küçük olanlar büyük olanlara kıyasla daha fazla su molekülü adsorbe ederler ve daha büyük bir hidrate yarıçapa sahip olurlar [75].

#### **5.2.4 Türkiye'deki Bentonit Rezervleri**

Bentonit Türkiye'de magmatik kayalar, volkanik ara katkılı çökel ve salt çökel birimlerin içinde mercek, cep, kütle, ara seviyeler ve kırıklar boyunca düzensiz bir biçimde yataklanmalar gösterir. Türkiye'nin önemli bentonit yatakları Çanakkale, Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Çorum, Tokat ve Ordu illerinde bulunur. Bunlardan sondaj bentoniti bakımından verimli yataklar Ankara ve Tokat; döküm bentoniti yatakları Çankırı, Çorum, Çanakkale; kağıt ve deterjan ile yağların ağartılmasına uygun bentonitler ise Edirne, Ordu, Balıkesir, Kütahya ve Eskişehir illerindedir. Türkiye'nin toplam potansiyel bentonit rezervi 280 800 000 tondur [72].

#### **5.2.5 Bentonit Mineralinin Kullanım Alanları**

Bentonitin pek çok endüstriyel kullanım alanı vardır. Bentonitlerin özellikleri, ana bileşen olan smektit kil mineralinin özelliklerinden ibarettir. Smektit minerali, yapısından kaynaklanan bazı özellikler, su ile karıştığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda şişmesi ve yüksek elastik özelliklere sahip olması nedeniyle sanayide geniş kullanım alanı bulur [75].

Bentonitler pek çok yağ veya su sistemlerinde stabilizatör ve emülsiyonlaştırıcı, bazı sıvı sistemlerde (sıvı gübreler, çoğu organik sıvı sistemlerde) katı parçacıklar için

askıda tutma vasıtası olarak yaygın şekilde kullanılır. Ayrıca kalınlaştırıcı ve stabilizasyon amacıyla (kauçuğun ham maddesi) ilave edilen kimyasal maddeler gibi kullanılabilirler. Kauçuk esaslı boya ve yapıştırıcılarda emülsiyon stabilizatörleri olarak da kullanılmaları uygundur [75].

Bentonitlerin petrol endüstrisinde de çeşitli kullanım alanları vardır. Petrol üretiminde sondaj sıvısının bir bileşenidir ve petrol rafinasyonunda ağartma vasıtası, katalizör için kaynak materyal olarak kullanılır. Bazı bentonitler şarapların berraklaştırılmasında ve demir içeriğinin azaltılmasında etkilidir. Hatta şıra ve sirkenin berraklaştırılmasında da kil kullanılabilir. Silva bentonit kireçle karşılaştırıldığında; şeker kamışı suyunun ağartılması, saflaştırılması ve berraklaştırılmasında kirece göre daha iyi sonuç verdiğini belirtmiştir [75].

Bentonitlerin diğer bir kullanım alanı da atık suların temizlenmesidir. Atık sular içerdikleri maddeler nedeniyle canlılara zarar vermekte, özellikle tekstil endüstrisindeki boyalı atık sular, renkli olmaları nedeniyle estetik olarak çirkin görüntüdedirler. Adsorpsiyon yöntemine dayalı olarak arıtma proseslerinde bentonitlerin kullanımı düşük adsorpsiyon kapasitelerine rağmen uygundur [75].

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı; manyetik özellikli partiküllerin 10 µm tane boyutundaki inorganik taşıyıcı olan bentonit kilinin üzerine çöktürülerek kil-demir oksit manyetik kompozitlerinin üretilmesi ve suların inorganik kirliliklerden arıtılması işlemlerinde uygulanmasıdır. Bu amaçla çalışma; manyetik özellikli demir oksit adsorbanların üretilmesi ve karakterize edilmesi, literatür incelemesi doğrultusunda seçilen oranlarda hazırlanan bentonit-magnetit kompozitlerinin üretilmesi ve karakterize edilerek optimum bentonit-magnetit oranının belirlenmesi, su teknolojisindeki inorganik kirleticilerden olan ağır metallerin özellikle  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$  giderilmesi amacıyla üretilen adsorbanların deneysel olarak giderme işlemlerinde incelenmesi ve kesikli çalışma yönteminin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları için ilgili izoterm modellerinin incelenerek, uygun izoterm modelinin önerilmesi ve seçilen konsantrasyonlarda adsorpsiyon kinetik çalışmalarıyla reaksiyonun derecesini belirleme aşamalarını kapsayacaktır.

#### 6.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Manyetik Partiküllerin Sentezi

##### 6.1.1 Kullanılan Kimyasallar

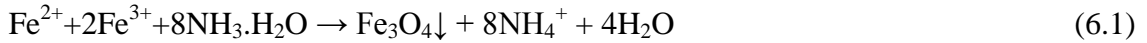
Manyetik partiküllerin üretiminde  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve %25'lik amonyak çözeltisi kullanılmıştır. Deneysel olarak kullanılan tüm kimyasallar Merck markalı ve analitik saflıktadır. Çözeltilerin hazırlanmasında GFL 2001/2 marka destile su cihazıyla elde edilen saf su kullanılmıştır. Deneysel olarak kullanılan tüm pipet ve balon jöjeler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

### 6.1.2 Kullanılan Cihazlar

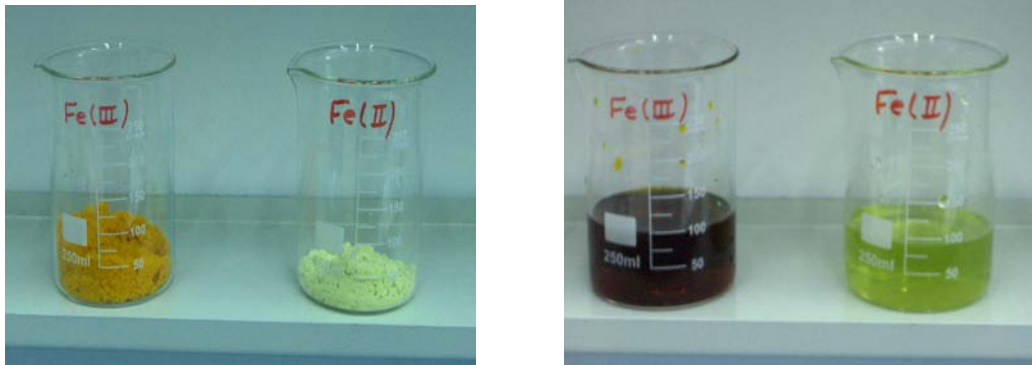
- Terazi (AND)
- pH metre (WTW Inolab pH 720)
- Destile su cihazı (GFL 2001/2)
- Etüv (Binder ED115)
- Isıtıcı (IKA)
- Manyetik karıştırıcı (IKA)
- XRD (Bruker AXS)
- Partikül boyutu dağılımı (Malvern Mastersizer 2000)
- Manyetizma ölçüm cihazı (Quantum Design Model 6000)
- Yüzey alanı (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System)
- FT-IR (Perkin Elmer Spectrum One)

### 6.1.3 Deneysel Olarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetit) Partiküllerinin Üretimi

Ekonomik olması, uygulanmasının kolay olması ve yüksek hacim kabiliyeti nedeniyle magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) partiküllerin sentezinde kimyasal çöktürme işlemi tercih edilmiştir. Bu yöntem, suda çözülmüş olan Fe<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup>'nin baz eklenerek birlikte çöktürülmesine dayanır. Oluşan tepkime aşağıdaki gibidir [44]:



Bu tepkimeye göre, başlangıçta Fe<sup>3+</sup>:Fe<sup>2+</sup> molar oranı 2:1 olacak şekilde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> partikülleri çöktürülmüştür. Bu işlem için 2M FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O çözeltisiyle, 1M FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O çözeltisi hazırlanıp 2L'lik beherde karıştırılmıştır.



Şekil 6.1 2M FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O ve 1M FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O çözeltileri



Şekil 6.2 Deney düzeneği

Oda sıcaklığındaki karışımın pH'ı 0.86 olarak ölçülmüştür. Çözeltinin ilk karıştırma hızı 200 rpm olarak ayarlanmıştır. Daha sonra üzerine damla damla amonyak çözeltisi eklenerek,  $Fe_3O_4$  partiküllerinin çöktüğü gözlenmiştir. Bu işlem pH 11'e kadar devam etmiştir [66].

Deney sonucunda siyah çökelti oluşmuştur. Oluşan siyah çökelti, saf suyla yaklaşık 3 defa yıkandıktan sonra filtre kağıdıyla süzülüp kurutulmuştur.



Şekil 6.3 Oluşan partiküllerin manyetik özelliği

Elde edilen siyah renkli  $Fe_3O_4$  (magnetit) partiküllerinin mıknatısa doğru hareket etmesiyle manyetik özellik gösterdiği saptanmıştır. Sentezlenen magnetit partikülleri, hava ile olan oksidasyonu önlemek için koyu renkli cam şişelere konulup vakum desikatöründe saklanmıştır.

## **6.2 Bentonitin Modifiye Hale Getirilmesi**

### **6.2.1 Kullanılan Kimyasallar**

Bentonit-magnetit ( $Fe_3O_4$ ) kompozitlerinin üretiminde  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  ve %25'lik amonyak çözeltisi kullanılmıştır. Deneyleerde kullanılan tüm kimyasallar Merck markalı ve analitik saflıktadır. Çözeltilerin hazırlanmasında GFL 2001/2 marka destile su cihazıyla elde edilen saf su kullanılmıştır. Deneyleerde kullanılan tüm pipet ve balon jojeler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

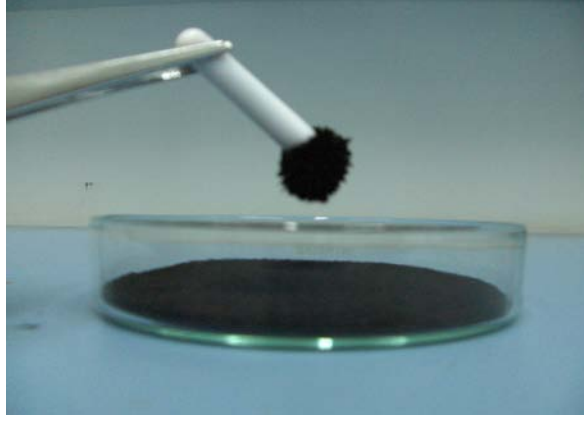
### **6.2.2 Kullanılan Cihazlar**

- Terazı (AND)
- pH metre (WTW Inolab pH 720)
- Destile su cihazı (GFL 2001/2)
- Etüv (Binder ED115)
- Isıtıcı (IKA)
- Manyetik karıştırıcı (IKA)
- XRD (Bruker AXS)
- Partikül boyutu dağılımı (Malvern Mastersizer 2000)
- Manyetizma ölçüm cihazı (Quantum Design Model 6000)
- Yüzey alanı (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System)
- FT-IR (Perkin Elmer Spectrum One)

### **6.2.3 Deneysel Olarak Bentonit-Magnetit Kompozitlerinin Üretimi**

Bentonit-magnetit kompozitlerinin üretimi için yapılan deneysel çalışmalarda, Eczacıbaşı ESAN firmasından temin edilen, yüzey alanı  $74.05 \text{ m}^2/\text{g}$  olan,  $10 \text{ }\mu\text{m}$  tane boyutundaki, Kütahya yöresine ait bentonit cevheri kullanılmıştır. Deneysel prosedür Bölüm 6.1.3'de belirtilen şekilde gerçekleşmiş olup, önceden elde edilen  $Fe_3O_4$  miktarı temel alınarak 1:1 oranında bentonit- $Fe_3O_4$  kompoziti hazırlanmıştır [38]. Bu işlem için

2M  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisiyle, 1M  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlanıp 2L'lik beherde karıştırılmıştır.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  partikülleri çöktürülmeden önce demir tuzları çözeltisine bentonit eklenmiştir. Eşitlik 6.1'e göre, başlangıçta  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  molar oranı 2:1 olacak şekilde, damla damla amonyak çözeltisi eklenerek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  partikülleri, bentonit üzerine çöktürülmüştür. Bu işlem pH 11'e kadar devam etmiştir [38]. Deney sonucunda siyah çökelti oluşmuştur. Oluşan siyah çökelti, saf suyla yaklaşık 3 defa yıkandıktan sonra filtre kağıdıyla süzülüp kurutulmuştur.



Şekil 6.4 Oluşan bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  partiküllerinin manyetik özelliği

Elde edilen siyah renkli bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  partiküllerinin mıknatısa doğru hareket etmesiyle manyetik özellik gösterdiği saptanmıştır. Sentezlenen bu partiküller, hava ile olan oksidasyonu önlemek için koyu renkli cam şişelere konulup vakum desikatöründe saklanmıştır.

### 6.3 Numunelerin Karakterizasyonu

#### 6.3.1 XRD Analizi

Sentezlenen numunelerin XRD analizleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Bölümü laboratuvarında bulunan Bruker AXS markalı XRD cihazında yapılmıştır.

#### 6.3.2 FT-IR Analizi

Sentezlenen numunelerin FT-IR analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spectrum One FT-IR cihazında yapılmıştır.

### **6.3.3 VSM Analizi**

Sentezlenen numunelerin VSM analizleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Quantum Design Model 6000 manyetizma cihazında yapılmıştır.

### **6.3.4 Partikül Boyutu Dağılımı**

Sentezlenen numunelerin partikül boyutu ölçümleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Bölümü laboratuvarında bulunan Malvern marka Mastersizer 2000 modeli cihazda yapılmıştır.

### **6.3.5 Yüzey Alanı (BET) Analizi**

Sentezlenen numunelerin yüzey alanı (BET) analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında bulunan Quantachrome marka Autosorb Automated Gas Sorption System kullanılarak yapılmıştır.

### **6.3.6 SEM Analizi**

Sentezlenen numunelerin SEM analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Bölümü laboratuvarında bulunan JEOL JSM-5410LV markalı cihazda yapılmıştır.

## **6.4 Adsorpsiyon Deneyleri**

### **6.4.1 Kullanılan Kimyasallar**

Adsorpsiyon deneylerinde, 1000 mg/l  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$  standart çözeltileri, NaOH, %37'lik  $\text{HNO}_3$  kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar Merck markalı ve analitik saflıktadır. Çözeltilerin hazırlanmasında GFL 2001/2 marka destile su cihazıyla elde edilen saf su kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm pipet ve balon jojeler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

### **6.4.2 Kullanılan Cihazlar**

- Terazi (AND)
- pH metre (WTW Inolab pH 720)

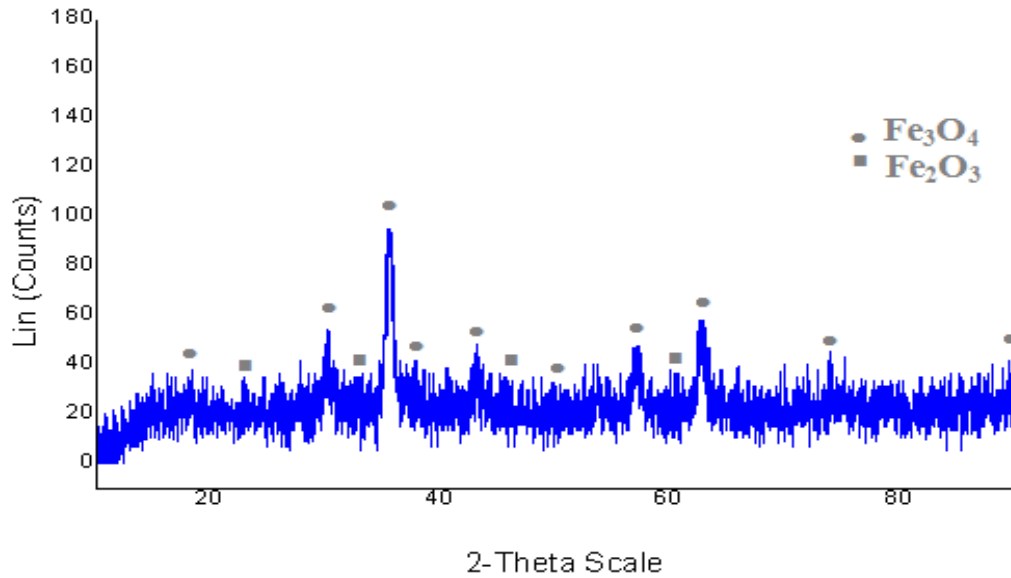
- Çalkalayıcı (Yellow Line)
- Destile su cihazı (GFL 2001/2)
- Etüv (Binder ED115)
- Isıtıcı (IKA)
- Manyetik karıştırıcı (IKA)
- Atomik absorpsiyon spektrometresi (Perkin Elmer AAnalyst 200)

### 6.4.3 Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında, sulu çözeltilerden  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  iyonlarının uzaklaştırılmasında kesikli çalışma metodu uygulanmıştır. Optimum proses koşullarını belirlemek amacıyla sırasıyla pH, temas süresi, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun reaksiyona olan etkileri incelenmiştir. Deneylerde kullanılan  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  çözeltileri, 1000 ppm konsantrasyon değerine sahip  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  standart çözeltilerinin suyla seyreltilmesiyle günlük olarak hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'larını ayarlamak için 0.1 N  $HNO_3$  ve 0.1 N  $NaOH$  çözeltileri kullanılmıştır. Belli miktarlarda adsorban koyulan erlenlere, pH ayarı yapılmış 45 ml hacmindeki ağır metal içeren sulu çözeltiden eklenerek 400 rpm karıştırma hızıyla oda sıcaklığında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Deney bitiminde katı fazın filtrasyonundan sonra sıvı fazdaki  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  içeriği atomik adsorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak belirlenmiştir. Seçilen metallerin öncelikle tek başlarına sulu çözeltide bulunması halindeki optimum proses koşulları belirlendikten sonra her iki metalin aynı anda sulu çözeltilerde bulunması halindeki koşullar belirlenmiştir. Son olarak, her iki metalin reaksiyon derecelerini ve hız sabitlerini belirlemek için, seçilen konsantrasyonların belli zaman aralıklarındaki adsorpsiyonu incelenmiştir.

**DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ****7.1 Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları****7.1.1 XRD Analizi**

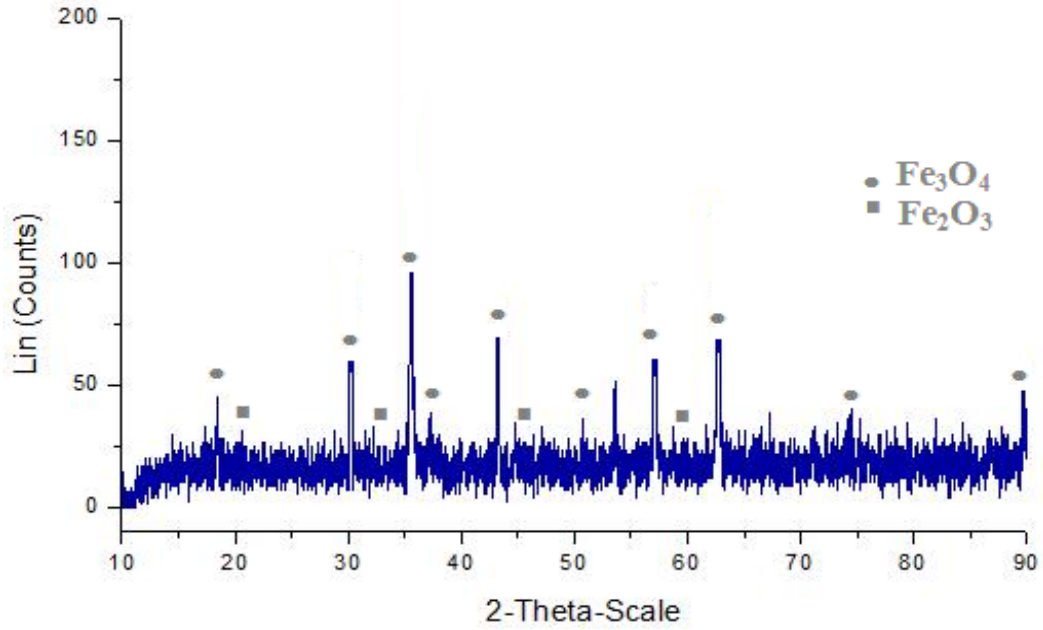
DeneySEL olarak üretilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  partiküllerinin yapısında bulunan bileşenler, XRD analizi yardımıyla belirlenmiş ve Şekil 7.1'de gösterilmiştir. Şekil 7.1'de verilen deneySEL  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün yapısı incelendiğinde, ağırlıklı olarak  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pikleri, az miktarda ise  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pikleri gözlenmektedir.



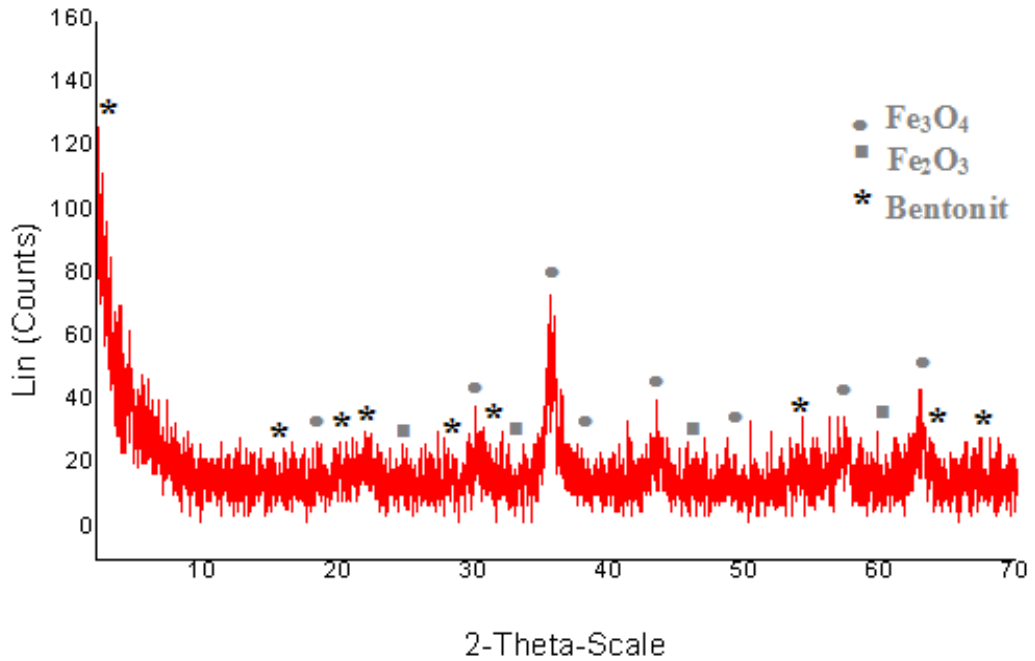
Şekil 7.1 DeneySEL  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  numunesine ait XRD analizi

XRD analizinde üretilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  partikülleri için gözlenen  $\theta=19.2^\circ, 30.7^\circ, 36.5^\circ, 43.2^\circ, 53.1^\circ, 57.6^\circ, 62.8^\circ$  pikleri magnetit için karakteristik pikler olup XRD standart verileri

ile doğrulanmaktadır [76], [77], [78]. Aynı zamanda Şekil 7.2’de verilen ticari  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ’ün XRD analizi ile deneysel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ’ün XRD analizi oldukça benzerlik göstermektedir. Şekil 7.3’de ise  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  partikülleri ile manyetik hale getirilerek modifiye edilmiş 1:1 oranındaki bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kompozitinin XRD analizi verilmiştir.



Şekil 7.2 Ticari  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  numunesine ait XRD analizi



Şekil 7.3 1:1 oranındaki bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kompozitine ait XRD analizi

Şekil 7.3'deki XRD analizi incelendiğinde,  $Fe_3O_4$ 'e ait karakteristik pikler bu yapıda da gözlemlenmiş olup, bentonitin manyetikleştirme yolu ile modifiye olduğu söylenebilir. Çizelge 7.1'de bentonit ile bentonit- $Fe_3O_4$  kompozitinin tabakalar arası boşluğu karşılaştırılmıştır.

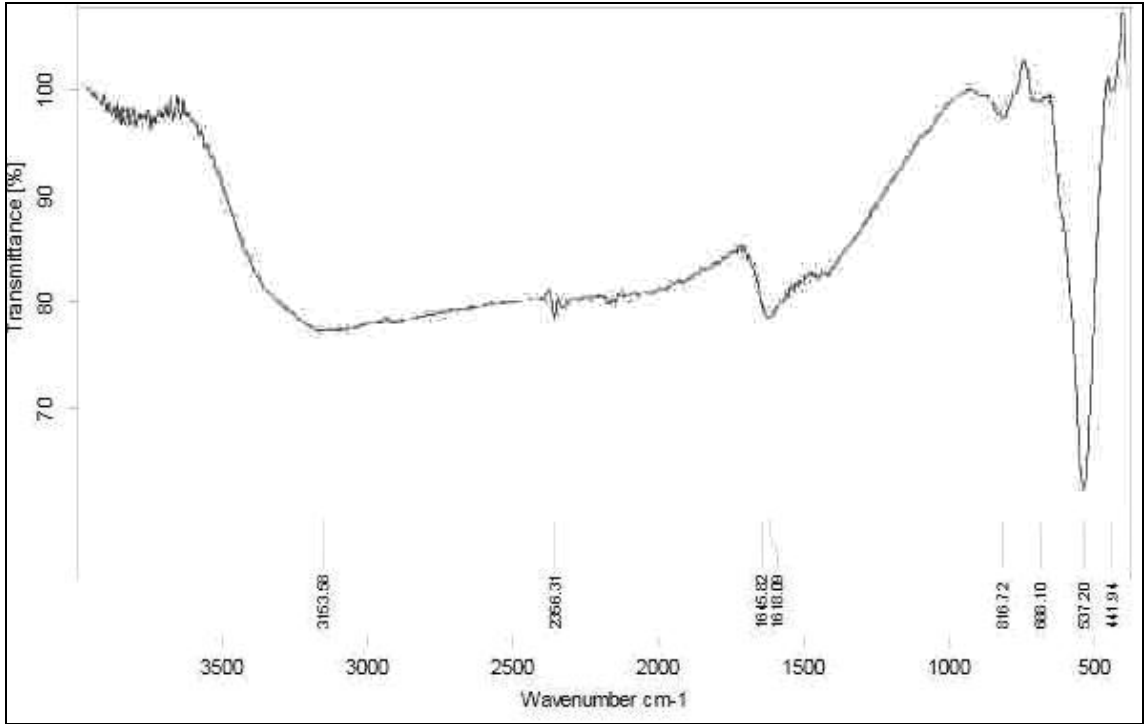
Çizelge 7.1 Bentonit ile bentonit- $Fe_3O_4$  kompozitinin tabakalar arası boşluğu

Numune	Tabakalar arası boşluk (Å)
Bentonit	d= 15.09
Bentonit- $Fe_3O_4$ kompoziti	d= 19.36

Çizelge 7.1 incelendiğinde bentonitin yaklaşık  $2\theta=4.83^\circ$ 'deki en karakteristik pikinin tabakalar arası boşluğunun, 15.09 Å'dan 19.36 Å'a yükselmesi de bentonit- $Fe_3O_4$  kompozitinin oluştuğunu göstermektedir.

### 7.1.2 FT-IR Analizi

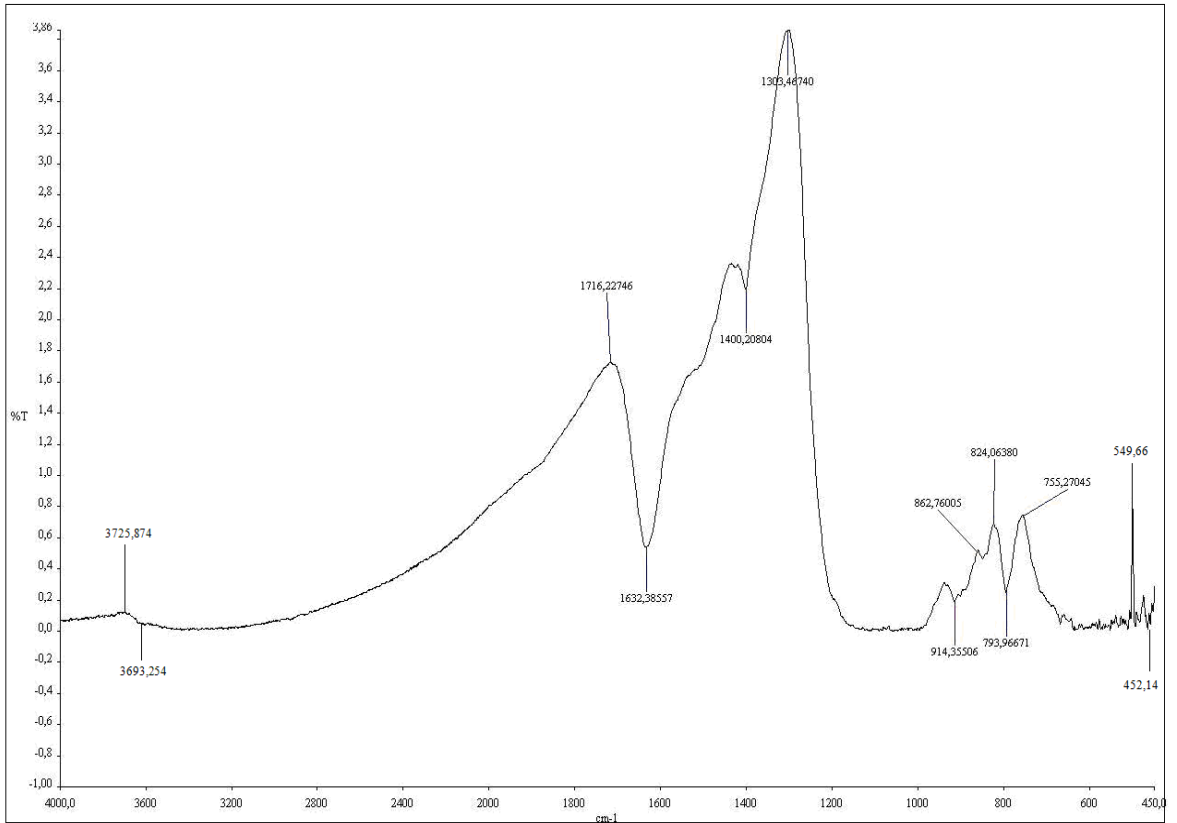
Üretilen deneysel  $Fe_3O_4$ 'ün FT-IR grafiği incelendiğinde (Şekil 7.4)  $3163\text{ cm}^{-1}$  ile  $1618\text{ cm}^{-1}$  arasındaki piklerin, numunenin tuttuğu suya veya hidrojen bağlı OH gruplarına ait olan O-H gerilim titreşimi olduğu görülür [55].



Şekil 7.4 Deneysel  $Fe_3O_4$  numunesine ait FT-IR grafiği

816  $\text{cm}^{-1}$  ile 623  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler tetrahedral bölgedeki Fe-O gerilim titreşimini, numunenin karakteristik piki olan 537  $\text{cm}^{-1}$  ile 441  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ise oktahedral bölgedeki Fe-O gerilim titreşimini göstermektedir [62].

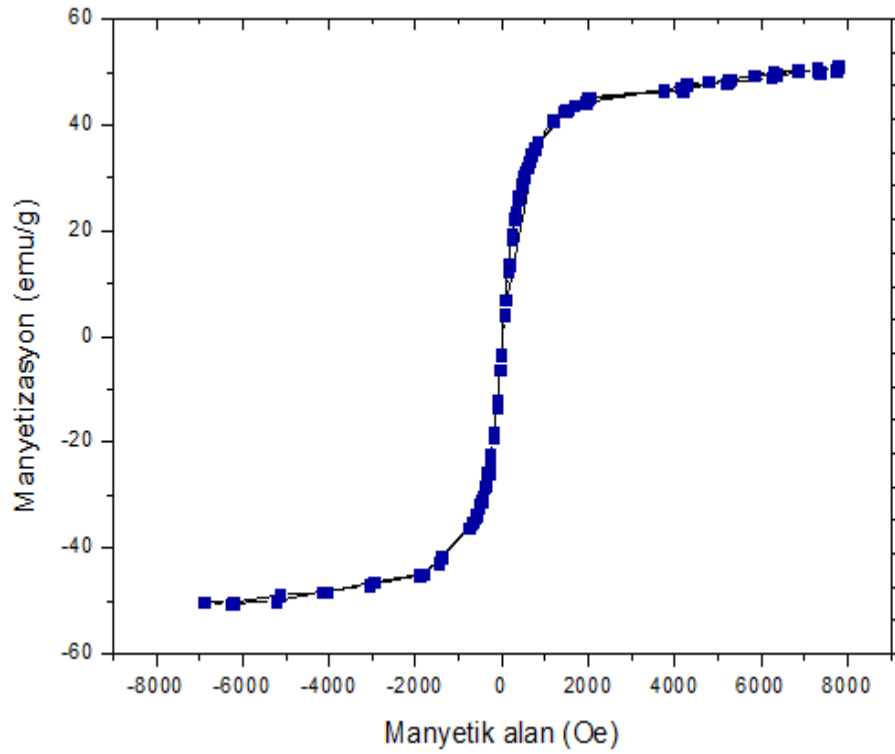
Şekil 7.5'de ise  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  partikülleri ile manyetik hale getirilerek modifiye edilmiş 1:1 oranındaki bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kompozitinin FT-IR grafiği verilmiştir. Grafiğe göre, 3725  $\text{cm}^{-1}$  ve 3693  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler, Al-O-H gruplarından kaynaklanan O-H gerilim titreşimini ve silikat yüzeyine adsorbe edilen su moleküllerinin HO-H titreşimini gösterir [79]. 1716  $\text{cm}^{-1}$  ile 1321  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler, Si-O gerilimini, 914  $\text{cm}^{-1}$  piki,  $\text{Al}^{+3}$  bağlı OH kıvrımını, 862  $\text{cm}^{-1}$  piki ise,  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Al}^{+3}$  bağlı OH kıvrımını belirtir [80]. 824  $\text{cm}^{-1}$  ile 755  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler tetrahedral bölgedeki Fe-O gerilim titreşimini, 549  $\text{cm}^{-1}$  ile 452  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ise oktahedral bölgedeki Fe-O gerilim titreşimini gösterip bentonitin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  partikülleri ile modifiye olduğunu kanıtlamaktadır [62].



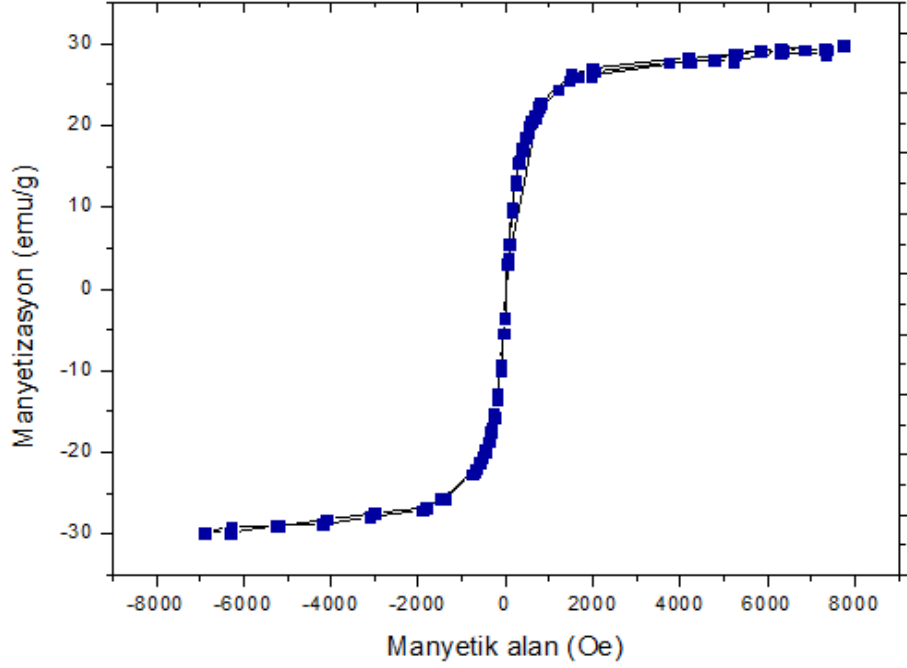
Şekil 7.5 1:1 oranındaki bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kompozitine ait FT-IR grafiği

### 7.1.3 VSM Analizi

Sentezlenen ürünlerin kristal yapısı hakkında bilgi edindikten sonra, manyetizasyon ölçümleri ile yapının manyetik özellikleri hakkında daha ayrıntılı bilgi edinilmiştir. Şekil 7.6 ve Şekil 7.7, deneysel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve 1:1 oranındaki bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kompoziti numunesinin histeresis eğrilerini içermektedir. Oda sıcaklığında ölçülen histeresise göre manyetizasyonun 1T manyetik alandaki değeri deneysel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  için 51.16 emu/g, 1:1 oranındaki bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kompoziti için ise 29.77 emu/g'dır. Zhang vd. [64],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün manyetizma değerini 55.41 emu/g, Maity ve Agrawal [55], 53.1 emu/g, Oliveira vd. [38],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'ün manyetizma değerini 62 emu/g, kil-demir oksitin manyetizma değerini 27 emu/g, Orolinova vd. [63] ise, kil-demir oksitin manyetizma değerini 27.86 emu/g olarak hesaplamıştır. Deneysel olarak üretilen numunelerin manyetizasyon ölçümleri, literatürdeki değerlerle uyumaktadır.



Şekil 7.6 Deneysel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  numunesine ait manyetizasyon eğrisi



Şekil 7.7 1:1 oranındaki bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitine ait manyetizasyon eğrisi

#### 7.1.4 Partikül Boyutu Dağılımı

Çizelge 7.2’de deneysel olarak üretilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> numunesinin ve 10 µm boyutundaki bentonit üzerine çöktürülmüş 1:1 oranındaki bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitine ait partikül boyutu dağılımı verilmiştir.

Çizelge 7.2 Deneysel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> numunesine ve 1:1 oranındaki bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitine ait partikül boyutu dağılımı

Numune	d (0.1) µm	d (0.5) µm	d (0.9) µm
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.173	26.380	83.423
Bentonit-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.240	3.463	14.047

Buna göre, deneysel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’ün hacimce % 10’u 2.173 µm, % 50’si 26.380 µm ve % 90’ı 83.423 µm büyüklüğündedir. 1:1 oranındaki bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin ise, hacimce %10’u 1.240 µm, % 50’si 3.463 µm ve % 90’ı 14.047 µm büyüklüğündedir.

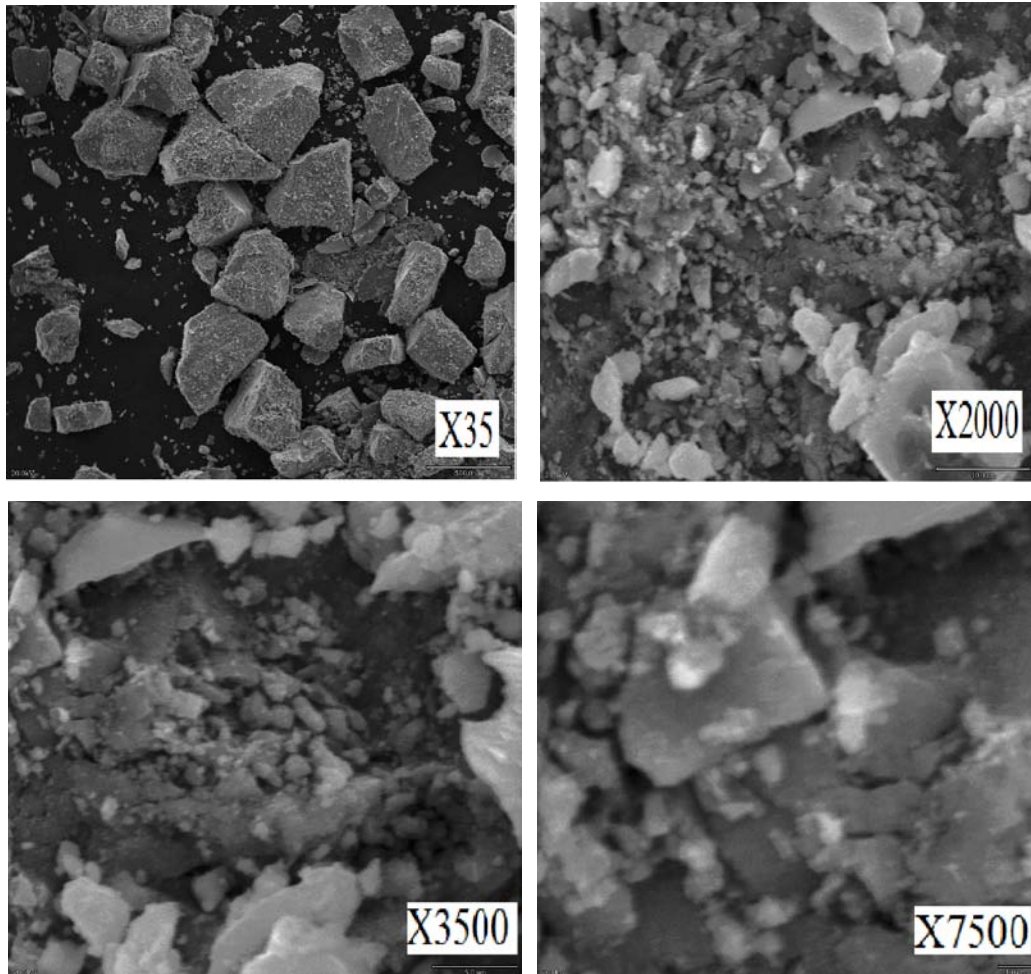
#### 7.1.5 Yüzey Alanı (BET) Analizi

Deneysel olarak ürettiğimiz Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’ün yüzey alanı 90.342 m<sup>2</sup>/g, 1:1 oranındaki bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> numunesinin yüzey alanı ise 177 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Literatürde,

Oliveira vd. [38],  $Fe_3O_4$ 'ün yüzey alanını  $66 \text{ m}^2/\text{g}$ , Orolinova vd. [63],  $Fe_3O_4$ 'ün yüzey alanını  $75 \text{ m}^2/\text{g}$ , kil-demir oksitin yüzey alanını  $90.7 \text{ m}^2/\text{g}$ , Legodi ve Waal [81],  $Fe_3O_4$ 'ün yüzey alanını  $90 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçmüştür.  $Fe_3O_4$ 'ün yüzey alanı literatürdeki değerlerle uyuşmakta olup, kil-demir oksitin yüzey alanı literatürdeki değerlerden yüksek çıkmıştır. Gözenekli yüzey yapısı yüzey alanını arttıran bir faktördür. Bu gözenekler yüksek iç yüzey alanına sahip olduklarından dolayı kütle transfer direncini düşürüp, metal iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırır. Bu durum, bentonit- $Fe_3O_4$  kompozitinin,  $Fe_3O_4$  numunesine göre metal iyonlarına karşı daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olacağını göstermektedir [82].

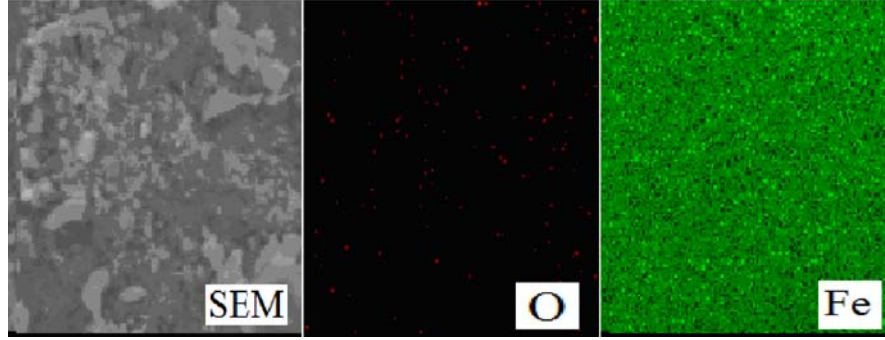
### 7.1.6 SEM Analizi

Deneysel olarak üretilen  $Fe_3O_4$  numunesine ait farklı bölgelerde belli oranlarda büyütülmüş taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 7.8'de verilmiştir.

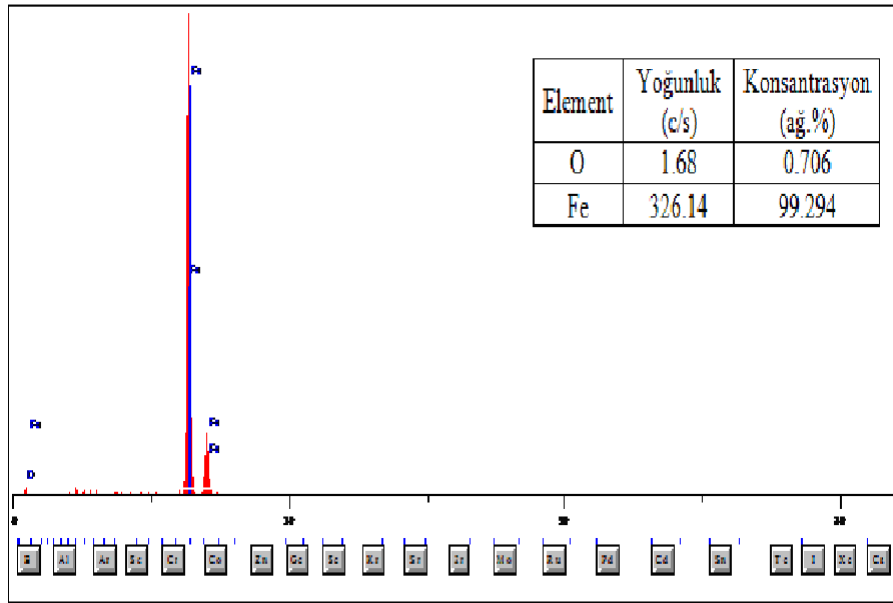


Şekil 7.8  $Fe_3O_4$  numunesinin belli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 7.9 ve 7.10'da  $Fe_3O_4$  numunesinin 2000 kat büyütülmüş bölgedeki element analizi ve yine aynı bölgedeki EDS analiz sonucu verilmiştir.

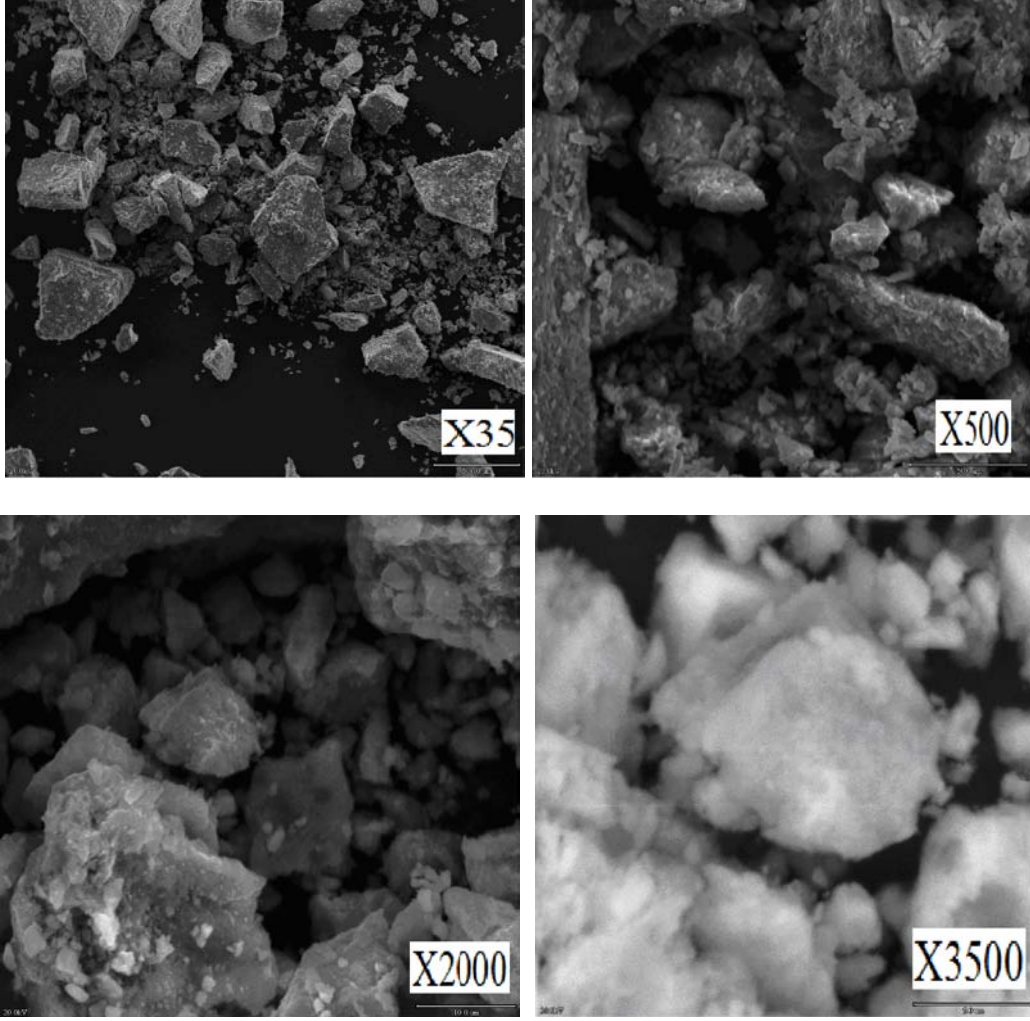


Şekil 7.9  $Fe_3O_4$  numunesinin x2000 kat büyütülmüş bölgedeki element analizi

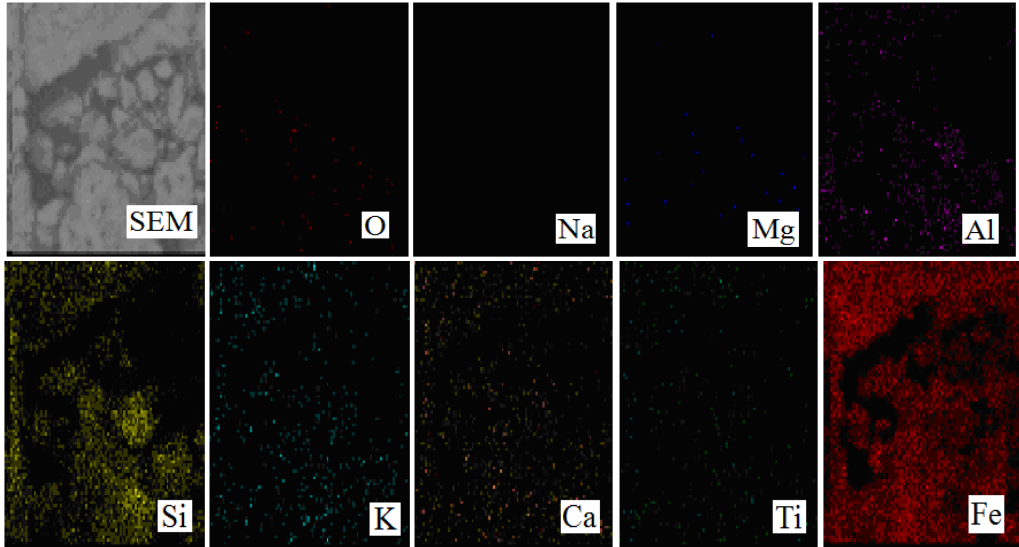


Şekil 7.10  $Fe_3O_4$  numunesinin x2000 kat büyütülmüş bölgedeki EDS analizi

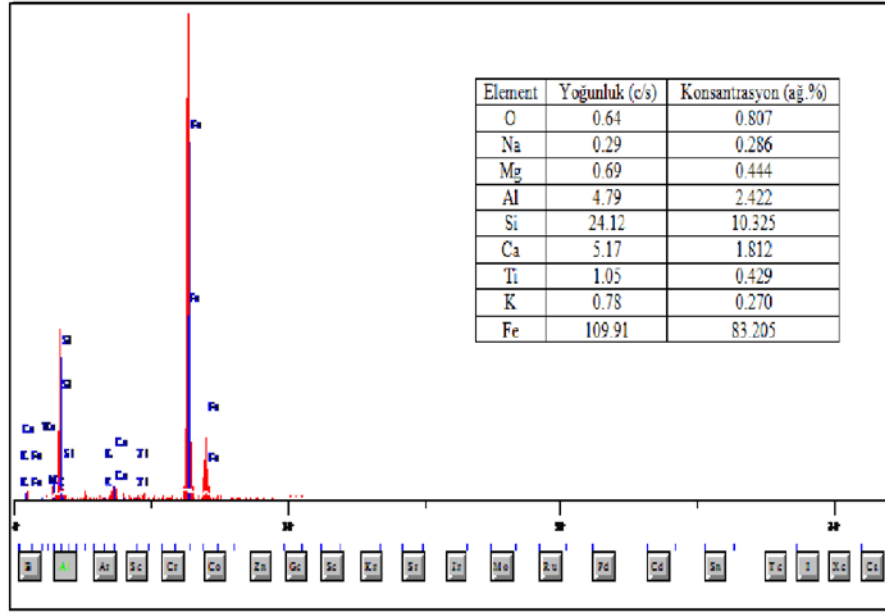
Şekil 7.9 ve Şekil 7.10 incelendiğinde deneysel olarak üretilen numunenin  $Fe_3O_4$  yapısında olduğu görülmektedir. Şekil 7.11'de ise, 1:1 oranındaki bentonit- $Fe_3O_4$  kompozitinin farklı bölgelerde belli oranlarda büyütülmüş taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Şekil 7.8 ve Şekil 7.11 incelendiğinde, 1:1 oranında manyetikleştirme yoluyla modifiye edilmiş bentonitin daha gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 7.11 Bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> numunesinin belli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 7.12 Bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> numunesinin x2000 kat büyütülmüş bölgedeki element analizi



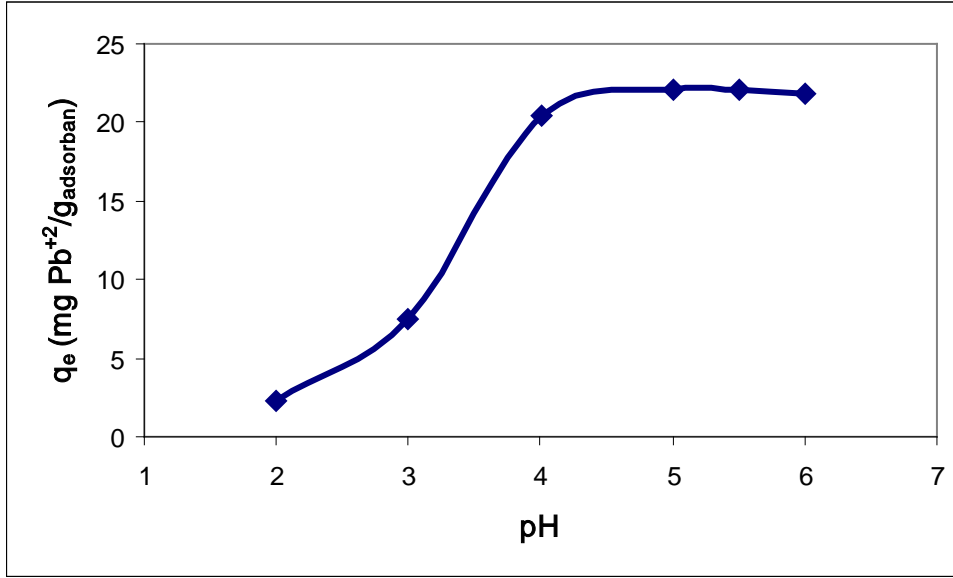
Şekil 7.13 Bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> numunesinin x2000 kat büyütülmüş bölgedeki EDS analizi

Şekil 7.12 ve Şekil 7.13’de verilen 1:1 oranındaki bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> numunesinin 2000 kat büyütülmüş bölgedeki element analizi ve yine aynı bölgedeki EDS analiz sonucu verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, bentonit kilinin yapısında demir iyonlarının gözlenmesi, modifiye işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.

## 7.2 Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları

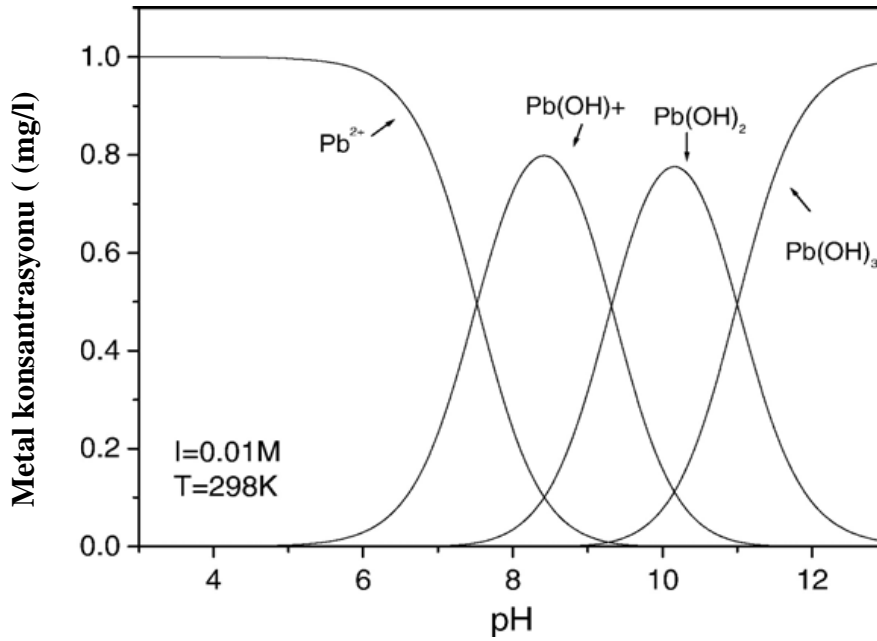
### 7.2.1 Pb<sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Kurşun giderimi üzerinde pH etkisini incelemek için, başlangıç konsantrasyonları 10 ppm olan ve pH’ları 2-6 aralığında değişen kurşun çözeltileri kullanılmıştır. 0.02 g kil-demir oksit varlığında yürütülen deneyler 40 dakikada tamamlanmıştır. Çözeltilerin pH’larının ayarlanması için 0.1 N HNO<sub>3</sub>-0.1 N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Pb<sup>+2</sup> adsorpsiyonuna pH’ın etkisi Şekil 7.14’de verilmiştir.



Şekil 7.14 pH etkisinin Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi

Kurşunun bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile adsorpsiyonunda en yüksek uzaklaştırma verimi pH 5.5'de gözlenmiştir. Düşük pH değerlerinde, adsorpsiyon verimi de düşmüştür. Bununla birlikte Şekil 7.15'de kurşuna ait teorik çökeltme eğrileri incelendiğinde Pb<sup>2+</sup>'nin pH 6'dan itibaren 0.9 mg/l konsantrasyon değerinde çökmekte olduğu görülmektedir [83].

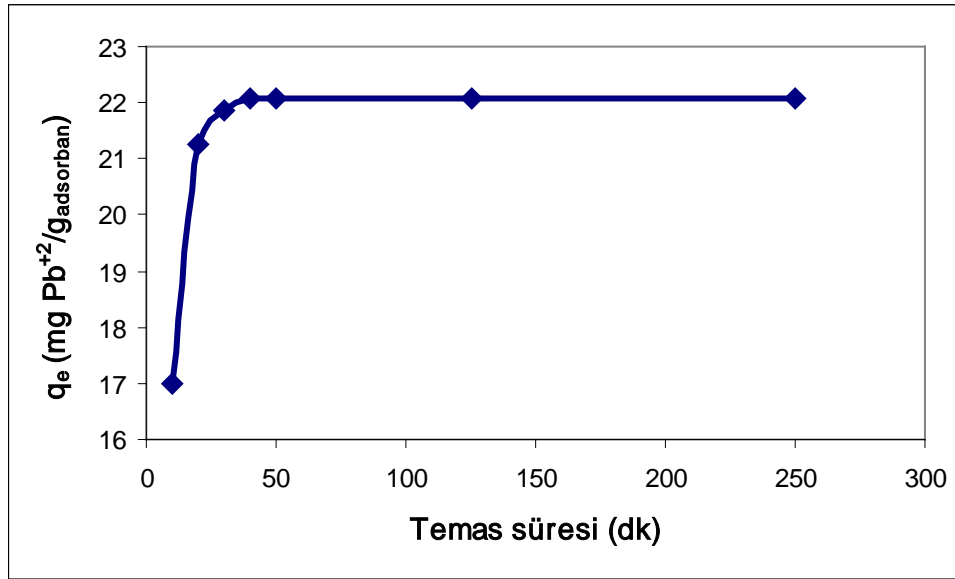


Şekil 7.15 Pb<sup>2+</sup> iyonunun sulu çözeltilerinin pH'a bağlı tür dağılım diyagramı [83]

pH 1 değerinde ise, bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitindeki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> partikülleri, asit saldırısına uğrayıp çözüdüğü ve adsorbanın yapısı bozulduğu için, deneysel olarak çalışılan aralık pH 2-6 olarak seçilmiştir [38]. Yapılan deneysel çalışmanın sonuçlarına göre, en iyi adsorpsiyonun pH 4-5.5 aralığında gerçekteşiği görölmektedir. Bu doğrultuda seçilen optimum pH değeri 22.09 mg/g adsorpsiyon kapasitesiyle pH 5.5 olarak belirlenmiştir. Optimum pH değeri; temas süresi, adsorban miktarı, metal konsantrasyonu gibi diğer faktörlerin etkisinin analizinde kullanılmıştır.

### 7.2.2 Temas Süresinin Pb<sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna Etkisi

Temas süresi adsorpsiyon üzerinde etkili parametrelerden biridir. Adsorban miktarı 0.02 gram alınarak başlangıç konsantrasyonu 10 ppm ve pH'ı 5.5 olan kurşun çözeltileriyle süreye bağlı deneyler yapılmıştır. Optimum adsorpsiyon koşullarının bulunması amacıyla genel çalışma prosedürü temas süresi 10-250 dakika aralığında değiştirilerek uygulanmıştır.

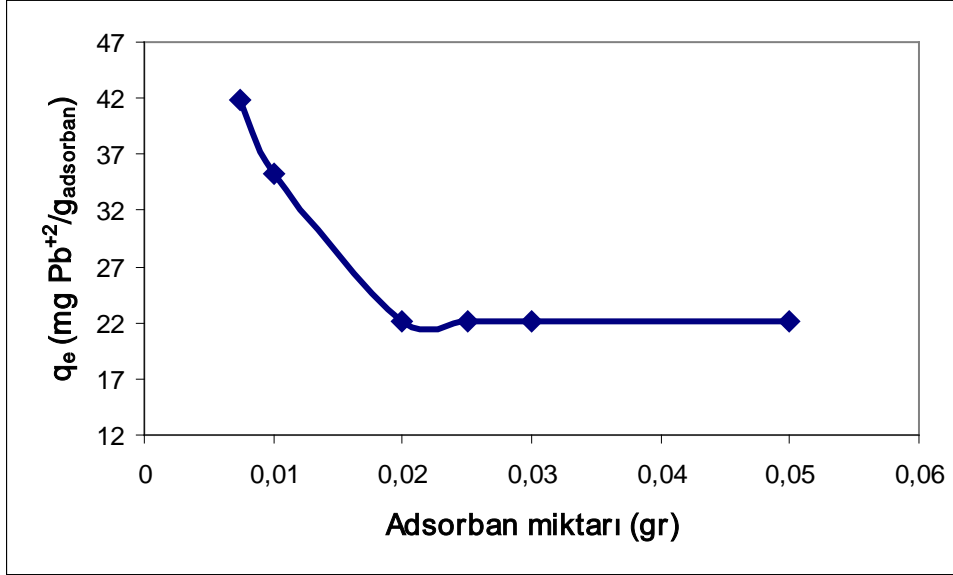


şekil 7.16 Temas süresinin Pb<sup>+2</sup> adsorpsiyonuna etkisi

şekil 7.16 incelendiğinde, 40. dakikadan itibaren adsorpsiyon kapasitesinde ihmal edilebilecek kadar az bir artış gözlemlenmektedir. Bu sonuç, reaksiyonun dengeye erişim süresinin 40 dakika olduğunu göstermektedir.

### 7.2.3 Adsorban Miktarının Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Etkisi

Adsorban miktarı da kurşun adsorpsiyonu üzerinde etkili bir diğer parametredir. Başlangıç konsantrasyonu 10 ppm ve pH'ı 5.5 olan kurşun çözeltileriyle 40 dakikalık temas süresine bağlı olarak yapılan deneylerde kullanılan adsorban dozu aralığı 0.0075-0.05 gramdır.



Şekil 7.17 Adsorban miktarının Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi

Yürütülen kesikli deneyler sonucu, Şekil 7.17'de verilen grafiğe göre, optimum adsorban miktarı, adsorpsiyon kapasitesinin doyumuna ulaştığı 0.02 gram bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> olarak belirlenmiştir.

### 7.2.4 Başlangıç Konsantrasyonunun Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Etkisi

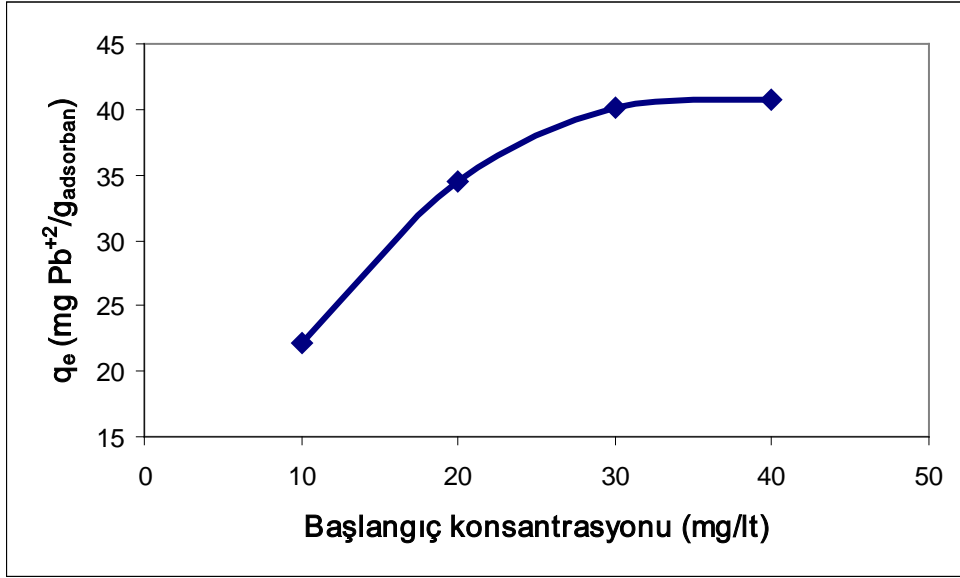
Kurşun başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi çalışılırken, Pb<sup>2+</sup> konsantrasyonunun atıksulardaki deşarj müsaade edilebilirliği ve Çizelge 7.3'de verilen deşarj standartları göz önüne alınarak başlangıç konsantrasyonu 10-150 ppm değerleri arasında tutulup, 4 farklı aralıkta incelenmiştir. Bu aralıklar,

- 1.Aralık; 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm ve 40 ppm Pb<sup>2+</sup>,
- 2.Aralık; 50 ppm, 60 ppm, 70 ppm ve 75 ppm Pb<sup>2+</sup>,
- 3.Aralık; 80 ppm, 90 ppm, 95 ppm ve 100 ppm Pb<sup>2+</sup>,
- 4.Aralık; 125 ppm, 135 ppm, 140 ppm ve 150 ppm Pb<sup>2+</sup> şeklindedir.

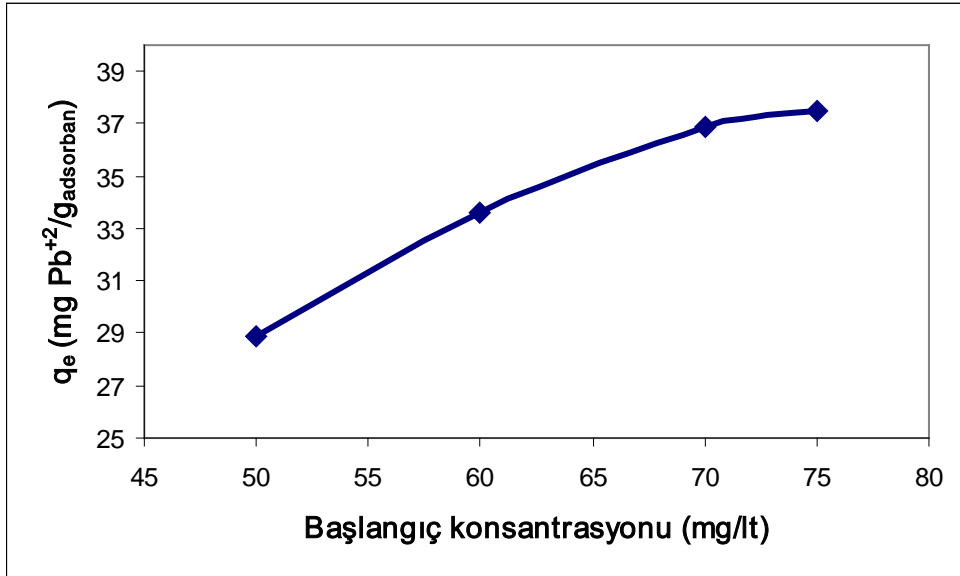
Çizelge 7.3 Endüstriyel proses atıksularındaki kurşun konsantrasyonları [84]

<b>Endüstri</b>	<b>Konsantrasyon (mg/l)</b>
Batarya üretimi	0.4-319.4
Partikül kurşun	0.4-66.5
Çözünür kurşun	0.5-25
Kaplama	0-150
Kaplama asit suyu	10
Televizyon tüpü üretimi	380-400
Baskılı devre kart üretimi	1.65
Cam üretimi	0.43-100
Porselen emaye kaplama	2.9
Klor alkali tesisi	1.16
Maden proses suyu	0.018-0.098
Cephane tesisi	6.5
Organik tetraetil kurşun üretimi	126.7-144.8
İnorganik tetraetil kurşun üretimi	66.1-84.9
Lastik hortum üretimi	63
Boya ve mürekkep formülasyonu	1-200
Boya üretimi	1.1-10
Pigment üretimi	0.2-843
Tekstil boyama	8.4
Çelik üretimi	0.47-1.39
Dökümhaneler	7.7-170

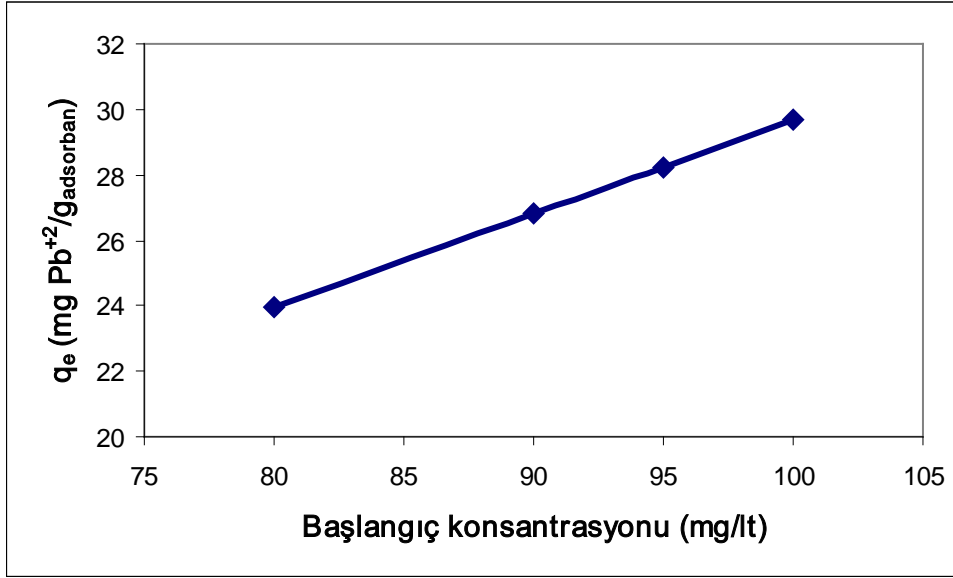
Deney koşulları pH 5.5'de, 1.Aralık için 0.02 gram, 2.Aralık için 0.075 gram, 3.Aralık için 0.15 gram ve 4.Aralık için 0.2 gram bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve 40 dakika temas süresi olarak seçilmiştir. Şekil 7.18, Şekil 7.19, Şekil 7.20 ve Şekil 7.21'de dört farklı aralık için başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi verilmiştir.



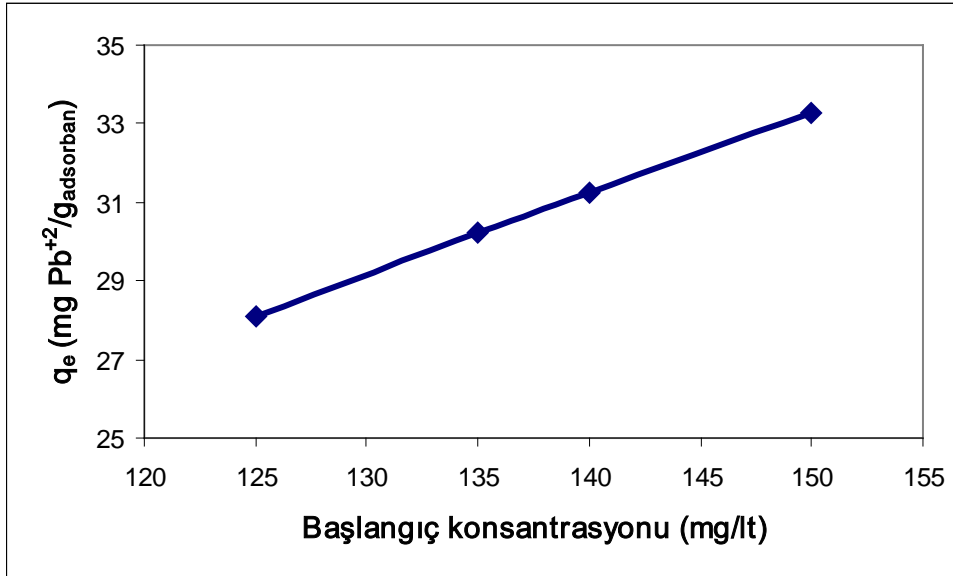
Şekil 7.18 1.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 7.19 2.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi



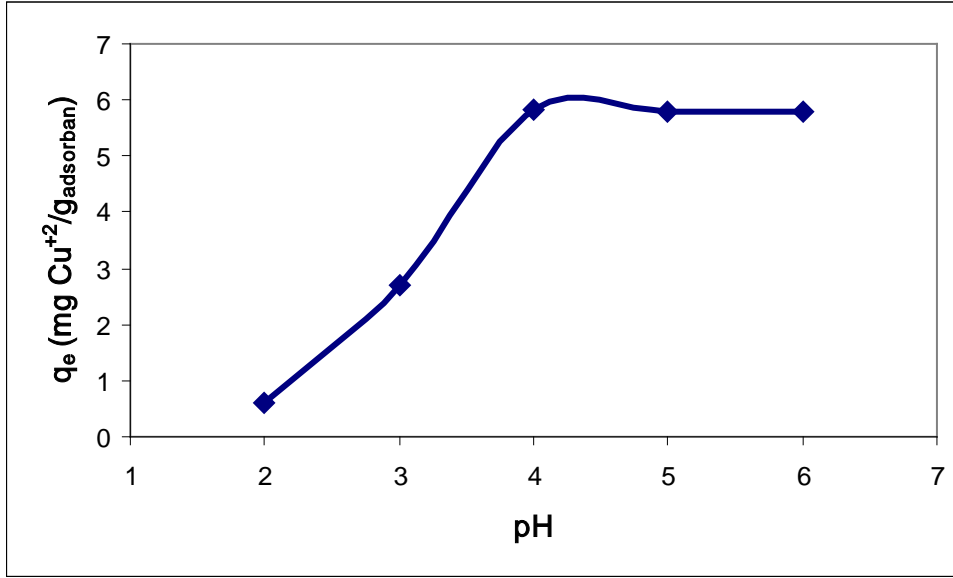
Şekil 7.20 3.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 7.21 4.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi

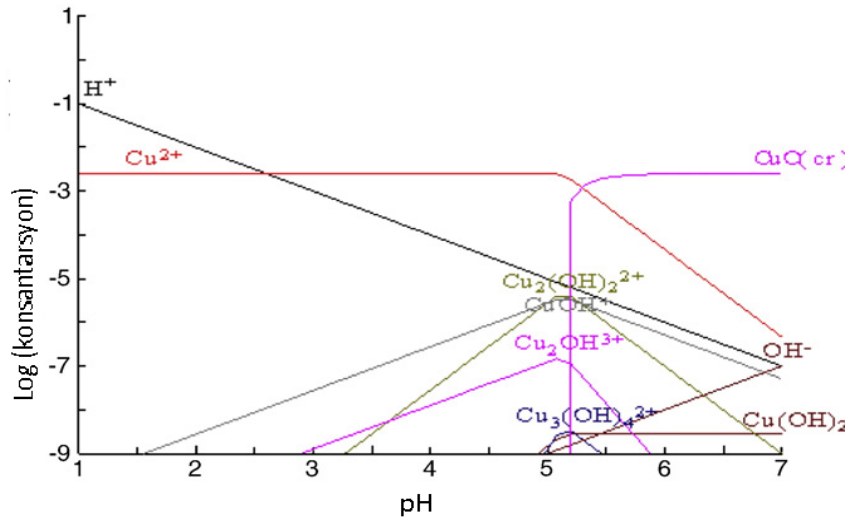
### 7.2.5 Cu<sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Sulu çözeltilerde bakır giderimi üzerinde pH etkisini incelemek için, başlangıç konsantrasyonları 10 ppm olan pH değerleri 2-6 arasında değişen bakır çözeltileri kullanılmış ve 0.075 gram bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> varlığında yürütülen deneyler 30 dakikada tamamlanmıştır. Çözeltilerin pH'larının ayarlanması için 0.1 N HNO<sub>3</sub>-0.1 N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna pH etkisi Şekil 7.22'de verilmiştir.



Şekil 7.22 pH etkisinin Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi

Yapılan deneyler sonucunda bakırın bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile adsorpsiyonunda en yüksek uzaklaştırma verimi pH 4'te görülmüştür. Düşük pH değerlerinde, adsorpsiyon verimi düşmüştür. Bununla birlikte Şekil 7.23'de verilen metallere ait teorik çökeltme eğrileri incelendiğinde Cu<sup>2+</sup>'nin yaklaşık pH 5.3'ten itibaren 0.01 mg/l konsantrasyon değerinde çökmekte olduğu görülmektedir [85]. pH 1 değerinde ise, bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitindeki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> partikülleri, asit saldırısına uğrayıp çözündüğü ve adsorbanın yapısı bozulduğu için, deneysel olarak çalışılan aralık pH 2-6 olarak seçilmiştir [38].

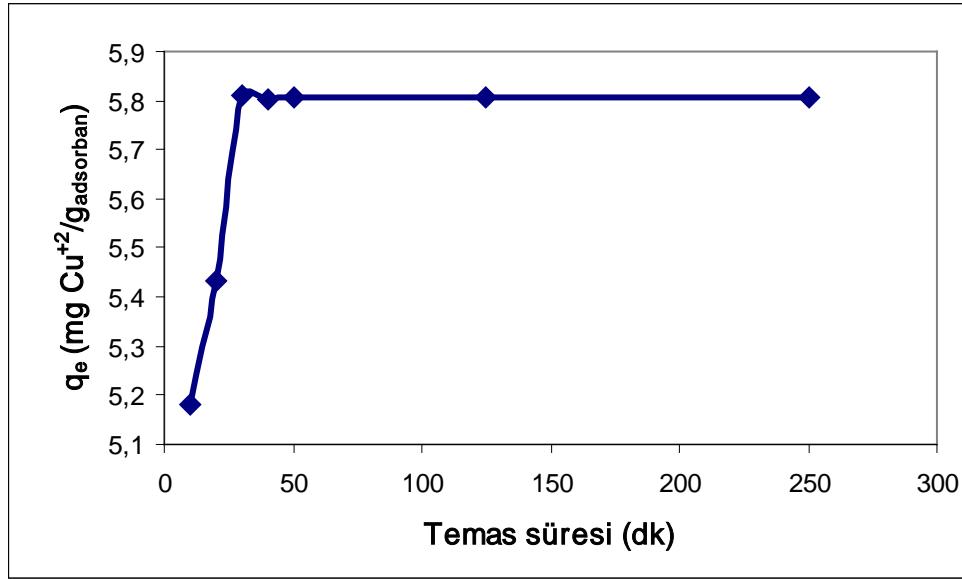


Şekil 7.23 Cu<sup>2+</sup> iyonunun sulu çözeltilerinin pH'a bağlı tür dağılım diyagramı [85]

Yapılan deneysel çalışmanın sonuçlarına göre, en iyi adsorpsiyonun pH 4-5.5 aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Bu doğrultuda seçilen optimum pH değeri 5.8 mg/g adsorpsiyon kapasitesiyle pH 4 olarak belirlenmiştir. Optimum pH değeri; temas süresi, adsorban miktarı, metal konsantrasyonu gibi diğer faktörlerin etkisinin analizinde kullanılmıştır.

### 7.2.6 Temas Süresinin $\text{Cu}^{+2}$ Adsorpsiyonuna Etkisi

Temas süresi adsorpsiyon üzerinde etkili parametrelerden biridir. Adsorban miktarı 0.075 gram alınarak başlangıç konsantrasyonu 10 ppm ve pH'ı 4 olan bakır çözeltileriyle süreye bağlı deneyler yapılmıştır. Optimum adsorpsiyon koşullarının bulunması amacıyla genel çalışma prosedürü temas süresi 10-250 dakika aralığında değiştirilerek uygulanmıştır.

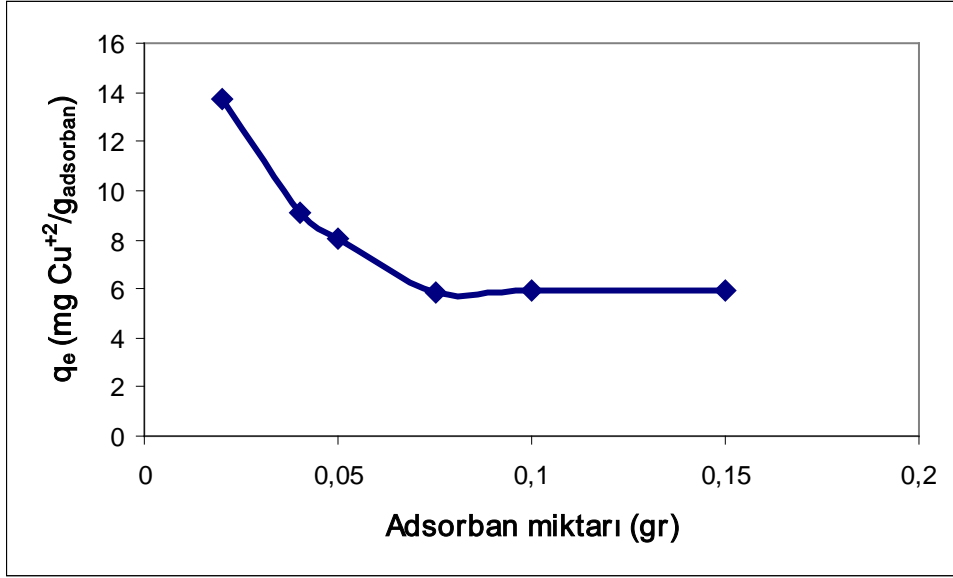


Şekil 7.24 Temas süresinin  $\text{Cu}^{+2}$  adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 7.24 incelendiğinde, 30. dakikadan itibaren adsorpsiyon kapasitesinde ihmal edilebilecek kadar az bir artış gözlemlenmektedir. Bu sonuç, reaksiyonun dengeye erişim süresinin 30 dakika olduğunu göstermektedir.

### 7.2.7 Adsorban Miktarının $\text{Cu}^{+2}$ Adsorpsiyonuna Etkisi

Sulu çözeltilerden bakır gideriminde optimum koşulların belirlenmesinde önemli olan bir diğer parametre de adsorban miktarıdır. Başlangıç konsantrasyonu 10 ppm ve pH'ı 4 olan bakır çözeltileriyle 30 dakikalık temas süresine bağlı olarak yapılan deneylerde kullanılan adsorban dozu aralığı 0.02-0.15 gramdır.



Şekil 7.25 Adsorban miktarının  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonuna etkisi

Yürütülen kesikli deneyler sonucu, Şekil 7.25’de verilen grafiğe göre, optimum adsorban miktarı, adsorpsiyon kapasitesinin doygunluğa ulaştığı 0.075 gram bentonit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  olarak belirlenmiştir.

### 7.2.8 Başlangıç Konsantrasyonunun $\text{Cu}^{+2}$ Adsorpsiyonuna Etkisi

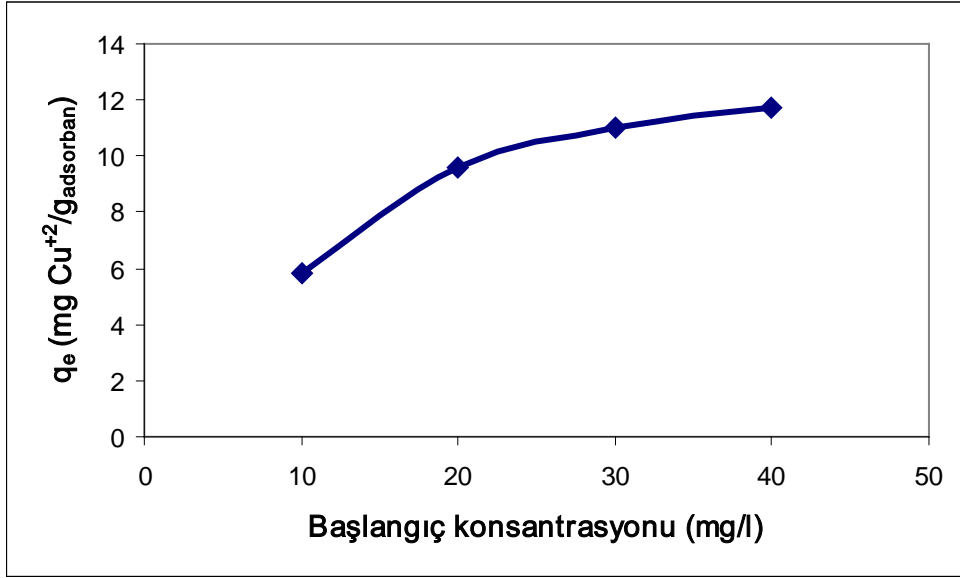
Bakır başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi çalışılırken,  $\text{Cu}^{+2}$  konsantrasyonunun atıksulardaki deşarj müsaade edilebilirliği ve Çizelge 7.4’de verilen deşarj standartları göz önüne alınarak başlangıç konsantrasyonu 10-150 ppm değerleri arasında tutulup, 4 farklı aralıkta incelenmiştir. Bu aralıklar,

- 1.Aralık; 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm ve 40 ppm  $\text{Cu}^{+2}$ ,
- 2.Aralık; 50 ppm, 60 ppm, 70 ppm ve 75 ppm  $\text{Cu}^{+2}$ ,
- 3.Aralık; 80 ppm, 90 ppm, 95 ppm ve 100 ppm  $\text{Cu}^{+2}$ ,
- 4.Aralık; 125 ppm, 135 ppm, 140 ppm ve 150 ppm  $\text{Cu}^{+2}$  şeklindedir.

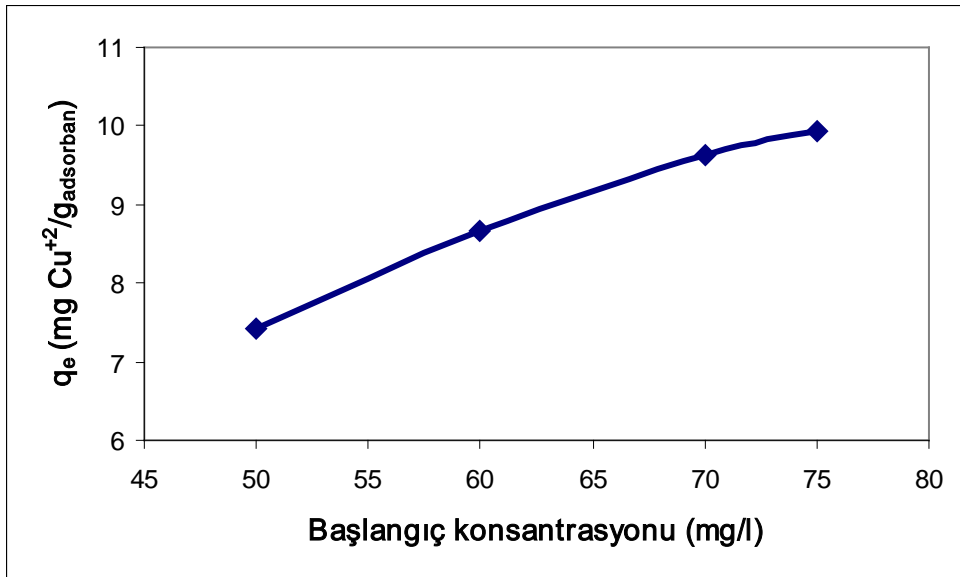
Çizelge 7.4 Endüstriyel proses atıksularındaki bakır konsantrasyonları [84]

<b>Endüstri</b>	<b>Konsantrasyon (mg/l)</b>
Cihaz üretimi	0.06-11
Entegre devre üretimi	0.23
Devre tahtası	16.5-77
Bakır kaplama banyosu durulama	2.2-183
Kaynak teli bakır kaplama	3.6-34
Yüzey durulama	0-150
Otomobil ısıtıcı üretimi	24-33
Metal sonkat	0.5-5
Gümüş kaplama	3-900
Pirinç kaplama	0.2-44
Pirinç işletmeleri durulama	4.4-888
Pirinç ve bakır tel işletmeleri	20-124
Bakır boru işletmeleri	70
Bakır madeni ekstraksiyonu	0.28-0.33
Altın madeni ekstraksiyonu	3.2-20
Asit madeni drenaj	0.12-128
Boya formülasyonu	0.04-0.4
Mürekkep formülasyonu	0.01-6.4
Ahşap koruma	0.05-1.1
Bakır sülfat üretimi	221-433
Petrol rafinerileri	0.1-0.4
Porselen parlatma	0-12
Zamk ve katkı kimyasalları	0-6

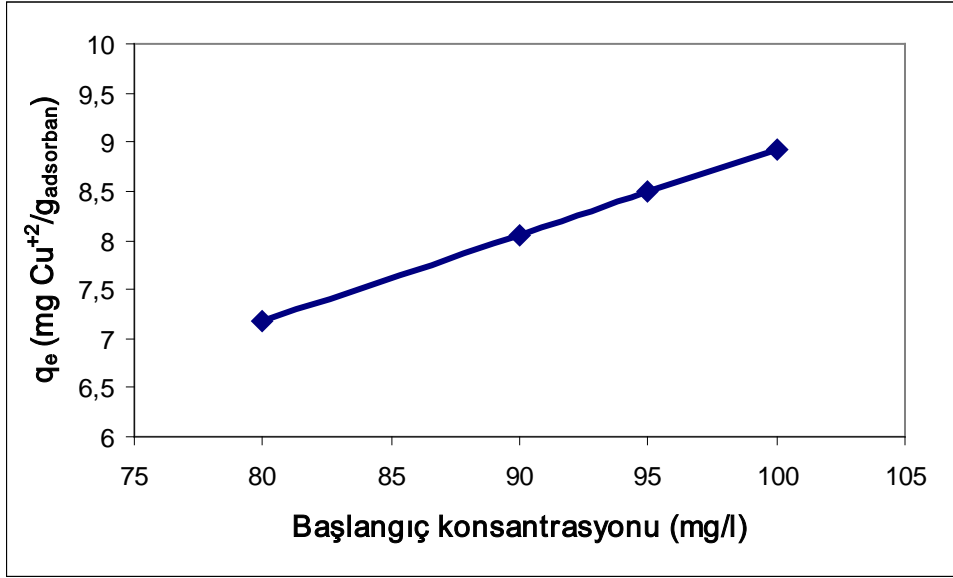
Deney koşulları pH 4'de, 1.Aralık için 0.075 gram, 2.Aralık için 0.3 gram, 3.Aralık için 0.5 gram ve 4.Aralık için 0.75 gram bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve 30 dakika temas süresi olarak seçilmiştir. Şekil 7.26, Şekil 7.27, Şekil 7.28 ve Şekil 7.29'da dört farklı aralık için başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi verilmiştir.



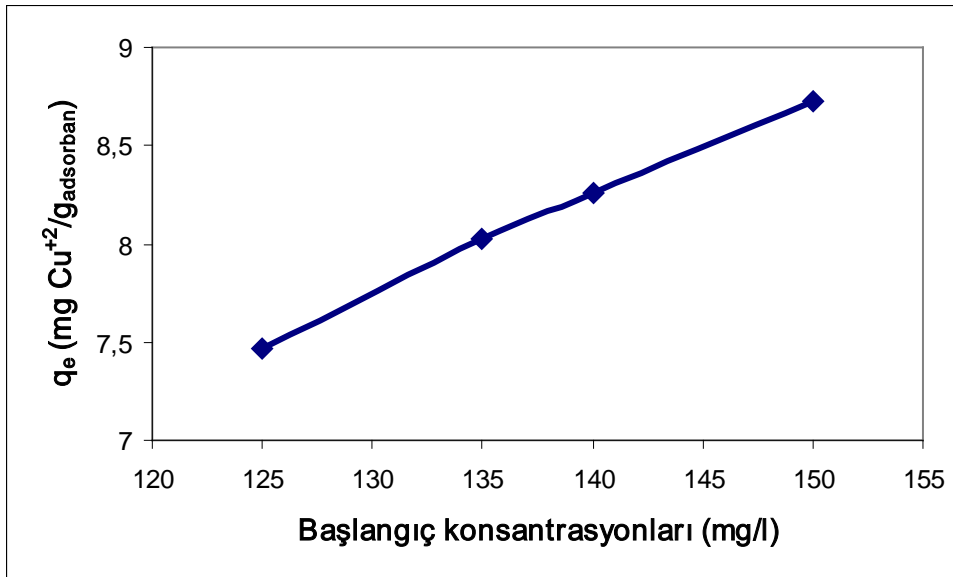
Şekil 7.26 1.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 7.27 2.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 7.28 3.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi

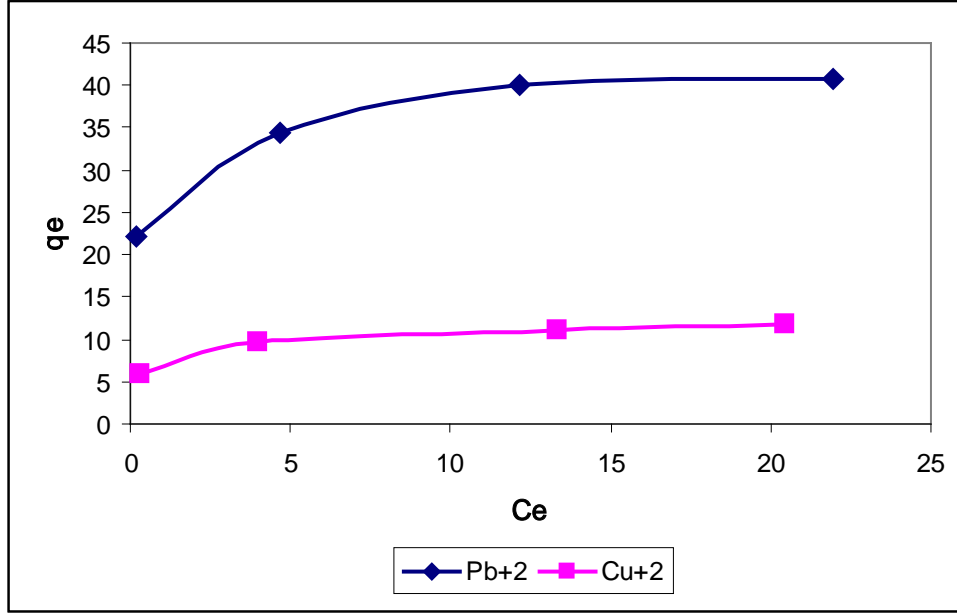


Şekil 7.29 4.Aralık başlangıç konsantrasyonunun Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna etkisi

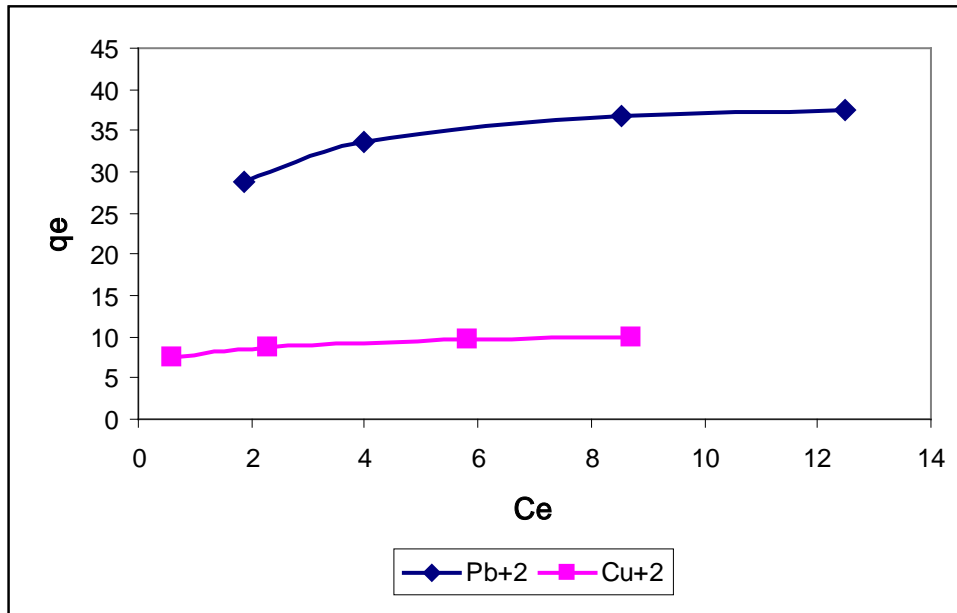
### 7.2.9 Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> için Adsorpsiyon Kapasiteleri

Şekil 7.30, Şekil 7.31, Şekil 7.32 ve Şekil 7.33’de dört farklı başlangıç konsantrasyonu aralığı için, çözeltide kalan metal iyon miktarlarına göre çizilen adsorpsiyon kapasitesi grafikleri verilmiştir. Doğal bentonitle yapılan çalışmada, 10 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> çözeltileriyle yapılmış adsorpsiyon sonucunda, adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla, 14.454 ve 1.79 mg/g olarak hesaplanmıştır [86]. Modifiye bentonit ile yapılan adsorpsiyon sonucu, 10 ppm başlangıç

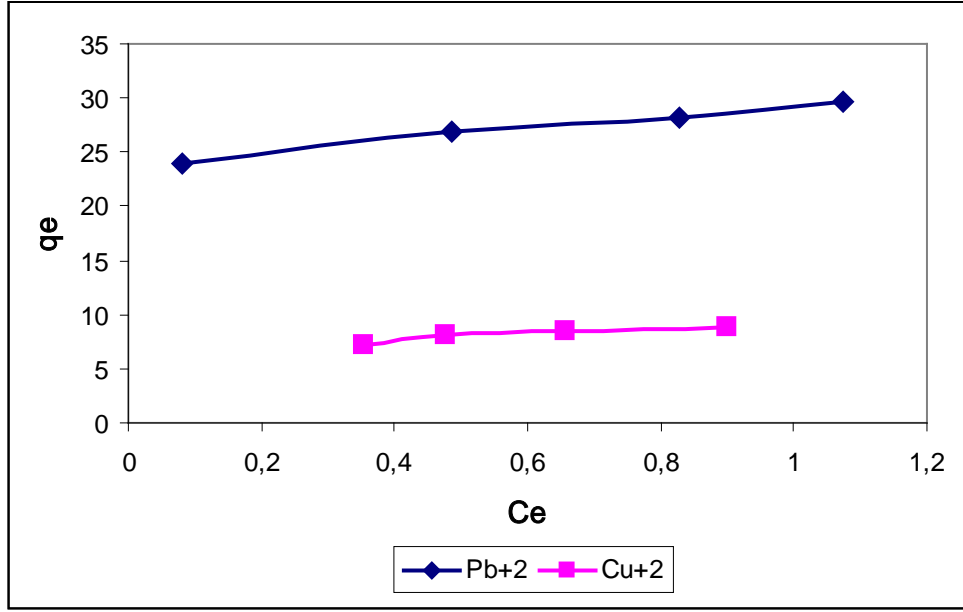
konsantrasyonunda,  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  çözeltileri için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 22.09 ve 5.81 mg/g olarak hesaplanmış olup, modifiye işleminin adsorpsiyon üzerinde olumlu etkisi görülmüştür.



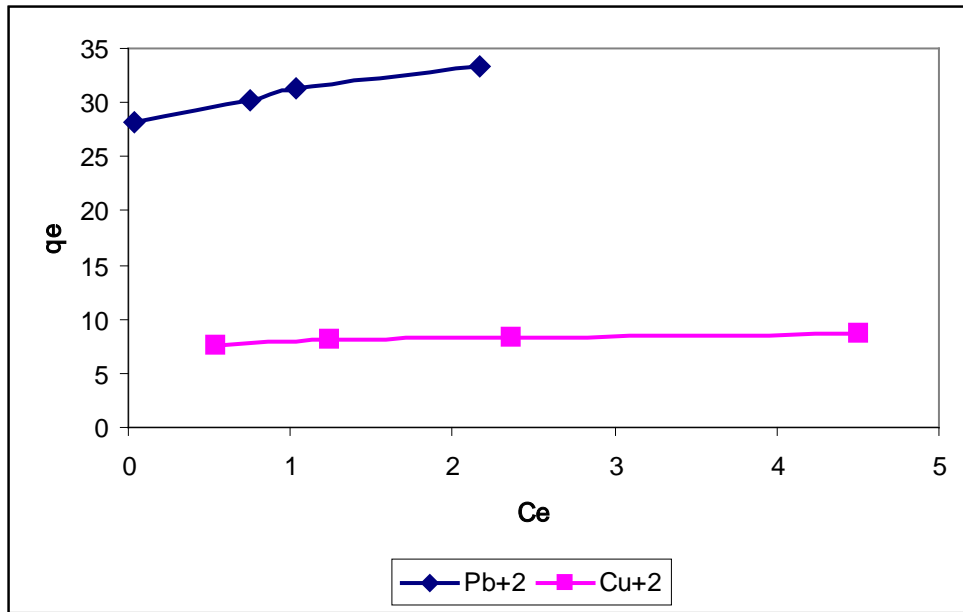
Şekil 7.30  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  metal iyonları için 1.aralıktaki adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 7.31  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  metal iyonları için 2.aralıktaki adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 7.32 Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> metal iyonları için 3.aralıktaki adsorpsiyon kapasiteleri

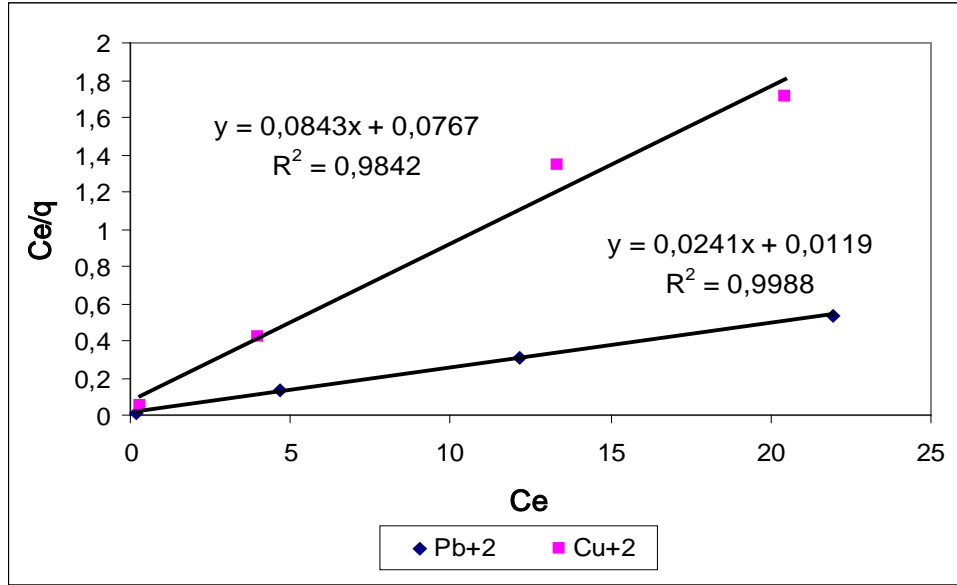


Şekil 7.33 Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> metal iyonları için 4.aralıktaki adsorpsiyon kapasiteleri

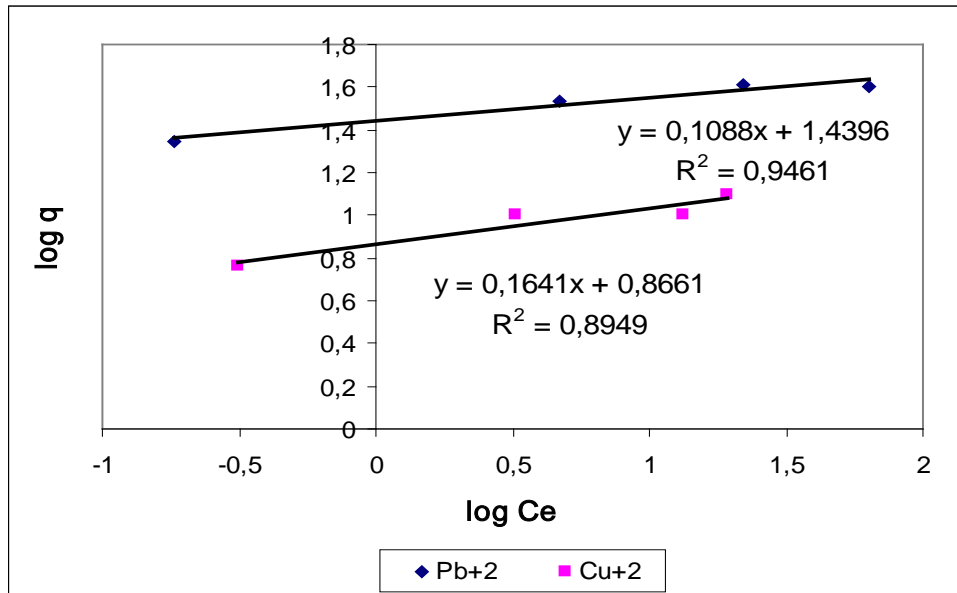
Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> için hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde, kurşun için dört farklı aralıktaki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 40.69, 37.52, 29.68 ve 33.26 mg/g, bakır için ise sırasıyla, 11.72, 9.94, 8.92 ve 8.73 mg/g olarak bulunmuştur.

### 7.3 Deneysel Sonuçların Adsorpsiyon İzotermine Uygulanması

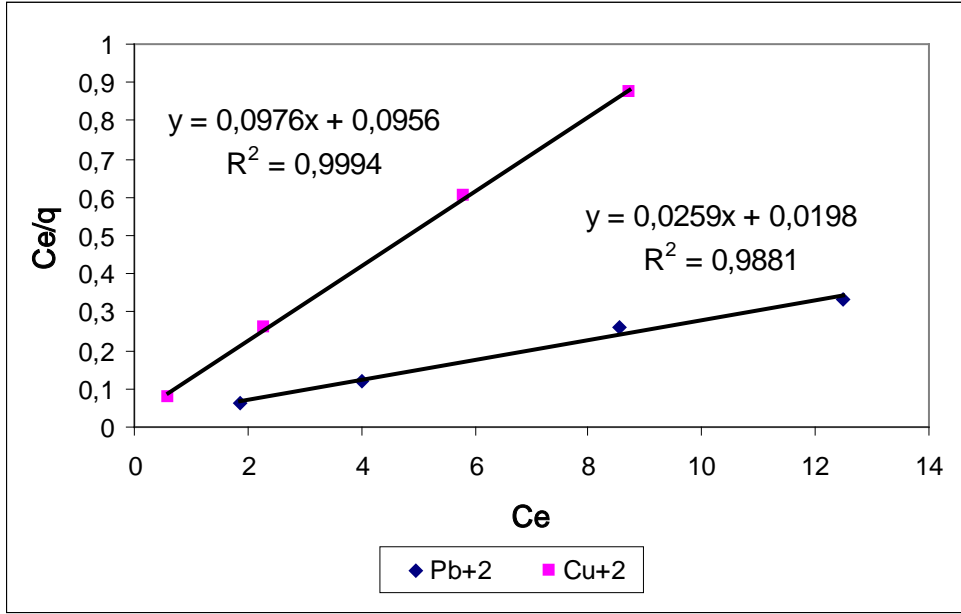
Bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> adsorbantı ile Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> metal iyonlarını ayrı ayrı içeren ve optimum koşullarda dört farklı aralıkta yürütülen adsorpsiyon deneylerine ait Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 7.34, Şekil 7.35, Şekil 7.36, Şekil 7.37, Şekil 7.38, Şekil 7.39, Şekil 7.40 ve Şekil 7.41’de verilmiştir.



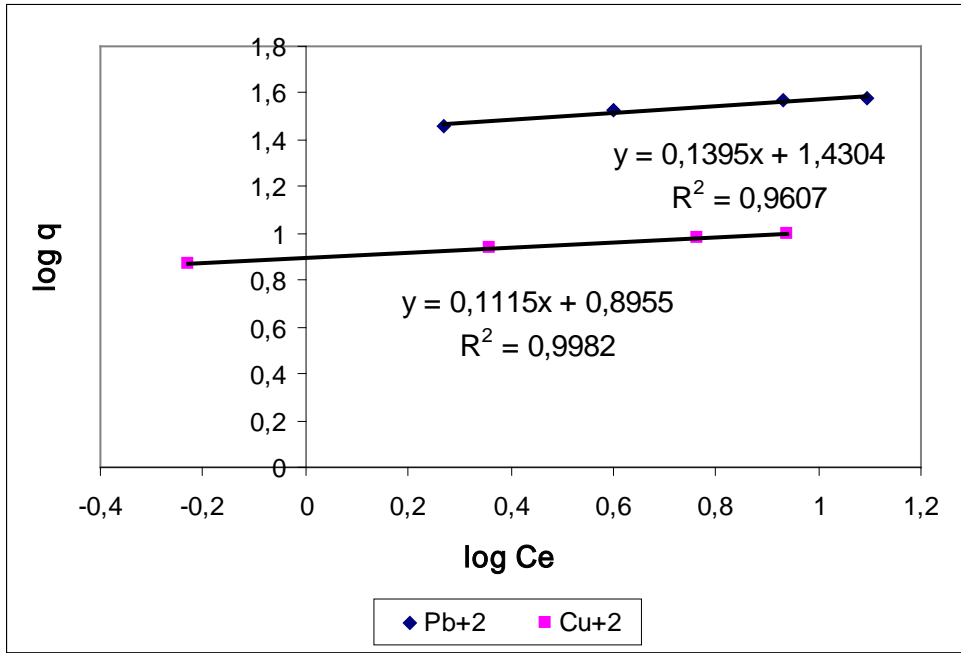
Şekil 7.34 1. Aralık Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir izotermi



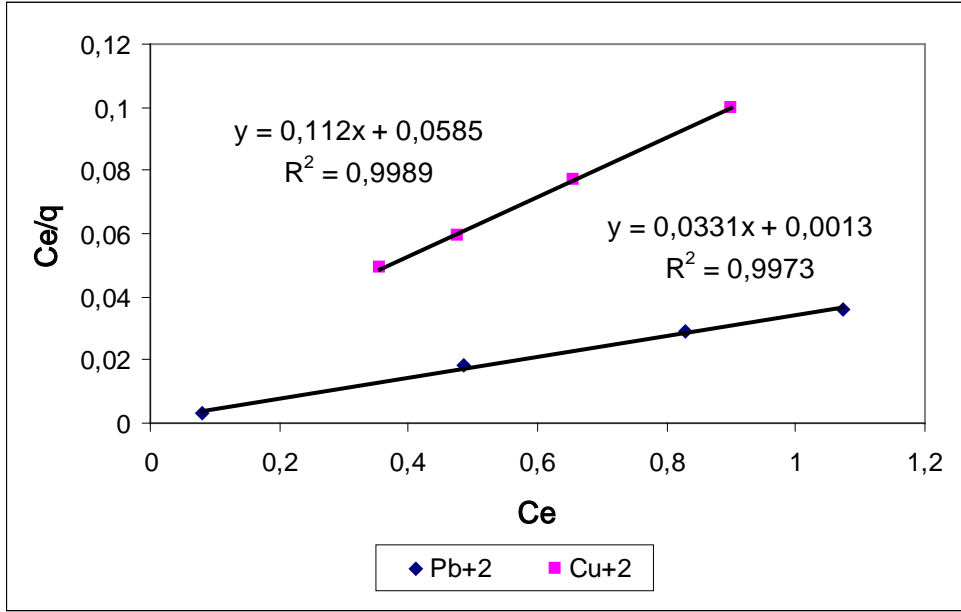
Şekil 7.35 1. Aralık Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonlarının Freundlich izotermi



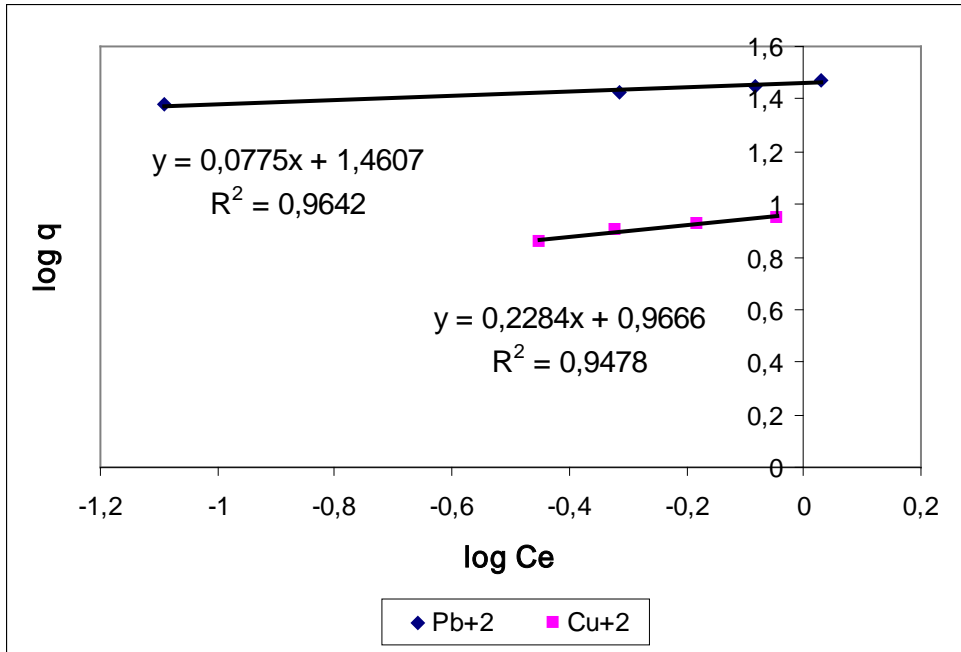
Şekil 7.36 2. Aralık Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir izotermi



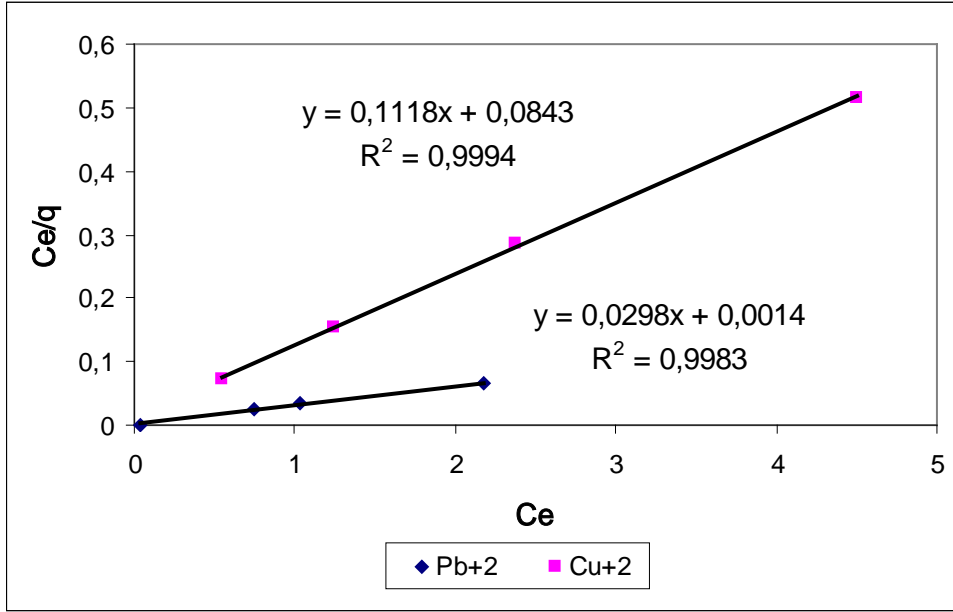
Şekil 7.37 2. Aralık Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonlarının Freundlich izotermi



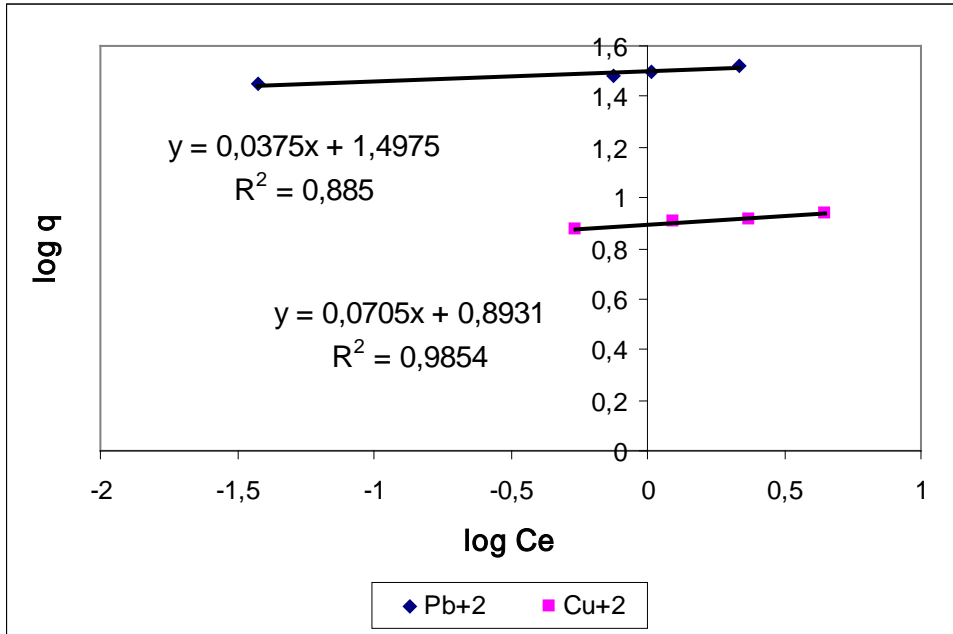
Şekil 7.38 3. Aralık Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir izotermi



Şekil 7.39 3. Aralık Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonlarının Freundlich izotermi

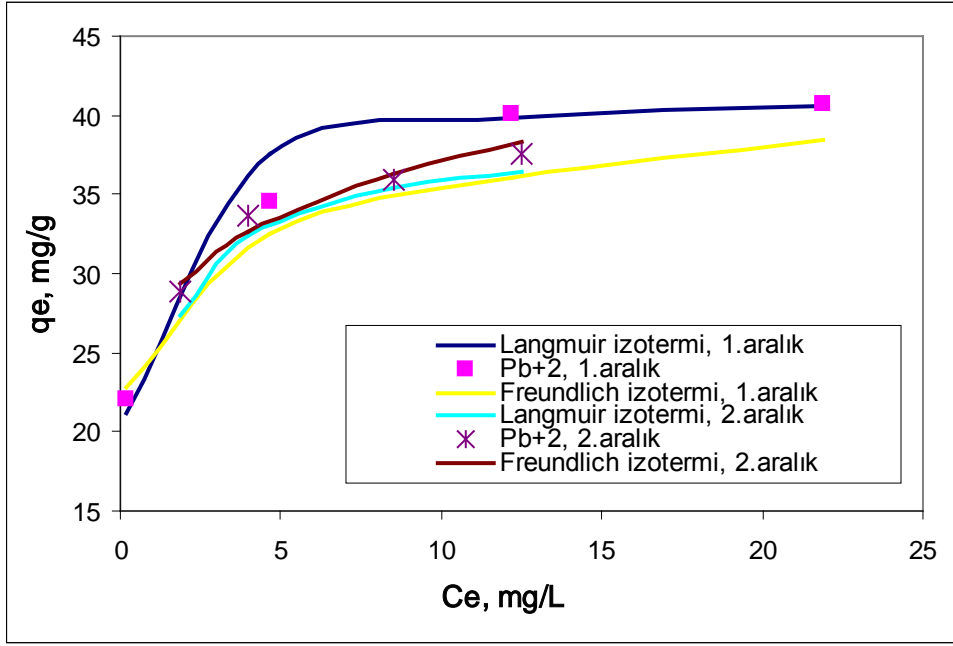


Şekil 7.40 4. Aralık Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir izotermi

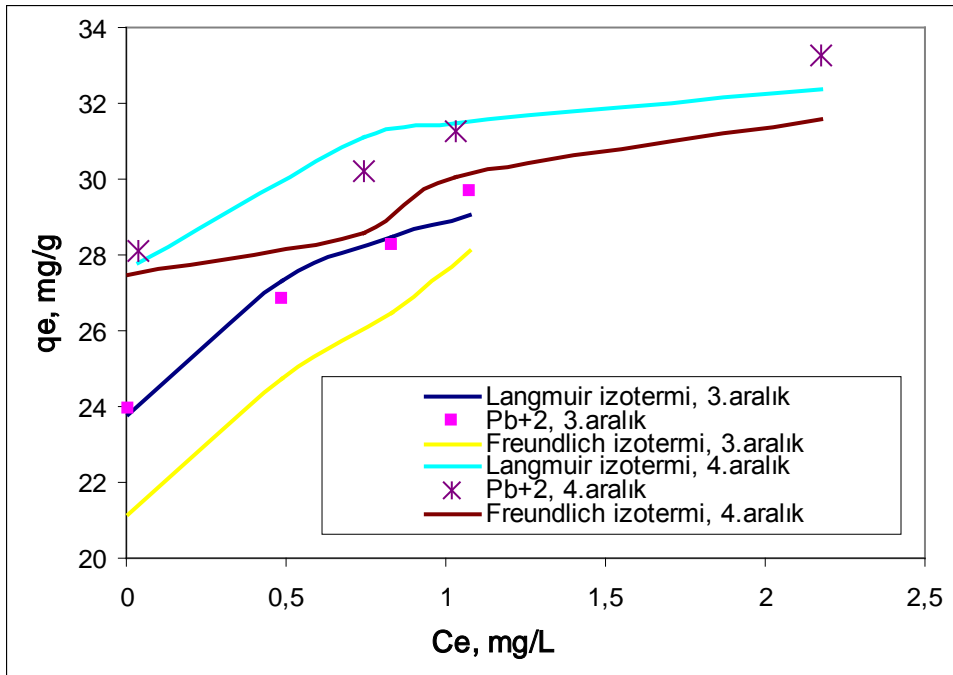


Şekil 7.41 4. Aralık Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonlarının Freundlich izotermi

Şekil 7.42 ve Şekil 7.43'de Pb<sup>+2</sup> iyonlarının dört aralık için, lineerleştirilmemiş Langmuir ve Freundlich denklemleri ile çizilmiş izoterm grafikleri verilmiştir.

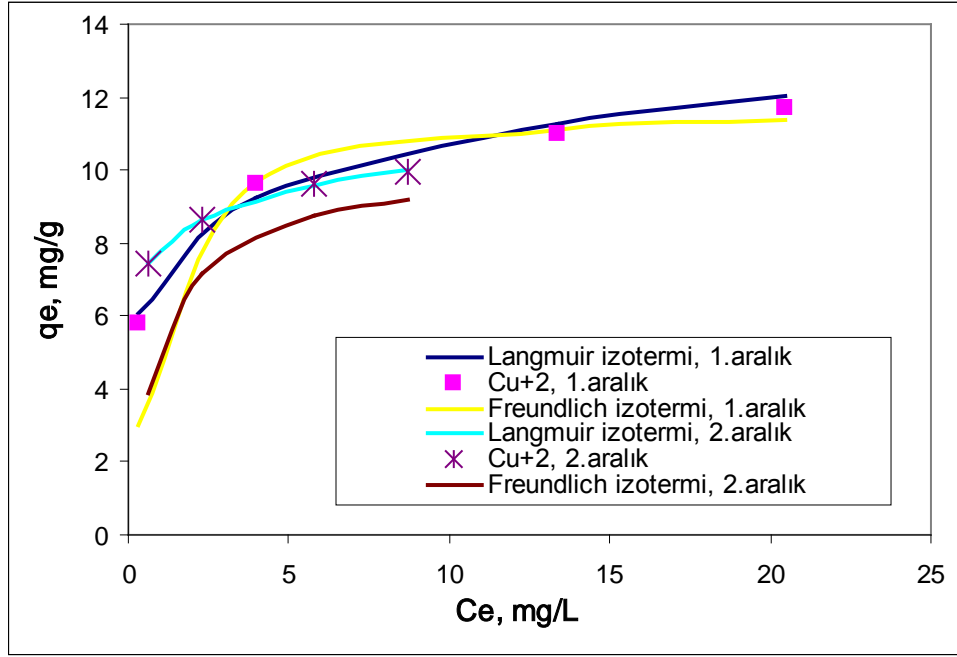


Şekil 7.42 1. ve 2. Aralık Pb<sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi

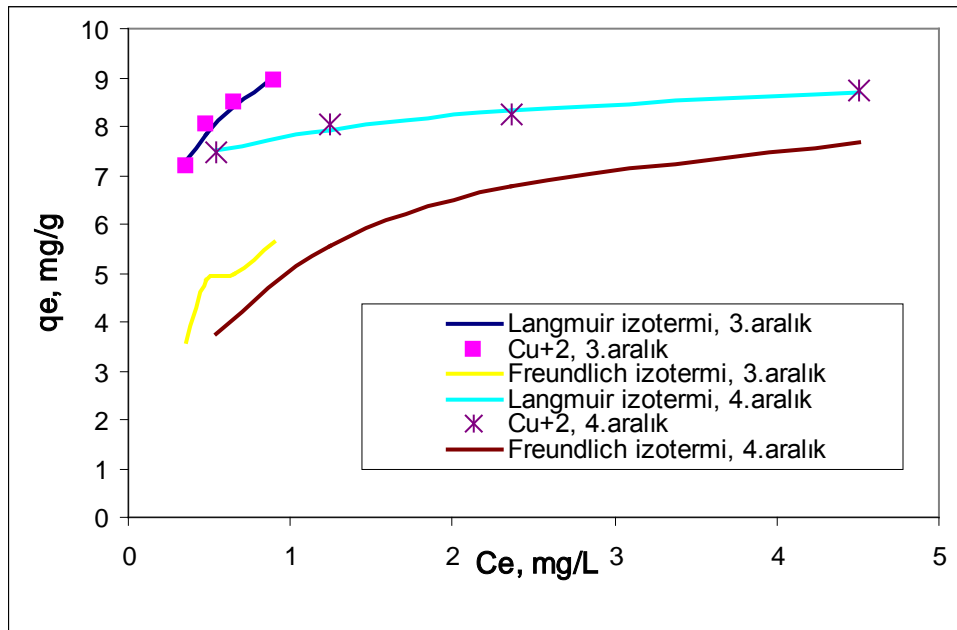


Şekil 7.43 3. ve 4. Aralık Pb<sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi

Şekil 7.44 ve Şekil 7.45'de Cu<sup>+2</sup> iyonlarının dört aralık için, lineerleştirilmemiş Langmuir ve Freundlich denklemleri ile çizilmiş izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 7.44 1. ve 2. Aralık Cu<sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi



Şekil 7.45 3. ve 4. Aralık Cu<sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi

Bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompoziti ile ağır metal adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri sırasıyla Çizelge 7.5 ve 7.6'da verilmiştir. Çizelgelerde gösterilen K<sub>L</sub>, adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabiti, q<sub>m</sub>, adsorban yüzeyinin tek tabaka kaplanması durumunda birim adsorban kütlesi başına tutulan

adsorbat miktarını, n, adsorpsiyon şiddetini yani adsorpsiyon kütlesi başına derişimin etkisini ve  $K_F$ , Freundlich sabitini belirtir. Adsorpsiyonun hangi tip izoterme uyup uymadığı ise, regrasyon katsayısı  $R^2$  değerlerine bakılarak incelenmiştir.

Çizelge 7.5 Bentonit- $Fe_3O_4$  ile  $Pb^{+2}$  adsorpsiyonunun adsorpsiyon izoterm sabitleri

Konsantrasyon aralığı (ppm $Pb^{+2}$ )	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	n	$K_F$ (L/g)	$R^2$
10-40	41.49	2.025	0.9988	9.191	27.51	0.9461
50-75	38.61	1.308	0.9881	7.168	26.94	0.9607
80-100	30.21	2.546	0.9973	12.90	28.88	0.9642
125-150	33.55	2.129	0.9983	26.66	31.44	0.885

Çizelge 7.6 Bentonit- $Fe_3O_4$  ile  $Cu^{+2}$  adsorpsiyonunun adsorpsiyon izoterm sabitleri

Konsantrasyon aralığı (ppm $Cu^{+2}$ )	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	n	$K_F$ (L/g)	$R^2$
10-40	11.86	1.099	0.9842	6.093	7.346	0.8949
50-75	10.245	1.021	0.9994	8.968	7.861	0.9982
80-100	8.928	1.914	0.9989	4.373	9.259	0.9478
125-150	8.94	1.326	0.9994	14.18	7.818	0.9854

Farklı konsantrasyon aralıklarında elde edilen denklemlerin eğim ve kesim noktalarından Langmuir ve Freundlich sabitleri hesaplanmıştır. Regrasyon katsayısı  $R^2$  değerlerine bakıldığında, her iki metal için adsorpsiyonun Langmuir izoterme uygulanabilir olduğu görülmektedir. Buradan bentonit- $Fe_3O_4$  kompoziti ile metal gideriminin tek tabakalı adsorpsiyon olduğu sonucu elde edilmiştir. Ayrıca n değerinin 1'den büyük olması da fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini gösterir [41].

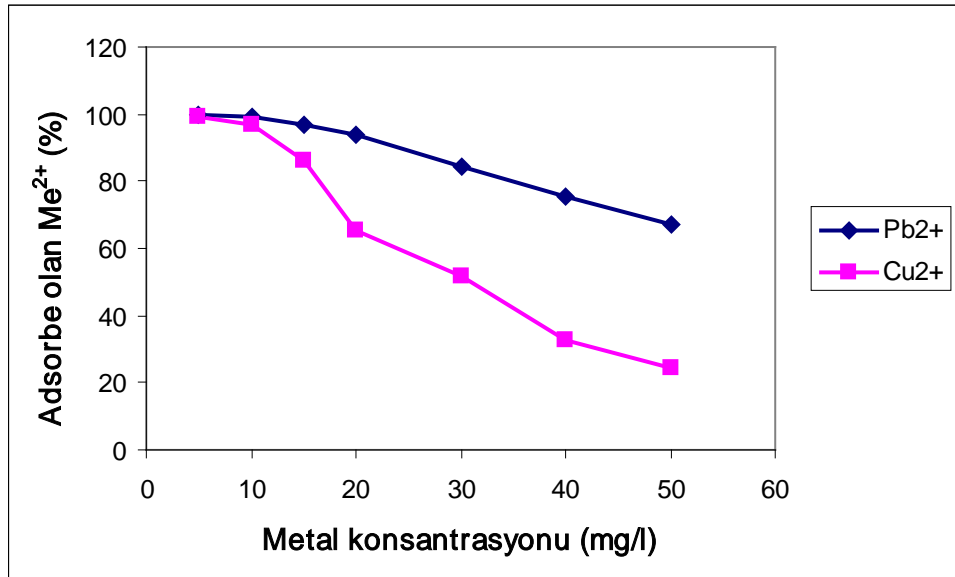
Maksimum adsorplama kapasitesi kurşun için; 10-40, 50-75, 80-100, 125-150 ppm aralıklarında sırasıyla, 41.49, 38.61, 30.21, 33.55 mg/g, bakır için ise sırasıyla; 11.86, 10.245, 8.928, 8.94 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için hesaplanan boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabitinin 0-1 arasında değerler alması, elverişlilik durumunun sağlandığını işaret etmektedir. Yapılan çalışmalarda  $R_L$  değerleri kurşun için; 10-40, 50-75, 80-100, 125-150 ppm aralıklarında sırasıyla, 0.730-0.022, 0.209-0.057, 0.829-0.267, 0.926-0.177, bakır için ise sırasıyla; 0.745-0.0425, 0.623-0.101, 0.595-0.367, 0.580-0.143 aralığındadır. Bu değerlere bakılarak, adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir.

#### 7.4 Sulu Çözeltilerin Her İki metali İçermesi Durumunda Ağır Metal Giderimi

Kurşun ve bakır iyonlarını beraber içeren ikili sistemde, bentonit- $Fe_3O_4$  adsorbanının seçiciliğini belirlemek için, başlangıç konsantrasyonu 5-50 ppm aralığında değişen çözeltilerle adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deney koşulları, pH 4.5, bentonit- $Fe_3O_4$  miktarı 0.075 gram ve temas süresi 35 dakika olarak belirlenmiştir.

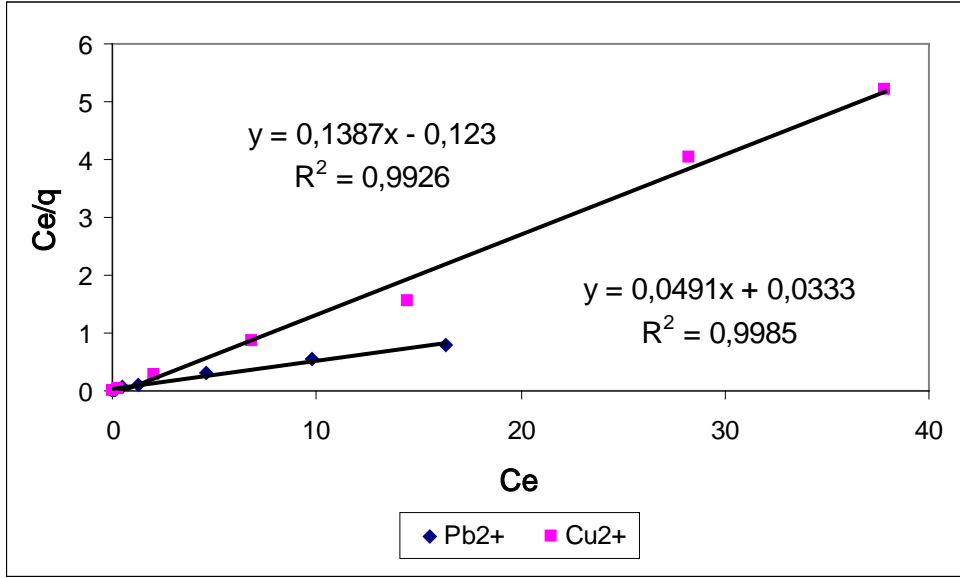
Şekil 7.46'da görüldüğü üzere her iki metalin çözeltide var olması durumunda düşük konsantrasyonlarda giderim %'leri oldukça yüksek iken giriş konsantrasyonunun artmasıyla bu değerlerin düştüğü tespit edilmiştir.



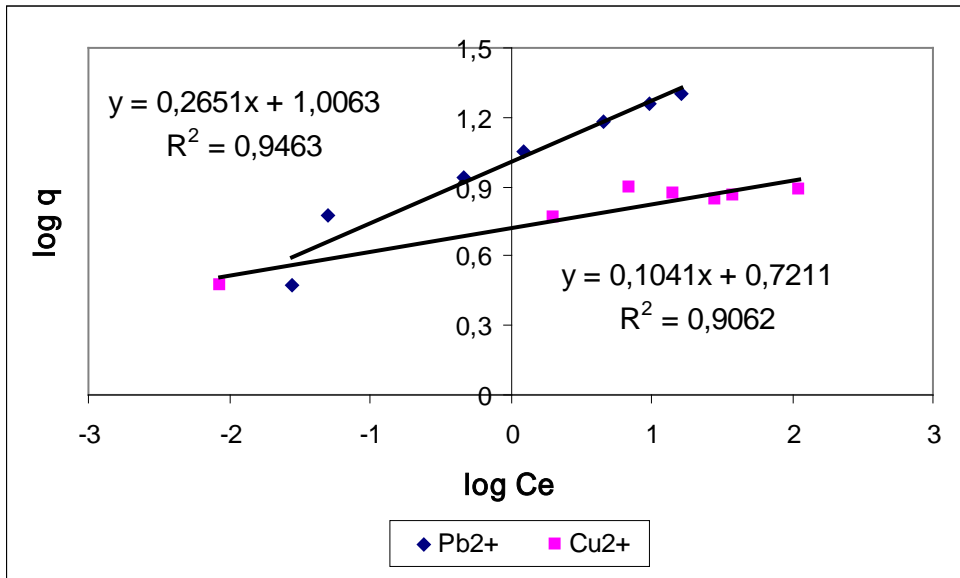
Şekil 7.46 Başlangıç konsantrasyonunun  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  adsorpsiyonuna etkisi

#### 7.5 Sulu Çözeltilerin Her İki metali İçermesi Durumunda Modelleme

Sulu çözeltinin kurşun ve bakır metalini aynı anda içermesi durumunda incelenen adsorpsiyon sonucu hesaplanan Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 7.47, Şekil 7.48'de gösterilmiştir.

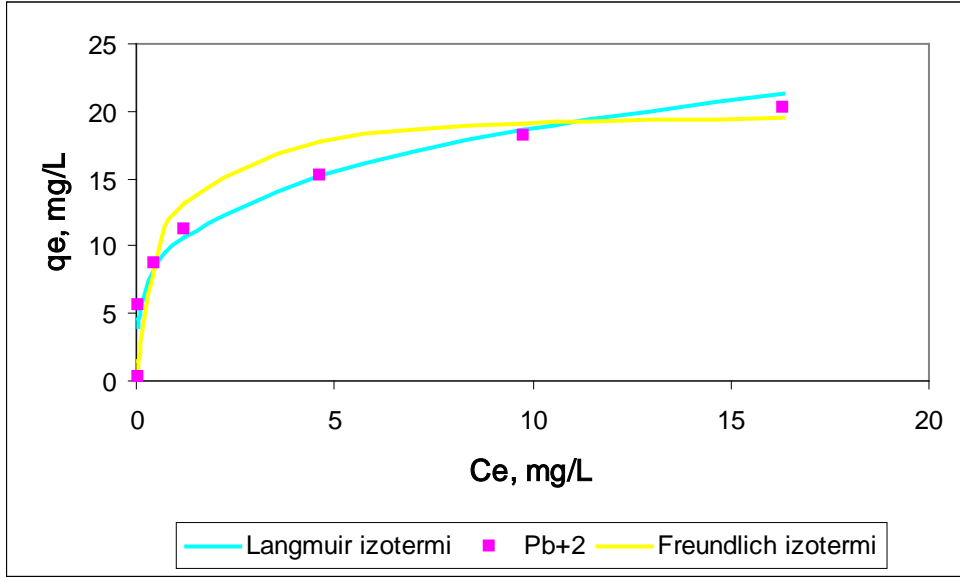


Şekil 7.47 Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonlarının Langmuir izotermi

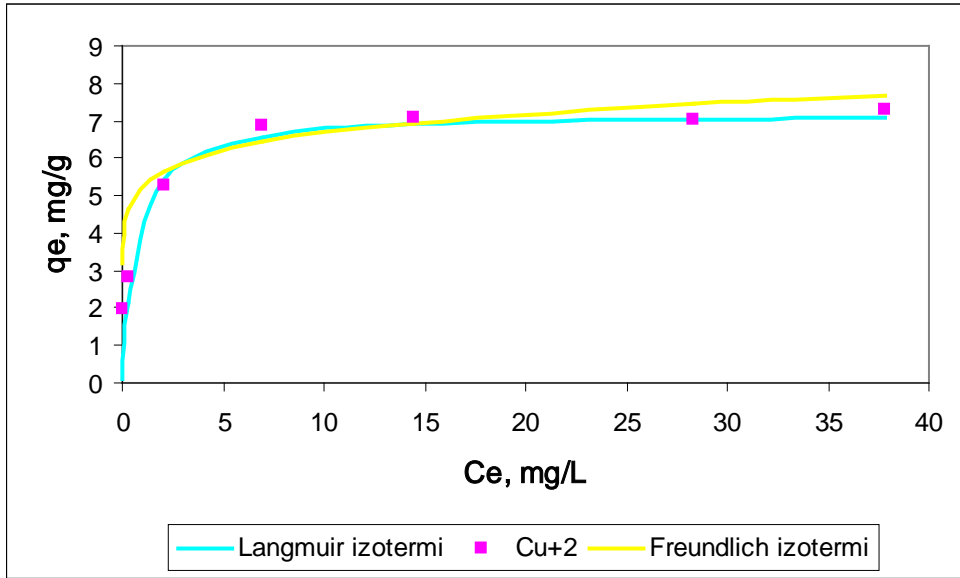


Şekil 7.48 Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonlarının Freundlich izotermi

Şekil 7.49 ve Şekil 7.50'de ikili sistem için, Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonlarının, lineerleştirilmemiş Langmuir ve Freundlich denklemleri ile çizilmiş izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 7.49 İkili karışımda  $Pb^{+2}$  iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi



Şekil 7.50 İkili karışımda  $Cu^{+2}$  iyonlarının Langmuir ve Freundlich izotermi

$Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  için Langmuir ve Freundlich izotermilerinden hesaplanan adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 7.7'de verilmektedir.

Çizelge 7.7 Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> adsorpsiyonunun adsorpsiyon izotermi sabitleri

Metal	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>	N	K <sub>F</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>
Pb <sup>+2</sup>	20.366	1.474	0.9985	3.772	10.146	0.9463
Cu <sup>+2</sup>	7.209	1.127	0.9926	9.606	5.261	0.9062

Çizelge 7.7'ye göre, Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> metallerini birlikte içeren çözeltilerde, her iki metal için de korelasyon katsayısı R<sup>2</sup>'nin 1'e daha yakın olması sebebiyle adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmektedir.

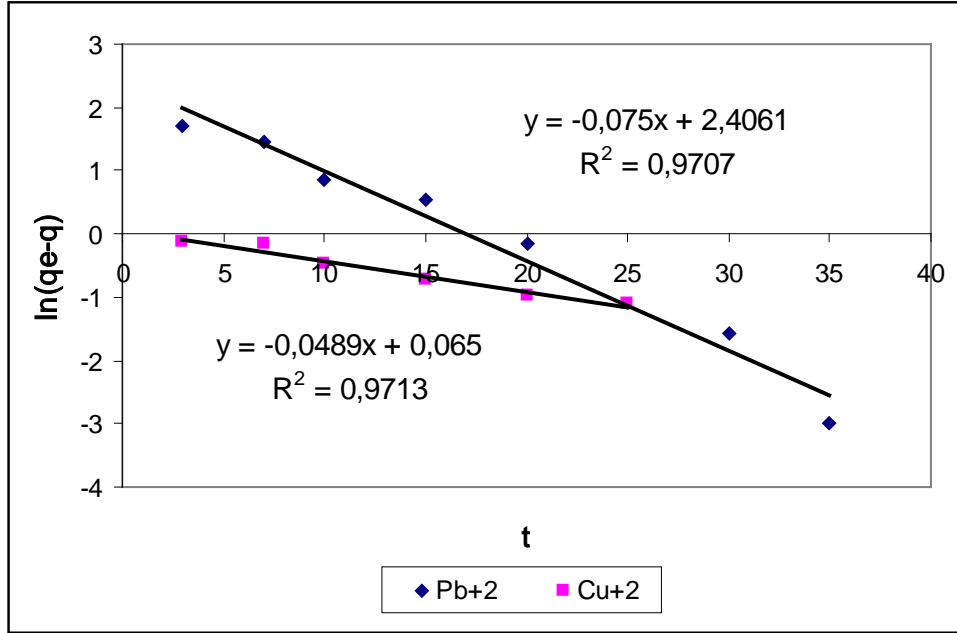
Maksimum adsorplama kapasitesi kurşun için; 5-50 ppm aralığında 20.366 mg/g, bakır için ise; 7.209 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri, çözeltilerin tek metal içermesi durumuna göre doğal olarak daha az hesaplanmıştır. Ayrıca, kurşunun adsorpsiyon kapasitesinin, bakıra göre daha yüksek çıkması, bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitinin metal seçiciliğinin Pb<sup>+2</sup>>Cu<sup>+2</sup> olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni ise, iyonik yarıçapı 0.96Å olan bakırın, kendisiyle aynı değerlikli olan ancak iyonik yarıçapı 1.32Å olan kurşuna kıyasla daha fazla su molekülü adsorbe ederek daha büyük bir hidrate yarıçapına sahip olması ve daha küçük hidrate yarıçapına sahip olan kurşunun kil-demir oksit tarafından daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilmesidir [48].

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için hesaplanan boyutsuz R<sub>L</sub> (dağılma) sabitinin 0-1 arasında değerler alması, elverişlilik durumunun sağlandığını işaret etmektedir. Kurşun ve bakırın çözeltide beraber bulunmaları durumundaki yapılan çalışmalarda R<sub>L</sub> değerleri kurşun için; 0.960-0.0399, bakır için ise; 0.990-0.0229 aralığındadır. Bu değerlere bakılarak, adsorpsiyonun elverişli olduğu söylenebilir.

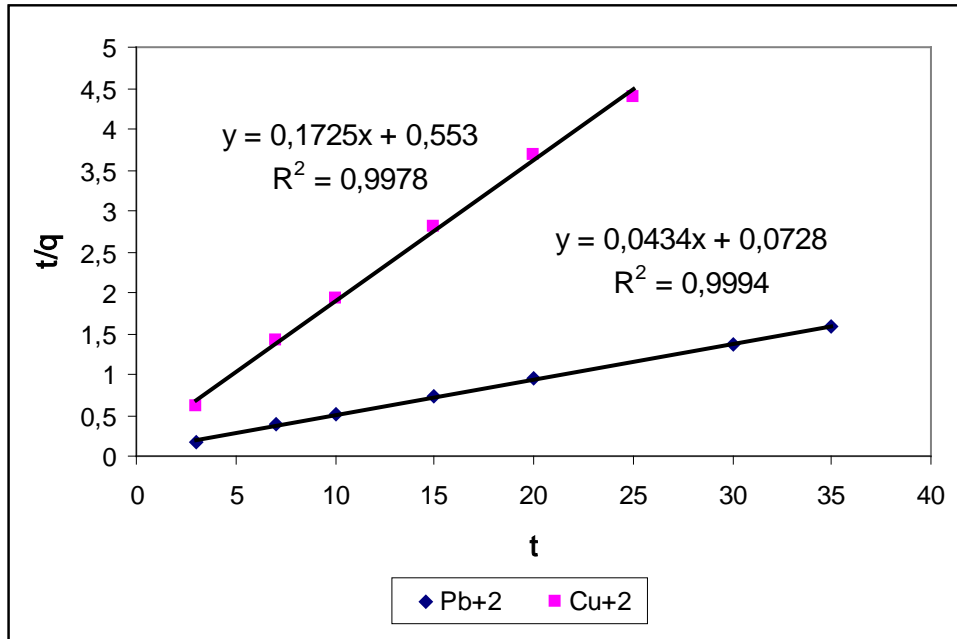
## 7.6 Adsorpsiyon Kinetiği Sonuçları

Adsorpsiyon kinetiği, sulu çözeltilerdeki çözünmüş maddenin, adsorban madde tarafından tutunma hızını tanımlayan adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gerekli zamanı açıklamaktadır. Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> için yapılan deneysel kinetik çalışmalarında, yalancı birinci derece kinetik modeli (Lagergren eşitliği) ve yalancı ikinci derece kinetik modeli eşitliklerine göre analiz yapılmıştır. Şekil 7.51, Şekil 7.52, Şekil 7.53, Şekil 7.54, Şekil 7.55, Şekil 7.56, Şekil 7.57 ve Şekil 7.58'de, Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup>

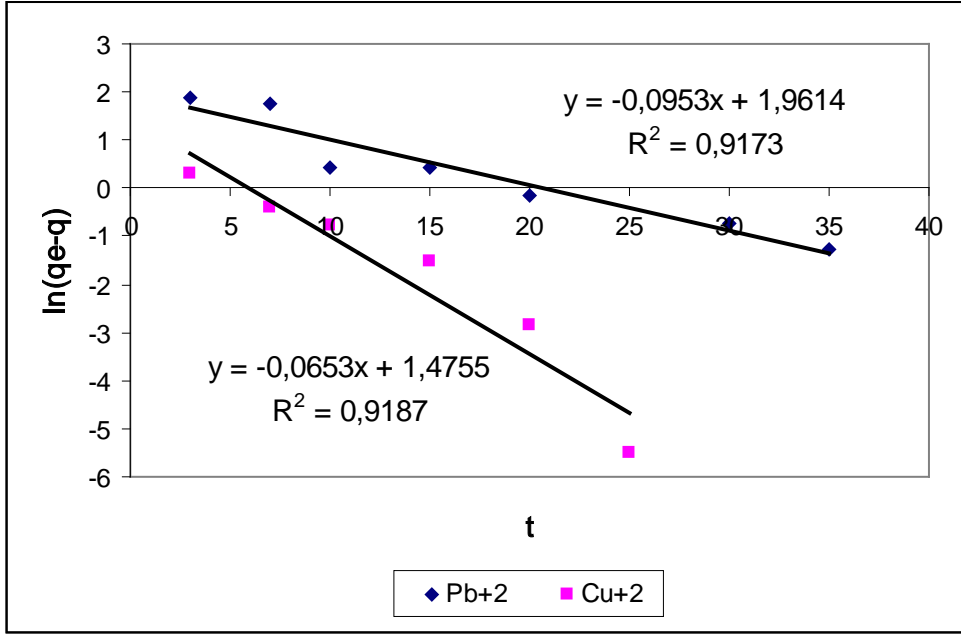
için farklı konsantrasyonlarda incelenen birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği sonuçları verilmiştir.



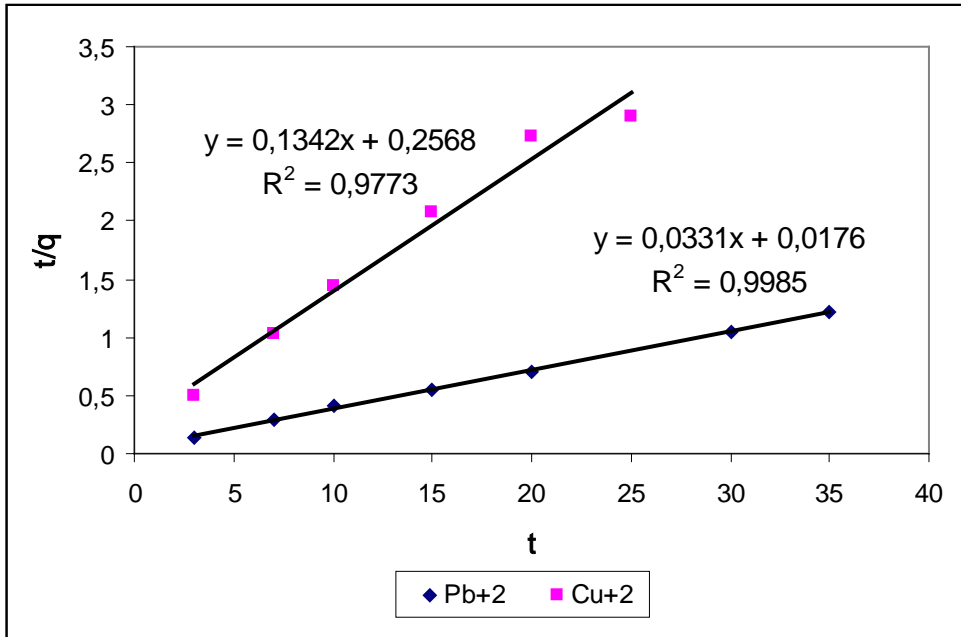
Şekil 7.51 10 ppm Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği



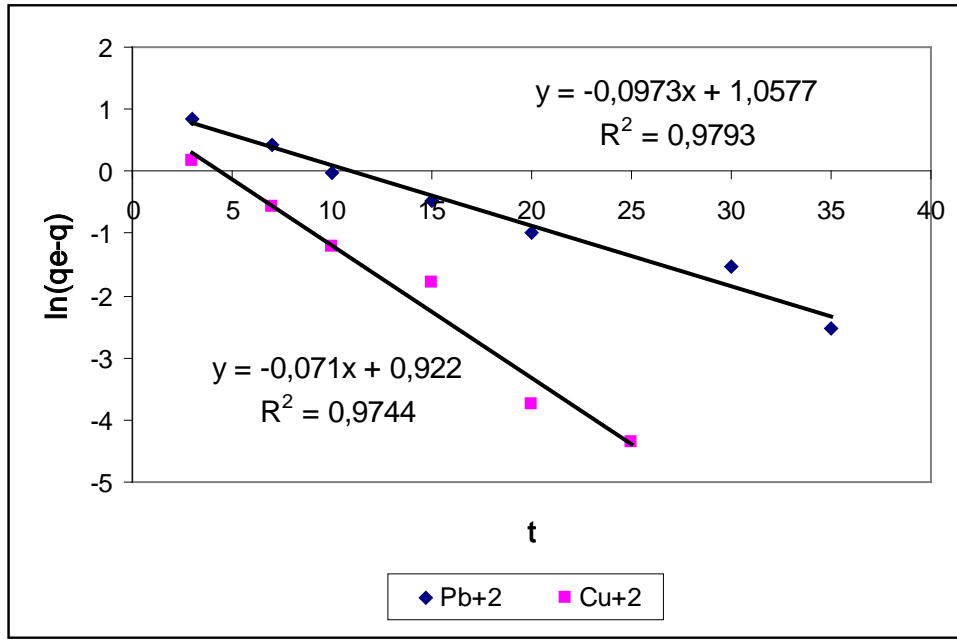
Şekil 7.52 10 ppm Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği



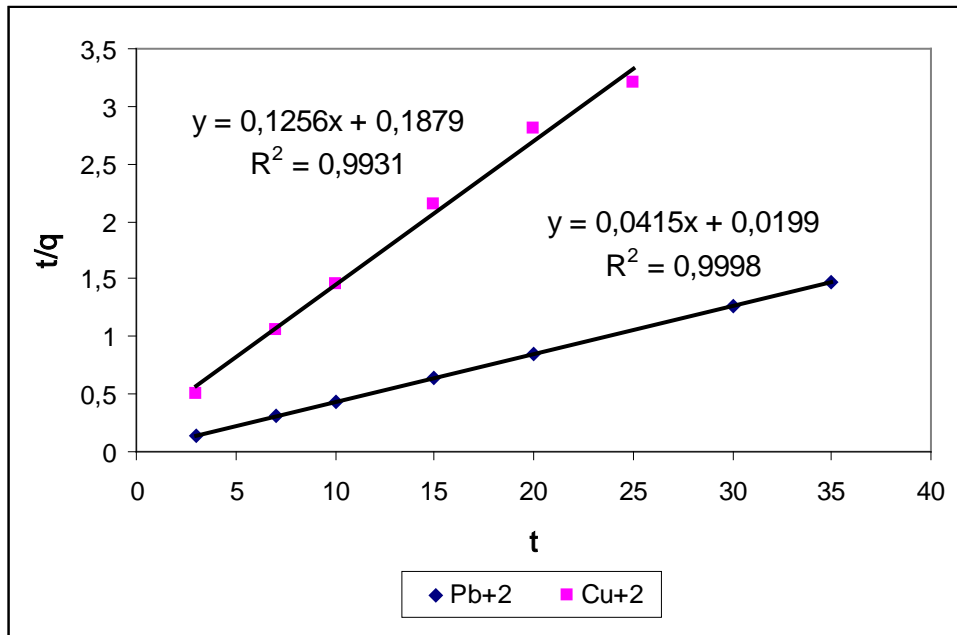
Şekil 7.53 50 ppm Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği



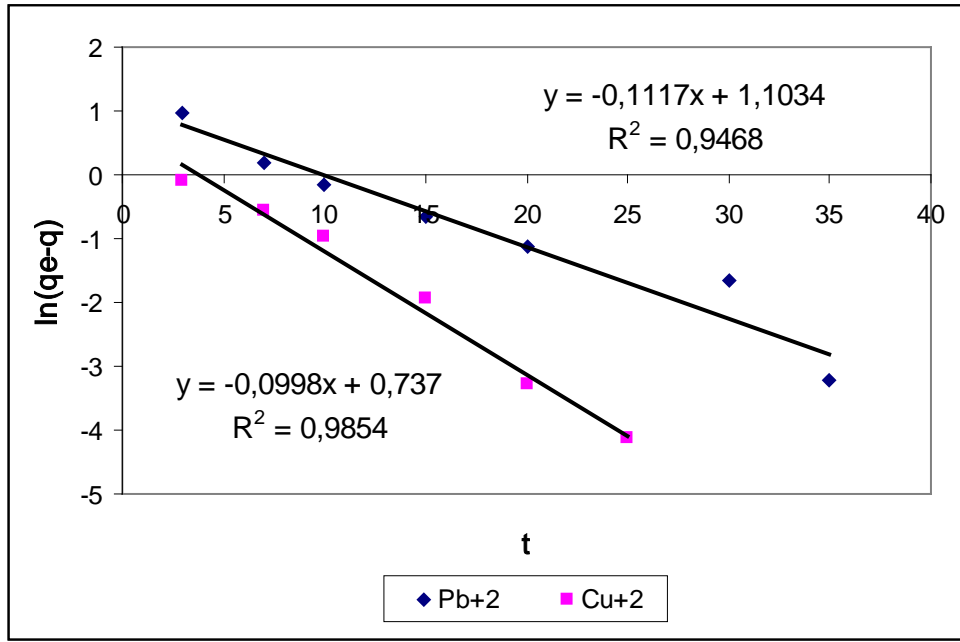
Şekil 7.54 50 ppm Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği



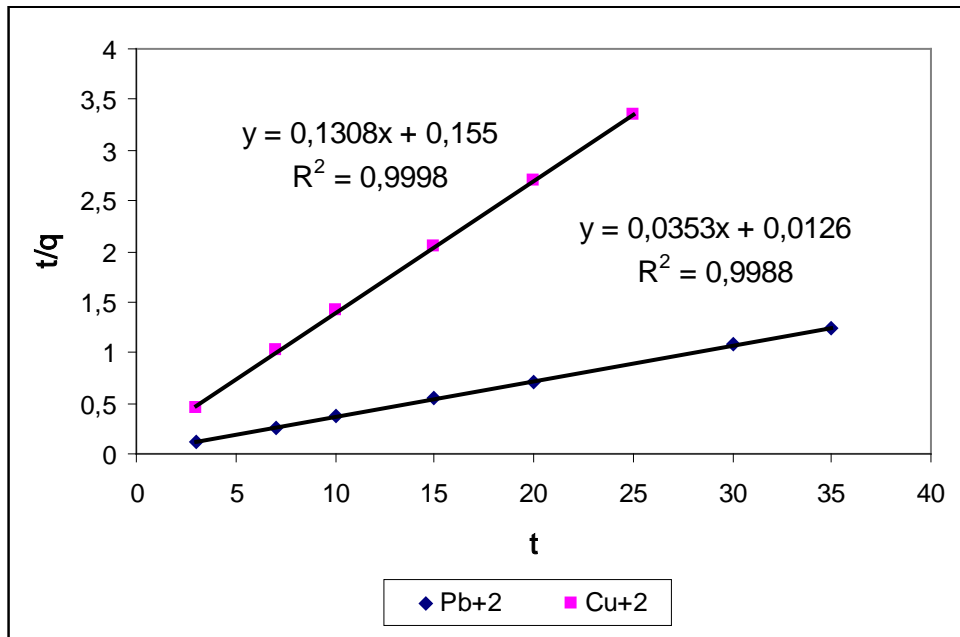
Şekil 7.55 80 ppm Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 7.56 80 ppm Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği

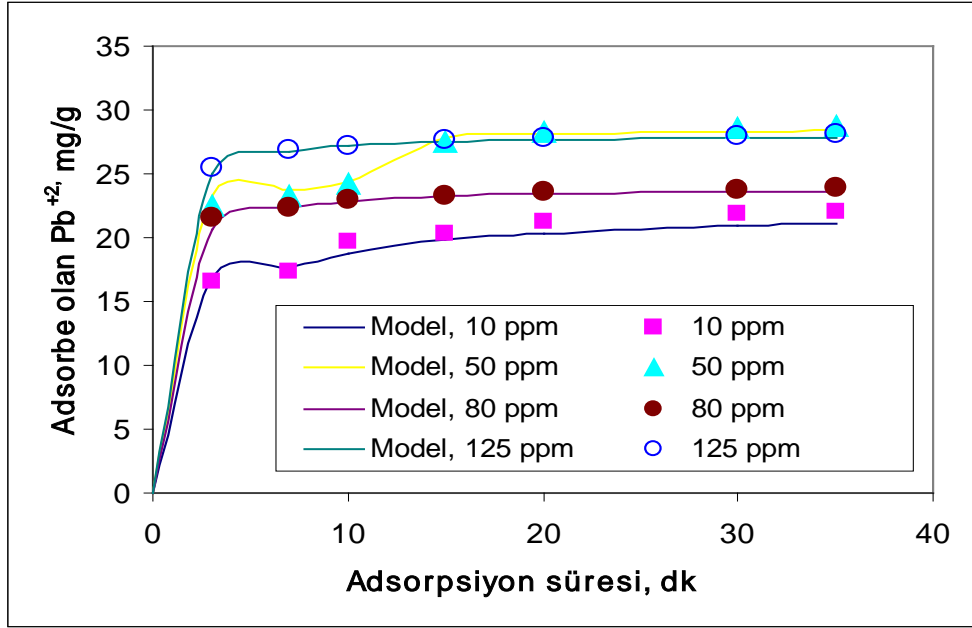


Şekil 7.57 125 ppm Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> için 1.dereceden adsorpsiyon kinetiği

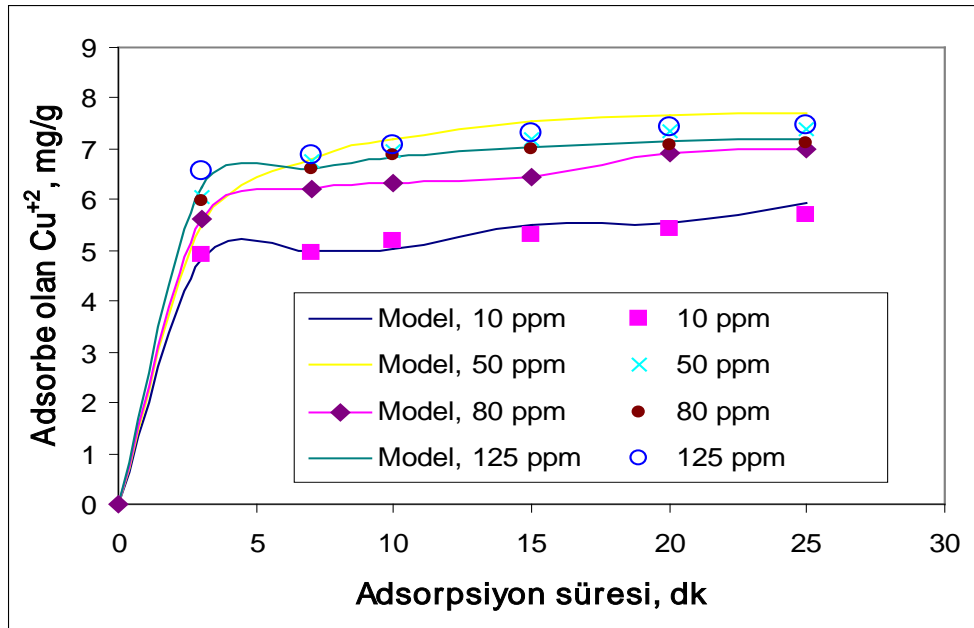


Şekil 7.58 125 ppm Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> için 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği

Şekil 7.59 ve Şekil 7.60'da Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> iyonlarının kinetik deneysel sonuçlarının, lineerleştirilmemiş 2.dereceden kinetik denklemlerine göre çizilmiş grafikleri verilmiştir.



Şekil 7.59 Pb<sup>2+</sup> iyonlarının 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 7.60 Cu<sup>2+</sup> iyonlarının 2.dereceden adsorpsiyon kinetiği

Kinetik deneyleri sonucu elde edilen grafik denklemlerinden, birinci ve ikinci dereceden kinetik sabitleri ve korelasyon katsayıları hesaplanmış ve Çizelge 7.8 ve Çizelge 7.9'da verilmiştir.

Çizelge 7.8 Pb<sup>+2</sup> için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden kinetik sabitleri

Konsantrasyon aralığı (ppm Pb <sup>+2</sup> )	Birinci dereceden			İkinci dereceden		
	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg.dk)	R <sup>2</sup>
10	11.09	0.075	0.9707	23.04	0.0258	0.9994
50	7.109	0.0953	0.9173	30.23	0.062	0.9985
80	2.879	0.0973	0.9793	24.09	0.086	0.9998
125	3.014	0.1117	0.9468	28.32	0.098	0.9987

Çizelge 7.9 Cu<sup>+2</sup> için hesaplanan birinci ve ikinci dereceden kinetik sabitleri

Konsantrasyon aralığı (ppm Cu <sup>+2</sup> )	Birinci dereceden			İkinci dereceden		
	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (dk <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg.dk)	R <sup>2</sup>
10	1.067	0.0489	0.9713	5.797	0.054	0.9978
50	4.373	0.0653	0.9187	7.451	0.070	0.9773
80	2.514	0.071	0.9744	7.961	0.0839	0.9931
125	2.089	0.0998	0.9854	7.645	0.148	0.9998

Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> için yapılan adsorpsiyon kinetik deneyleri sonucu hesaplanan regresyon katsayıları incelendiğinde, her iki metal için de deneysel verilerin, yalnızca ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür. İkinci dereceden kinetik modelin k<sub>2</sub> reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde, hem Pb<sup>+2</sup> hem Cu<sup>+2</sup> için, artan konsantrasyonla beraber k<sub>2</sub> değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun nedeni, başlangıç metal iyonu derişimlerinin artmasıyla sürücü gücün artıp adsorpsiyon hızının da artmasıdır [87]. Çizelge 7.10 ve Çizelge 7.11’de ise, Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasitesi kıyaslaması verilmiştir.

Çizelge 7.10 Pb<sup>+2</sup> için hesaplanan deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri

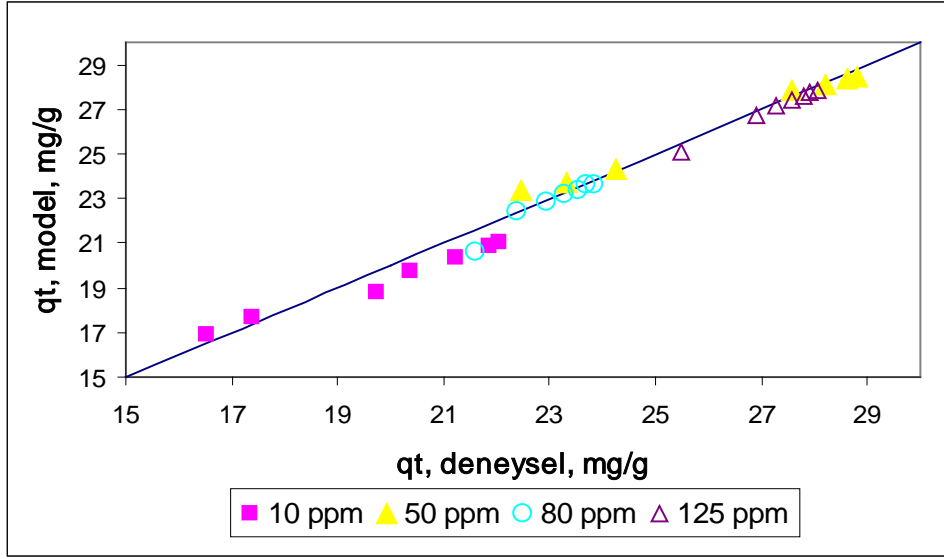
Konsantrasyon aralığı (ppm Pb <sup>+2</sup> )	q <sub>e</sub> (mg/g) deneysel	Birinci dereceden	İkinci dereceden
		q <sub>e</sub> (mg/g) teorik	q <sub>e</sub> (mg/g) teorik
10	22.09	11.09	23.04
50	28.88	7.109	30.23
80	23.97	2.879	24.09
125	28.11	3.014	28.32

Çizelge 7.11 Cu<sup>+2</sup> için hesaplanan deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri

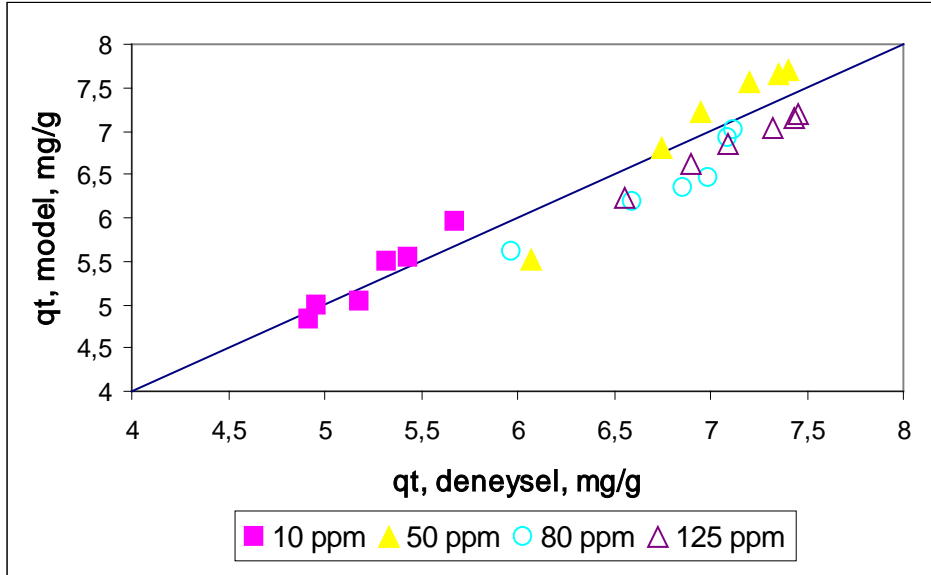
Konsantrasyon aralığı (ppm Cu <sup>+2</sup> )	q <sub>e</sub> (mg/g) deneysel	Birinci dereceden	İkinci dereceden
		q <sub>e</sub> (mg/g) teorik	q <sub>e</sub> (mg/g) teorik
10	5.813	1.067	5.797
50	7.411	4.373	7.451
80	7.168	2.514	7.961
125	7.467	2.089	7.645

Regresyon katsayılarından farklı olarak, Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> için farklı konsantrasyon aralıklarında hesaplanan deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde de, reaksiyonun, ikinci dereceden kinetik modeliyle daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Şekil 7.61 ve Şekil 7.62'de Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasitelerinin grafiksel olarak karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 7.61 Pb<sup>2+</sup> iyonlarının deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 7.62 Cu<sup>2+</sup> iyonlarının deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri

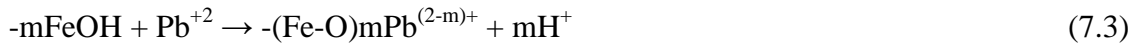
## 7.7 Adsorpsiyon Mekanizması

Bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompoziti ile atıksulardan Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> giderimi, kompozitin içeriğindeki bentonit ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'e bağlı olarak iki farklı şekilde olduğu varsayılmaktadır. İlk durum, bentonit-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitindeki bentonit kilinin sahip olduğu elektronegatif yüklerden ileri gelen katyon adsorpsiyonudur. Bentonit yüzeyindeki negatif yükler, dengelenmek amacıyla çözeltide bulunan pozitif yüklü katyonları ve su moleküllerini Coulomb yasasına göre kendi üzerlerine çekerler. Böylece katyon, kil taneciğinin

üzerine tutunmuş olur. Ekvivalent katyonlar arasında hidrate yarıçapı küçük olanlar, büyük olanlara göre daha kuvvetli tutulurlar. (7.1) ve (7.2) eşitliğinde bentonit tarafından tutulan katyon adsorpsiyonu reaksiyonu verilmiştir (S:Bentonit yüzeyi) [41], [75]:



İkinci durum ise, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> partiküllerinin çözeltinin pH'ına göre yüzeyinde bulunan gruplarının, çözültideki katyonlarla gerçekleştirdiği iyon değişimi tepkimesi ile gerçekleşen katyon adsorpsiyonudur. Yüksek pH değerlerinde, -FeOH yüzeydeki hidroksil bölgelerdir. Düşük pH değerlerinde ise -FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup> yüzey özelliklerini etkilemektedir. Yüzeyin yüksek pozitif yüke sahip olmasından dolayı çözültideki katyonlar ile arasında kuvvetli elektrostatik itme kuvvetlerinin oluşması adsorpsiyonu elverişsiz kılmaktadır. Bu yüzden düşük pH değerlerinde adsorplanma verimi oldukça düşüktür [39]. (7.3) ve (7.4) eşitliğinde ise, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün yüzey gruplarında gerçekleşen katyon adsorpsiyonu reaksiyonu verilmiştir:



pH'ın artması sonucu -FeOH gruplarının yapıya hakim olması nedeniyle sulu çözültiden Pb<sup>+2</sup> ve Cu<sup>+2</sup> metal iyonlarının giderimi (7.3) ve (7.4) eşitliğinde gösterildiği gibi iyon değişimi prosesi ile gerçekleşmektedir [44], [46].

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, manyetikleştirme yoluyla modifiye edilmiş bentonit ile sulu çözeltiden  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  metal iyon giderimi kesikli sistemde incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Kimyasal çöktürme yöntemiyle  $Fe_3O_4$  üretilmiş ve üretilen numunenin XRD, FT-IR, VSM, SEM, partikül boyutu dağılımı ve BET yüzey alanı analizleri yapılarak malzeme tanımlanmıştır. Malzemenin büyük ölçüde  $Fe_3O_4$ 'den oluştuğu görülmüştür.
- Literatür incelemeleri sonucu seçilen oranlar doğrultusunda  $Fe_3O_4$  partikülleri, inorganik taşıyıcı olan bentonit kilinin üzerine çöktürülerek kil-demir oksit manyetik kompozitleri üretilmiştir.
- Üretilen kil-demir oksit kompozitinin XRD, FT-IR, VSM, SEM, partikül boyutu dağılımı ve BET yüzey alanı analizleri yapılarak malzeme karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucunda deneysel olarak üretilen maddenin, bentonit- $Fe_3O_4$  kompoziti olduğu görülmüştür.
- Deneysel olarak üretilen ve karakterizasyon ile tanımlanan kil-demir oksit adsorbanı ile atıksulardan  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  metal iyonlarının giderimi, oda sıcaklığında ve kesikli sistemde çalışılmıştır.
- Her bir metal için pH, temas süresi, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkileri araştırılmış ve optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir.

- Gerçekleştirilen deneyler sonucunda başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l olan kurşun çözeltisi için optimum reaksiyon değerleri; pH 5.5, temas süresi 40 dakika, adsorban miktarı 0.02 gram, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/l olan bakır çözeltisi için ise, optimum reaksiyon değerleri; pH 4, temas süresi 30 dakika, adsorban miktarı 0.075 gram olarak bulunmuştur.
- Her iki metal için de başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi 4 farklı aralıkta farklı adsorban miktarlarıyla incelenmiş ve elde edilen sonuçlardan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilip izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değerleri incelendiğinde,  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline daha çok uyduğu görülmüştür. Bu sebeple kil-demir oksit adsorbanının metal iyonu gideriminde tek tabakalı adsorpsiyon olduğu sonucu elde edilmiştir.
- Hesaplanan izoterm sabitleri sonucunda, kurşun için dört farklı aralıktaki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 40.69, 37.52, 29.68 ve 33.26 mg/g, bakır için ise sırasıyla, 11.72, 9.94, 8.92, 8.73 mg/g olarak bulunmuştur.
- Sulu çözeltinin her iki metali aynı anda içermesi durumu incelendiğinde, korelasyon katsayısı  $R^2$ 'nin 1'e daha yakın olması sebebiyle adsorpsiyonun Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmektedir.
- $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  metalinin çözeltide beraber bulunması durumunda maksimum adsorplama kapasitesi kurşun için; 5-50 ppm aralığında 20.366 mg/g, bakır için ise; 7.209 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri, çözeltinin tek metal içermesi durumuna göre doğal olarak daha az hesaplanmıştır. Ayrıca, kurşunun adsorpsiyon kapasitesinin, bakıra göre daha yüksek çıkması, kil-demir oksidin metal seçiciliğinin  $Pb^{+2} > Cu^{+2}$  olduğunu göstermektedir.
- $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  için yapılan adsorpsiyon kinetik deneyleri sonucu hesaplanan regresyon katsayıları incelendiğinde, her iki metal için de deneysel verilerin, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür. İkinci dereceden kinetik modelin  $k_2$  reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde, hem  $Pb^{+2}$  hem  $Cu^{+2}$  için, artan konsantrasyonla beraber  $k_2$  değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Boysan, F., (2008). Poliüre-Poliamin Reçinesi Kullanılarak Atıksulardaki Ağır Metal Kirliliğinin Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [2] Aksoy, M. S., (2009). Bazı Killer Kullanılarak Atık Sularda Bulunan Ağır Metallerin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması ve Cevap Yüzeyi Metodu ile Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [3] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., (2004). “Metallerin Çevresel Etkileri-I”, Metalurji Dergisi, 137:1-12.
- [4] Argun, M. E., (2007). Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [5] İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ), İstanbul Su Kalitesi Raporu, [http://www.iski.gov.tr/Web/UserFiles/File/sukaliteraporu/pdf/sukalitesubat2011\\_t.pdf](http://www.iski.gov.tr/Web/UserFiles/File/sukaliteraporu/pdf/sukalitesubat2011_t.pdf), 12 Nisan 2011.
- [6] TSE 266, (1996). Türk İçme Suyu Standartları, TSE, I. Baskı, Ankara.
- [7] T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. (25687), 31.12.2004, 43.
- [8] Kaya, A., (2007). Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Polimer Membranlar ve Polimer Adsorplayıcılar Kullanılarak Ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [9] Parlak, M.D., (2009). Modifiye Edilmiş Killerle Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] Yılmaz, P., (2006). Sulu Ortamlardan Ağır Metallerin Mikroorganizmalar Yoluyla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [11] DPT, (2001). Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Raporu, Yayın No: 2627, Ankara.
- [12] Mineralogy Database, Copper Mineral Data, Image of Chalcopyrite Mineral, <http://webmineral.com/specimens/photos/Chalcopyrite.jpg>, 3 Mayıs 2011.

- [13] Ersoy, N., (2003). Doğal Materyaller Üzerine Kurşun (II), Kadmiyum (II), Çinko (II) ve Bakır (II) Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- [14] Yerlikaya, E., (2008). Atık Sulardan Nikel (II) ve Kurşun (II) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [15] Mineral by Properties, Image of Galena Mineral, <http://www.mindat.org/photo-66724.html>, 7 Mayıs 2011.
- [16] Aşkın, S., (2007). Orijinal ve DTMA Modifiye Eskişehir-Mihalıççık Kili ile Sulu Çözeltilerden Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [17] Etcı, Ö., (2008). Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [18] DPT, (2001). Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Raporu, Yayın No: 2628, Ankara.
- [19] Russell, D., (2006). Practical Wastewater Treatment, Wiley-Interscience, New Jersey.
- [20] Drinan, J. E., (2001). Water and Wastewater Treatment, CRC Pres, Washington.
- [21] Özkök, T., (2008). Ağır Metallerin Fosfonik Asit Bazlı Bileşiklerle Giderimini İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E. ve Gönüllü, M. T., (2007). “Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması”, AB sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, 2 Mayıs 2007, İstanbul.
- [23] Harland, C. E., (1994). Ion Exchange: Theory and Practise, 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [24] Sarıkaya, Y., (1993). Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Genişletilmiş 6. Baskı, Ankara.
- [25] Crittenden, B. ve Thomas, W. J., (1998). Adsorption Technology and Design, 1. Baskı, Butterworth-Heinemann Yayınevi, Oxford.
- [26] Karakaya, G., (2008). Atık Sulardan Bakır (II) ve Kobalt (III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [27] Tok, S., (2009). Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] Woodard, F., (2001). Industrial Waste Treatment Handbook, Butterworth-Heinemann, Burlington.
- [29] Mall, I., Srivastava, V.C., Agarwal, N. K. ve Mishra, I.M., (2005). “Adsorptive Removal of Malachite Green Dye From Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash

- and Activated Carbon-Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses”, *Colloids and Surfaces*, 264:17-28.
- [30] Bektaş, N., (2009). Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [31] Ömeroğlu, Ç., (2007). Reaktif Mavisi Boyarmaddesinin Organo-Kil Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [32] Özcan, A., Öncü, E.M. ve Özcan, A.S., (2006). “Adsorption of Acid Blue 193 From Aqueous Solutions Onto DEDMA-Sepiolite”, *Journal of Hazardous Materials*, 129:244-252.
- [33] İmamoğlu, M., (1996). Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu (II) ve Cd (II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [34] Donat, R., Akdoğan, A., Erdem, E. ve Çetişli, H., (2005). “Thermodynamics of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> Adsorption onto Natural Bentonite from Aqueous Solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286:43-52.
- [35] Saygıdeğer, S., Gülnaz, O., İstifli, E. S. ve Yücel, N., (2005). “Adsorption of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) Ions by Lemna Minor L.:Effect of Physicochemical Environment”, *Journal of Hazardous Materials*, 126:96-104.
- [36] Yıldız, S., (1995). Fizikokimya, 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya.
- [37] Ay, Z., (2002). Bentonit Üzerine Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [38] Oliveira L.C.A., Rios, V.R.A., Fabris, J.D., Sapag, K., Garg, V. ve Lago, R.M., (2003). “Clay-Iron Oxide Magnetic Composites for the Adsorption of Contaminants in Water”, *Applied Clay Science*, 22: 169-177.
- [39] Banerjee, S.S. ve Chen, D.H., (2007). “Fast Removal of Copper Ions by Gum Arabic Modified Nano-adsorbent”, *Journal of Hazardous Materials*, 147:792-799.
- [40] Veli, S. ve Alyüz, B., (2007). “Adsorption of Copper and Zinc From Aqueous Solutions by Using Natural Clay”, *Journal of Hazardous Materials*, 149:226-233.
- [41] Eren, E., (2008). “Removal of Copper Ions by Modified Unye Clay, Turkey”, *Journal of Hazardous Materials*, 159:235-244.
- [42] Zhu, S., Hou, H. ve Xue, Y., (2008). “Kinetic and Isothermal Studies of Lead Ion Adsorption onto Bentonite”, *Applied Clay Science*, 40:171-178.
- [43] Gök, Ö., Özcan, A., Erdem, B. ve Özcan, S., (2008). “Prediction of The Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Parameters of Adsorption of Copper(II) İons Onto 8-Hydroxy Quinoline Immobilized Bentonite” . *Colloids and Surfaces*, 317:174–185.
- [44] Shen, Y.F., Tang, J., Nie, Z.H., Wang, Y.D., Ren, Y. ve Zuo, L., (2009). “Preparation and Application of Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Wastewater Purification”, *Separation and Purification Technology*, 68:312-319.

- [45] Orolinova, Z. ve Mockovciakova A., (2009). "Adsorption Properties of Modified Bentonite Clay", *Chemine Technologija*, 50:47-50.
- [46] Nassar, N.,(2010). "Rapid Removal and Recovery of Pb(II) from Wastewater by Magnetic", *Journal of Hazardous Materials*, 184:538-546.
- [47] Kul, A. ve Koyuncu, H., (2010). "Adsorption of Pb (II) İons From Aqueous Solution by Native and Activated Bentonite: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study", *Journal of Hazardous Materials* 179:332-339.
- [48] Futralan, C., Kan, C., Dalida, M., Hsien, K., Pascua, C. ve Wan, M., (2011). "Comparative and Competitive Adsorption of Copper, Lead, and Nickel Using Chitosan Immobilized on Bentonite", *Carbohydrate Polymers* 83:528-536.
- [49] Cornell, R. M. ve Schwertmann, U., (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions Occurrence and Uses*, VCH, New York.
- [50] Gürmen, S. ve Ebin, B., (2008). "Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri-I", *Metalurji Dergisi*, 150:31-38.
- [51] Güven, G., (2005). Eş Boyutlu, Katyonik, Fonksiyonel Grup İçeren/İçermeyen, Manyetik Yüklü Nanopartiküllerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Nükleik Asit Uygulamaları, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [52] Can, M., (2005). Manyetik Nanoparçacıkların Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [53] Liong, S., (2005). A Multifunctional Approach to Development, Fabrication and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composites, Doktora Tezi, Georgia Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Geogia.
- [54] Oskay, E., (2003). Treatment of Wastewater Using Magnetite, Dokuz Eylül Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [55] Maity, D. ve Agrawal, D.C., (2007). "Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Under Oxidizing Environment and Their Stabilization in Aqueous and Non-Aqueous Media", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308:46-55.
- [56] Carpenter, E. E., (2001). "Iron Nanoparticles as Potential Magnetic Carriers", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225:17-20.
- [57] Li, F., Vipulanandan, C. ve Mohanty, K. K., (2003). "Microemulsion and Solution Approaches to Nanoparticle Iron Production for Degradation of Trichloroethylene", *Colloids and Surfaces*, 223:103-112.
- [58] Barros, A., (2009). Synthesis of Multifunctional Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications, Doktora Tezi, Puerto Rico Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Puerto Rico.
- [59] Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., Zeng, Y., Li, M. ve Zou, G., (2007). "Preparation and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles by Sol-gel Method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 309:307-311.
- [60] Kim, K., Kwon, E., Lee, J., Maeng, S. ve Kim, Y., (2008). "Synthesis and Characterization of Magnetite Nanopowders", *Current Applied Physics* 8:758-760.

- [61] Li, G., Jiang, Y., Huang, K., Ding, P. ve Chen, J., (2008). "Preparation and Properties of Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Chitosan Nanoparticles", Journal of Alloys and Compounds 466:451-456.
- [62] Özkaya, T., Toprak, M., Baykal A., Kavas H., Köseoğlu Y. ve Aktaş B., (2009). "Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles at 100 °C and its Magnetic Characterization", Journal of Alloys and Compounds, 472:18-23.
- [63] Orolinova, Z., Mockovciakova A., Feldhoff, A. ve Menzel, D., (2009). "The Role of Iron Oxides in Composites with Bentonite", Chemine Technologija, 50:42-46.
- [64] Zhang, S., Zhao, X., Niu, H., Shi, Y., Cai, Y. ve Jiang, G., (2009). "Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds", Journal of Hazardous Materials, 167:560-566.
- [65] Lu, W., Shen Y., Xie, A. ve Zhang, W., (2010). "Green Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322:1828-1833.
- [66] Faiyas, A. P. A, Vinod, E. M., Joseph, J., Ganesan, R. ve Pandey, R. K., (2010). "Dependence of pH and Surfactant Effect in the Synthesis of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles and Its Properties", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322:400-404.
- [67] Erdem, B, (2004). Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [68] Sarıyaka, Y., (1991). "Killerin Fizikokimyasal İncelenmesi", Mahmut Sayın Kil Mineralleri Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, 2-4 Mayıs 1991, Adana.
- [69] Crain's Petrophysical Handbook, Image of tetrahedral and octahedral layer, <http://www.spec2000.net/text106fp/vshmica.jpg>, 16 Mayıs 2011.
- [70] Grim, R.E., (1968). Clay Mineralogy, Mc Graw Hill Company, Newyork.
- [71] Buyruk Madencilik, Ankara-Kalecik Yöresi Bentonit Yatakları, Bentonit, [http://www.buyrukmadencilik.com/fot\\_bentonit2.jpg](http://www.buyrukmadencilik.com/fot_bentonit2.jpg), 18 Mayıs 2011.
- [72] DPT, (1996). Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Raporu, Yayın No: 2621, Ankara.
- [73] An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology, Layer of Bentonite, <http://www.elements.geoscienceworld.org>, 24 Mayıs 2011.
- [74] Başak, İ., (2006). Orijinal ve Yüzeyleri Çeşitli Yöntemlerle Değiştirilmiş Olan Killerin Üzerinde Birkaç Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van.
- [75] Gültekin, A., (2002). Bentonit Üzerine Katyon Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [76] Ma, H., Xian, Q., Maitani, Y. ve Nagai, T., (2007). "Preparation and Characterization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Stabilized by Alginate", International Journal of Pharmaceutics 333:177-186.

- [77] Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., Zeng, Y., Li, M. ve Zou, G., (2007). "Preparation and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles by Sol-gel Method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 309:307-311.
- [78] Yuanbi, Z., Zumin, Q. ve Jiaying, H., (2008). "Preparation and Analysis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles Used as Targeted-drug Carriers", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16:451-455.
- [79] Aytaş, S., Yurtlu, M. ve Donat, R., (2009). "Adsorption Characteristic of U(VI) Ion onto Thermally Activated Bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, 172:667-674.
- [80] Tabak, A., Afşin, B., Çağlar, B. ve Köksal, E., (2007). "Characterization and Pillaring of a Turkish Bentonite (Resadiye)", *Journal of Colloid and Interface Science*, 313:5-11.
- [81] Legodi, M.A. ve Waal D., (2007). "The Preparation of Magnetite, Goethite, Hematite and Maghemite of Pigment Quality from Mill Scale Iron Waste", *Dyes and Pigments* 74:161-168.
- [82] Bayramoğlu, G. ve Arica, M., Y., (2008). "Adsorption of Cr (VI) onto PEI Immobilized Acrylate-Based Magnetic Beads: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Study", *Chemical Engineering Journal*, 139:20-28.
- [83] Xu, D., Tan, X., Chen, C.L. ve Wang, X.K., (2008). "Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution to MX-80 Bentonite: Effect of pH, Ionic Strength, Foreign Ions and Temperature, Institute of Plasma Physics", *Applied Clay Science*, 41:37-46.
- [84] Artan, R., (2007). Ağır Metal İçeren Atık Suların İleri Arıtımında Su Mercimeği (*Lemna Sp.*) Bitkisinin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [85] Xue, X., Yuan, S., Xing, L., Chen, Z., He, B. ve Chen, Y., (2011). "Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoneedle arrays growing directly on copper foils and their ultrafast charging/discharging as lithium-ion battery anodes", *Chemical Communications*, 47:4718-4720.
- [86] Ünlü E. ve Karaman, B., (2009). Sulu Çözeltilerden Cu (II) ve Pb (II) İyonlarının Bentonit Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [87] Uslu, G., (1999). Kadmiyum (II), Kurşun (II) ve Bakır (II) İyonlarının *R. arrhizus*'un Üreme Kinetiğine Etkisi ve Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Eda ATALAY  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : İstanbul/1985  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : eda\_atalay@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y.Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009-2011
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2004-2008
Lise	Fen Bilimleri	Pertevniyal Anadolu Lisesi	1999-2003

### YAYINLARI

#### Bildiri

1. EurAsia Waste Management Symposium The Role of Magnetite and Magnetite/Bentonite Composites for Adsorption of Pb<sup>+2</sup> in Wastewater (Baskıda)

#### Proje

1. YTÜ Bilimsel Araştırma ve Projeler Koordinatörlüğü Atık Sulardaki Ağır Metallerin Adsorpsiyonu için Kil-Demir Oksit Manyetik Kompozitlerinin Hazırlanması