

**MODİFİYE EDİCİ ORGANİK BİLEŞİKLER
İMMOBİLİZE-BENTONİT KULLANILARAK
AĞIR METALLERİN GİDERİMİNİN
İNCELENMESİ**

Gözde SÜRMELİ
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Ocak-2010

JÜRİ ve ENSTİTÜ ONAYI

Gözde SÜRMELİ'nin “Modifiye Edici Organik Bileşikler İmmobilize-Bentonit Kullanılarak Ağır Metallerin Gideriminin İncelenmesi” başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 28/12/2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. ADNAN ÖZCAN

.....

Üye : Prof. Dr. YÜCEL ŞAHİN

.....

Üye : Yard. Doç. Dr. MERYEM SAKIZCI

.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MODİFİYE EDİCİ ORGANİK BİLEŞİKLER İMMOBİLİZE-BENTONİT KULLANILARAK AĞIR METALLERİN GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Gözde SÜRMELİ
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Adnan ÖZCAN
2009, 97 sayfa

Bu çalışmada, 4-aminobenzhidrazit (M1), 3-aminobenzhidrazit (M2), 2-aminobenzhidrazit (M3), 4,5-diamino-6-hidroksi-2-merkapt pirimidin (MM) doğal bentonite (DB) ayrı ayrı immobilize edilmiştir. İmmobilizasyonun gerçekleşip-gerçekleşmediğini anlamak için örneklerle FTIR ve termal analizler uygulanmıştır. Daha sonra doğal ve immobilize formlarının üzerine kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, ağır metal kirliliklerini gidermek için 4,5-diamino-6-hidroksi-2-merkapt pirimidin immobilize-bentonitin (MM-B), diğerlerine göre daha etkili bir adsorban olduğu kanısına varılmıştır. Adsorpsiyonda; pH, derişim ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir. Kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon değerleri pH=5,50'de gözlenmiştir. Lagergren-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden, Elovich kinetik ve partikül içi difüzyon modelleri deneysel verilere uygulanarak hız sabitleri çıkartılmıştır. Deneysel verilerden yararlanarak kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetik model (çok yüksek r^2 değerleri) ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonları için derişim arttıkça, adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. MM-B üzerine kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait izoterm grafikleri çizilmiştir. MM-B'nin tekrar kullanılabilirliği de araştırılmıştır. Ayrıca, ağır metallerin MM-B üzerine yarışmalı adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve MM-B'nin kurşun(II) iyonlarının giderimi için daha seçici adsorban olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Kurşun, Kadmiyum, Ağır metaller, Bentonit, İmmobilizasyon

ABSTRACT**Master of Science Thesis****INVESTIGATION OF HEAVY METAL
REMOVAL BY USING
MODIFIER ORGANIC COMPOUNDS IMMOBILIZED BENTONITE****Gözde SÜRMELİ****Anadolu University****Graduate School of Sciences****Chemistry Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Adnan ÖZCAN****2009, 97 pages**

In this study, 4-aminobenzhydrazide (M1), 3-aminobenzhydrazide (M2), 2-aminobenzhydrazide (M3), 4,5-diamino-6-hydroxy-2-mercapto pyrimidine (MM) were separately immobilized onto natural bentonite. The FTIR and thermal analyses were performed to observe the immobilization of samples. After that the adsorption of lead(II) and cadmium(II) ions was investigated on natural and immobilized forms. According to the obtained results, 4,5-diamino-6-hydroxy-2-mercapto pyrimidine (MM) immobilized-bentonite can be used as a respective adsorbent for the removal of the heavy metal pollutants. In adsorption; parameters e.g. pH, concentration and temperature were examined. Maximum adsorption values for lead(II) and cadmium(II) ions are obtained at pH=5.50. Lagergren-first-order, pseudo-second-order, Elovich kinetics and intraparticle diffusion models were applied to the experimental data and the rate constants are extracted. The experimental kinetic data indicate that the adsorption of lead(II) and cadmium(II) ions fits well with the pseudo-second-order kinetic model (very high r^2 values). The adsorption capacity was increased by an increase on the concentration for lead(II) and cadmium(II) ions. The isotherm graphs were plotted for the adsorption of lead(II) and cadmium(II) ions onto MM-B. The reusability of MM-B was also investigated. Beside, the competitive adsorption experiments of heavy metals onto MM-B were carried out. The results indicate that MM-B is more selective adsorbent for the removal of lead(II) ions.

Keywords: Adsorption, Lead, Cadmium, Heavy metals, Bentonite, Immobilization

TEŞEKKÜR

Öncelikle, tez konusu seçiminden tezin bitimine kadar benden yardımını ve hoşgörüsünü esirgemeyen, tüm çalışmalarında sabırla yol gösteren ve fikirleri ile beni yönlendiren Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Adnan ÖZCAN başta olmak üzere Sayın Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN'a,

Çalışmalarım süresince Kimya Bölümü'nün olanaklarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Rıdvan SAY'a,

İyi ve kötü her anımda yanımda olan, beni hiç yalnız bırakmayan, anneme ve babama, her zaman moral kaynağım olan, zor anlarımda yardımını esirgemeyen canım kardeşim Simge SÜRMELİ'ye, bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan anneannem ve dedeme, sevgisini ve ilgisini her zaman hissettiren, nişanlım Rüstem ÇAMLI'ya,

Çalışmalarım süresince yardımını ve desteğini hep gösteren arkadaşım Seval TURHAN'a,

Ne zaman başım sıkışsa yanımda olan arkadaşım Betül USTA'ya, ayrıca yardımlarından dolayı Burcu ERDEM, Ferda İSLAM ve Araş. Grv. Özer GÖK başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gözde SÜRMELİ

Ocak 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
 1. GİRİŞ VE AMAÇ	 1
 2. SU KİRLİLİĞİ	 3
2.1. Su Kirliliği ve Önemi	3
2.2. Atıksular, Özellikleri ve Sınıflandırılması	4
2.3. Ağır Metal Kirliliği	4
2.4. Sularda Ağır Metal Kirliliği	6
2.4.1. Atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde kullanılan yöntemler	7
2.4.1.1. Çöktürme, koagülasyon ve kompleks oluşturarak çöktürme	8
2.4.1.2. Sementasyon	9
2.4.1.3. Elektrolitik olarak geri kazanma	10
2.4.1.4. Çözücü ekstraksiyon	10
2.4.1.5. Sıvı membranlar	11
2.4.1.6. Ters osmoz	11
2.4.1.7. Şarjlı membran filtrasyonu	12

2.4.1.8. Ozonlama	12
2.4.1.9. Köpükle ayırma (Flotasyon)	12
2.4.1.10. İyon değişimi	13
2.4.1.11. Buharlaştırma ile geri kazanma	13
2.4.1.12. Elektrodializ	13
2.4.1.13. Çeşitli adsorbanlar ile adsorpsiyon	14
3. ADSORPSİYON	16
3.1. Adsorpsiyon Türleri	16
3.1.1. Değişim adsorpsiyonu	17
3.1.2. Fiziksel adsorpsiyon	17
3.1.3. Kimyasal adsorpsiyon	17
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	18
3.2.1. Adsorbanın yüzey alanı	18
3.2.2. Adsorbanın tanecik boyutu ve adsorbanın miktarı	18
3.2.3. Adsorbanın gözenek boyutu ve adsorplanan maddenin (adsorbate) molekül büyüklüğü	19
3.2.4. Adsorplanan maddenin çözünürlüğü	19
3.2.5. Adsorpsiyon ortamının pH değeri	20
3.2.6. Adsorpsiyon sıcaklığı	20
3.2.7. Karıştırma hızı	20
3.3. Adsorpsiyon Kinetiği	20
3.4. Adsorpsiyon İzotermi	22
3.4.1. İzoterm verilerinin kullanımı	27
4. KİL MİNERALLERİ	28
4.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılmaları	28
4.2. Kil Minerallerinin Özellikleri	29
4.2.1. Plastisite	30
4.2.2. Kohezyon	30

4.2.3. Renk	30
4.2.4. Büzüşme (Rötre)	31
4.3. Bazı Kil Mineralleri	31
4.3.1. Montmorillonit ve bentonit	32
4.3.2. Bentonit yataklarının oluşumu	34
4.3.2.1. Deniz ve göllerdeki çökelme ve bozuşma yoluyla oluşan yataklar	35
4.3.2.2. Yüzey sularının etkisiyle oluşan yataklar	36
4.3.2.3. Hidrotermal bozunma yoluyla oluşan yataklar	37
4.4. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)	41
4.4.1. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) belirleme yöntemleri	44
4.4.2. Killerin modifikasyonu	44
5. DENEYSEL BÖLÜM	48
5.1. Adsorbanın Hazırlanması	48
5.2. Deneylerde Kullanılan Metal İyonu Çözeltileri ve İmmobilize Olabilen Bileşikler	49
5.3. İmmobilizasyon	49
5.4. Killerin Yüzey Alanının ve Katyon Değişim Kapasitesinin (KDK) Belirlenmesi	49
5.5. Killerin Karakterizasyonu ve Kimyasal Bileşimi	50
5.6. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı	50
5.6.1. MM-B'nin tekrar kullanılabilirlik deneyleri	52
5.6.2. Yarışmalı adsorpsiyon deneyleri	53
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	54
6.1. Adsorbanların Karakterizasyonu	54
6.2. Metal İyonları Adsorpsiyonu	62
6.3. Kurşun(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	64

6.3.1. Kurşun(II) iyonları adsorpsiyonun pH ile değişimi	64
6.3.2. Kurşun(II) iyonları için kinetik çalışmalar	66
6.3.2.1. Kurşun(II) iyonları için Lagergren birinci dereceden kinetik veriler	68
6.3.2.2. Kurşun(II) iyonları için yalancı ikinci dereceden kinetik veriler	70
6.3.2.3. Kurşun(II) iyonları için Elovich kinetik verileri	72
6.3.2.4. Kurşun(II) iyonları için partikül içi difüzyon modeli	74
6.3.3. Kurşun(II) iyonları için izoterm çalışmaları	76
6.3.4. MM-B'nin kurşun(II) iyonları için tekrar kullanılabilirliği ...	77
6.4. Kadmiyum(II) İyonlarının Adsorpsiyonu	77
6.4.1. Kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi	77
6.4.2. Kadmiyum(II) iyonları için kinetik çalışmalar	79
6.4.2.1. Kadmiyum(II) iyonları için Lagergren-birinci- dereceden kinetik veriler	81
6.4.2.2. Kadmiyum(II) iyonları için yalancı-ikinci-dereceden kinetik veriler	83
6.4.2.3. Kadmiyum(II) iyonları için Elovich kinetik verileri	85
6.4.2.4. Kadmiyum(II) iyonları için partikül içi difüzyon modeli	87
6.4.3. Kadmiyum(II) iyonları için izoterm çalışmaları	89
6.4.4. MM-B'nin kadmiyum(II) iyonları için tekrar kullanılabilirliği	90
6.5. Yarışmalı Adsorpsiyon	90
KAYNAKLAR	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi	23
4.1. Montmorillonitik bentonitin diyametik yapısı	33
4.2. Göllerde değişim yoluyla bentonit yataklarının oluşumu	36
4.3. Montmorillonitik kilin aşınması ve depolanması	36
4.4. Yüzey sularının etkisiyle bentonitlerin oluşumu	37
4.5. Hidrotermal değişim yoluyla montmorillonit oluşumu	38
4.6. Oktahedral yapı: (a) Tek oktahedral birimi, (b) Oktahedral birimlerin tabaka yapısı	39
4.7. Tetrahedral yapı: (a) Tek tetrahedral birimi, (b) Tetrahedral birimlerin tabaka yapısı	40
4.8. Silisyum tetrahedrallerinin çift zincir yapısı: (a) Perspektif, (b) Tetrahedrallerin temel düzlemi	41
6.1. DB'in FTIR spektrumu	55
6.2. MM-B'in FTIR spektrumu	56
6.3. M1-B'in FTIR spektrumu	57
6.4. M2-B'in FTIR spektrumu	58
6.5. M3-B'in FTIR spektrumu	59
6.6. DB için TG ve DTG eğrileri	61
6.7. MM-B için TG ve DTG eğrileri	61
6.8. Kurşun(II) iyonlarının 20°C'de doğal bentonit ve organik bileşikler immobilize-bentonitler üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	62
6.9. Kadmiyum(II) iyonlarının 20°C'de doğal bentonit ve organik bileşikler immobilize-bentonitler üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	63
6.10 Bakır(II) iyonlarının 20°C'de doğal bentonit ve organik bileşikler immobilize-bentonitler üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	63

6.11. DB ve MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi	65
6.12. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine adsorplanan kurşun(II) iyonları miktarının zamana bağlı değişimi	67
6.13. Farklı derişimlerde MM-B üzerine adsorplanan kurşun(II) iyonları miktarının zamana bağlı değişimi	67
6.14. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	68
6.15. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kurşun (II) iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	69
6.16. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	70
6.17. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği	71
6.18. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği	73
6.19. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği	73
6.20. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu	75
6.21. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu	75
6.22. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermi	76
6.23. Kurşun(II) iyonları için MM-B’nin tekrar kullanılabilirliği	77
6.24. DB ve MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi	78
6.25. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine adsorplanan kadmiyum(II) iyonları miktarının zamana bağlı değişimi	80

6.26. Farklı derişimlerde MM-B üzerine adsorplanan kadmiyum(II) iyonları miktarının zamana bağılı değışimi	80
6.27. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiğı	81
6.28. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiğı	82
6.29. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiğı	83
6.30. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiğı	84
6.31. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum (II) iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiğı	85
6.32. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiğı	86
6.33. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu	87
6.34. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu	88
6.35. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermi	89
6.36. Kadmiyum(II) iyonları için MM-B’nin tekrar kullanılabilirliğı	90
6.37. Kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonu	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri	6
4.1. Bazı kil minerallerinin pH=7’de katyon değişim kapasiteleri (meq/100 g)	42
5.1. Deneylerde kullanılan immobilize olabilen bileşikler	48
5.2. Adsorban olarak kullanılan doğal bentonit ve organik bileşik immobilize-bentonitin özgül yüzey alanı değerleri	49
6.1. Doğal bentonitin kimyasal bileşimi	54
6.2. DB ve MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonun 20°C’de pH ile değişimi	65
6.3. MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon sonuçları	66
6.4. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetik verileri	69
6.5. Farklı derişimlerde MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetik verileri	69
6.6. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik verileri	71
6.7. Farklı derişimlerde MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik verileri	71
6.8. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun Elovich kinetik verileri	74
6.9. Farklı derişimlerde MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun Elovich kinetik verileri	74
6.10. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon verileri	75
6.11. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon verileri	76
6.12. DB ve MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun 20°C’de pH ile değişimi	78

6.13. MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyon sonuçları	79
6.14. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetik verileri	82
6.15. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetik verileri	82
6.16. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik verileri	84
6.17. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik verileri	84
6.18. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun Elovich kinetik verileri	86
6.19. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun Elovich kinetik verileri	86
6.20. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon verileri	88
6.21. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon verileri	88

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PVC	Polivinil klorür
DB	Doğal Bentonit
MM-B	4,5-diamino-2-merkapt pirimidin immobilize-bentonit
M1-B	4-aminobenzhidrazit immobilize-bentonit
M2-B	3-aminobenzhidrazit immobilize-bentonit
M3-B	2-aminobenzhidrazit immobilize-bentonit
KDK	Kasyon Değişim Kapasitesi (meq/100 g)
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
M^+	Kasyon
NA	Tuz
t	Süre (dk)
k_1	Lagergren-birinci-dereceden hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti ($g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$)
q_e	1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ($mg\ g^{-1}$)
q_t	Herhangi bir zamandaki adsorplanmış olan madde miktarı ($mg\ g^{-1}$)
K_L	Langmuir sabiti ($mg\ dm^{-3}$)
K_F	Freundlich sabiti ($g^{-1}\ dm^{-3}$)
n	Freundlich sabiti (birimsiz)
C	Çözünmüş maddenin denge derişimi
P/P_o	Bağıl denge basıncı
P_o	Doygun buhar basıncı
C/C_o	Bağıl denge derişimi
C_o	Doygun çözeltinin derişimi
R_L	Ayırma faktörü

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda dünya nüfusundaki hızlı artış, buna bağlı olarak enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği ve baş döndürücü bir hızla gerçekleşen teknolojik ilerlemeler, çevre kirliliği sorununun önemini iyice artırmaktadır. Birçok sorunun çözümünde önemli rol oynayan teknolojik gelişmeler, insanlığın yararına birçok yeni ve alternatif ürünler sunarken, nitel ve nicel yönden küçümsenemeyecek oranda ve oldukça farklı atıklar oluşturmaktadır. Bu tür katı ve sıvı atıkların arıtmaları bilinen klasik arıtım süreçleri ile yeterli düzeyde yapılamamaktadır. Bunun yanında etkili bir arıtım ise, ilgili endüstri kuruluşlarına oldukça pahalıya mal olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde birçok endüstriyel kuruluşun önemli bir sorunu olan atıkların arıtımında; ekonomik yönden ucuz, pratik ve uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtım süreçlerine yönelik geniş bilimsel araştırmalar yapılmaktadır.

Çevre kirliliğini arttıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atıksularında ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında civa, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik, kadmiyum ve gümüş gibi metal iyonlarını bulundurmaktadır. Bu tür atıkların etkili bir arıtım yapılmadan göl, nehir, deniz ve okyanus gibi alıcı ortamlara verilmesi, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı sistemleri ve çevresi için oldukça toksik etkiler yaratmaktadır. Ayrıca arıtım sistemlerinde hiçbir zaman parçalanamayan bu tür dayanıklı maddeler, özellikle biyolojik arıtım süreçlerinde önemli rolü bulunan mikroorganizmalar (aktif çamur vb.) içinde çok küçük miktarlarında bile toksik etki yaptığı için arıtmı engellediği görülmektedir (Akikol 2005).

Metal kirliliği içeren atıksuları; başlıca maden işletmeleri (kurşun, çinko, demir, bakır, gümüş, krom, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda), metal endüstrileri (demir-çelik, bakır, çinko, krom vb.) ve diğer metal kaplama, kurşun-batarya, seramik, matbaacılık, fotoğrafçılık ve tekstil endüstrileri oluşturmaktadır.

Ağır metal kirliliği, hem suda hem de toprakta en sık karşılaşılan sorunlardan birisidir. Bu tür kirliliklerin, doğal sulara ve oradan da gıda zincirine karışmadan kaynağında giderilmesi gerekmektedir (Sabah ve Çelik 2006).

Ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için; çöktürme, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Adsorpsiyon yöntemi; maliyetinin az oluşu, tekrarlanabilirliği ve kolay uygulanabilirliği ile en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir. Ağır metaller, sulu çözeltilerden çeşitli adsorbanlar kullanılarak uzaklaştırılabilirler. Bu amaçla; aktif karbon, iyon değiştirici reçineler, kil mineralleri vb. gibi çeşitli adsorbanlar kullanılabilir. Son yıllarda ağır metalleri sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırmak için killer sıklıkla kullanılmaktadır. Killerin yapılarına organik bileşiklerin immobilize edilmesiyle yüzey alanları genişlemekte ve bunun doğal bir sonucu olarak da adsorpsiyon kapasiteleri artmaktadır. İmmobilizasyon işlemi sonunda, hidrofilik yapıda olan killer, hidrofobik bir yapıya sahip olmaktadır (Erdem 2004).

Bu çalışmada, 4-aminobenzhidrazit, 3-aminobenzhidrazit, 2-aminobenzhidrazit ve 4,5-diamino-6-hidroksi-2-merkaptopyrimidin doğal bentonite ayrı ayrı immobilize edilmiş ve daha sonra sulu çözeltilerden bazı ağır metalleri uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Elde edilen immobilizasyon sonuçları ile immobilize organik bileşik içermeyen doğal bentonitin sonuçları karşılaştırılmış ve immobilizasyon sonucu elde edilen adsorbanın, ağır metallerin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde kullanılıp-kullanılamayacağı araştırılmıştır.

2. SU KİRLİLİĞİ

Yeryüzündeki sular güneşin sağladığı enerji ile bir döngü halindedir. Bu döngüye "*hidrolojik çevrim*" adı verilir. İnsanlar, yaşamsal ve ekonomik gereksinimleri için suyu bu döngüden alırlar ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye verirler. Bu işlemler sırasında suya karışan maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek "*su kirliliği*" olarak adlandırılan olguyu ortaya çıkarırlar. Artan nüfus ve gelişen endüstrileşme sonucunda yoğunlaşan su kullanımı, su kirliliğini hızlandıran bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle varolan su potansiyelimizin bilinmesinde yarar vardır (Yalçın 1995).

Su kirliliği genel anlamda; “su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik yönlerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının suya boşaltılması” şeklinde tanımlanmaktadır (Özer 2000).

2.1. Su Kirliliği ve Önemi

Yeryüzündeki serbest su, dünya yüzeyinde 1100 m kalınlığında homojen bir tabaka oluşturacak kadardır. Bu açıdan bakıldığında, yeryüzündeki suyun tüm insanlığın gereksinimlerini karşılayacak kadar çok olduğu ve dolayısıyla tükenmez bir kaynak oluşturduğu düşünülebilir. Ancak toplam su miktarının % 97,6’sı denizlerdeki tuzlu sudur ve bu sular insanların gereksinimlerini karşılamak açısından uygun özelliklere sahip değildir.

Karalardaki toplam su miktarı yeryüzündeki suların % 2,4’ünü oluşturmaktadır. Karalardaki suyun ancak %10 kadarı kullanılabilir tatlı su potansiyelini oluşturmaktadır. Bu miktar, yeryüzündeki toplam su miktarının %0,3’ü kadardır. Günümüzde insanlığın toplam su gereksinimi yılda 5500 km³ olarak hesaplanmaktadır. Bu gereksinim yeryüzündeki tüm akarsularda bulunan suyun üç katı olmakla beraber, yeraltı suyu ile birlikte karşılanabileceği anlaşılmaktadır. Bu sonuç, gelecekte artacak olan su gereksiniminin karşılanmasının giderek daha büyük boyutlarda sorunlar yaratacağını ortaya koymaktadır (Alpar 1967).

2.2. Atıksular, Özellikleri ve Sınıflandırılması

Endüstride ve kentlerde kullanıldıktan sonra atılan suya “*atıksu*” denir. Su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir (Ülküseven 1993).

Sular; fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, saflık vb.) fiziksel kirliliğe neden olurken, ağır metaller ve inorganik atıklar sularda kimyasal kirlilik yaratmaktadır.

2.3. Ağır Metal Kirliliği

Ağır metaller son yıllarda çevreyi oluşturan zincirin her halkasına girmişlerdir. Söz konusu elementlerden bazıları canlı dokularında eser element veya mikro element olarak adlandırılmakla ve kültür bitkileri tarafından küçük çapta da olsa besin amacı ile adsorbe edilmektedirler. İnsan ve hayvan dokularında da bu elementlerin eser miktarları gerekli, fakat gerek biyolojik birikim süreci ve gerekse canlıların bu elementlerin yoğun olarak bulundukları ortamlarda doğrudan olumsuz etkileri altında kalmaları önemli bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Üstelik bu etkinin doğal ortamlarda kalıcı olabileceği gözönünde tutulursa, sorunun boyutları daha da iyi bir şekilde anlaşılabilir.

Ağır metaller; insan, bitki ve hayvan sağlığını önemli ölçüde tehdit etmektedirler. Ağır metallere birisi olan kurşun; hava, su, toprak ve solunum yolu ile besinlere karışarak biyolojik sistemlere girmekte ve son derece zehirleyici etkilere yol açmaktadır. Kurşun madenleri, metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya ve patlayıcı endüstrileri atıksularında istenmeyen derişimlerde kurşun kirliliğine rastlanır. Kurşun zehirlenmesi ile hipertansiyon, bulantı, obezite ve davranış bozukluğu gibi pek çok rahatsızlıklar oluşur. Endüstriyel atıksulardaki kurşun iyonu derişimi 200-500 mg dm⁻³ aralığındadır. Bu aralık çok yüksek olup,

0,1-0,05 mg dm⁻³ değerlerine indirilmesi gerekmektedir (Ake ve ark. 2001, Tunalı ve ark. 2006, Kapoor ve ark. 1999).

Kadmiyum metali de bir başka ağır metaldir ve çinko üretimine eşlik eder. Çinko retiminde kullanılmaya başlanıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal sreerle önemli miktarlarda karışmamıştır, ancak günümüzde çinko üretiminden dolayı kadmiyum da evre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır. Kadmiyum endüstriyel olarak; nikel/kadmiyum pillerinde, korozyona karşı özellikle de deniz koşullarına dayanımı nedeniyle gemi endüstrisinde çeliklerin kaplanmasında, boya endüstrisinde ve PVC stabilizatörü olarak alaşımlarda ve elektronikte kullanılmaktadır. Kadmiyum; fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve arıtılmış petrol türevlerinde bulunmakta ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkmaktadır (Anonim 2008).

Kadmiyumun yıllık doğaya yayılma miktarı 25000-30000 tondur ve bunun 4000-13000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, arıtılmış yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömürün yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu pillerden kaynaklanmaktadır. Kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikmekte ve ilerleyen yaşlarla bu durum yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kısa süreli olarak 0,05 mg kg⁻¹ kadmiyum alımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (>14 gün) 0,005 mg kg⁻¹ dozu böbrek ve kemiklerde önemli sorunlara neden olmaktadır (Kahvecioğlu ve ark. 2004).

Endüstriyel tesislerden yeterince arıtılmadan deşarj edilen ağır metal içeren atıksuların alıcı ortama verilmesi önemli evre sorunları yaratmaktadır (izelge 2.1). Alıcı ortamlara ulaşan ağır metaller dolaylı veya doğrudan canlılara geçmekte, zamanla birikim yapmakta ve zehir etkisi göstermektedir.

Çizelge 2.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri (Rether 2002).

Endüstri alanı	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt	–	+	+	+	+	+	–	–
Petrokimya	+	+	+	+	+	–	+	+
Klor-alkali üretimi	+	+	–	+	+	–	+	+
Gübre	+	+	–	+	+	+	–	+
Demir-çelik	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Sulama suları ile sulanan tarım alanlarında yetişen sebzelerde ağır metallerin bulunması, bu metallerin beslenme zincirine girdiğini gösterir. Ağır metallerin belirli dozlarda organizma üzerinde zehir etkisi gösterdiği bilinmektedir. “**Toksik madde**” veya “**zehir**”, küçük miktarlarda dahi alındığında yaşamı ve ona yön veren temel metabolik ve fizyolojik süreçleri olumsuz olarak etkileyen bileşiklerdir. Toksik bir madde kesin olarak ölüme neden olan madde değildir. Etkisi hızlı veya yavaş bir şekilde ortaya çıkabilir. Yerkürede gerek doğal gerekse yapay yollarla sağlanan bileşiklerin ne kadarının toksik, ne kadarının toksik olmadığı konusundaki ayırım net değildir, çünkü toksisite göreceli bir terim olup, birçok faktöre bağlıdır. Kimyasal maddelerin zehir etkisi yaratmasına neden olan en önemli faktör, maddenin dozudur. Doğal olarak toksik madde riski tanımlamasına sahip olan bütün kimyasal bileşiklerin dozu arttıkça, daha fazla toksisiteye neden olması beklenir. Bu nedenle toksisite ile ilgili olan terminolojide, toksik doz tanımlaması dikkate alınmalıdır (Özer 2000).

2.4. Sularda Ağır Metal Kirliliği

Alıcı ortamların hızlı endüstrileşme ve nüfus artışı ile yaşam standartının yükselmesine bağlı olarak çeşitli atıklarla kirletilmesi, bu ortamlardaki çevre kirliliğinin son yıllarda ciddi boyutlara ulaşmasına neden olmuştur. Bunlara paralel olarak çevre kirliliği ile mücadele için özellikle su kaynaklarının (deniz, göl, nehir vb.) kirlenmesinin önlenmesi ile su kirliliği yükünün azaltılması amacıyla yürütülen çalışmalar da artmıştır. Sularda zehirli özelliklere sahip ağır metallerin (kadmiyum,

kurşun, arsenik, uranyum, demir, bakır, çinko, mangan, civa vb.) bulunması bir çok yaşam türü için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Bu sulara bulunan organik kirleticilerin biyolojik olarak bozunarak zararsız hale getirilebilmesi olası iken, ağır metallerin bu yol ile zararsız bileşimlere dönüştürülmesi söz konusu değildir. Bundan dolayı ağır metal kirliliği içeren atıksu, insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlikeli olmaktadır (Özer 2000).

Çeşitli yollarla su kaynaklarına ulaşan ağır metaller, suda yaşayan tüm canlı organizmalarda zamanla önemli ölçüde birikim gösterirler. İnsanların bu tür ortamlarda yetişen su ürünleri ile beslenmeleri, vücuda alınan ağır metalin cinsi ve miktarına bağlı olarak önemli sağlık sorunları ile karşılaşmalarına neden olmaktadır. Su, şüphesiz gezegenimizdeki en değerli doğal kaynaklardan birisidir. Sulara karışan toksik maddeler çözünür, askıda kalır veya yatak üzerine adsorplanırlar. Bu durum sudaki ekolojik hayatı olumsuz yönde etkileyerek su kirliliğine neden olur. Bu kirlilikler daha sonra yeraltı sularına karışarak içme sularının kirlenmesine yol açarlar.

Su kirliliğinin pek çok kaynağı vardır. Şehir kanalizasyonu ve endüstriyel atıksuların nehlere dökülmesi en şiddetli kirliliği oluşturur. Bugün evsel atıklar, petrokimyasal atıklar ve özellikle fosfat içeren deterjan tipi atıklar sudaki canlı yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Tarımda kullanılan nitrat bazlı gübreler ve pestisitler, üretim ve kimyasal işlemlerin atıkları yeraltı sularına karışarak kirliliğe neden olurlar. Bu kirlilik, sadece insanları değil, hayvanları, kuşları ve balıkları da tehdit etmektedir. Kirlenmiş su, içmeye uygun olmadığı gibi, ayrıca tarım ve endüstrinin su kullanımını da sınırlar ve sudaki canlı yaşama zarar verir (Özer 2000). Ağır metal kirliliği, hem suda hem de toprakta sık karşılaşılan bir sorundur. Çevre açısından, bu kirlilikler doğal sulara ve oradan da gıda zincirine karışmadan kaynağında giderilmesi bir zorunluluktur (Sabah ve Çelik 2006).

2.4.1. Atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde kullanılan yöntemler

Atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde günümüzde pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler;

- ❖ Çöktürme, koagülasyon ve kompleks oluşturarak çöktürme,
- ❖ Sementasyon,
- ❖ Elektrolitik olarak geri kazanma,
- ❖ Çözücü ekstraksiyonu,
- ❖ Sıvı membranlar,
- ❖ Ters osmoz,
- ❖ Şarjlı membran filtrasyonu,
- ❖ Ozonlama,
- ❖ Köpüklü ayırma (Flotasyon),
- ❖ İyon değişimi,
- ❖ Buharlaştırma ile geri kazanma,
- ❖ Elektrodializ,
- ❖ Çeşitli adsorbanlar ile adsorpsiyon

şeklinde sınıflandırılabilir (Anonim 2008).

2.4.1.1. Çöktürme, koagülasyon ve kompleks oluşturarak çöktürme

Çöktürme: Çöktürme, atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde bugüne kadar kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Metaller farklı pH değerlerinde çöktükleri için, optimum pH değeri seçilerek birkaç ağır metal içeren atıksu bu metallerden arındırılabilir. Eğer ortamda kompleks yapıcı madde varsa, bu durumda çökelme engellenebilir. Bunun için organik bileşiklerle kompleks yapmış ağır metallerin, ilk önce bu kompleks yapıdan kurtarılmaları ve serbest hale getirilmeleri gerekir. Serbest hale gelen metal, daha sonra çöktürme ile atıksudan ayrılabilir. Bu kompleks yapıyı bozmak için bilinen yöntemlerden en çok klorlama ve ozonlama tercih edilmektedir.

Çöktürme *yarı sürekli* veya *sürekli* olabilir. *Yarı sürekli* çöktürme az miktardaki atıksuların veya değişken karakterli akımların olması durumunda uygun olmaktadır. Fazla miktardaki atıksuların arıtma işlemlerinde ise *sürekli sistem* tercih edilmektedir. pH ayarlamasından sonra oluşacak çökelek, genellikle sedimentasyon yolu ile çözeltiden ayrılır. Bununla beraber küçük boyutlu katıları atıksudan

ayırabilmek için süzme gerekebilir. Böyle durumlarda polielektrolitler kullanılarak çökeltme hızı önemli derecede arttırılabilir. Ortaya çıkan çamurun suyu bazı alanlarda çamur kurutma yataklarında giderilmesine karşılık; diğer alanlarda santrifüjleme veya süzme ile giderilmektedir. Bazen metallerin sözü edilen çamurlardan geri kazanılmaları mümkün olsa bile; çoğu zaman geri kazanma işlemlerinin ekonomik olmaması nedeniyle bu yola başvurulmamaktadır.

Koagülasyon: Kireç, demir(III) klorür ve alüminyum yalnız veya birlikte çöktürücü pıhtılaştırıcı (koagülant) olarak su arıtma işlemlerinde kullanılmaktadır. Metallerin çoğu çöktürme ile kolaylıkla ayrılabilir. Bununla beraber, kullanılan pıhtılaştırıcıya bağlı olarak farklı sonuçlar elde edilir. Örneğin; demir(III) klorür, civa iyonlarını gidermede, kireç veya alüminyumdan çok daha etkilidir. Alüminyum ise nikel ve çinkoyu gidermede çok etkili olmasına karşılık, kurşunu ancak %91 oranında giderebilmektedir.

Kompleks oluşturarak çöktürme: Ağır metaller, poliasitler ile suda çözünebilen kompleksler oluşturabilir; bir polibazın eklenmesi durumunda ise suda çözünmeyen komplekslere dönüşebilirler. Metaller, oluşan komplekslerin mineral asitleri ile uygun çözeltide çözülmesi ve daha sonra çözeltiden geri kazanılmasıyla elde edilirler. Bu ekstraksiyon sırasında polimer kayıpları genellikle minimum olurken; geri kazanılan poliasit ve polibazlar yeniden kullanılabilir.

2.4.1.2. Sementasyon

Sementasyon, kısaca kimyasal olarak yer değiştirme ya da malzemeye sıcaklıkla birlikte C aşılama işlemi veya bir metalin diğer bir metalin yerine geçmesi olarak değerlendirilebilir. Bu şekilde malzeme daha sert ve dayanıklı hale gelir. Bakır, civa ve gümüş bu yöntem ile atıksulardan geri kazanılan başlıca metallerdir. Sementasyon sadece metallerin ayrılması için değil, Cr^{+6} 'nın Cr^{+3} 'e indirgenmesi için de uygundur. Çözünmüş metal içeren çözelti, çok aktif bir metal ile etkileştiği zaman, çözünmüş metal iyonları elektrokimyasal olarak aktif metal üzerinde indirgenirken;

buna karşılık çok aktif olan metalin bir kısmı da iyon halinde çözeltiye geçer. Metaller arasındaki elektromotor kuvveti (E.M.K) ne kadar büyük ise, sulu çözelti fazındaki sementasyon işlemi de o kadar hızlı yürür ve az aktif olan metal çok saf bir halde elde edilir. Çeşitli metal kirleticileri içeren küçük ölçekli atıksuların sementasyon ile arıtma işlemi, çok uzun zaman gerektirdiği için yöntem avantajlı değildir.

2.4.1.3. Elektrolitik olarak geri kazanma

Elektrolitik arıtma yöntemleri atıksuların arıtılmasında en çok yararlanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntem ile siyanürler giderilir, krom indirgenir ve metaller çok saf bir şekilde geri kazanılır. Elektrolitik işlemler, yüksek derişimlerde metal içeren atıksuların arıtılma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmasına karşılık; özellikle, düz elektrotlar ile yapılan geleneksel elektrolizle çok düşük verim elde edildiğinden dolayı, seyreltik atıksuların arıtılma işlemlerinde kullanılmaları pek uygun değildir. Seyreltik sulu çözeltilerin çok yüksek elektrik direncine sahip olmaları nedeniyle, bu yöntemle arıtılmaları ekonomik yönden çok pahalıya mal olmaktadır. Elektrolitik işlemlerden, hem pek çok metal kirletici içeren kaplamacılık ve asitli maden işletme atıksularının arıtılmasında, hem de fotoğrafçılık işlemlerinden gelen atıksulardan gümüşün geri kazanılmasında yararlanılmaktadır.

2.4.1.4. Çözücü ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak da bilinen çözücü ekstraksiyonu, 1960'lı yıllardan sonra atıksuların arıtılma işlemlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Metallerin ekstraksiyonu sırasında sulu çözelti önce ağır metal iyonları ile tercihli olarak birleşen organik reaktif ile etkileştirilir, daha sonra ağır metal organik bileşiği organik fazda çözünebilen şekle dönüştürülür. Çözücü olan su ile organik faz karışmadığı için, fazlar birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilir. Bundan sonra metal, geleneksel yöntemlerle geri kazanılabileceği suda çözülebilir formuna dönüştürülür. Kullanılan çözücü, çoğu kez taşıyıcı çözücü ve taşıyıcı çözücüde çözünmüş ekstraktan oluşur.

Ekstraktların bir kısmı çok yoğun olduğu için, taşıyıcı çözücü ile viskozitelerinin düşürülmesi kaçınılmaz olmaktadır. Bazen immobilize edici adı verilen üçüncü bir bileşen katarak tuzun çöktürülmesi veya üçüncü fazın oluşumunun engellenmesi de gerekebilmektedir. Pek çok ekstrakt oldukça seçicidir. Örneğin; LIX 34'ün bakıra karşı çok büyük bir ilgisi vardır ve immobilize edici kullanılmaksızın bakırı ekstrakte eder. Taşıyıcı çözücülere örnek olarak Solvesso 100, Chevron 3 ve Norpar 12 gibi ticari adlarla bilinen kerosen verilebilir.

2.4.1.5. Sıvı membranlar

Sıvı membranlar gerçekte su ile karışmayan emülsiyonlar olup; hidrokarbon çözücü, yüzey aktif madde ve katkı maddesi karışımından meydana gelen yağ fazı olarak da değerlendirilebilirler. Bunun yanında sıvı membranlar, atıksulardan ekstrakte edilen kirletici maddelerin sıyırılma işlemlerinin yapılabilmesi için uygun reaktif içerikli sulu çözelti damlacıkları ile kuşatılmış haldedirler. Sıvı membranlar pek çok yönden çözücü ekstraksiyonuna benzemesine karşılık, ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini tek basamağa indirgediği için çözücü ekstraksiyonuna üstünlük sağlarlar. Eğer ayrılacak kirleticiler yağ fazında yeterince çözünmüyorsa, transfer işlemini kolaylaştırmak için uygun bir iyon taşıyıcı veya ekstrakte edici ortama eklenmelidir. Bu işlemin; ağır metaller, NH_4^+ ve birçok organik bileşiğin atıksularından giderilmesinde başarılı olduğu kabul edilmektedir.

2.4.1.6. Ters osmoz

Ters osmoz, yüksek basınç ve yarı geçirgen membran aracılığı ile kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırıldığı bir işlem olarak tanımlanabilir. Bu işlem gerçekte bir derişim yöntemi olup, daha çok derişik çözeltinin yeniden kullanılacağı durumlarda tercih edilmektedir. Ters osmoz ile ultrafiltrasyon birbirine benzer ve aralarında çok kesin bir ayırım bulunmamaktadır. Bununla beraber, ultrafiltrasyon katıları şekil ve

boyutlarına göre ayıran fiziksel; ters osmoz ise membran çözelti etkileşimleri sonucu verimliliğin belirlendiği kimyasal bir işlem olarak değerlendirilebilir.

2.4.1.7. Şarjlı membran filtrasyonu

Şarjlı membran filtrasyonunda, yüksek su geçişi sağlayan ve ağır metalleri çok iyi bir şekilde geri iten negatif yüklü membranlar kullanılır. Şarjlı membran ile ağır metallerin veya iyonik katıların ayrılması, metaller veya iyonik katıların membran üzerindeki sabit şarj grupları tarafından geri itilmesi esasına dayanır. Şarjlı membran ultrafiltrasyonu, asitli madencilik, kağıt endüstrisi ve elektrolitik kaplama suları gibi sentetik çözeltilerin sözü edilen kirleticilerden giderilmesinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır.

2.4.1.8. Ozonlama

Ozonlama, su ve atıksu arıtma işlemleri için en geçerli yöntemlerden birisi olarak kabul edilir. Su arıtımında çok önceden beri kullanıldığı halde, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılması işlemlerinde kullanılması daha yenidir. Petrol rafinerileri, fotoğrafçılık ve elektrolitik kaplama işlemlerinden gelen atıksular; ozonlama ile başarılı bir şekilde arıtılan atıksulardan sadece birkaçıdır. Ozonlama ile; suda çözünebilen metal, organik kompleksler, fenoller, siyanitler ve yüzey aktif maddeler kolaylıkla bozunurlar. Bu işlemin önemli bir diğer uygulaması da içme sularından demiri ve manganı gidermesidir.

2.4.1.9. Köpükle ayırma (Flotasyon)

Son yıllarda bu tür işlemler evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılma işlemlerinde çok sık kullanılmaktadır. Köpükle ayırma işlemleri; köpükle fraksiyonlama, iyon flotasyonu, çökelme flotasyonu ve mikroflotasyon olmak üzere birkaç kategoriye ayrılabilir.

İyon flotasyonu, ayrılacak iyonlar ile hemen hemen stokiometrik oranda yüzey aktif madde, metal iyonları ile birleşerek suyu sevmeyen kolloidler oluşturur

ve onları gaz-sıvı ara yüzeyinde biraraya getirir. İyon flotasyonu aşırı seçiliğine karşılık, nispeten yüksek reaktif miktarları kullanmayı gerektirir. Bundan dolayı işlemin ekonomik olarak kullanılabilmesi köpükte derişik olan yüzey aktif maddenin geri kazanılmasına bağılı olmaktadır.

2.4.1.10. İyon değışimi

Bu işlemdede çözelti bir reçine yatağından geçirilirken, ya katyonlar ya da anyonlar seçici olarak ayrılırlar. İyon değışimi, geleneksel yöntemlerin başarılı olamadığı atıksuların, özellikle de seyreltik atıksuların arıtılma işlemlerinde uygulanabilmektedir. Kirlenmeyi önlemek, dolayısıyla membran ömrünü uzatmak için bir ölçüde ön arıtma yapmak gerekir. Bu yöntem ile, hem ağır metaller çok başarılı bir şekilde giderilir hem de arıtılan suyun kalitesi çok yüksek olur.

2.4.1.11. Buharlaştırma ile geri kazanma

Buharlaştırma ile geri kazanma kaplama endüstrilerinden gelen kirliliklerin denetimi için düşünölmüş iyi bir yöntemdir. Kaplama banyolarının hemen hemen her tipine başarı ile uygulanmasına karşılık, atık ısının kullanılabildiğı durumlarda çok daha çekici olmaktadır.

2.4.1.12. Elektrodializ

Elektrodializ gerçekte bir membran işleminde olup, elektrik alanı etkisiyle iyonik kirleticileri deriştirir veya giderir. Bununla birlikte daha çok tuzlu sulardan içilebilir su elde edilmesindeki uygulaması ile tanınır. Elektrodializ işlemlerinden yüksek verim elde etmek için, anahtar görevi gören anyon veya katyon seçici membranın çok ince olması gerekir. Bu işlemdede, besleme, membranın bir tarafındaki bölgeye alınır ve uygun bir doğru akım voltajı etkisi ile anyonların veya katyonların membran içerisinden diğere taraftaki bölgeye göç etmeleri sağlanır. Böylece anyon seçici membran ile katyonların, katyon seçici membran ile de anyonların membran

içerisinden geçişleri engellenerek atıksu istenmeyen katyonlardan veya anyonlardan temizlenir.

2.4.1.13. Çeşitli adsorbanlar ile adsorpsiyon

Aktif karbon ve kil mineralleri gibi kuvvetli adsorpsiyon gücü olan adsorbanlar kullanılarak ağır metaller atıksulardan uzaklaştırılabilirler. Son zamanlarda adsorpsiyon yöntemi, sulu çözeltilerden toksik kirlilikleri uzaklaştırmak için; ekonomik, etkili, çok yönlü ve basit uygulanabilirliğinden dolayı en çok tercih edilen yöntem haline gelmiştir (Tran 1999). Çok düşük derişimlerde uygulanabilirliği, çok az miktarda tortu oluşumu, kullanılan adsorbanın geri kazanımı ve düşük maliyeti bu yöntemin avantajlarıdır (Mohanty ve ark. 2006). Bu işlem, suda ve havada kirliliği en aza indirebilmek adına global bir önem taşımaktadır (Bhattacharyya ve Susmita 2008).

Günümüzde en çok tercih edilen yöntemler arasında yer alan ters osmoz ağır metal kirliliklerinin giderilmesinde çok etkili olmasına karşın, kolaylıkla bozunan ve sık sık yenilenmeyi gerektiren pahalı membranları içermesinden dolayı uygulanması zordur. Kimyasal çöktürmede büyük çamur tortusu oluşması yöntemin kullanımını sınırlamaktadır. İyon değişimi, çok pahalı bir yöntemdir. Çözücü ekstraksiyonu ve elektrolitik işlem ise sadece derişik çözeltiler için etkili olmakla beraber pahalı yöntemlerdir. Bu yöntemler düşük metal derişimlerinde etkisizdirler (10 mg dm^{-3} veya daha az) (Gök ve ark. 2008). Tüm bu yöntemlerin, iyonların tamamının giderilememesi, yüksek kirlilik düzeylerinde etkin olamamaları, yüksek enerji tüketimi ve oluşan toksik çamur veya atıksuyun tekrar arıtılması gibi dezavantajları vardır (Sabah ve Çelik 2006).

Adsorpsiyon yönteminin kaydadeğer avantajlarından dolayı atıksulardaki ağır metaller adsorpsiyon yöntemi ile giderilmektedir. Adsorpsiyon işleminde, adsorplayıcı olarak bir çok madde kullanılabilir, ancak adsorplayıcıların hangi koşullarda ne derece etkili olduklarının bilinmesi adsorpsiyon verimi açısından oldukça önemlidir. Günümüzde en sık kullanılan adsorplayıcı maddeler; aktif karbon,

iyon değiştirici reçineler, metal oksitler, tarımsal ürünler ve kil mineralleridir. Kil mineralleri yüksek adsorplama kapasitelerinden, doğada bol miktarda bulunmalarından, ekonomik olmalarından ve geniş yüzey alanlarından dolayı adsorban olarak en çok tercih edilen adsorbanlardandır. Canlıların bulunduğu sularda ve toprağın temizlenmesinde kil minerallerinin kirlilikleri giderme yeteneğinin önemi gittikçe artmaktadır (Sabah ve elik 2006). Killer, toprağın kolloidal parçacıklarında, tortularda, kayalarda ve sularda bulunurlar. Ayrıca killer organik katyonlar ile modifiye edildiklerinde sulardan organik kirlilikleri uzaklaştırmada daha da etkili adsorbanlar olabilmektedirler (Moronta 2004).

3. ADSORPSİYON

Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom ve iyonların bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına “*adsorpsiyon*”, tutunmuş olan bu taneciklerin yüzeyden ayrılmasına “*desorpsiyon*”, katıya “*adsorplayıcı*”, katı yüzeyinde tutunan maddelere ise “*adsorplanan*” adı verilir (Öncü 2006). Çözünmüş iyon veya moleküllerin ortamda bulunan bir adsorban tarafından adsorpsiyonu genel olarak üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar;

- ❖ Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan iyon veya moleküllerin taşınması,
- ❖ Dış yüzey hariç, iyon veya moleküllerin adsorbanın gözeneklerine difüzyonu,
- ❖ Adsorbanın iç yüzeylerinde iyon veya moleküllerin adsorpsiyonudur.

Ayrıca adsorpsiyonun aşağıda verilen üç temel aşamada da oluştuğu belirtilmektedir.

- ❖ **Film difüzyonu:** Adsorplanacak olan iyon veya moleküllerin katı parçacıkların içerisine girerek bir yüzey filmi oluşturması,
- ❖ **Gözenek difüzyonu:** Çözünen iyon veya moleküllerin katı gözeneklerinden adsorpsiyon merkezlerine göç etmeleri,
- ❖ **Katı yüzeyine çözünen moleküllerin tutunması:** Çözünen iyon veya moleküllerin katı gözeneklerinin yüzeyine bağlanarak tutunmasıdır (Savlak 2008).

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon türleri genel olarak; değişim, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere üç ana grupta toplanabilir.

Değişim adsorpsiyonuna elektriksel çekim kuvvetleri yol açar ve iyon değişimi olayı buna örnek olarak verilebilir. Fiziksel adsorpsiyon van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle oluşur. Kimyasal adsorpsiyonda ise madde ve adsorban arasında kimyasal bağlar meydana gelir. Bir madde adsorban yüzeyine kimyasal olarak bağlanmışsa böyle bir adsorbanın geri kazanımı oldukça güçtür (Özkan 2003).

3.1.1. Değişim adsorpsiyonu

Adsorban üzerine adsorpsiyon elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi ile gerçekleşiyorsa buna “*değişim adsorpsiyonu*” adı verilir. Ayrıca negatif yüklü adsorban ile pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki elektriksel çekim, yayınma sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliği artar.

Değişim adsorpsiyonu, gerçekte iyon değişimine dayanır. Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının, yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik olarak çekilerek yüzeyde biriktirilmesidir. Aynı derişimde iyonik olarak adsorplanan iki madde için iyonun yükü, değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı, bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon, adsorban yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Özkan 2003).

3.1.2. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir yüzeydeki dengelenmemiş van der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna “*fiziksel adsorpsiyon*” denir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorban yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde az da olsa hareketlidir. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyonda denge çok kolay kurulur. Su ve atıksulardaki birçok kirleticilerin ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur (Özkan 2003).

3.1.3. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse, fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Kimyasal

adsorpsiyonda, adsorban ve adsorplanan madde arasında gerçekleşen kimyasal bağ genellikle kovalenttir. Adsorpsiyon tek tabakalıdır ve yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyondan daha kuvvetli bir etkileşimdir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir, fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekülün ayrılması sağlanır (Özkan 2003).

3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; adsorbanın yüzey alanı, adsorbanın tanecik boyutu ve adsorban miktarı, adsorbanın gözenek boyutu ve adsorplanan maddenin (adsorbate) molekül büyüklüğü, adsorplanan maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon ortamının pH değeri, adsorpsiyon sıcaklığı ve karıştırma hızıdır (Özkan 2003).

3.2.1. Adsorbanın yüzey alanı

Adsorbanın yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) birimi ile ifade edilir. Su arıtımında sıkça kullanılan aktif karbon taneciklerinin yüzey alanı yaklaşık $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar çok olduğu düşünülür, ancak yüzey alanının yanında adsorbanın gözenek boyut dağılımı ve yüzey grupları da adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilemektedir (Özkan 2003).

3.2.2. Adsorbanın tanecik boyutu ve adsorban miktarı

Adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmakta ve sabit boyuttaki adsorbanlar için belli bir aralıkta adsorban miktarı ile hemen hemen doğrusal olarak artmaktadır. Örneğin; atıksu arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı, granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Özkan 2003).

3.2.3. Adsorbanın gözenek boyutu ve adsorplanan maddenin (adsorbate) molekül büyüklüğü

Adsorpsiyon olayında adsorplanan madde molekülleri adsorbanın gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemelerde mikro ($d < 2\text{nm}$), mezo ($2 < d < 50\text{ nm}$) ve makro ($d > 50\text{ nm}$) olmak üzere farklı çapa sahip gözenekler vardır ve genellikle gözenek, aktif karbonun gramı başına m^3 cinsinden hacimce verilir. Mikrogözenekler küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için uygundur. Adsorbanda makrogözeneklerin geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha uygun bir durumdur. Geniş boyutlu olan orta büyüklükteki mezogözeneklerin, adsorplanan maddenin küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir (Şengül ve Küçükgül 1997).

3.2.4. Adsorplanan maddenin çözünürlüğü

Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla, bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa, adsorplanan madde-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşük olur.

Su ve atıksulardaki bileşiklerin çoğu iyoniktir. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötr türler için ise maksimumdur. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorplanan maddenin polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural, “polar bir madde daha polar olan fazı tercih eder”, şeklindedir. Diğer bir ifade ile, polar olan bir madde polar bir adsorplanan madde tarafından, polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli çekim gücüne sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte az çözünen bir bileşikte, kolay kolay adsorbe olamazlar, ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler (Gül 2001).

3.2.5. Adsorpsiyon ortamının pH değeri

Çözeltiden adsorpsiyonda, en önemli değişkenlerden biri çözeltinin pH değeridir. Çoğu kirletici sadece belirli pH aralığında yeterli derecede adsorplanabilmektedir. Ayrıca ortamda bulunan hidrojen (H^+) veya hidroksil (OH^-) iyonlarının adsorban tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplanmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu azalabilmektedir. Genel olarak anyonik türlerin ve anyonik organik kirleticilerin adsorpsiyonu düşük pH değerlerinde, katyonik türlerin adsorpsiyonu ise yüksek pH değerlerinde yüksek verimle gerçekleşmektedir (Şencan 2001).

3.2.6. Adsorpsiyon sıcaklığı

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık, adsorpsiyon türünü karakterize eden önemli bir ölçüt olup, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik olduğunda, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon miktarı azalmaktadır (Gül 2001).

3.2.7. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon işlemi bir denge süreci olduğundan, karıştırma yapılması adsorpsiyon hızını artırmaktadır. Bu nedenle kolon adsorpsiyonu dışında gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon işlemlerinde mutlaka karıştırma yapılır (Savlak 2008).

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanan madde-adsorban etkileşim süresi yani alıkonma süresi bulunur. Gaz veya sıvı fazda bulunan adsorplanan madde, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Film tabakasına gelen adsorplanan madde buradaki hareketsiz fazdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında

hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler. En son olarak da adsorplanan maddenin, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, film tabakası adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır.

Birinci-dereceden kinetik çalışmalar için, kinetik parametreler basit Lagergren denklemi ile kolayca bulunabilir (Lagergren 1898).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.1)$$

Burada; q_e ve q denge meydana geldiğinde ve herhangi bir zamandaki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarları, k_1 ise Lagergren adsorpsiyon hız sabitidir (dk^{-1}). $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı doğrusal grafiğinin çiziminden elde edilen doğrunun eğimi $-k_1$, ordinatı kesim noktası ise $\ln q_e$ 'dir. Eğer adsorpsiyon birinci-derece kinetik göstermiyor ise, yalancı-ikinci-dereceden kinetik gösterip göstermediği araştırılır.

Yalancı-ikinci-dereceden reaksiyon hız eşitliği;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \quad (3.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; k_2 , yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$).

Elovich kinetik modeli (Chien ve Clayton 1980) ve partikül içi difüzyon modeli (Weber ve Morriss 1963) de adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılmasına yardımcı olur.

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (3.3)$$

Burada; α , başlangıç adsorpsiyon hızı ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$); β , desorpsiyon sabitidir (g mg^{-1}). q_t 'ye karşı $\ln t$ grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden ve kesim noktasından, sırasıyla β ve α değerleri hesaplanır (Low 1960).

Partikül içi difüzyon eşitliği;

$$q = k_p t^{1/2} + C \quad (3.4)$$

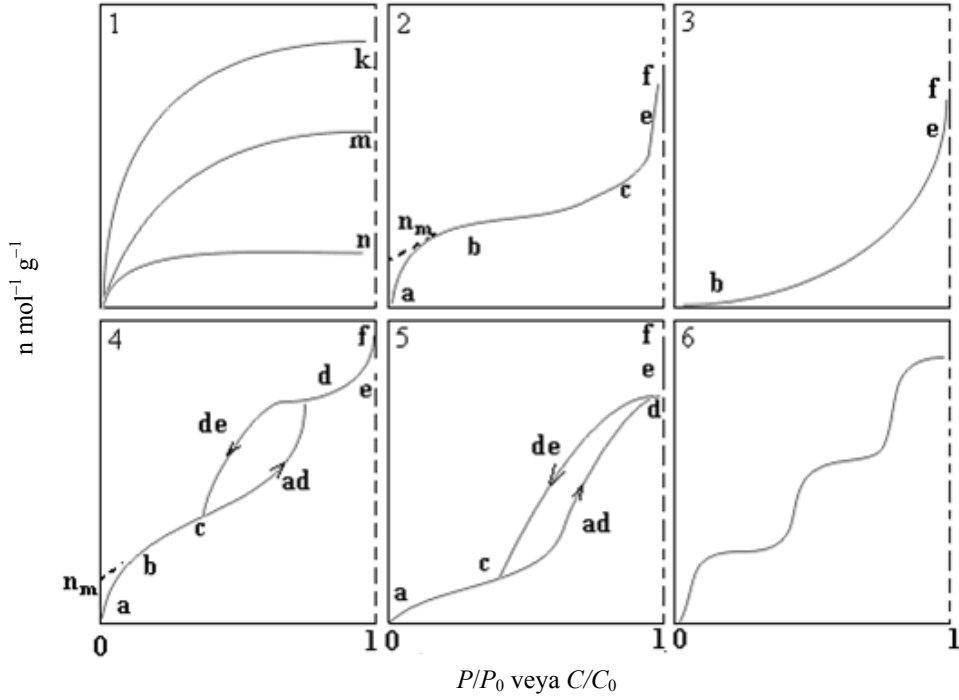
şeklindedir (Weber ve Morriss 1963). Burada; k_p , partikül içi difüzyon hız sabitidir ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$).

Deneysel olarak elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi, dolayısıyla kısmen de olsa adsorpsiyon mekanizması aydınlatılır (Özcan 2009).

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Genel olarak deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçlarını denge adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade etmek olasıdır. Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorplanan madde molekülleri tarafından işgal edilen yüzey noktalarının sayısı, çözeltinin derişimine veya gazın basıncına bağlı olacaktır. Belli bir sıcaklıkta basınçla veya derişimle yüzey örtülmesinin değişimi “*adsorpsiyon izotermi*” olarak adlandırılır ve adsorpsiyon izotermi, bir adsorplayıcı yüzeyine adsorplanan madde için denge koşullarını tanımlar. Düşük derişimlerde veya düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır (Demirbaş 2006).

Genel olarak deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi, Şekil 3.1’de gösterilen altı tip izoterm eğrisinden birine uyar. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki P_0 doymuş buhar basıncını, C_0 ise doymuş çözeltinin derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izotermi P/P_0 yerine P denge basıncı ve C/C_0 yerine de C denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $P/P_0 = 1$ veya $C/C_0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından, izoterm eğrileri dikey olarak yükselmektedir. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir (Demirbaş 2006).



Şekil 3.1. Adsorpsiyon izotermlerinin altı karakteristik tipi

1. Monomoleküler yani tek tabakalı adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Ayrıca mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisi ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisi ile uyumludur. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tamamıyla dolduğundan, aynı şekilde, adsorplanma gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon tamamlanmaktadır. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine uyar.
2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. İzotermin " ab " parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, " bc " parçası boyunca, çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma gözlenmektedir. İzotermin " b " noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından " Q_m " tek tabaka kapasitesi belirlenebilir.

"ef" boyunca doygunluk noktasına gelindiği için, adsorplanan madde sıvı veya katı olarak yığın halde sistemden ayrılır.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. Adsorplama gücü çok düşük olan katılarda bu tip izotermiyle karşılaşmaktadır.
4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine "**adsorpsiyon histerezi**" denir. "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, "cd" parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler "de" boyunca dolmakta ve "ef" boyunca adsorplanan madde yığın olarak sistemden ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. " Q_m " tek tabaka kapasitesi, izotermi " b " noktasındaki doğrusal kısımdan bulunabilir.
5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye uyar. İzotermi " ac " parçası boyunca yüzey tek veya çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra " cd " boyunca kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.
6. Basamaklı olan bu izoterm tipi ile çok karşılaşmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Demirbaş 2006).

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya yönelmektedir. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ile çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için

derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse derişim (mg L^{-1} , mg dm^{-3} , ppm vb.) olarak verilir. Matematiksel olarak bu denge, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. En çok kullanılan izoterm; Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermidir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermde; adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu ve adsorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği varsayılmaktadır (Volesky 2004).

Langmuir eşitliği (Langmuir, 1918), çözeltiden adsorpsiyon için genellikle Eşitlik 3.5'deki gibi yazılabilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.5)$$

Burada; q_e , 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}); C_e , çözünmüş maddenin denge derişimi (mg dm^{-3}); K_L , Langmuir sabiti ($\text{dm}^{-3} \text{mg}$) ve q_m , dengedeki adsorplanan adsorban miktarıdır (mg g^{-1}). Eşitlik 3.5'deki C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi $1/q_m$ 'i, ordinatı kesim noktası da $1/q_m K_L$ 'i verir.

Langmuir izotermi ile ilgili olan başka bir terim de ayırma faktörüdür (R_L). Bu faktör, adsorpsiyon izoterminin tipi hakkında bilgi verir. Birimsiz olan R_L , aşağıdaki eşitlikte ifade edilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (3.6)$$

Burada; C_0 en yüksek başlangıç derişiminde adsorplanan derişimidir (mg dm^{-3}). R_L , 0-1 aralığında bir değer ise adsorpsiyon olayı kendiliğinden gerçekleşir. $R_L=0$ olması izotermin tersinmez, $R_L=1$ izotermin doğrusal ve $R_L>1$ ise izotermin uygun olmadığını gösterir.

Diğer bir adsorpsiyon izoterm türü olan Freundlich'e göre, bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri heterojen yapıdadır. Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemi aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Freundlich 1906).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.7)$$

Burada; K_F ve n Freundlich izoterm sabitlerini, C_e ; denge halinde çözeltideki adsorbanın derişimini (mg dm^{-3}), q_e ; 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını göstermektedir.

Eşitlik 3.7'in logaritması alındığında,

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.8)$$

elde edilir. Eşitlik 3.8'de de görüldüğü gibi $\ln q_e$ 'nin, $\ln C_e$ 'ye karşı değişim grafiği çizildiğinde doğrunun y eksenini kestiği nokta $\ln K_F$ 'yi, eğimi de $1/n$ 'i verecektir.

Literatürde Langmuir ve Freundlich izotermeleri dışında adsorpsiyon işlemini modellemek için geliştirilmiş başka izotermeler de bulunmaktadır. Örneğin; Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, sabit adsorpsiyon potansiyeli veya yüzeyi homojen kabul etmemesinden dolayı Langmuir izoterminden daha geneldir. İzoterm, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmede yardımcıdır.

D-R adsorpsiyon izoterm modelinin (Dubinin ve Radushkevich 1947) doğrusal eşitliği;

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3.9)$$

şeklinde dir.

Burada; β adsorpsiyon serbest enerji sabiti ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$), q_m ; doyunluk kapasitesi (mol g^{-1}), ε polanyi potansiyelidir ve $RT \ln(1+1/C_e)$ 'ye eşittir. $\ln q_e$ 'e karşı ε^2 grafiğe geçirildiğinde, eğimden β değeri, ordinatı kesim noktasından da q_m değeri hesaplanır (Özcan 2009).

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi (Brunauer ve ark. 1938), adsorplanan maddenin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şekli gibi düşünülebilir. Bu izoterme göre, diğer bir tabakanın adsorplamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediği kabul edilmektedir. Adsorplanan moleküllerin yüzeyde hareket etmedikleri, belli bir tabakada tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisinin aynı olduğu ve birinci tabakadan sonra bütün moleküllerin adsorpsiyon enerjilerinin eşit olduğu düşünülmektedir (Volesky 2004).

Son olarak Temkin izotermi; adsorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine, doğrusal düşüş gösterdiği sistemler için uygulanmaktadır (Temkin 1979).

3.4.1. İzoterm verilerinin kullanımı

Herhangi bir adsorpsiyon işleminde kütle denkliği yazıldığında;

$$V(C_0 - C_e) = w(q_1 - q_0) \quad (3.10)$$

elde edilir. Burada; V çözeltinin hacmini (litre), w adsorban miktarını (g), q_0 adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorban miktarını, q_1 ise adsorpsiyon sonrası gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1}) gösterir. Böylece denge durumundaki q_e , adsorpsiyon sonrası gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorplanan madde miktarı (q_0) ile adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorban miktarı (q_1) arasındaki farka eşittir.

Deney sonuçlarına göre adsorpsiyonu en iyi açıklayan izoterm belirlenir. Örneğin; adsorpsiyon işlemi için en uygun izoterm Langmuir izotermi ise bu izotermdeki q_e değeri Eşitlik (3.10)'da yerine konulduğunda;

$$\frac{w}{V} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} = \frac{C_0 - C_e}{\left(\frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right)} \quad (3.11)$$

Bu eşitlik ile belirli bir hacimdeki atıksuda bulunan kirleticinin, istenilen derişime kadar düşürülmesi için gerekli olan adsorban miktarı bulunabilir (Ulupınar 2007).

4. KİL MİNERALLERİ

Killer, sediment veya kayaç bileşimli ve tane boyutu 0,02 mm'den küçük olan çok ince taneli silikat mineralleridir. Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek alüminyum silikat bileşikler olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu minerallerin içerisinde ihmâl edilemeyecek miktarlarda demir ve alkali oksitleri de bulunmaktadır. Tüm kil minerallerinin iki farklı yapıtaşından oluştuğu belirlenmiştir.

Düzgün dörtyüzlü olan birinci yapıtaşının merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunmaktadır. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak koşuluyla köşelerinden altılı halkalar halinde birleşmesiyle tetrahedral tabaka (T) veya diğer adıyla silika tabakası oluşur. Düzgün sekizyüzlü olan ikinci yapıtaşının merkezinde alüminyum iyonu ve köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunmaktadır. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlemde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedral tabaka (O) veya diğer adıyla alümina tabakası oluşur. Yük denkliğinin sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedrallerin yalnızca $2/3$ 'nün merkezlerinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Alüminyumun yerine merkez iyonu olarak magnezyum geçtiğinde her bir oktahedralin merkezi dolu olan magnezya veya brusit tabakası oluşur. Kil mineralleri bu tabakaların yapılarına göre; iki tabakalı, üç tabakalı ve karışık tipte olabilir. İki tabakalı kil minerallerinde birim hücre bir tetrahedral ve bir oktahedral katmandan oluşurken, üç tabakalı killerde iki tetrahedral ve bir oktahedral tabaka bulunur. Karışık tipte olanlarda ise oktahedral ve tetrahedral katman sayısı farklı olabilir (Demirbaş 2006).

Kil minerallerinin çok büyük ve karmaşık bir mineral dizisine sahip olmaları, içeriklerindeki yabancı maddelerin varlığı, oluşum yeri ve özelliklerinin değişik oluşu gibi etmenlerden dolayı killer birçok şekilde sınıflandırılabilirler. Genelde bu sınıflandırmalar aşağıda verildiği gibidir.

4.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılmaları

Kil mineralleri; minerolojik özelliklerine, yapılarına, kimyasal ve fiziksel içeriklerine göre sınıflandırılabilirler.

Minerolojik özelliklerine göre killler;

- ❖ Kaolin grubu,
- ❖ Smektit (Montmorillonit) grubu,
- ❖ Mika grubu,
- ❖ Klorit grubu,
- ❖ İllit grubu,
- ❖ Attapulgit grubu

şeklinde sınıflandırılırlar.

Yapılarına göre killler;

- ❖ Amorf grup,
- ❖ Kristal grup

şeklinde sınıflandırılırlar.

Kimyasal içeriklerine göre killler;

- ❖ Yüksek alüminyum içerikli,
- ❖ Boksit içerikli,
- ❖ Silikat içerikli,
- ❖ Demir içerikli,
- ❖ Kalsit içerikli,
- ❖ Karbonat içerikli

şeklinde sınıflandırılırlar.

Fiziksel içeriklerine göre killler;

- ❖ Plastik özelliğine göre,
- ❖ Tane boyutuna göre,
- ❖ Refrakter özelliğine göre,
- ❖ Renk özelliğine göre

sınıflandırılırlar (Malayoğlu ve Akar 1995).

4.2. Kil Minerallerinin Özellikleri

Kil minerallerinin; plastisite, kohezyon, renk ve büzüşme (rötre) gibi dört temel özelliği vardır (Anonim 2009).

4.2.1. Plastisite

Ezilmiş kile uygun miktarda su karıştırıldığı zaman, kilin işlenebilme ve şekillendirme özelliği kolaylaşır. Örneğin; un, su ile karıştırıldığı zaman işlenebilir ve şekillendirilebilir. Buna karşın kum, su ile karıştırıldığı zaman herhangi bir plastik özellik kazanamaz. Kilin plastisite özelliği kazanabilmesi için mutlaka su ile karıştırılması gereklidir. Su dışında hiçbir madde kile plastisite özelliği kazandırmaz. Bu konuda yapılmış deneylerde birçok sıvı (alkol, gaz, terebentin, amonyak, aseton vb.) kullanılmışsa da hiçbirisi ile kile plastisite özelliği kazandırılmamıştır.

4.2.2. Kohezyon

Kohezyon, kil hamuruna kuruduğu zaman kendisine verilmiş olan şekli koruma yeteneği kazandırır. Örneğin; kum bu özelliğe sahip olmadığı için su ile ıslandıktan sonra kurumaya terk edildiği zaman, küçük bir darbe ile kendi kendine dağılır. Kilin kohezyona sahip olabilmesi için mutlaka su ile yoğurulması gereklidir. Su dışında kalan diğer sıvılarla kil, kohezyon özelliği kazanamaz.

4.2.3. Renk

Killer metal oksitlerle karışık bir şekilde bulunduklarından dolayı doğal olarak renklenmiş durumdadırlar. Ayrıca killer, bazı organik maddeleri de içerirler. Kilin saf olması halinde rengi beyaz olur ve kaolen adını alır. Bundan başka killerin renkleri; sarı, pembe, kırmızımsı, mavimsi gri, yeşil ve siyahımsı olabilir. Kilin rengi, içinde bulunan maddeler hakkında fikir vermektedir.

- ❖ Kilde limonit bulunması halinde rengi esmerdir.
- ❖ Kilde demir oksit bulunması halinde rengi kırmızıdır.
- ❖ Kilde mangan dioksit bulunması halinde rengi siyahtır.
- ❖ Kilde organik maddeler bulunması halinde rengi menekşedir.

Bununla beraber, kilin pişmeden önceki rengi, piştikten sonra değişebilir, çünkü oksitlerin yüksek sıcaklıklarda renkleri değişir.

4.2.4. Büzüşme (Rötre)

Kil su ile yoğurulup şekillendirildikten sonra kurumaya bırakılırsa, şekillendirme sırasında verilmiş olan ölçüleri küçülür. Diğer bir deyişle, kil hamurunun kuruma sırasında hacmi küçülür. Bu olaya kilin rötre yapması denir. Rötre, kilin kuruması sırasında olduğu gibi, pişmesi sırasında da devam eder. Kilin kurumasından meydana gelen rötre, kilin plastisite özelliğine bağlıdır. Her ne kadar akıcı kil, pişmiş toprak malzeme üretiminde kullanılsa da, porselen, fayans ve vitrifiye seramik üretiminde döküm yolu ile şekillendirilerek kullanılmaktadır. Rötre, plastisiteden sonra en önemli özelliktir. Nemli bir kil hamuru kurumaya bırakıldığı zaman hacmi küçülür. Belli bir süre sonra kil hamuru katılaşır ve iyice kuruyuncaya kadar su kaybı ve hacim küçülmesi devam eder. Bu şekilde kurutulmuş kil hamuru gittikçe artan sıcaklıkta pişirildiğinde, kurutmada olduğu gibi yine hacmi küçülür. Kilin gerek kuruma ve gerekse pişirme sırasında yapmış olduğu rötre, toplam rötredir.

4.3. Bazı Kil Mineralleri

Kaolen, kilin en saf şeklidir. Rengi beyazdır ve piştikten sonra gene beyaz kalır. Su ile temizlendikten sonra, genellikle % 90 oranında safdır. Ülkemizde en önemli kaolen yatakları Kütahya'dadır. Kaolenin en önemli kullanım alanlarından biri kağıt endüstrisidir.

Smektik killeri; bazı yabancı maddeler, özellikle de kireç ve magnezyum içerir ve renk veya yağ giderici olarak kullanılır.

Plastik killer, yani tuğla killeri, özellikle tuğla, çanak ve çömlek üretiminde en çok kullanılan kil türünü oluşturur. Bu tip killerin bileşiminde, silisyum ve alüminyumdan başka, her zaman demir oksit, bazen de kireç bulunur ve bu bileşiklerin oranları; SiO_2 :%57-64, Al_2O_3 :%27-35, Fe_2O_3 :%1-3,5 ve CaO :%0,1-7 arasında değişir.

Halloysit, kaolinite benzer bir kil minerali olup özgül kütlesi, kaolinitten daha düşüktür. Yapıları genellikle liflidir. Bazen borumsu prizma biçiminde de bulunurlar.

Marn adı verilen topraklar, az veya çok kil içeren kalkerlerden oluşur. Renkleri çoğu zaman beyaz olan bu karışımlar, bazı çinilerin üretiminde ve ayrıca gübre olarak da kullanılır.

Okr adıyla bilinen, demirce zengin killi kumların bir tür madenî boya olarak oldukça önemli uygulama alanı vardır. Sarı renkte olan bu killi kumlar, kavruldukları zaman gene boya olarak kullanılan kırmızı okrları verir.

Refrakter killer de ayrı bir sınıf oluştururlar. Yüksek sıcaklıklara dayanması gereken bu özel karışımların, demir ve kireç içermesi tehlikelidir.

Bentonitler; montmorillonit tipinde, kompleks bir alüminyum, demir ve kalsiyum, bazen de sodyum silikattan meydana gelmiştir. Su içinde, bir jel meydana getirerek şişme özelliği kazanırlar ve birçok alanda kullanılırlar (Anonim 2009).

4.3.1. Montmorillonit ve bentonit

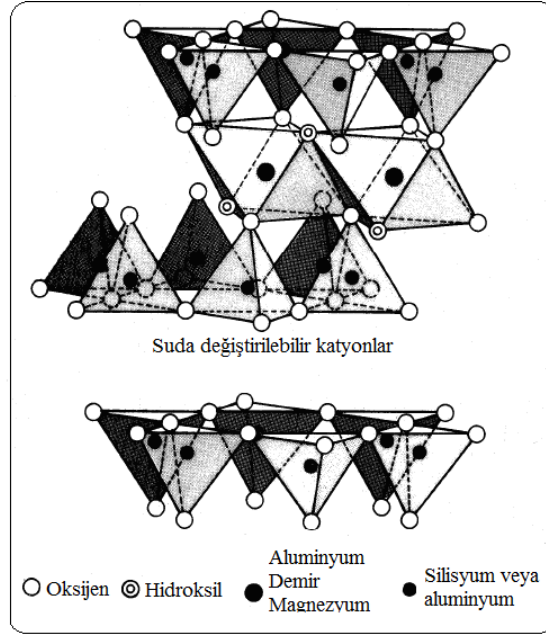
Montmorillonit kristali alttan ve üstten iki silika tabakası ile kuşatılmış bir gibbsit tabakasından oluşan kristal ünitelerin (2:1) üst üste gelmesiyle meydana gelmiştir. Silis ve gibbsit tabakaları oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır (Şekil 4.1).

$Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ genel formülü ile gösterilen doğal montmorillonit yüksek kation değişim kapasitesi ($0,9 \text{ meq g}^{-1}$), yüzey alanı ($997 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), yüzey reaktivitesi ve adsorplayıcı özelliği ile teknolojik ve çevresel açıdan kimyasal uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Montmorillonitin; boya, mürekkep, cila, kozmetik ve kirletici maddelerin tutulmasındaki pratik kullanımı, bu kili daha cazip hale getirmektedir (Erdem 2004).

Alüminyumca zengin volkanik kül ile lavların ayrışmasından oluşan, ağırlıklı olarak smektit grubu kil minerallerinden meydana gelen ve diğer kil minerallerini de içeren killerin kalitelerini fazla bozmadan yer değiştirmiş olanlarına **bentonit**, yer değiştirerek başka yabancı maddelerle birlikte bir havzada tabakalar halinde çökelmiş olanlarına da **bentonitik kil** denir (Akbulut 1996).

Ülkemizin çeşitli yörelerinde halkımızın kullandığı baş kili, çamaşır kili, bebe toprağı ve pekmez toprağı gibi killer de genellikle bentonitik killerdir (Akbulut

1996). Mineralojik olarak; büyük oranda montmorillonit [$5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 24\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO})$] içeren killer “**bentonit**” olarak tanımlanır. Montmorillonitin yanı sıra beidellit ve saponit de bentonit türü killerde yer alan smektit grubu diğer kil mineralleridir.



Şekil 4.1. Montmorillonitik bentonitin diyametrik yapısı

Bentonit kristal yapısında; Na^+ , Ca^{+2} veya Mg^{+2} katyonları ile yer değiştirebilir. Zeolit grubu hariç diğer minerallerden çok daha fazla iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Bentonitin dengesiz negatif yükünün bentoniti su içinde itmesi sonucu, bentonit suda olağanüstü dispersiyon özelliği kazanır. Tabakalar arasındaki katyonun türüne göre bentonitler; Na-bentonitler, karışık tip bentonitler ve Ca-bentonitler olmak üzere üçe ayrılırlar.

Na-bentonitler: Değişebilir katyon olarak Na^+ bulunduran bu bentonitler, yüksek şişme kapasitesine sahip olup, Wyoming bentoniti olarak da adlandırılmaktadır. Bu özelliği ile sondaj çamurunun en önemli malzemesidir.

Karışık tip bentonitler: Karışık tip bentonitler; Ca^{+2} ve Na^{+} -smektitlerin karışımından meydana gelir. Bu tür bentonitleri oluşturan smektitlerde 12,5 Å ve 15,5 Å değerinde 2 adet d(001) piki gözlenmektedir.

Ca-bentonitler: Ca^{+2} iyonlarının değişebilir katyon olarak bulunduğu bu tip bentonitler daha az şişme kapasitesine sahiptir. Ağartma toprağı olarak da adlandırılmaktadır. Ayrıca bu tür killere Na_2CO_3 ile reaksiyona sokularak Na/Ca iyon değişimi sonucu, şişme kapasiteleri artırılabilir (Dumlupınar 2008).

4.3.2. Bentonit yataklarının oluşumu

Montmorillonit mineralinin baskın olduğu bentonitler, içerisinde bol camsı malzeme bulunan volkanik kül, tüf ve lavların kimyasal yolla ayrışması sonucu oluşurlar. Camsı malzemeler, hidroliz yoluyla montmorillonite dönüşür, yan ürün olarak ortaya zeolit, silisyum dioksit ve eriyik halde metal iyonları çıkar. Bu dönüşüm aşamaları şu şekildedir.

- ❖ Katyonların camsı malzemeden çıkışı ve hidrojen iyonlarıyla yer değiştirmesi,
- ❖ Kalan silisyum-alüminyum yapının ayrışması,
- ❖ Yapının montmorillonit minerali olarak yeniden oluşması,
- ❖ Katyonca zengin eriyiklerin gözeneklerde zeolit oluşturmaları,
- ❖ Fazla silisyumun atılması veya çökmesidir (Dumlupınar 2008).

Bentonitler, kökenindeki kayacın bileşimine bağlı olarak sodyum, kalsiyum ve potasyum montmorillonitler halinde oluşur. En yaygın olarak kalsiyum bentonitlerin bulunması, kalsiyumun, sodyum ve potasyumun yerine geçmiş olabileceği biçimde değerlendirilmektedir. Kalsiyumun baskın olduğu çoğu durumlarda, bentonitte değişebilir iyon olarak az oranda magnezyum bulunur.

Bentonitin kökenindeki kayacın kimyası, reaksiyon ürünlerinin tipini ve bileşimini denetler. Nötür kayaçlar “Wyoming ve Chambers tipi montmorillonit”, asidik bileşimli kayaçlar ise “Beidellite ve Tatatilla tipi montmorillonit” oluşumuna neden olmaktadır (Christidis 1998; Taylor ve Surdam 1981; Christidis ve ark. 1995).

Bentonit oluşumu için, çoğunlukla kökeni kayaç olan volkanik külün belirli bir oranda alkali ve toprak alkali element içermesi gerekmektedir. Eğer volkanik kül çok düşük oranlarda alkali içerirse, uygun koşullarda halloysit ve allofan oluşumu beklenir (Carroll 1970).

İçerisinde bol miktarda volkanik cam bulunan lav ve tüflerin bentonite dönüşümü genelde üç şekilde gerçekleşmektedir. Bu oluşum şekilleri;

- ❖ Deniz ve göllerdeki çökelme ve bozuşma yoluyla oluşan yataklar,
- ❖ Yüzey sularının etkisiyle oluşan yataklar,
- ❖ Hidrotermal bozunma yoluyla oluşan yataklar

şeklindedir.

4.3.2.1. Deniz ve göllerdeki çökelme ve bozuşma yoluyla oluşan yataklar

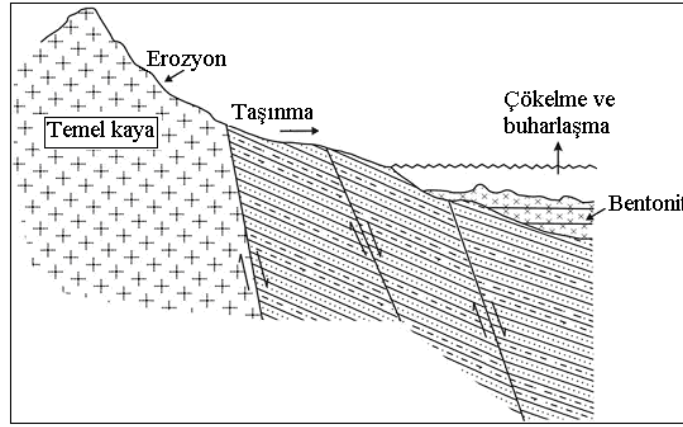
Deniz ve göllerde çökelme ve bozuşma yoluyla oluşan yataklardaki montmorillonit, tabakalı yapıya sahiptir. Hem alt, hem üst kısımlarında kıtasal kayaçlar bulunur. Bu kayaçlar genellikle çamurtaşı, şeyl veya silt taşı içerir ve kumtaşı veya kireçtaşını daha az bulundurlar. Yatakların çoğu yaklaşık yatay konumludur. Yatağın kalınlığı 0,61–6,09 metre veya daha fazla olabilir. Killer çoğunlukla az oranlarda volkanik cam içerirler. Bu tür oluşumlarda taşınmış mineral kırıntıları bulunmaz. Komşu kayalarla birlikte oluşum, tüflerden üste doğru ve kil minerallerinde zenginleşme belirgindir.

Camsı küllerin yerinde değişim ile oluşan montmorillonit killeri özellikle üçüncül kayaçlar içerisinde bulunurlar. Camsı volkanik külün değişimle montmorillonite dönüşümü çok hassastır. Camın duyarsızlığı ve kül yataklarının geçirgenliği önemli faktörlerdir. Bazı alkalilerin ve toprak alkalilerin varlığı değişim için zorunludur (Faribridge 1983).

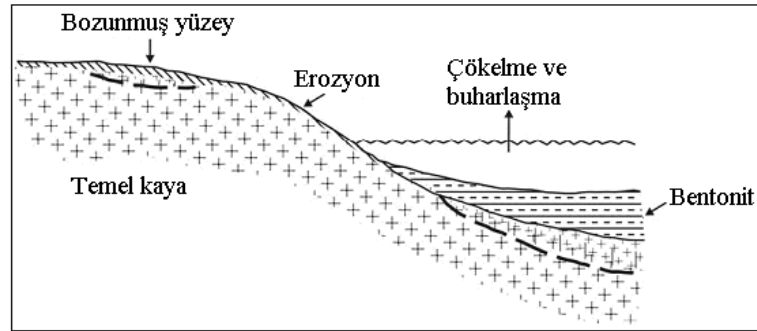
Hidroliz ile camın ayrışması ve montmorillonitin kristalleşmesi boyunca silisyum, alkaliler ve kalsiyum serbest kalır. Bazı yerlerde aşırı silisyum kilde kristobalit veya diğer silis minarellerinin oluşumuna neden olur. Alkaliler ve toprak alkaliler değişebilir katyon olarak tutulurlar. Aşırı kalsiyum, jips veya kalsit oluşumuna neden olur.

Volkanik külün değişimden önce suda doğrudan doğruya kaldığına inanılmasına karşın iki farklı olasılık ortaya atılmıştır. Bunlar;

- ❖ Kül yüzeyde akar ve değişimden önce gölde yeniden depolanır (Şekil 4.2).
- ❖ Oluşum öncesi montmorillonitik kil aşınır ve suda depolanır (Şekil 4.3).



Şekil 4.2. Göllerde değişim yoluyla bentonit yataklarının oluşumu (Velde 1995).

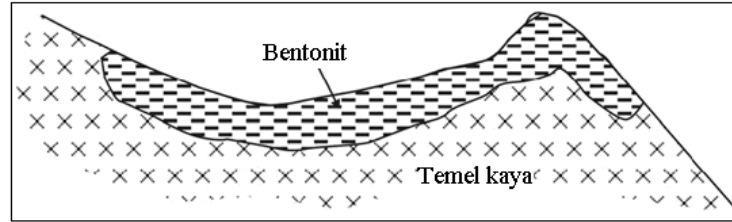


Şekil 4.3. Montmorillonitik kilin aşınması ve depolanması (Velde 1995)

4.3.2.2. Yüzey sularının etkisiyle oluşan yataklar

Yüzey sularının etkisiyle oluşan yataklarda, volkanik kayalar değişime uğrayarak bentoniti oluşturur (Şekil 4.4). Bu tip yatakların ana kayacı, camısı

malzemenin baskın olduğu, geçirgen ve kolay ayrışabilir riyolitik (granite benzeyen) karakterli volkanik kayalardır. Bu kayalar, durgun sularda, bunların depolanmasının olanaksız olduğu koşullarda oluşurlar. Bu yataklar yapısal özellikler ile denetlenemezler. Bunlar maksimum geçirgenliğin görüldüğü bölgelerde, değişen ince tabaka şekilli yataklardır. Ana kayaç-kil geçişi derecelidir ve kil değişik miktarda yabancı madde içerir. Eğer feldspat varsa, montmorillonit camı matriks ile yer değiştirir. Yüzeydeki volkanik kül değişik yollarla değişime uğrayarak montmorillonite dönüşür. Kısmen durgun yüzey suyu, gözenekli kayaktan alkali ve toprak alkalilerin tümüyle bozunmasına izin vermez. Durgun sudaki duyarsız camın hidrolizi yüksek derişimde kalsiyum, sodyum ve magnezyum vb. oluşmasına neden olur. Bu iyonlar camı tanecikler çevresinde alkali bir bölgenin oluşmasına ve silisyumun topaklanmasına yardımcı olur. Tüm bu koşullar montmorillonitin oluşumunda etkilidir. Ana kayaç ve yüzey sularının bileşimi ve sıcaklığı, reaksiyonun tam veya kısmen oluşmasında etkilidir (Dumlupınar 2008).



Şekil 4.4. Yüzey sularının etkisiyle bentonitlerin oluşumu (Velde 1995).

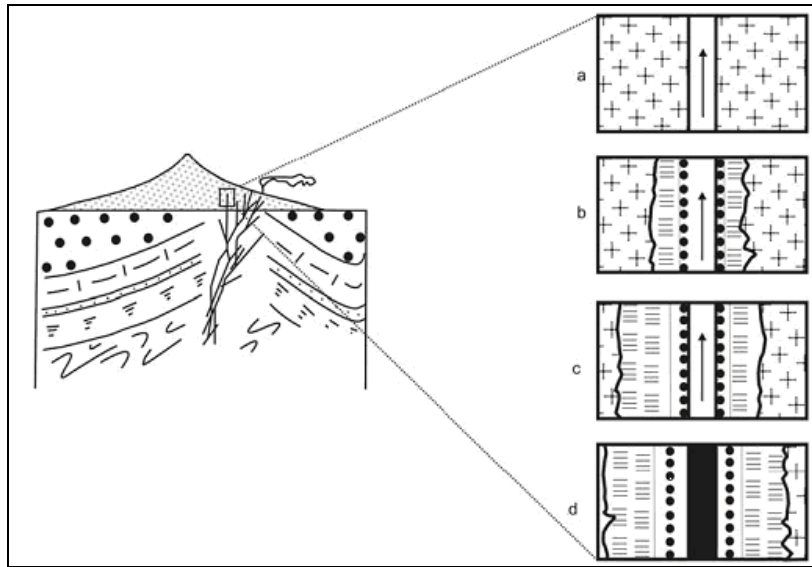
4.3.2.3. Hidrotermal bozunma yoluyla oluşan yataklar

Hidrotermal bozunma yoluyla oluşan yatakların magmatik kaynaktan yükselen sıcak çözeltilerin etkisiyle meydana geldiği düşünülmektedir (Hidrotermal değişim). Bazen de gaz ve su buharları birlikte, özellikle de asidik bileşimli magmatik kayaları değişime uğratırlar.

Bentonit oluşturan volkanik camlar çoğunlukla riyolit, trakit, fonolit ve bazen de andezit bileşimli kayalardır. Yarık ve kırıklardan yanlara doğru çoğunlukla

kaolen, montmorillonit ve dış kenar ayrışması biçiminde bir ayrışma kuşaklanması görülür. Bazen sıcak suların çıkışı sırasında ayrılmış veya ayrışmakta olan ince taneli malzeme hemen yakındaki bir çökelme havzasında birikerek bentonit yatağını oluşturur. Hidrotermal kökenli yataklar yapısal özellikler açısından denetlenen diğer yataklardan farklı özelliğe sahiptirler. Fay zonları kil oluşumlarının çoğu için yapısal özellikleri denetler. Üzerinde su birikmiş kapalı alanların tabanındaki volkanik kayalar özellikle feldspatlarını hidroliz yoluyla ayrıştırır. Serbest kalan iyonlar duyarlı ortamda tutularak belli bir SiO_2 oranında da montmorilloniti oluşturur (Fujii 1991).

Montmorillonit yaygın olarak bilinen bir hidrotermal mineralidir ve genellikle bu mineralin alkali koşullarda ve düşük sıcaklıkta oluştuğuna inanılır (Şekil 4.5).

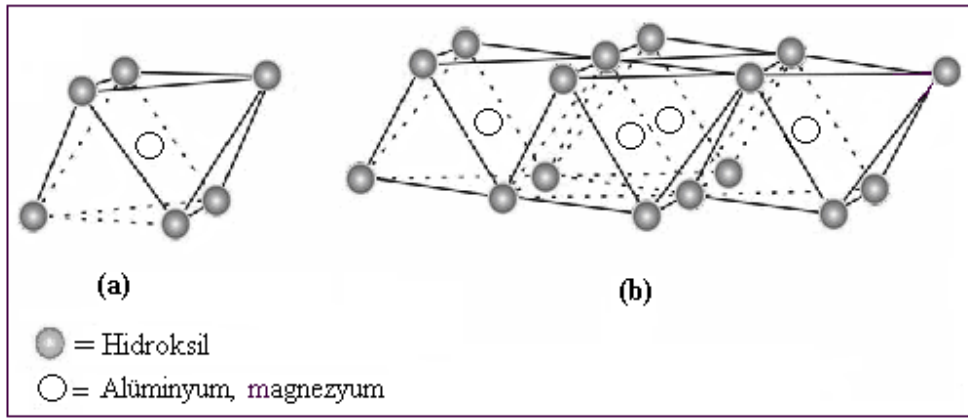


Şekil 4.5. Hidrotermal değişim yoluyla montmorillonit oluşumu (Velde 1995)

Montmorillonit mezotermal (200-300°C) ve epitermal (50-200°C) tip bazı epijenetik (cevher, yan kayaktan her zaman daha genç) metalik maden yataklarınca çevrilmiş hidrotermal değişim zonunun karakteristik mineralleridir. Ayrıca montmorillonit sıcak kaynakların bulunduğu bölgedeki sıcak alkali suların etkisiyle

oluşturmuştur. Kısmen gözenekli montmorillonit yataklarının, metalik yataklarla veya hidrotermal aktivite ve volkanizma alanlarında oluşan yataklarla ilişkisi yoktur (Dumlupınar 2008).

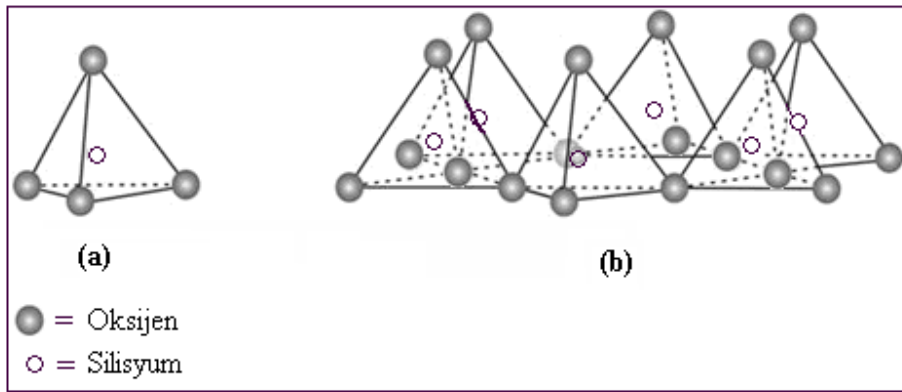
Kil minerallerinin çoğunun atomik yapısında iki birim göze çarpar. Bu birimlerden bir tanesi oktahedral düzen olarak adlandırılan ve alüminyum, demir veya magnezyum atomları ile oksijen veya hidroksillerce doldurulan tabakalardan oluşur. Oktahedral düzende alüminyum, demir veya magnezyum; oksijen veya hidroksillerden eşit uzaklıktadırlar (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Oktahedral yapı: (a) Tek oktahedral birimi, (b) Oktahedral birimlerin tabaka yapısı (Grim 1968).

Kristal yapının dengeye ulaşması için olası konumların iki veya üç tanesi alüminyum atomlarınca doldurulduğunda oluşan son yapıya “*gibbsit yapısı*” denir ve bu yapının kimyasal formülü; $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ’dır. Kristal yapının tamamının magnezyumca doldurulmasıyla “*brusit yapısı*” oluşur ve brusit yapısının kimyasal formülü; $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ’dır. Genelde kristal yapıda oksijenler arası uzaklık 2,60 Å, hidroksiller arası uzaklık ise yaklaşık 3 Å’dur. Oktahedral düzende atomlar arası boşluk söz konusu ise, boşluk mesafesi yaklaşık olarak 0,61 Å’dur. Birimin kristal kafes kalınlığı kil minerali yapısında 5,05 Å’dur.

Kil minerallerinin atomik yapısındaki ikinci birim ise silisyum tetrahedrallerinden oluşmaktadır. Dört oksijen atomunun (veya yapının dengeye ihtiyacı varsa hidroksil) olduğu tetrahedral silisyum atomunda, merkezde silisyum atomları bulunacak şekilde tetrahedral formu düzenlenmiştir. Silisyum tetrahedral grupları hekzagonal sistemde oluşmuşlardır (Şekil 4.7).



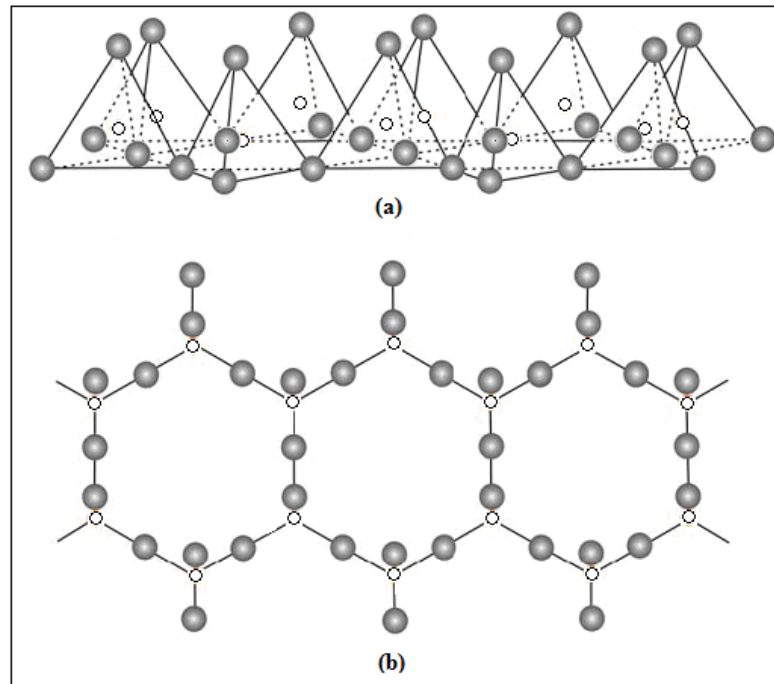
Şekil 4.7. Tetrahedral yapı: (a) Tek tetrahedral birimi, (b) Tetrahedral birimlerin tabaka yapısı (Grim 1968).

Hekzagonal dizilim, $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_2$ bileşiminde kristal kafeste sayısızca tekrar edilir. Tetrahedrallerin tamamı aynı yöne gelecek şekilde sıralanmış ve tetrahedrallerin temeli aynı düzlemdeydir. Tetrahedral yapının, boydan boya oksijenlerin oluşturduğu düzlemde meydana geldiği varsayılmaktadır. Oksijen düzlemi tetrahedral grupların temel düzlemini oluşturur. Hidroksil düzleminde hidroksillerin her biri doğrudan tetrahedrallerin ucundaki silisyumun üzerinde bulunmaktadır. Burada oksijen atomları 120° 'lik açının köşelerinin kesişme noktasında yer alır. Silisyum tetrahedralinde oksijenler arası uzaklık $2,55 \text{ \AA}$ 'dur. Kil mineral yapısında birimin kalınlığı $4,93 \text{ \AA}$ 'dur (Dumlupınar 2008).

Bazı kil mineralleri boşlukludur ve yukarıda belirtilen kristal yapılardan farklı yapıda oluşurlar. Bu minerallerin kristal yapısı amfibollerinkine benzer. Bu tür minerallerde ana yapısal birim Si_4O_{11} bileşiminde ve çift zincir şeklinde düzenlenmiş silisyum tetrahedrallerinden oluşmuştur. Yapı sadece bir yönde sürekli olan tabakalı

minerallerdeki silisyum tetrahedrallerin levhalı yapısına benzer. Diğer yön ise 12 Å ile sınırlandırılmıştır (Şekil 4.8) (Dumlupınar 2008).

Zincirler alüminyum ve/veya magnezyum atomlarıyla bağlanmışlardır. Alüminyum ve/veya magnezyum atomlarının her biri 6 aktif oksijen atomlarınca çevrili şekilde yerleşmişlerdir. Aktif oksijenlerin her biri silisyum atomlarına bağlanmıştır. Oksijen atomları, bu yüzden zincirlerin kenarlarını ve silisyum tetrahedrallerinin ucunu oluştururlar.



Şekil 4.8. Silisyum tetrahedrallerinin çift zincir yapısı: (a) Perspektif, (b) Tetrahedrallerin temel düzlemi (Grim 1968).

4.4. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Bir katyonun yerini diğer katyonun almasına “*katyon değişimi*” denir. Katyon değişim kapasitesi, 100 g mineralin adsorpladığı katyonun miliequivalent değeri (meq/100 g) olarak tanımlanır. Bazı kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

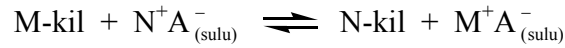
Çizelge 4.1. Bazı kil minerallerinin pH=7’de katyon değişim kapasiteleri (meq/100 g)

Kil mineralleri	Katyon değişim kapasitesi sınırları
Kaolinit	3-15
Halloysit.2H ₂ O	5-10
Halloysit.4H ₂ O	40-50
Smektit	80-150
İllit	10-40
Vermikülit	100-150
Klorit	10-40
Sepiyolit-atapulgit	3-15
Zeolit	170-260
Montmorillonit	80-150

İzomorfik yer değiştirmeler düşük değerlikli katyonun, daha büyük değerlikli katyon ile yer değiştirmesini gerektirir. Burada yapı negatif yüklü olur. Bu yük eksikliği, bazı M⁺ katyonlarının yapıya dıştan adsorpsiyonu ile karşılanır. M⁺ tipi katyonları adsorplamış kil, M-kil şeklinde gösterilebilir. Kil suda aşağıdaki gibi bir miktar iyonlaşır (Ömeroğlu 2007).

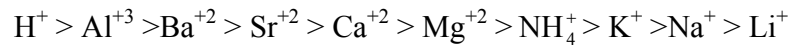


M⁺ katyonunun, N⁺ gibi diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi de olasıdır. Kilin, NA gibi bir N⁺ tuz çözeltisi ile reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



N⁺ ile yer değiştiren M⁺’nın miktarı kullanılan NA çözeltisinin derişimine, M⁺ ve N⁺ katyonlarının boyutlarına, her iki katyonun değerliklerine ve MA ürününü çözünürlüğüne bağlıdır (Ömeroğlu 2007).

Değişim tepkimeleri; tersinir, stokiyometrik ve difüzyon denetimlidir. Hemen hemen bütün iyon değişim süreçleri adsorpsiyon veya desorpsiyonun eşliğinde yürümektedir. Her katyon aynı oranda yer değiştirme özelliğine sahip değildir ve tek bir yer değiştirme dizisi verilmesi de olanaksızdır. Bu sıra; deney koşullarına, katyona ve kilin özelliklerine bağlıdır. Katyonların adsorpsiyonunda yaklaşık bir sıralama aşağıdaki gibi verilebilir.



Buna göre H^+ veya Ca^{+2} , Na^+ ile kolayca yer değiştirebilir, ancak bunun tersi kolayca gerçekleşemez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış Ca^{+2} 'nin NaCl çözeltisi kullanılarak Na^+ ile yer değiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir NaCl çözeltisi kullanılması gerekmektedir. Diğer taraftan, eğer kil üzerinde Na^+ iyonu adsorplanmışsa seyreltik bir $CaCl_2$ çözeltisi kullanılarak Na^+ 'nın Ca^{+2} ile yer değiştirmesi sağlanabilir. Killerde en yaygın değişebilir katyonlar; Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ , anyonlar ise; SO_4^{-2} , Cl^- , PO_4^{-3} , ve NO_3^- 'dır (Albayrak 1990).

Killerde katyon değişiminin nedenleri şöyle özetlenebilir;

- ❖ Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doymamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak da KDK artar.
- ❖ Örgü içi yer değiştirmeler ile örgü içinde dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenmiştir.
- ❖ Açıktaki hidroksillerin hidrojeni, değişebilir katyonlarla yer değiştirebilir (Sabah ve Çelik 1998).

Katyon değişimi; kilin doğasına, katyonların özellik ve derişimine, ortamda bulunan anyonların özellik ve derişimlerine, tanecik boyutuna, sıcaklığa ve ortamın pH'sına bağlıdır.

İyonun değeriği arttıkça yer değiştirme gücü de artar. Örneğin; hidrojen iyonunun, +2 veya +3 değeriikli iyonlarla, iyon yarıçapı büyüdükçe yer değiştirmesi

kolaylaşmaktadır. Çözeltide bulunan anyonun durumu da katyonun yer değiştirmesini etkilemektedir. Eğer anyon kil tarafından kolayca tutulursa, katyonun da kil tarafından tutulmasının artacağı beklenebilir (Öncü 2006).

Katyon değişiminin büyük kısmı kırık bağlardan kaynaklanan kaolinit ve illit gibi minerallerde, doğal olarak tanecik boyutunun küçülmesiyle KDK'da bir artma gözlenir. Smektit türü killerde ise tanecik boyutunun değişmesi KDK'yı fazla etkilememektedir. Sıcaklığın KDK üzerine etkisi genelde azdır. Sıcaklık arttıkça, genel olarak KDK azalmakta ama azalma tek düze olmamaktadır. Ortam pH'sının azalması ile KDK'nın arttığı bulunmuştur (Sabah ve Çelik 1998).

Katyon değişim kapasitesi, Si^{+4} iyonunun üç değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmeler ile dengelenmeye çalışılan elektriksel yükün telafi edilmesi gereksinimine ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayanmaktadır.

4.4.1. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) belirleme yöntemleri

Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) belirlenmesi için bir çok yöntem önerilmiştir. Asitle doyurulmuş killerin kuvvetli bazlarla titrasyonu, kalorimetrik mangan, baryumla doyurma, Grillman, EDTA, reçine, gümüş-tiyoüre, triklorohekzaminkobalt, stronsiyum klorür, metilen mavisi, sodyum asetat ve amonyum asetat yöntemleri bunlardan bazılarıdır. Sodyum asetat, amonyum asetat ve metilen mavisi adsorpsiyonu en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir.

Yıldız ve ark. (2005) bentonit kilindeki değişebilir katyonların belirlenmesi için metilen mavisi, Guimaraes ve ark. (2009) KDK belirlerlerken ve Unuabonah ve ark. (2008) da kaolinit kilinin KDK'sını belirlerken amonyum asetat yöntemini kullanmışlardır.

4.4.2. Killerin modifikasyonu

Ucuz ve kolay bulunabilirlikleri, şişme ve kolloidal özellikleri, yüksek yüzey alanları, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve bunlara bağlı olarak kolay modifiye edilmeleri sebebiyle killerin son yıllarda uygulama alanları oldukça genişlemiştir.

Killerin modifikasyonu için; asit aktivasyonu, ısı ile aktivasyon ve organik katyonlarla iyon değişimi yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır (Bergaya ve Lagaly 2001, Holzheu ve Hoffmann 2002). Ayrıca kil mineralleri modifiye edildiklerinde katyon değişim kapasiteleri artabilmektedir.

Doğal bentonit, yüksek yüzey alanına sahip olmasına karşın, yüzeyinin hidrofobik olmasından dolayı, sudaki polar olmayan noniyonik organik bileşikler için etkisiz bir adsorbandır. Doğal bentonit, büyük organik katyonlar ile basit iyon değişim reaksiyonları gerçekleştirerek modifiye edilebilir. Oluşan ürüne “*organobentonit*” adı verilir. Bu organobentonit, sulardan iyonik olmayan organik bileşikler uzaklaştırmak için etkili bir adsorbandır (Shen 2000).

Shen (2000), iyonik olmayan yüzey aktif madde kullanarak bentoniti modifiye etmiş, katyonik yüzey aktif madde ile modifiye ettiğinden daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi gözlemlemiştir. İyonik olmayan yüzey aktif madde kullandığında, organobentonitin kimyasal olarak daha kararlı olduğu sonucuna varmıştır.

Yüzey modifikasyon yöntemleri kimyasal ve fiziksel olarak sınıflandırılabilir. Fiziksel modifikasyon; oksit yüzeyinin en üstünde kimyasal bileşiminde meydana gelen değişim ile açıklanabilir. Son yıllarda kil mineralleri, kimyasal modifikasyon yoluyla toprakta, endüstriyel atıksu ve su saflaştırma işlemlerinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Kimyasal modifikasyon; büyük geometrik değişim olmaksızın oksit yüzeyindeki çeşitli organik fonksiyonel grupların kovalent bağlanması ile tanınabilir. Bunun sonucu olarak uygun reaktantlar ve yüzey türleri arasında kimyasal reaksiyon gerçekleşir. Kimyasal modifikasyonlar, alkol ile işlem, bağlama ajanları, polimerizasyon ve mekanik-kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilir (Turhan ve ark. 2008).

Doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorban değildirler. Doğal killerin değişebilen inorganik katyonları (Örneğin; Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi) suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşırlar ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırır. İnorganik katyonların uzun alkil zincirli organik

hidrokarbonlarla yer değiştirmesi, organofilik karakterli organo-killeri oluşturur. Organik katyonun alkil grupları tabakalar arasına bağlanır (Jaynes ve Vance 1999).

Gök ve ark. (2008), 8-hidroksi kinolini, bentonit ile modifiye ederek bakır (II) iyonlarını sulu çözeltilerden gidermek için kullanmışlardır. Çalışmada; etkileşim süresi, pH, adsorbanın ve başlangıç bakır(II) iyonu derişimi ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Termodinamik parametrelerden, adsorpsiyonun fiziksel ve kendiliğinden gerçekteştiği sonucuna varılmıştır. En sonunda da sulu çözeltilerden bakır(II) iyonunun etkili şekilde uzaklaştırıldığı belirtilmiştir.

Özcan ve ark. (2009), çalışmasında, 8-hidroksi kinolin, bentonit ile modifiye edilerek kurşun(II) iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi araştırılmıştır. Etkileşim süresi, pH, adsorbanın ve başlangıç kurşun(II) iyonu derişimleri ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Kinetik parametrelerden yararlanarak adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğunu gözlemlemişlerdir. Termodinamik parametreler ise adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. 8-hidroksi kinolin modifiye edilmiş bentonitin, kurşun(II) iyonu giderimi için, doğal bentonite göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği sonucuna varmışlardır.

Guimaraes ve ark. (2009), organosilan içeren tiyol (–SH) gruplarını montmorillonit kili olan bentonitin yüzeyine bağlayarak, sulu çözeltilerden gümüş iyonunu gidermeyi amaçlamışlardır. Tiyol gruplarını, Ag^+ iyonlarına karşı ilgilerinin yüksek olmasından dolayı seçtiklerini vurgulamışlardır. Yüzey aktif madde olarak (3-merkaptopropil) trimetoksi silan kullanmışlardır. Kil mineralinin hidrofilik doğadan, hidrofobik doğaya geçtiğini gözlemlemişlerdir. Doğal bentonit Ag^+ iyonlarına çok düşük bir etki gösterirken, organobentonitin çok yüksek ilgi gösterdiğini bulmuşlardır. Yüzey aktif madde ve bentonit arasında doğrudan kondenzasyon reaksiyonu gerçekteştiğini öne sürmüşlerdir.

Yun ve arkadaşları (2006), sulu çözeltilerden bakır ve kurşun iyonlarını adsorpsiyon yöntemi ile gidermeyi amaçlamışlardır. Adsorban, 4-metilbenzo-15-taç-5 eter ile modifiye edilmiş bentonittir. Deneysel çalışmalar sonucunda doğal ve modifiye edilen bentonitin Langmuir izoterm ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğu kanıtlanmıştır. Doğal ve modifiye edilen bentonit için, kurşun bakıra

göre daha fazla adsorplanmıştır. İlk olarak 1978’de Ruiz-Hitzky ve Casal taç eterin bentonite modifikasyonun gerçekleştirmişlerdir. Sivaiah ve ark. (2005), stronsiyum iyonlarının adsorpsiyonu için disiklohekzan-18-taç-6’yı bentonite modifiye etmişlerdir.

Bentouami ve Ouali (2006), yaptıkları çalışmada; bentonite, hidroksi-8-kinolini modifiye ederek, sulu çözeltilerden kadmiyum iyonunu gidermeyi amaçlamışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarında, Na-bentonit ve organo-bentonitin adsorpsiyon yetenekleri karşılaştırılmıştır. Kinetik çalışmalar sonucu kadmiyum iyonunun uzaklaştırılmasının yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve Langmuir adsorpsiyon modeline uyduğunu gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda organobentonitin kadmiyum iyonunu adsorplama kapasitesinin, Na-bentonite göre iki kat daha fazla olduğunu öne sürmüşlerdir. Termodinamik parametreler sonucunda sulu çözeltilerden kadmiyum gideriminin Na-bentonit için ekzotermik ancak organobentonit için endotermik olduğunu bulmuşlardır.

Eren ve ark. (2009), yaptıkları çalışmada; sulu çözeltilerden kurşun iyonlarını uzaklaştırmak için doğal bentonit, asit aktive edilmiş bentonit ve mangan oksit ile modifiye edilmiş bentonit kullanarak adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. Başlangıç kurşun(II) iyonu derişimini, çözelti pH’sını, sıcaklığı, iyonik şiddeti ve inorganik ligand (Cl^-) etkisini araştırmışlardır. Termodinamik parametrelerden ΔG ’nin üç adsorban için de negatif olduğuna, böylece adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği kanısına varmışlardır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi arttığından dolayı, adsorpsiyonun endotermik olduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin modifiye edilen bentonit, doğal bentonit ve asit aktive edilmiş bentonit sırasında gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Asit aktive edilen bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasını da asidin, bentonitin doğal yapısını bozmasından kaynaklandığını belirtmişler ve bu bozunmayı IR spektrumlarının desteklediği sonucuna varmışlardır.

5. DENEYSEL BÖLÜM

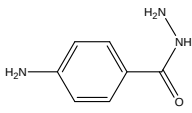
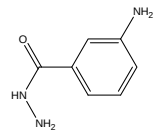
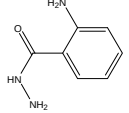
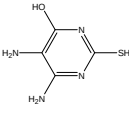
5.1. Adsorbanın Hazırlanması

Deneylerde kullanılan doğal bentonit Çanakkale yöresinden sağlanmıştır. Doğal bentonit, ilk olarak deiyonize su ile yıkanıp, süzgeç kağıdından süzölmüş ve sonra bir kapsüle alınmıştır. Süzölen bentonit 120°C’de Binder marka etövde 3 saat bekletilerek kurutulmuştur. Daha sonra değirmende öğütölerek, 63 µm’lik bir elekten (Fritsch) elenmiştir. Son olarak deneylerde kullanılmadan önce 70°C’deki etövde tekrar kurutularak ağzı kapaklı şişelerde saklanmıştır.

5.2. Deneylerde Kullanılan Metal İyonu Çözeltileri ve İmmobilize Olabilen Bileşikler

Bu çalışmada kirliliğe neden olan kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi araştırılmıştır. Deneylerde Aldrich’den alınan PbCl₂ (%98), CdCl₂.2H₂O (%96) ve CuCl₂.2H₂O (%99) tuzlarından hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. Kullanılan immobilize olabilen bileşiklerin kimyasal formülleri ve erime noktaları Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Deneylerde kullanılan immobilize olabilen bileşikler

Kimyasal formülü	İmmobilize olan bileşiğin adı	Erime noktası (°C)
	4-aminobenzhidrazit	225-227
	3-aminobenzhidrazit	91-92
	2-aminobenzhidrazit	121-125
	4,5-diamino-6-hidroksi-2-merkaptopirimidin	> 300

5.3. İmmobilizasyon

İmmobilize olabilen dört farklı bileşik ayrı ayrı doğal bentonite (DB) immobilize edilmiştir. Bentonite immobilizasyon için, 20 g bentonite 1 L deiyonize su ve katyon değişim kapasitesinin (KDK) 1,5 katı kadar 4-aminobenzhidrazit, 3-aminobenzhidrazit, 2-aminobenzhidrazit ve 4,5-diamino-6-hidroksi-2-merkaptopyrimidin ayrı ayrı eklenmiş ve 48 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra süzgeç kağıdından süzülerek deiyonize su ile yıkanmış, etüvde 70°C’de kurutulmuş ve 63 µm’lik elekten elenerek hazırlanmıştır. Elde edilen organik bileşikler immobilize killer sırasıyla M1-B, M2-B, M3-B ve MM-B olarak adlandırılmıştır.

5.4. Killerin Yüzey Alanının ve Katyon Değişim Kapasitesinin (KDK) Belirlenmesi

Killerin özgül yüzey alanları 77 K’de N₂ gazının adsorpsiyonu ile BET yöntemi (Quantachrome Nova 2200E Surface Area&Pore Size Analyzer) kullanılarak hesaplanmıştır. Adsorban olarak kullanılan killer için elde edilen özgül yüzey alanı değerleri Çizelge 5.2’de verilmektedir.

Çizelge 5.2. Adsorban olarak kullanılan doğal bentonit ve organik bileşik immobilize-bentonitin özgül yüzey alanı değerleri

Adsorban	Özgül yüzey alanı (m ² g ⁻¹)
Doğal bentonit	78,23
MM-bentonit	50,80
M1-bentonit	48,19
M2-bentonit	69,74
M3-bentonit	54,17

Çizelge 5.2'den görüldüğü gibi organik bileşik immobilize-bentonitlerin özgül yüzey alanı değerleri, doğal bentonitin yüzey alanı değerinden daha küçüktür. Bu durumdan yola çıkarak, immobilize olabilen bileşiklerin bentonit tabakaları arasına girdiği söylenebilir.

Bentonitin KDK'sının belirlenmesi amacıyla Bohem titrasyon yöntemi kullanılmıştır (Baccar ve ark. 2009). Buna göre bentonitten 0,1 g tartılıp bir erlenmayere konulmuş ve üzerine 20 mL, 0,1 M NaOH çözeltisi eklenmiştir. Çözeltinin dengeye gelmesi için çözelti 24 saat boyunca karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu süre sonunda karışım süzülerek, çözeltide kalan NaOH derişimi, 0,1 M HCl çözeltisi ile fenolftalein indikatörü eşliğinde titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir. Burada harcanan NaOH miktarının bulunmasıyla Na^+ iyonu ile yer değiştiren kationlar için bentonitin KDK'sı hesaplanmıştır. Bu yöntemle doğal bentonit için KDK değeri $1,113 \text{ mmol g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

5.5. Killerin Karakterizasyonu ve Kimyasal Bileşimi

Deneylerde kullanılan doğal bentonitin yapısında bulunan metal oksit bileşimleri enerji dispersive X-ışınları spektrometresi bağlantılı taramalı elektron mikroskopu (SEM-Cam Scan S4) ile analiz edilmiştir. Bentonitte kristalin fazın varlığı Cu K_α radyasyonu kullanılarak X-ışınları difraktometresinde (XRD-Rigaku Rint 2000) belirlenmiştir.

İmmobilize olabilen bileşikler ile immobilizasyon sonucu, immobilizasyonun gerçekleşip-gerçekleşmediğini anlamak için KBr aracılığı ile doğal ve organik bileşik immobilize-bentonitin FTIR spektrumları (Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR spectrometer) alınmıştır. Ayrıca DB, MM-B ve M3-B'nin TGA'ları (Setaram) çekilmiştir. Termal analiz deneylerinde DB, MM-B ve M3-B için $40-1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığı ve 10°C dk^{-1} ısıtma hızı kullanılmıştır.

5.6. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

Deneylerde ilk olarak uygun adsorbanı belirlemek amacıyla 20°C 'de $\text{pH}=5,50$ 'de 1 L , 100 mg dm^{-3} kurşun(II), kadmiyum(II) veya bakır(II)

çözeltilerinden ayrı ayrı alınarak üzerlerine 1 g DB, M1-B, M2-B, M3-B veya 0,05 g MM-B adsorbanları eklenerek 150 dk boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Bu süre içerisinde belirli zaman aralıklarıyla karışımdan alınan örnekler analiz edilerek en yüksek adsorpsiyon gösteren adsorban, MM-B ve çalışılacak metal iyonları kurşun(II) ve kadmiyum(II) olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri için öncelikle uygun pH'yı belirlemek amacıyla, 20°C'de ve farklı pH'larda deneyler gerçekleştirilmiştir. Bunun için 100 mL'lik erlenmayere, 100 mg dm⁻³ derişimindeki kurşun(II) veya kadmiyum(II) iyonları çözeltilerinden 50'şer mL alınarak üzerlerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için 0,025 g MM-B veya kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonu için 0,05 g MM-B eklenmiştir. Karışımın pH'sını, istenilen pH değerlerine ayarlamak için, farklı derişimlerdeki HCl veya NaOH veya sodyum asetat tampon çözeltilerinden uygun miktarlarda eklenerek bir saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Deneyler aynı koşullarda 0,05 g doğal bentonit kullanılarak tekrarlanmıştır. Daha sonra karışım kaba süzgeç kağıdından süzülerek süzüntüler uygun oranda seyreltilmiş ve bu örnekler, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) (Perkin Elmer AAnalyst 800) kullanılarak analiz edilmişlerdir.

Analiz edilecek örnekte bulunan elementlerin spektrofotometredeki gözlenebilme sınırlarına göre cihazdaki atomlaştırıcı (alev, grafit fırın veya hidrür oluşturma) ünitelerinden biri kullanılmaktadır. Bu çalışmadaki çözeltiler ppm düzeyinde olduğu için örnekler hava-asetilen alevinde analiz edilmiştir. Cihazda analiz yapılırken, öncelikle hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Cihazda çalışma akımı 7,5 mA, kurşun, kadmiyum ve bakır için dalga boyları sırasıyla 283,3; 228,8 ve 324,8 nm'dir. Analiz için, hangi metalin analizi yapılacak ise o metalin standart çözeltileri hazırlanıp, metalin absorbans yaptığı dalga boyunda okumalar yapılarak derişime (C) karşı absorbans (A) değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Her deney sonrasındaki süzöntü analizlerinden önce, bu kalibrasyon grafiği tekrar oluşturulmuştur. Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan metal iyonu derişimleri, gerekli oranlardaki seyreltmeler

yapıldıktan sonra, kalibrasyon grafiğinden yararlanarak belirlenmiş ve buradan adsorbanın adsorpladığı miktarlar hesaplanmıştır.

Kinetik çalışmalar için farklı derişimlerdeki ve sıcaklıklardaki kurşun(II) veya kadmiyum(II) iyonları çözeltilerine sırasıyla 0,025 ve 0,05 g MM-bentonit eklenerek pH 5,50'de, 150 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu süre içerisinde farklı zaman aralıklarında karışımdan alınan örnekler süzülerek, süzüntüler uygun oranlarda seyreltilmiş ve AAS'de analiz edilmiştir. Doğal bentonitle yapılan deneylerde, her iki metal iyonu çözeltileri için de 0,05 g bentonit kullanılmış, diğer koşullar sabit tutulmuştur.

İzoterm çalışmaları için kurşun(II) veya kadmiyum(II) iyonları stok çözeltilerinden; 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275 ve 300 mg dm⁻³'lük çözeltiler hazırlanmış, kurşun(II) iyonları çözeltisi için üzerine 0,025 g MM-bentonit eklenerek, kadmiyum(II) iyonları çözeltisi için üzerine 0,05 g MM-bentonit eklenerek pH 5,50'de, bir saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışımlar süzülerek, süzüntü analizleri AAS'de gerçekleştirilmiştir.

5.6.1. MM-B'nin tekrar kullanılabilirlik deneyleri

Organik bileşikler immobilize-bentonitin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla adsorbana adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri uygulanmıştır. İlk olarak 50 mL 100 mg dm⁻³'lük kurşun(II) iyonları çözeltilerinden santrifüj tüpüne alınarak üzerlerine 0,025 g MM-B eklenmiş ve pH 5,5'a ayarlanarak 1 saat boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı işlem kadmiyum(II) iyonları için 0,050 g adsorban kullanılarak tekrarlanmıştır. Daha sonra karışım 7000 rpm'de 5 dk süreyle santrifüjlenmiş (Universal 320 Model, Hettich, Germany) ve böylece dekantasyonla adsorbanın ayrılması sağlanmıştır. Desorpsiyon işlemi için ise santrifüj tüpündeki adsorbanın üzerine 50 mL deiyonize su konulmuş ve pH 1,5'a ayarlanarak 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda karışımdan adsorbanın ayrılması sağlanmıştır. Her bir adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda adsorban deiyonize su ile yıkanmıştır. Her basamaktaki santrifüj sonrasında ayrılan çözeltiler uygun

oranlarda seyreltilerek AAS ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri her bir metal iyonu çözeltileri için 5'er kez tekrarlanmıştır.

5.6.2. Yarışmalı adsorpsiyon deneyleri

Kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının karışımından, metal iyonlarının modifiye bentonit üzerine yarışmalı adsorpsiyonu incelenmiştir. Yarışmalı adsorpsiyon deneyleri için 100 mg dm^{-3} kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonları içeren çözelti karışımları üzerine 0,5 g MM-B eklenmiş ve 150 dk boyunca karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Belli zaman aralıklarında analiz için örnekler alınmıştır. Her iki metal iyonunun optimum adsorplandığı pH değeri 5,50 olarak seçilmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Adsorbanların Karakterizasyonu

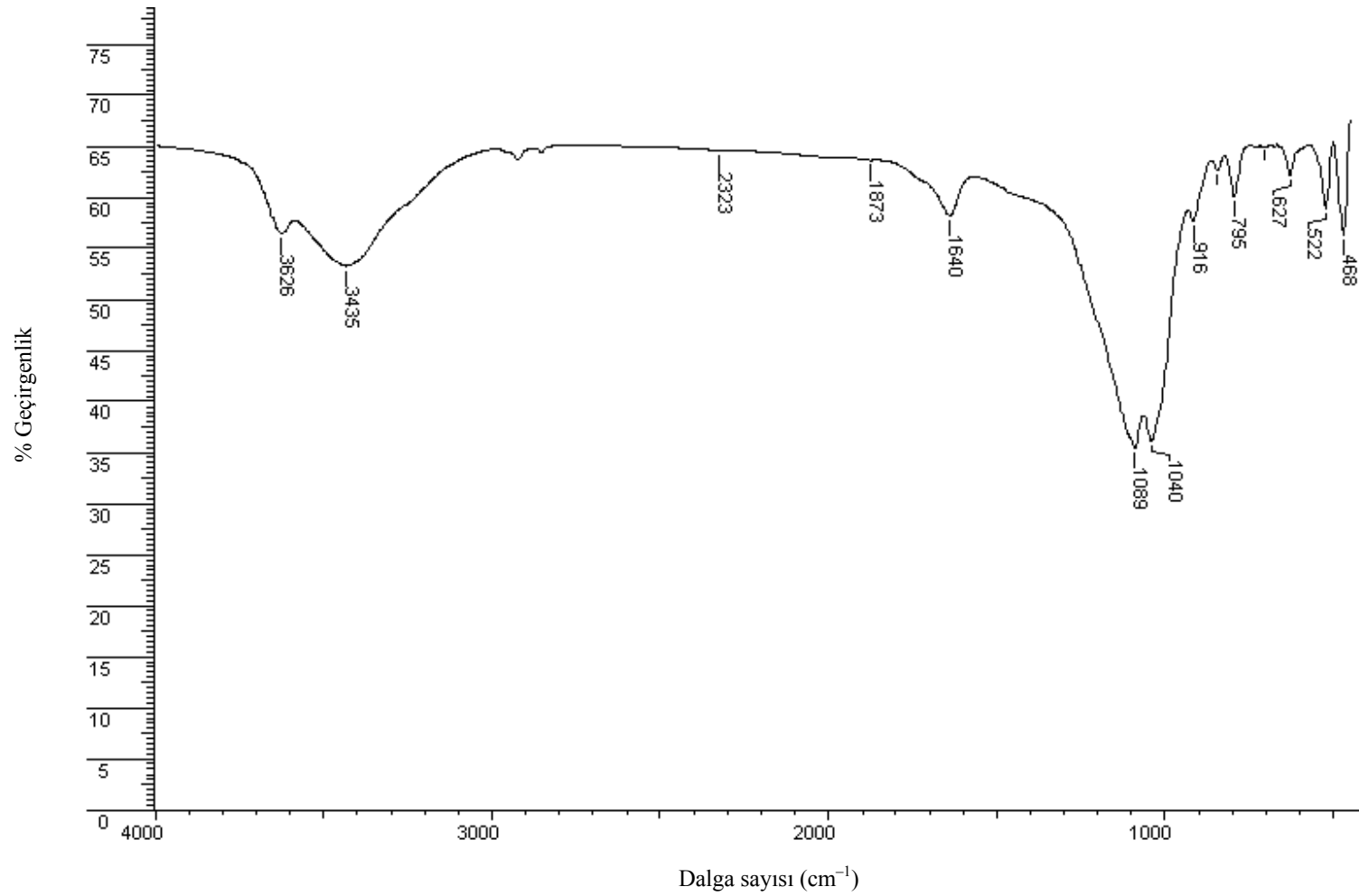
Doğal bentonitin taramalı elektron mikroskopi (SEM) bağlantılı dispersive X ışınları spektrometresi kullanılarak elde edilen kimyasal bileşimi Çizelge 6.1’de verilmektedir.

Çizelge 6.1. Doğal bentonitin kimyasal bileşimi

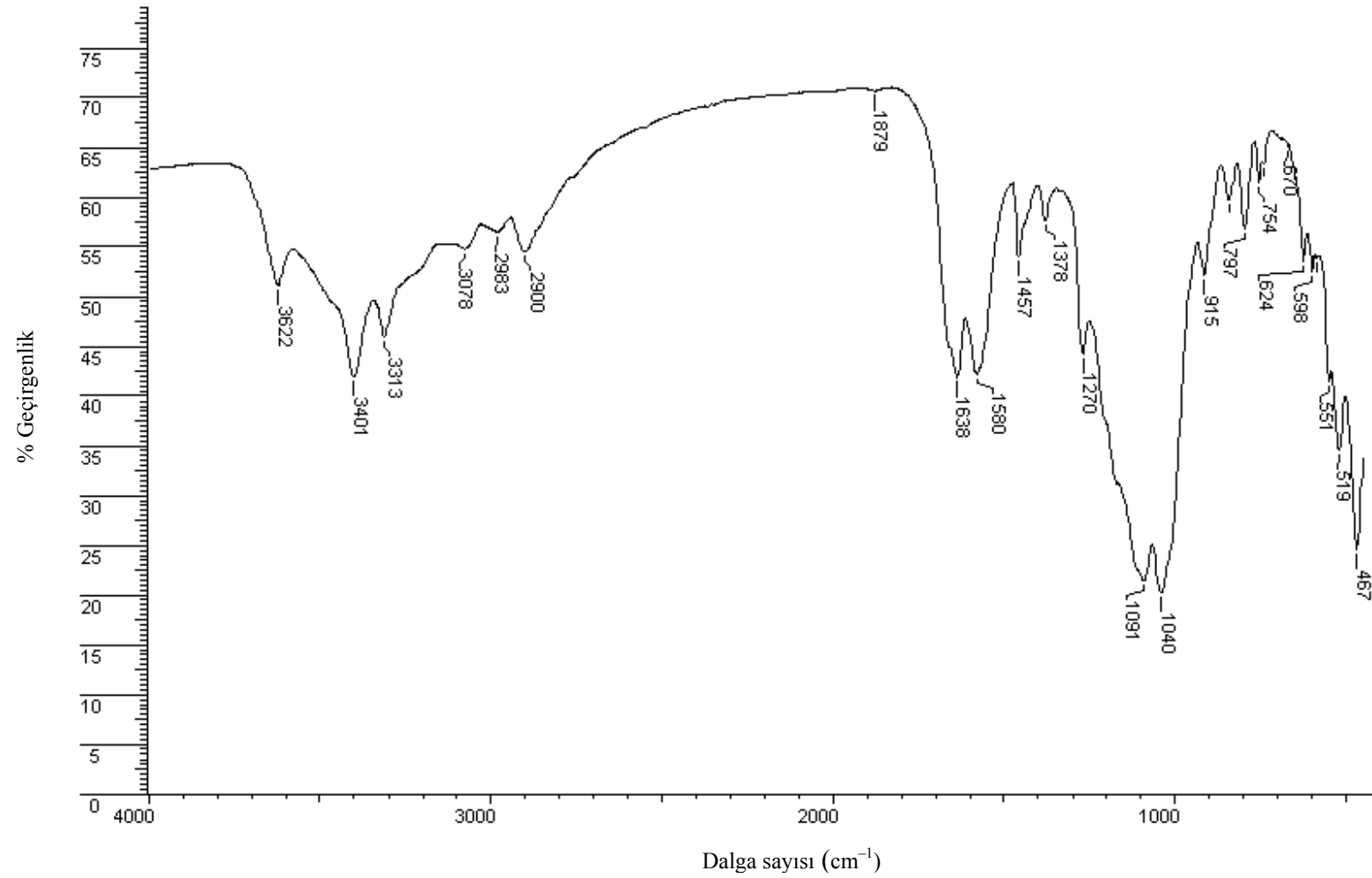
Bileşen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	Ateş kaybı
% Bileşim	70,75	16,18	2,12	1,62	1,25	0,70	0,18	0,11	6,63

Çizelge 6.1’de verilen doğal bentonitin metal oksit bileşimi incelendiğinde kildeki ana bileşenin; silika (SiO₂) ve alumina (Al₂O₃) olduğu ve Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, CaO, MgO ve TiO₂’nin de safsızlık olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. XRD sonuçlarına göre ise bentonit yapısının çoğunluğunun montmorillonit ve yapıda serbest halde kuvars bulunmaktadır. Bu verilere göre adsorpsiyon için önemli olan başlıca türlerin SiO₂ veya Al₂O₃ olduğu söylenebilir.

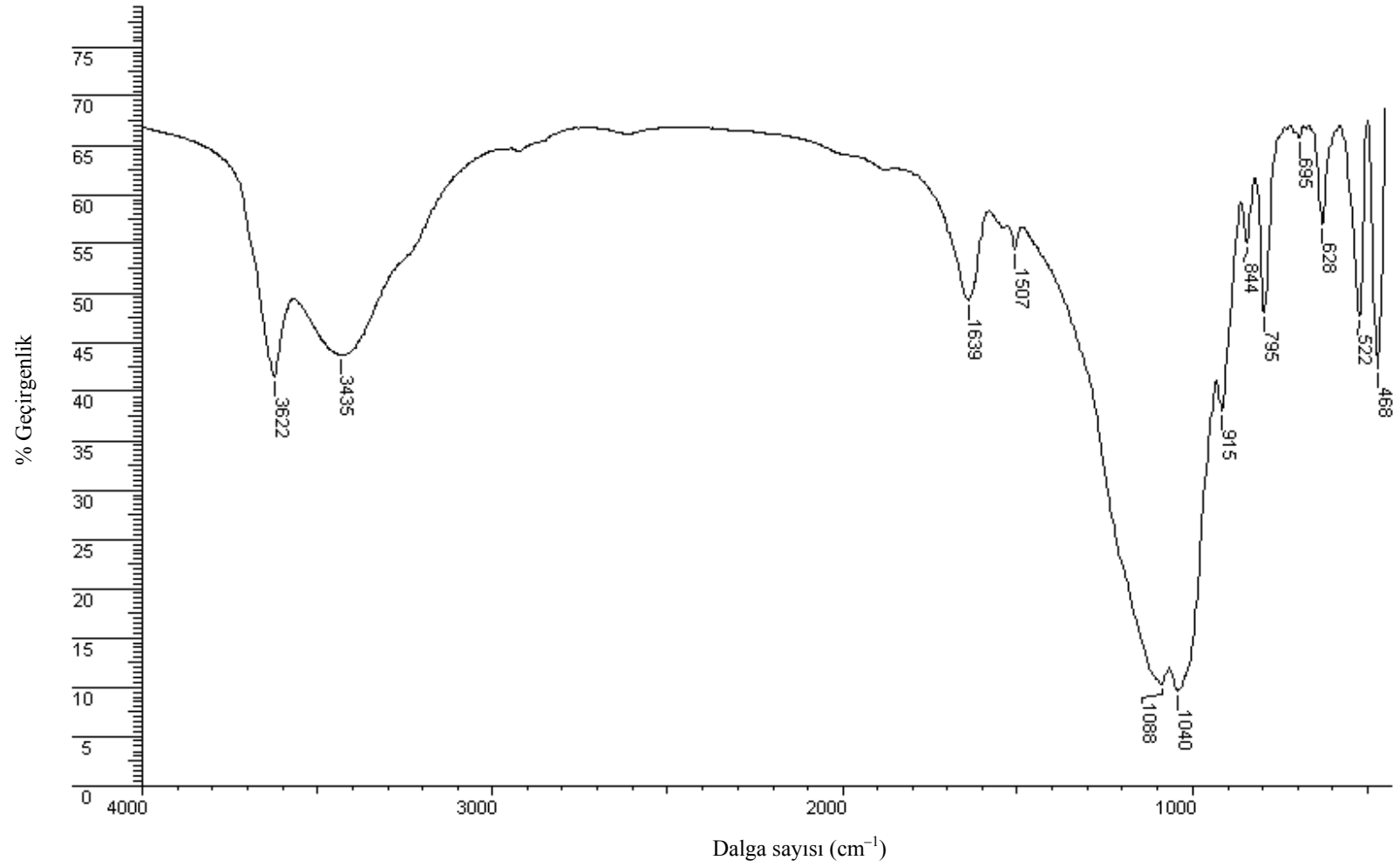
4,5-Diamino-6-hidroksi-2-merkapt pirimidin bileşiği immobilize-bentonit (MM-B), 4-aminobenzhidrazit bileşiği immobilize-bentonit (M1-B), 3-aminobenzhidrazit bileşiği immobilize-bentonit (M2-B) ve 2-aminobenzhidrazit bileşiği immobilize-bentonit (M3-B)’nin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 6.1-6.5’de gösterilmektedir.



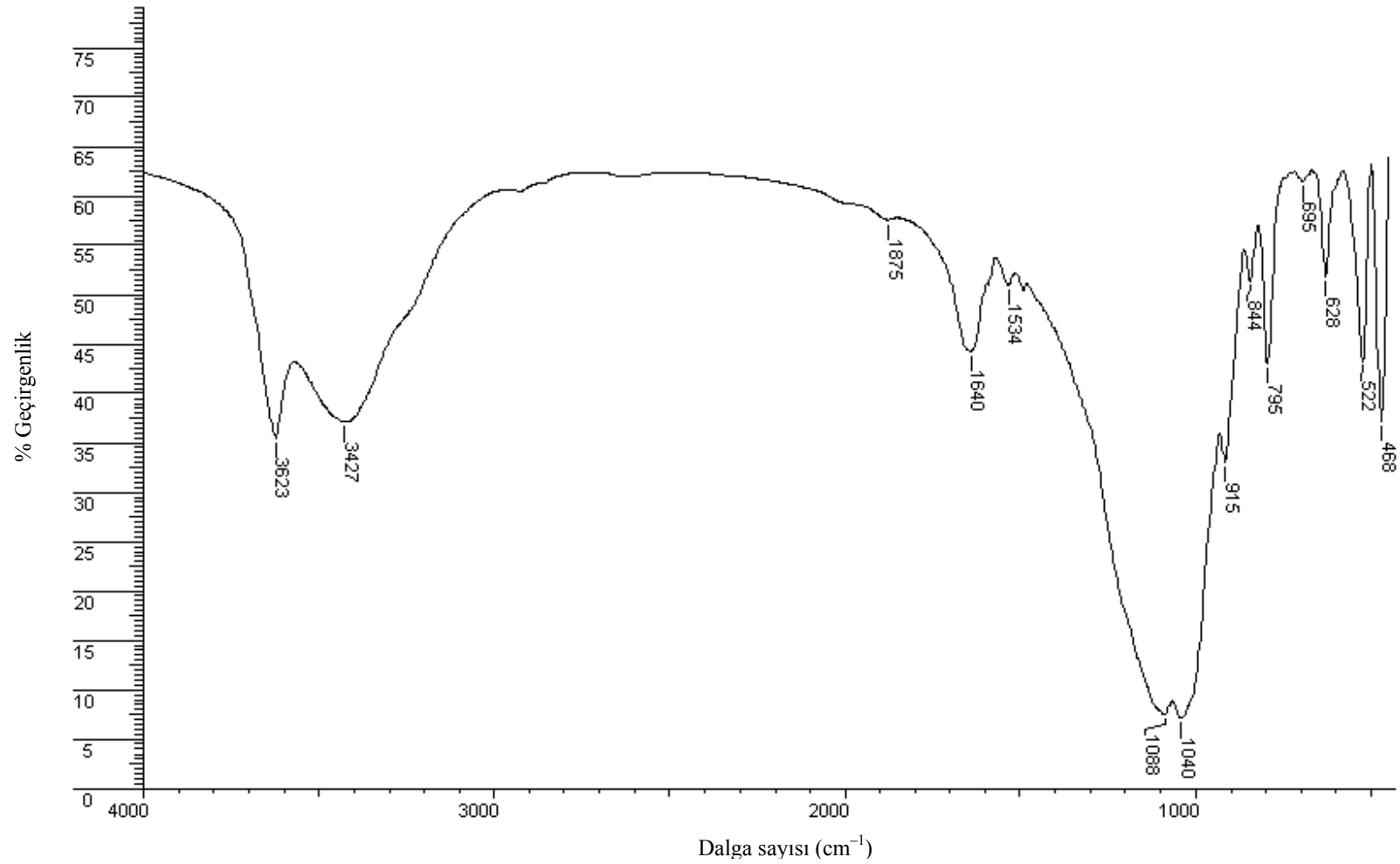
Şekil 6.1. DB'nin FTIR spektrumu



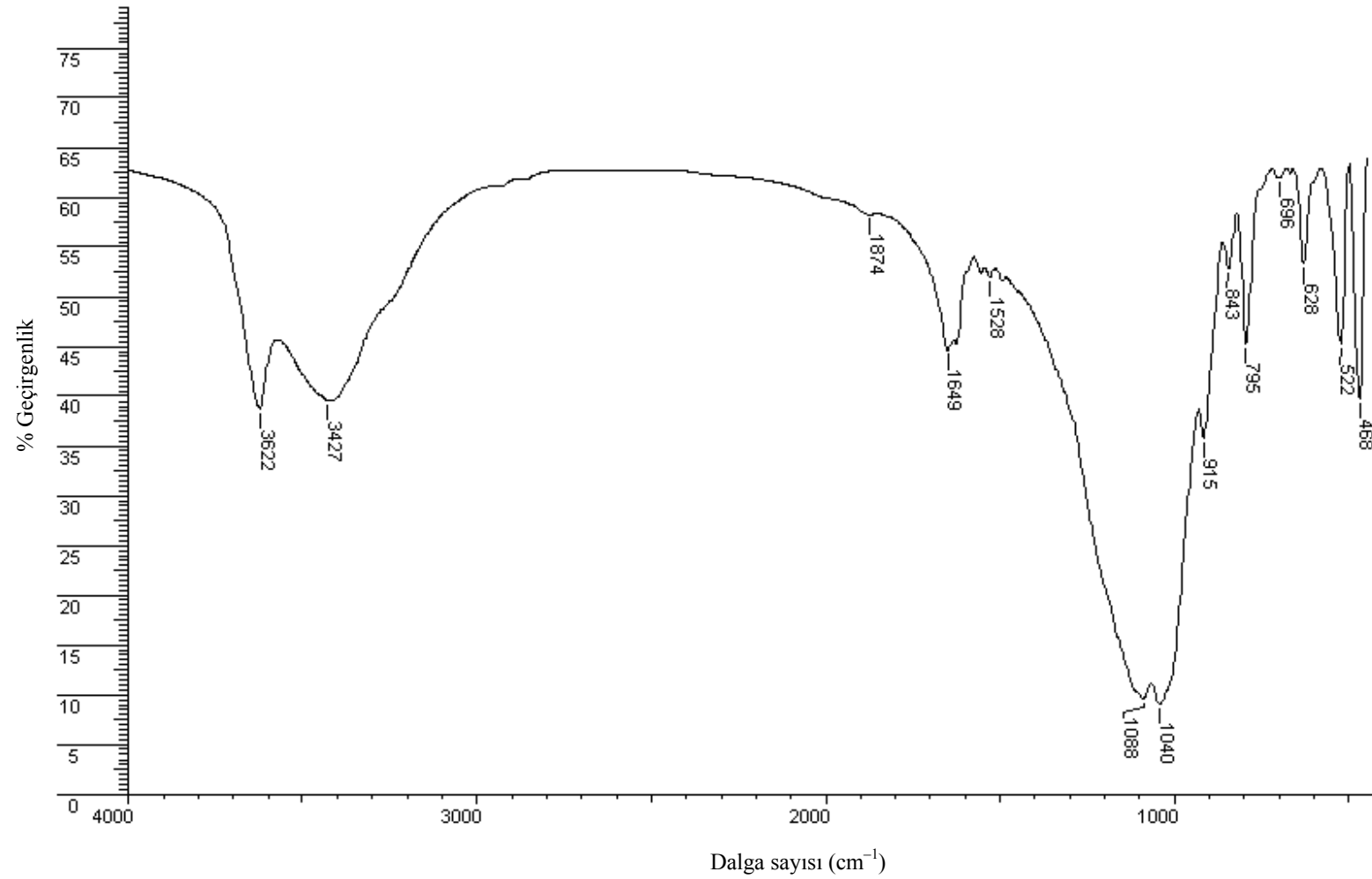
Şekil 6.2. MM-B'nin FTIR spektrumu



Şekil 6.3. M1-B'nin FTIR spektrumu



Şekil 6.4. M2-B'nin FTIR spektrumu



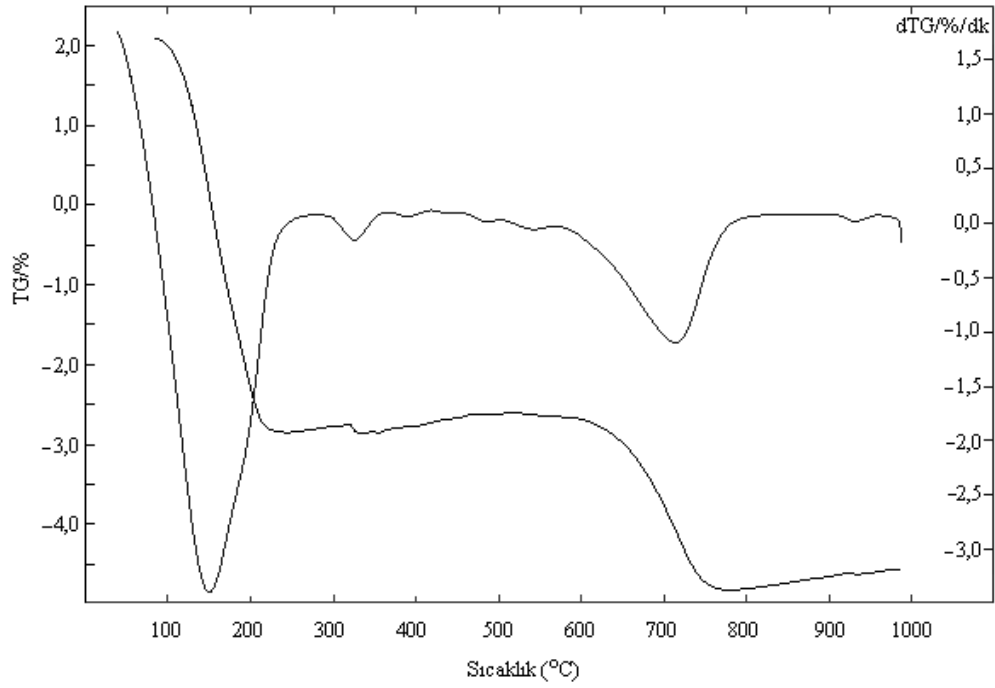
Şekil 6.5. M3-B'nin FTIR spektrumu

Doğal bentonitin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.1) 3435 ve 3626 cm^{-1} 'de Si-O yüzeyine zayıf olarak hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerinin gerilim titreşim bantı gözlenmiştir. Aynı bant ile MM-B, M1-B, M2-B ve M3-B'de de karşılaşmıştır (Şekil 6.2-6.5). Şekil 6.1'de 3435 cm^{-1} 'de ve Şekil 6.2'de MM-B'de 3313 cm^{-1} 'de, Şekil 6.3'de M1-B'de 3435 cm^{-1} 'de, Şekil 6.4'de M2-B'de 3427 cm^{-1} 'de ve Şekil 6.5'de M3-B'de 3427 cm^{-1} 'de adsorplanan su moleküllerinin yayvan bantları gözlenmiştir.

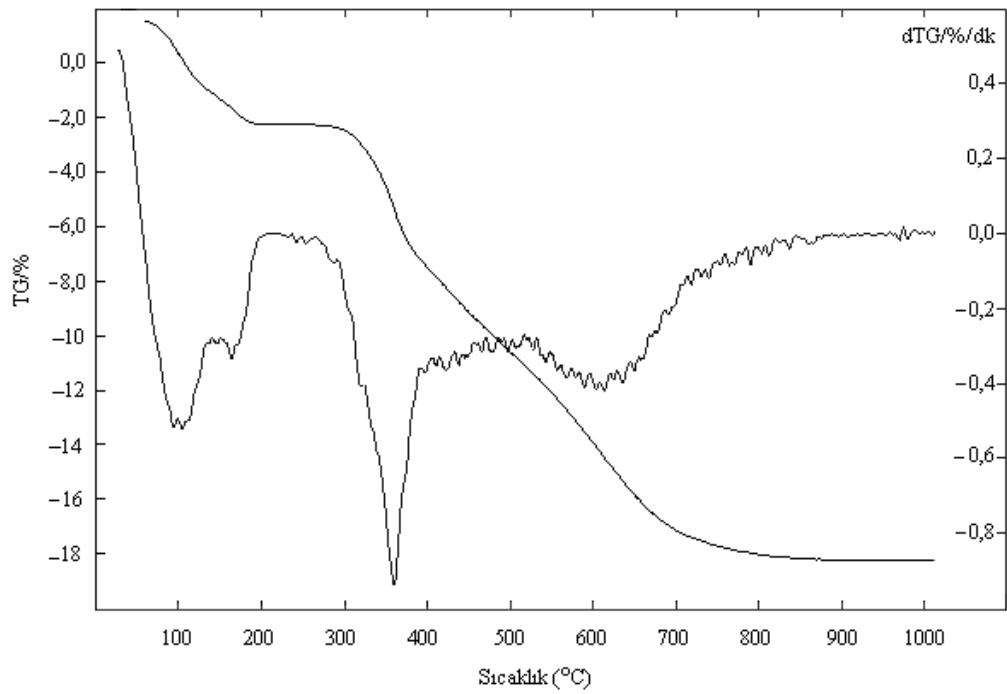
4,5-Diamino-6-hidroksi-2-merkapt pirimidin immobilize-bentonitte 3078 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf bant, aromatik halkanın C-H gerilme titreşimi ile ilgili olup, bu durum kilin silika tabakaları arasına yüzey aktif maddenin yerleştiğinin kanıtıdır. Aromatik halkanın C-H gerilme titreşimine ait bu bant ile organik bileşik immobilize edilmemiş doğal bentonitte karşılaşmamıştır. 1640 cm^{-1} 'de doğal bentonitte (Şekil 6.1), 1638 cm^{-1} 'de MM-B'de (Şekil 6.2), 1639 cm^{-1} 'de M1-B'de (Şekil 6.3), 1640 cm^{-1} 'de M2-B'de (Şekil 6.4) ve 1649 cm^{-1} 'de M3-B'de (Şekil 6.5) gözlenen bantlar suyun hidroksilinin deformasyon bantı olup, MM-B molekülünde bu bantın şiddeti immobilizasyondan sonra yok denecek kadar azalmıştır.

Doğal bentonitte ve organik bileşiklerle immobilize-bentonitlerde 1040 cm^{-1} dolaylarında gözlenen oldukça büyük pikler, tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının Si-O gerilim titreşimiyle ilgilidir. Tüm örneklerde 522-524 cm^{-1} ile 468 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar sırasıyla oktahedral Si-O-Al ve Si-O-Si bükülme titreşimlerinin varlığını göstermektedir.

Organik bileşikler immobilize killerin termal analizi, termal reaksiyonlar, kilin termal özellikleri, kararlılıkları ve organik bileşik immobilize kile adsorbe olan suyun özelliği ve miktarının bulunması ve organik bileşik immobilize kildeki organik türler ile kil arasındaki bağlanma hakkında bilgi verir. Immobilize edici organik bileşiklerin doğal bentonite immobilize olup-olmadığını anlamak amacıyla kullanılan adsorbanların TG analizleri yapılmıştır. Buna göre DB ve adsorpsiyon deneylerinde en yüksek adsorpsiyonu gösteren MM-B'nin termal analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen eğriler sırasıyla Şekil 6.6 ve 6.7'de sunulmaktadır.



Şekil 6.6. DB için TG ve DTG eğrileri



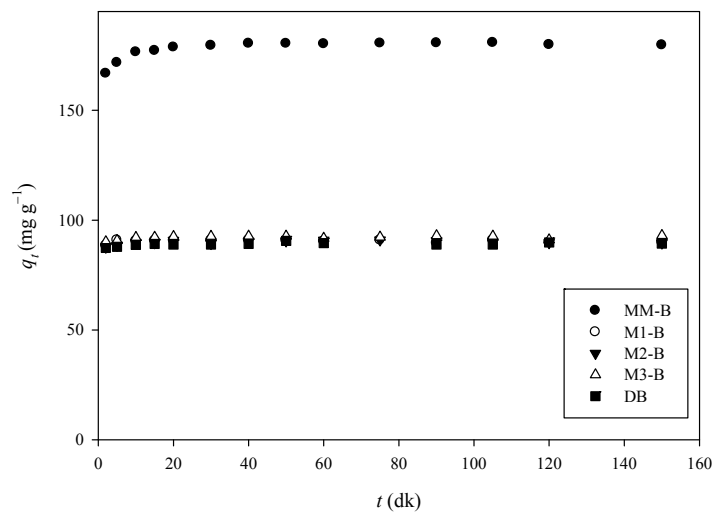
Şekil 6.7. MM-B için TG ve DTG eğrileri

Şekil 6.6 ve Şekil 6.7 için 40-150°C sıcaklık aralığı incelendiğinde MM-B'ye ait diferansiyel termogravimetrik (DTG) piklerinin şiddetinin bentonitin piklerinden daha az şiddetli olduğu bulunmuştur. İmmobilize edici organik bileşiğin kil tabakaları arasına girmesiyle yapıdan bir miktar suyun uzaklaşması, dolayısıyla 40-150°C sıcaklık aralığında bu durum pik şiddetlerinin azalması şeklinde yansımıştır.

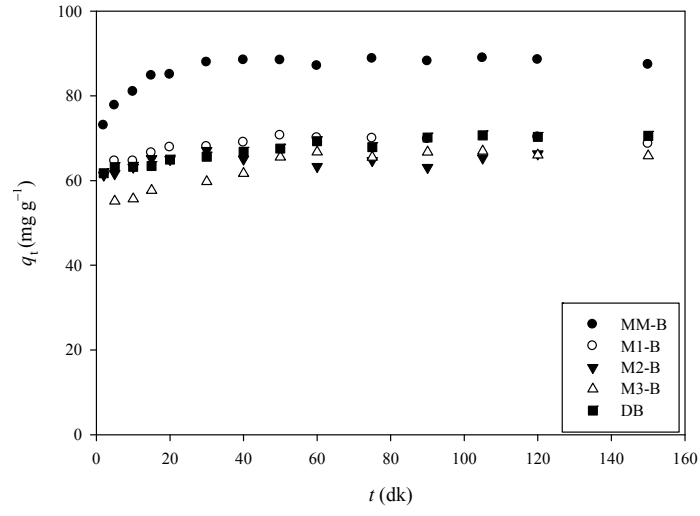
Doğal bentonitin TGA'sından farklı olarak MM-B'nin TGA'sında (Şekil 6.7), 380°C dolaylarında bir pik gözlenmektedir. 4,5-Diamino-6-hidroksi-2-merkaptopyrimidin (MM) erime noktasının 300°C'den büyük olduğu düşünüldüğünde bu pikin bu maddeye ait olduğu kolayca görülmektedir. Termogravimetrik verilere göre yapılan hesaplamalar sonucu 264,49-405,55°C aralığındaki bu pike ait madde kaybı % 5,06'dır. Bu sonuca göre bentonit yapısına giren MM miktarının % 5,06 olduğu anlaşılmaktadır. Aynı zamanda bu sonuç, FTIR spektrumları ile de uyumludur.

6.2. Metal İyonları Adsorpsiyonu

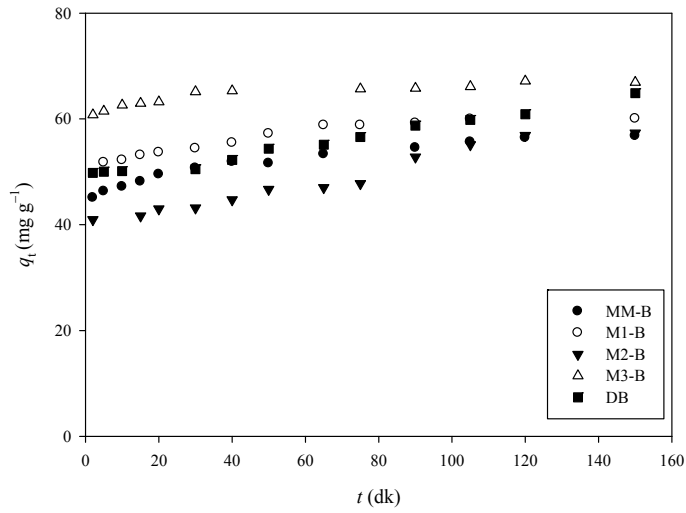
MM-B, M1-B, M2-B ve M3-B üzerine 100 mg dm⁻³ derişimindeki kurşun(II), kadmiyum(II) ve bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.8-6.10).



Şekil 6.8. Kurşun(II) iyonlarının 20°C'de doğal bentonit ve organik bileşikler immobilize-bentonitler üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 6.9. Kadmiyum(II) iyonlarının 20°C'de doğal bentonit ve organik bileşikler immobilize-bentonitler üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 6.10. Bakır(II) iyonlarının 20°C'de doğal bentonit ve organik bileşikler immobilize-bentonitler üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi

Şekil 6.8 ve 6.9 incelendiğinde, kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonları için en yüksek adsorpsiyon MM-B ile elde edilmiştir. DB ve organik bileşik immobilize

formlarının (M1-B, M2-B ve M3-B) üzerine adsorplanan madde miktarları hem kurşun(II) hem de kadmiyum(II) iyonları için çok farklı değildir. Şekil 6.10'dan görüldüğü gibi kullanılan adsorbanlar üzerine bakır(II) iyonları adsorpsiyonunda yüksek bir adsorpsiyon gözlenmemiştir. Bakır(II) iyonları adsorpsiyonunda MM-B, doğal bentonitten bile daha düşük adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. M1-B ve M3-B kullanıldığında da adsorpsiyon kapasitesi artmakla birlikte, kaydadeğer bir artış gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre, MM-B kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarına karşı çok seçici davranmakla birlikte, bakır(II) iyonları için seçici olmadığı görülmektedir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda MM-B üzerine kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları üzerine yoğunlaşmıştır.

6.3. Kurşun(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

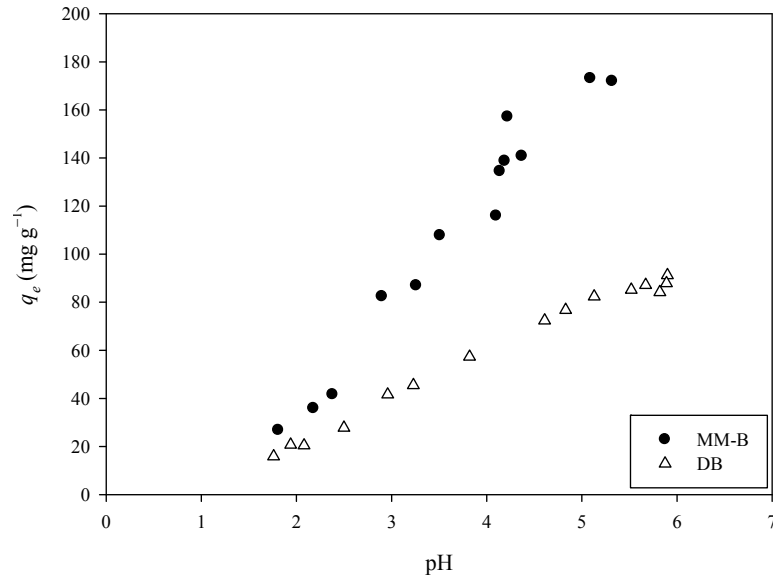
6.3.1. Kurşun(II) iyonları adsorpsiyonun pH ile değişimi

DB veya MM-B üzerine 100 mg dm^{-3} derişimindeki kurşun(II) iyonları çözeltisinin, 20°C 'de, 1,5-6 pH aralığında ve 60 dakika karıştırma süresi sonundaki adsorplanan madde miktarları Çizelge 6.2'de verilmektedir. Şekil 6.11'de ise DB ve MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyon miktarlarının pH ile değişimi sunulmaktadır.

Şekil 6.11'den görüldüğü gibi hem MM-B hem de DB için pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Bununla birlikte, düşük (asidik) pH'larda adsorpsiyon kapasitesi çok düşüktür. Asidik pH'larda adsorpsiyonun çok az olmasının nedeni, asidik ortamda H_3O^+ iyonu derişimi çok fazla olduğu için, adsorban yüzeyinin uç kısımlarının protonlanarak pozitif yük kazanmasıdır. Bu durumda +2 yüklü olan kurşun(II) iyonlarının yüzeyle etkileşimi minimum düzeydedir. Buna karşın, daha yüksek pH'larda yüzeyin pozitif yükü azalacağından etkileşim artmaktadır. Ağır metaller, yüksek pH'larda çözünmeyen hidroksilleri halinde çökebildiklerinden dolayı deneysel çalışmalarda optimum pH, 5,50 olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 6.2. DB ve MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun 20°C’de pH ile değişimi

pH (MM-B)	q (mg g ⁻¹)	pH (DB)	q (mg g ⁻¹)
1,81	26,80	1,76	15,90
2,18	35,90	1,94	20,75
2,38	41,60	2,08	20,45
2,90	82,40	2,50	27,80
3,26	86,90	2,96	41,65
3,51	107,81	3,23	45,50
4,10	115,90	3,82	57,30
4,14	134,47	4,61	72,415
4,19	138,75	4,83	76,78
4,22	157,10	5,13	82,37
4,37	140,79	5,52	85,19
5,32	171,90	5,67	87,20
		5,82	84,17
		5,90	91,247



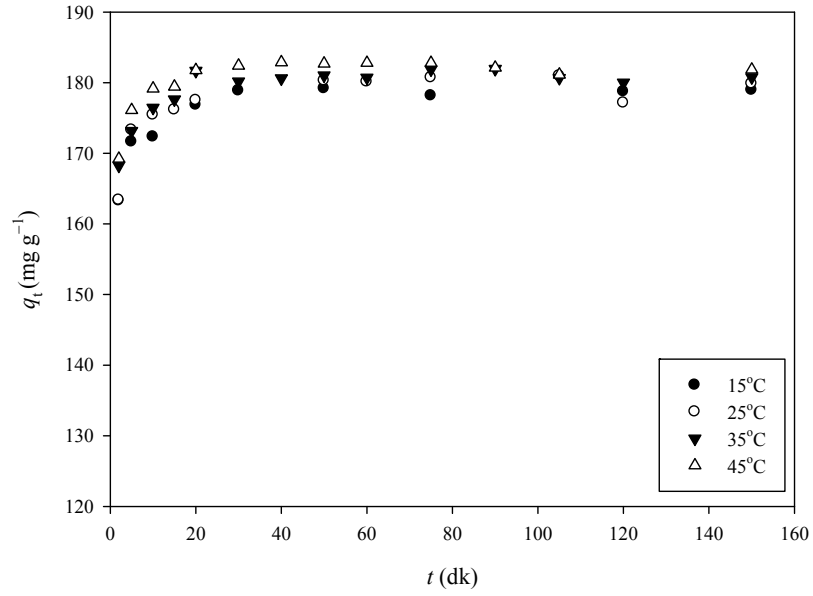
Şekil 6.11. DB ve MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi

6.3.2. Kurşun(II) iyonları için kinetik çalışmalar

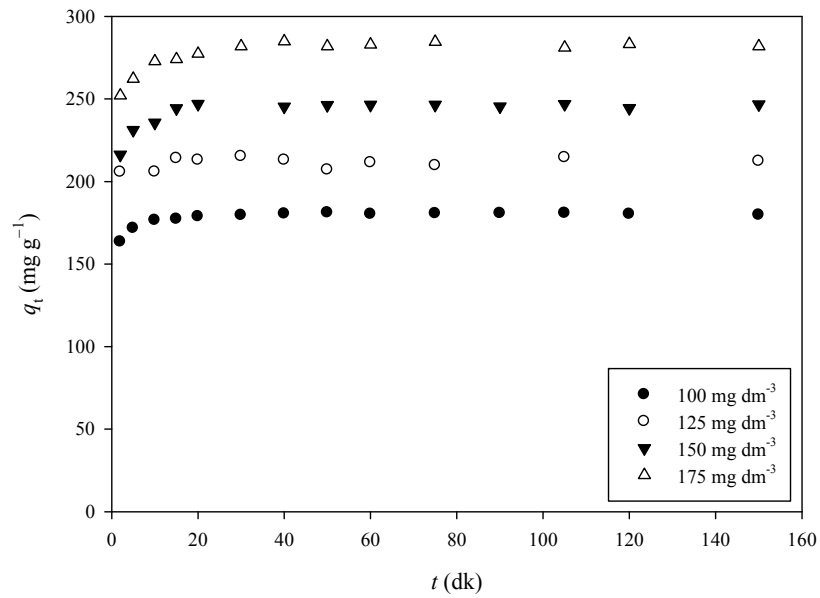
Organik bileşik immobilize-bentonit üzerine, 100 mg dm^{-3} derişimindeki kurşun(II) iyonlarının farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları Çizelge 6.3’de verilmektedir. Bu sonuçlara göre farklı sıcaklıklarda ve zaman aralıklarındaki MM-B üzerine adsorplanan kurşun(II) iyonları miktarlarının zamana bağlı değişimleri ise Şekil 6.12’de gösterilmektedir. Ayrıca 20°C sabit sıcaklıkta 100, 125, 150 ve 175 mg dm^{-3} derişimlerinde kurşun(II) iyonlarının MM-B üzerine farklı zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları Şekil 6.13’de sunulmaktadır.

Çizelge 6.3. MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon sonuçları

$t \text{ (dk)}$	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$			
	15°C	25°C	35°C	45°C
2	163,28	163,38	168,26	169,22
5	171,62	173,30	173,16	176,13
10	172,32	175,42	176,46	179,63
15		176,16	177,62	180,89
20	176,84	177,50	178,40	181,77
30	178,86		180,17	182,40
40			180,60	182,88
50	179,17	180,28	181,03	182,70
60		180,11	180,71	182,79
75	178,16	180,70	181,88	182,80
90			181,94	182,13
105		180,96	180,67	181,14
120	178,72	177,12	180,01	
150	178,94	179,86	180,76	181,85



Şekil 6.12. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine adsorplanan kurşun(II) iyonları miktarının zamana bağlı değişimi

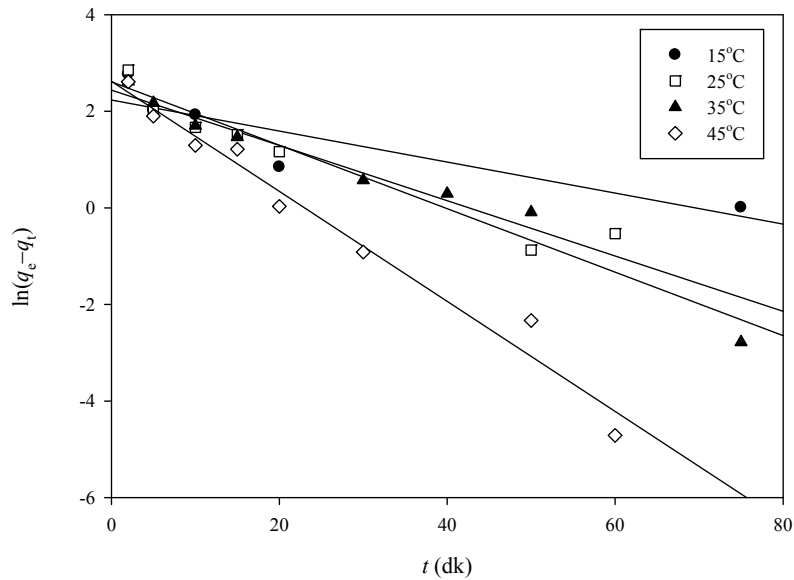


Şekil 6.13. Farklı derişimlerde MM-B üzerine adsorplanan kurşun(II) iyonları miktarının zamana bağlı değişimi

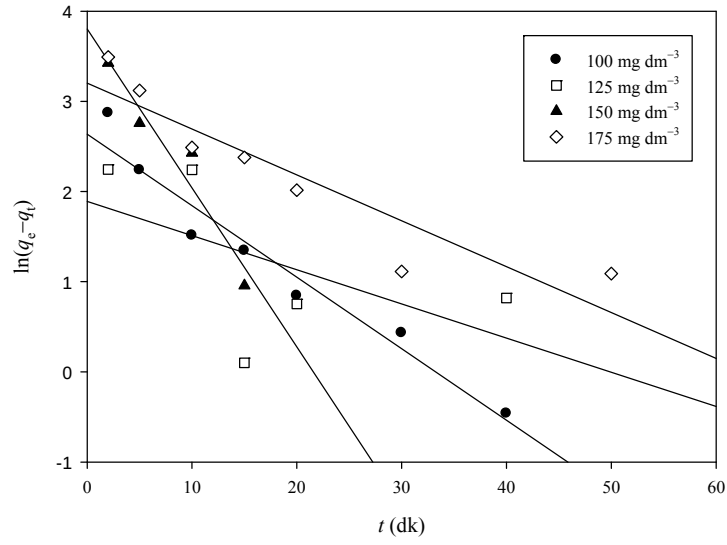
Şekil 6.12'den görüldüğü gibi, kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonu 30 dk'a kadar artış göstermekte ve bu süreden sonra adsorpsiyon dengeye ulaşmaktadır. MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonu sıcaklık artışı ile artmaktadır. Bu durum, adsorpsiyonunun endotermik bir süreçle yürüyebileceğini düşündürmektedir. Şekil 6.13'e göre MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonunda dengeye ulaşma süresi 30 dk ve bu süreyi izleyen diğer sürelerde ise adsorplanan madde miktarı çok fazla değişmemektedir. Ayrıca derişim arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır.

6.3.2.1. Kurşun(II) iyonları için Lagergren-birinci-dereceden kinetik veriler

Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde, MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Lagergren-birinci-dereceden hız ifadesi için hesaplanan değerlere göre çizilen t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafikleri Şekil 6.14 ve 6.15'de görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.1'e göre hesaplanan q_e ve k_1 değerleri ise Çizelge 6.4 ve 6.5'de verilmektedir.



Şekil 6.14. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 6.15. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Çizelge 6.4. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetik verileri

t (°C)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r_1^2
15	0,032	9,31	0,798
25	0,057	11,42	0,928
35	0,065	13,54	0,961
45	0,113	13,72	0,974

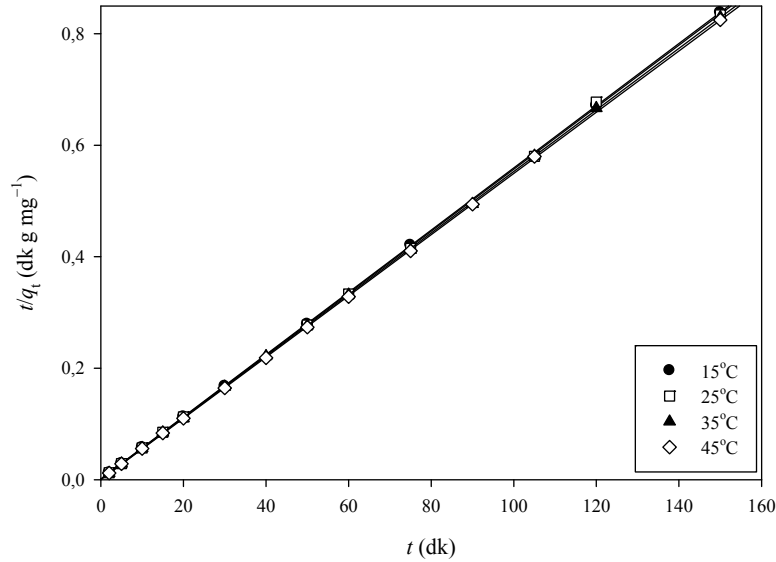
Çizelge 6.5. Farklı derişimlerde MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetik verileri

C_0 (mg dm ⁻³)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r_1^2
100	0,079	13,96	0,953
125	0,176	44,77	0,933
150	0,069	20,57	0,871
175	0,050	26,56	0,850

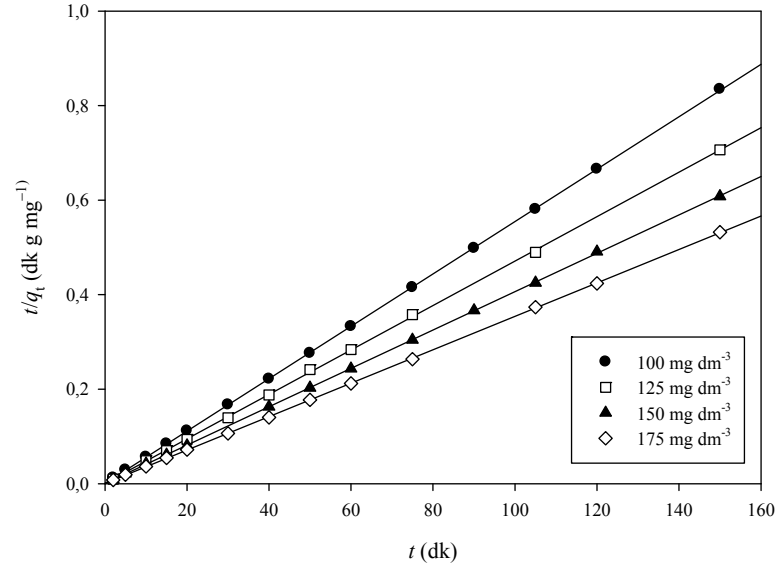
Çizelge 6.4 ve 6.5'deki düşük korelasyon katsayısı değerleri (r_1^2) ve hesaplanan q_e değerlerinin deneysel verilerle uyumlu olmaması kurşun(II) iyonlarının MM-B üzerine adsorpsiyon kinetiğinin Lagergren-birinci-dereceden kinetik modeline uymadığını göstermektedir.

6.3.2.2. Kurşun(II) iyonları için yalancı-ikinci-dereceden kinetik veriler

Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci-dereceden hız ifadeleri için deneysel veriler kullanılarak çizilen t' 'ye karşı t/q_t grafikleri Şekil 6.16 ve Şekil 6.17'de gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.2'ye göre hesaplanan q_m , k_2 ve r_2^2 değerleri ise Çizelge 6.6 ve 6.7'de verilmektedir.



Şekil 6.16. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 6.17. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiğı

Çizelge 6.6. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik verileri

t (°C)	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	% Δq	r_2^2
15	$2,56 \times 10^{-2}$	179,14	0,312	0,999
25	$4,86 \times 10^{-2}$	179,67	0,786	0,999
35	$5,98 \times 10^{-2}$	180,98	0,375	0,999
45	$3,04 \times 10^{-1}$	182,00	0,316	0,999

Çizelge 6.7. Farklı derişimlerde MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik verileri

C_o (mg dm ⁻³)	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	% Δq	r_2^2
100	0,045	180,48	0,284	0,999
125	0,025	212,69	1,406	0,999
150	0,020	246,52	0,415	0,999
175	0,017	282,96	0,497	0,999

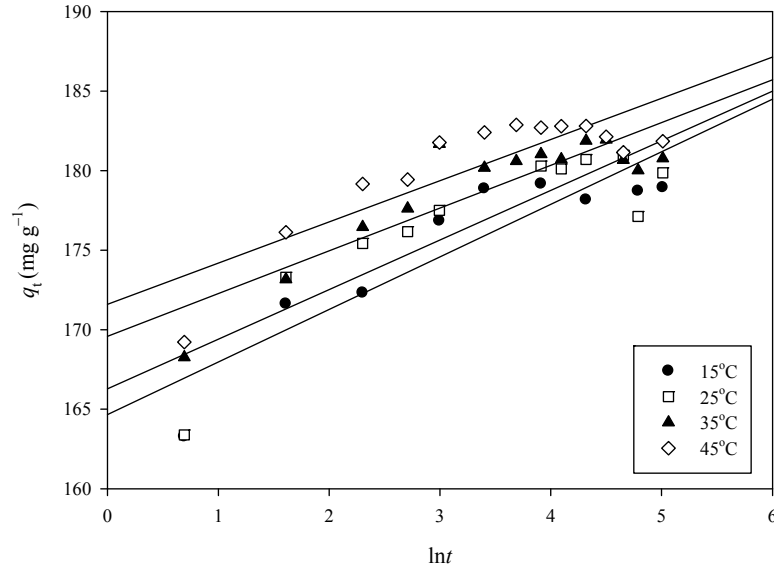
Çizelge 6.6 ve Çizelge 6.7'deki yüksek korelasyon katsayısı değerleri, MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyduğunu göstermektedir. Ayrıca bu modelden yararlanılarak kurşun(II) iyonları adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon miktarlarıyla (q_e) deneysel verilerin uyumlu olması, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-dereceden olduğunun bir kanıtıdır. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri (k_2), sıcaklık arttıkça artmakta ve q_e değerleri ise sıcaklıkla çok fazla olmasa da artış göstermektedir. Farklı derişimlerde MM-B üzerine adsorplanan kurşun(II) iyonlarının adsorplanan miktarları (q_e) derişim arttıkça artarken, yalancı-ikinci-dereceden hız sabitleri ise derişim arttıkça azalmaktadır. Normalleştirilmiş standart sapma değerlerini kullanarak yalancı ikinci dereceden kinetik modelin geçerliliği nicel olarak denetlenebilir.

$$\% \Delta q = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{\text{deneysel}} - q_{\text{hesaplanan}}) / q_{\text{deneysel}}]^2}{n - 1}} \quad (6.1)$$

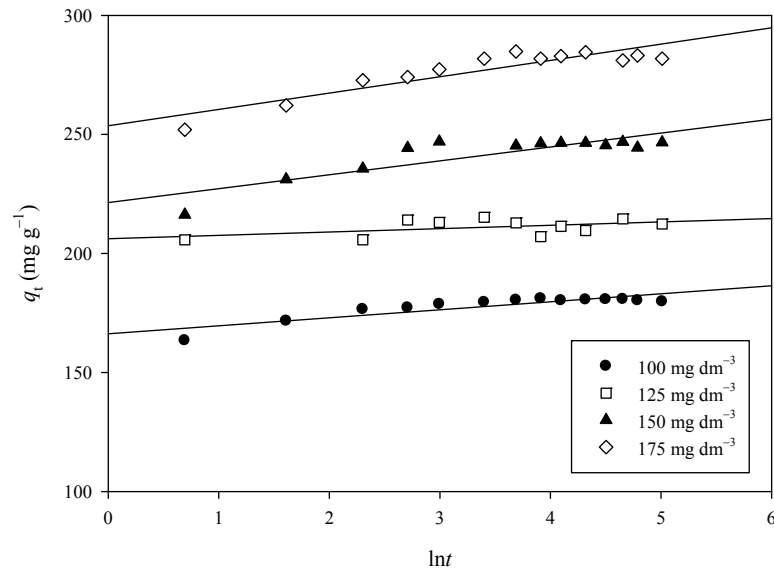
Eşitlik 6.1'e göre hesaplanan $\% \Delta q$ değerleri Çizelge 6.7'den de görülebildiği gibi $\%1,407$ 'den daha azdır. Burada elde edilen normalleştirilmiş standart sapma değerlerine göre MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonu en iyi yalancı-ikinci-dereceden kinetik model ile açıklanabilir.

6.3.2.3. Kurşun(II) iyonları için Elovich kinetik verileri

Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Elovich hız ifadeleri için deneysel verileri kullanarak çizilen $\ln t$ 'ye karşı q_t grafikleri Şekil 6.18 ve 6.19'da gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktasından Eşitlik 3.3'e göre hesaplanan α , β ve r_E^2 değerleri ise Çizelge 6.8 ve 6.9'da verilmektedir.



Şekil 6.18. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği



Şekil 6.19. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği

Çizelge 6.8. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun Elovich kinetik verileri

t (°C)	α (mg g ⁻¹ dk ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	r_E^2
15	$1,42 \times 10^{22}$	0,302	0,819
25	$4,52 \times 10^{22}$	0,321	0,749
35	$6,68 \times 10^{27}$	0,372	0,770
45	$1,53 \times 10^{29}$	0,386	0,724

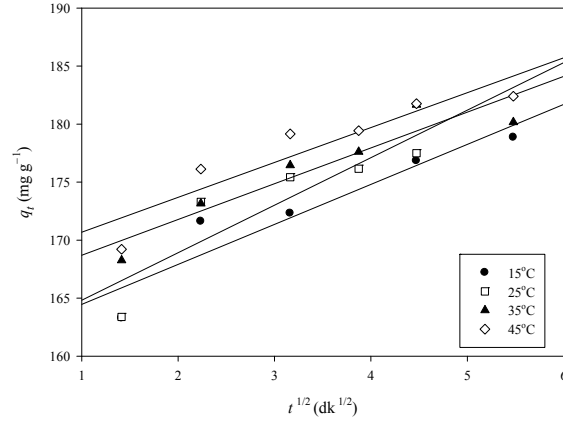
Çizelge 6.9. Farklı derişimlerde MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun Elovich kinetik verileri

C_0 (mg dm ⁻³)	α (mg g ⁻¹ dk ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	r_E^2
100	$1,11 \times 10^{22}$	0,298	0,776
125	$3,14 \times 10^{63}$	0,707	0,248
150	$1,81 \times 10^{17}$	0,171	0,735
175	$8,38 \times 10^{16}$	0,146	0,823

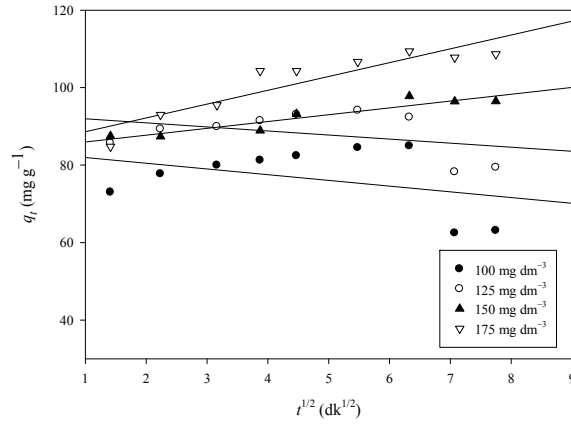
Çizelge 6.8 ve 6.9'daki korelasyon katsayısı değerleri çok düşük olduğu için; MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun Elovich kinetik modele uymadığı açıkça görülmektedir.

6.3.2.4. Kurşun(II) iyonları için partikül içi difüzyon modeli

Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli için, deneysel veriler kullanılarak çizilen $t^{1/2}$ karşı q_t grafikleri Şekil 6.20 ve 6.21'de gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden Eşitlik 3.4'e göre hesaplanan k_p , C , r_p^2 değerleri ise Çizelge 6.10 ve 6.11'de verilmektedir.



Şekil 6.20. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu



Şekil 6.21. Farklı derişimlerde ve 20°C'de, MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu

Çizelge 6.10. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon verileri

$t (^{\circ}\text{C})$	$k_p (\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1})$	$C (\text{mg g}^{-1})$	r_p^2
15	3,447	161,02	0,886
25	4,096	160,73	0,789
35	3,084	165,62	0,874
45	3,008	167,67	0,849

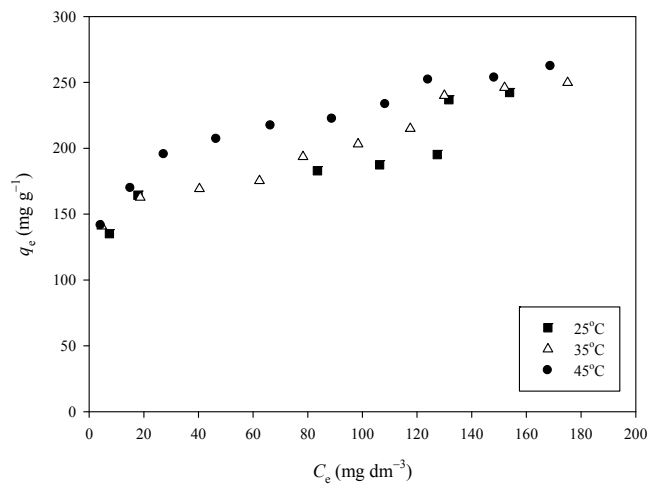
Çizelge 6.11. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon verileri

C_0 (mg dm ⁻³)	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r_p^2
100	3,724	161,70	0,824
125	2,618	201,11	0,743
150	9,677	205,52	0,949
175	7,109	245,59	0,926

Farklı sıcaklık ve derişimlerde MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon verilerine partikül içi difüzyon modeli uygulandığında, elde edilen doğruların sıfırdan geçmemesi ve korelasyon katsayısı değerlerinin düşük olması nedenlerinden dolayı adsorpsiyonun bu modele uymadığı söylenebilir. Bununla birlikte 30 dk’a kadar olan kısım için bir doğru elde edilmesi, adsorpsiyonda dengeye ulaşma süresince partikül içi difüzyonun da etkili olabileceğini düşündürmektedir.

6.3.3. Kurşun(II) iyonları için izoterm çalışmaları

MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermi Şekil 6.22’de gösterilmektedir.

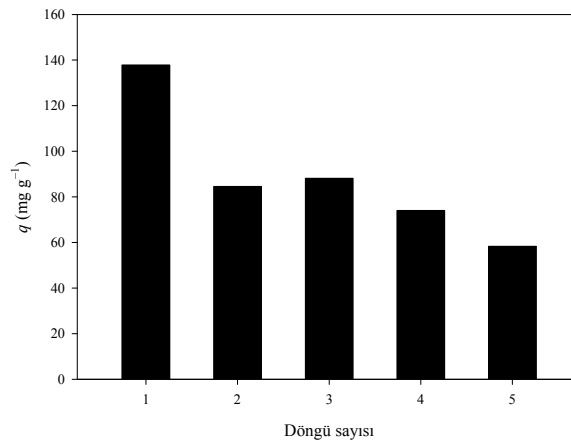


Şekil 6.22. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermi

Derişimin artmasıyla kurşun(II) iyonlarının MM-B üzerine adsorpsiyonunun da arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon miktarındaki artış, derişimin artışıyla adsorban ile kurşun(II) iyonları çözeltisi arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanmaktadır.

6.3.4. MM-B'nin kurşun(II) iyonları için tekrar kullanılabilirliği

MM-B'nin kurşun(II) iyonları için tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla beş kez adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiş ve her bir döngüden elde edilen adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak Şekil 6.23 çizilmiştir. Şekil 6.23 incelendiğinde, ilk adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde miktarında hızlı bir düşüş gözlenmekte iken, daha sonraki döngüler için elde edilen adsorpsiyon miktarları birbirine yakındır. Bu sonuçlara göre, MM-B'nin kurşun(II) iyonlarının giderilmesinde tekrar kullanılabilirliğinin düşük potansiyele sahip olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 6.23. Kurşun(II) iyonları için MM-B'nin tekrar kullanılabilirliği

6.4. Kadmiyum(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

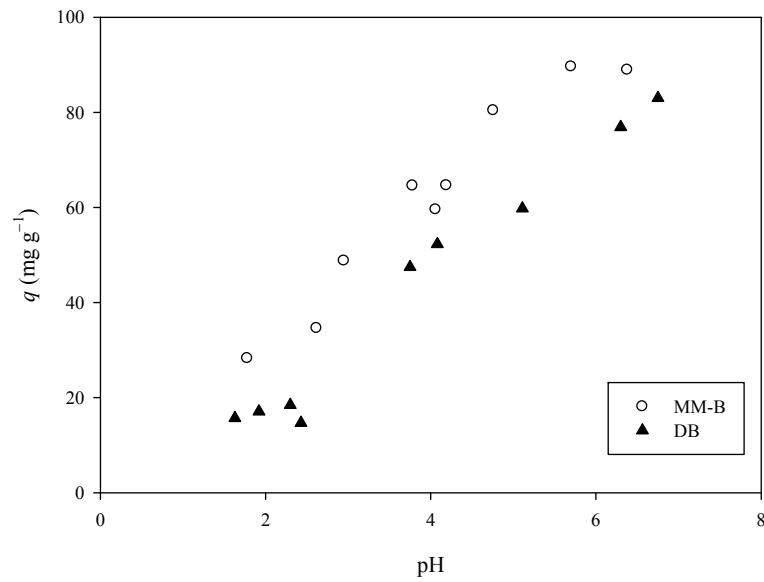
6.4.1. Kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi

100 mg dm⁻³ derişimindeki kadmiyum(II) iyonları çözeltisinin, 20°C'de 1,5-6,5 pH aralığında, 60 dakika karıştırma süresi sonundaki DB veya MM-B üzerine

adsorpsiyon değerleri izelge 6.12’de verilmektedir. Şekil 6.24 ise DB ve MM-B zerine kadmiyum(II) iyonlarının adsorplanan miktarının pH ile değişimini göstermektedir.

Çizelge 6.12. DB ve MM-B zerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun 20°C’de pH ile değişimi

pH (MM-B)	q (mg g ⁻¹)	pH (DB)	q (mg g ⁻¹)
1,78	28,25	1,63	15,67
2,62	34,60	1,92	17,05
2,95	48,75	2,30	18,45
3,73	40,00	2,43	14,7
3,78	64,57	3,75	47,46
4,06	59,55	4,08	52,3
4,19	64,62	5,11	59,8
4,76	80,40	6,30	76,90
5,7	89,59	6,75	83,02
6,38	88,91		



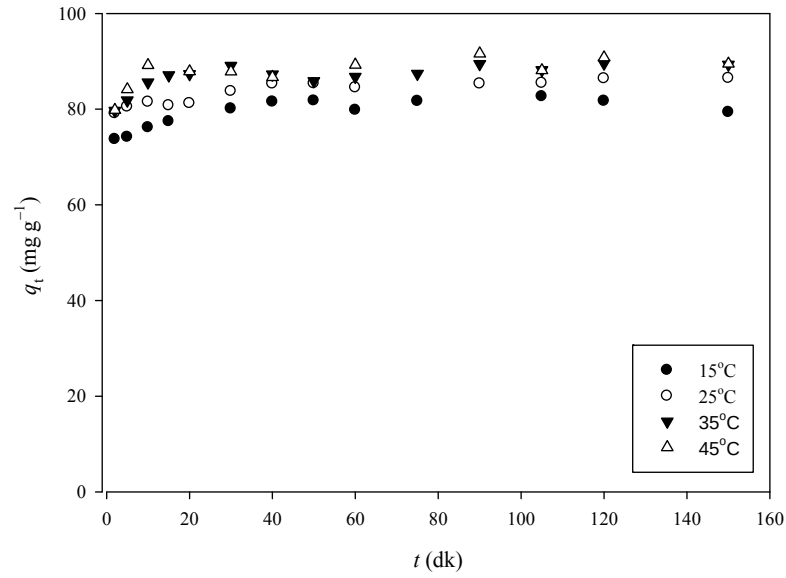
Şekil. 6.24. DB ve MM-B zerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun pH ile değişimi

6.4.2. Kadmiyum(II) iyonları için kinetik çalışmalar

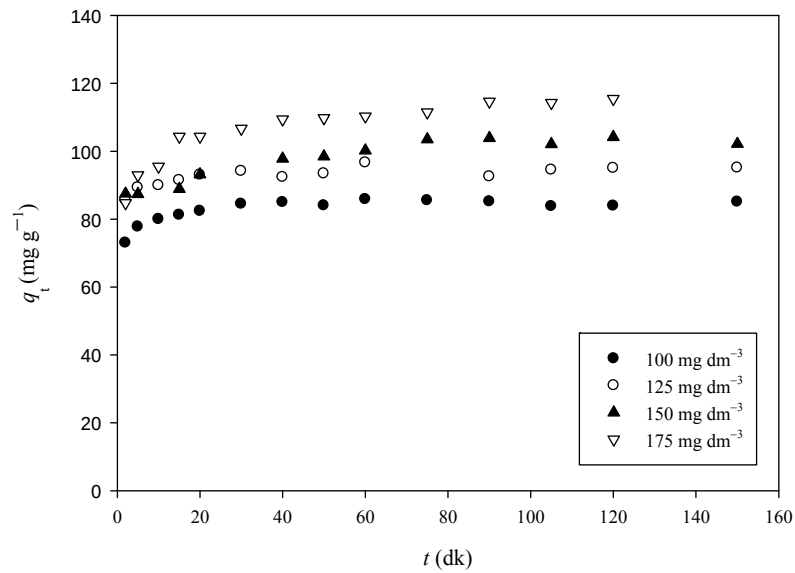
MM-B üzerine, 100 mg dm^{-3} derişimindeki kadmiyum(II) iyonlarının farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları Çizelge 6.13’de verilmektedir. Bu sonuçlara göre farklı sıcaklıklarda DB ve MM-B üzerine adsorplanan kadmiyum(II) miktarının zamana bağlı değışimleri ise Şekil 6.25’de gösterilmektedir. Ayrıca 20°C sabit sıcaklıkta 100, 125, 150 ve 175 mg dm^{-3} derişimlerinde kadmiyum(II) iyonlarının MM-B üzerine farklı zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları Şekil 6.26’da gösterilmektedir.

Çizelge 6.13. MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyon sonuçları

$t \text{ (dk)}$	$q_t \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$			
	15°C	25°C	35°C	45°C
2	73,70	79,12	79,65	79,80
5	74,16	80,49	81,85	84,12
10	76,17	81,50	85,59	89,19
15	77,97	85,68	87,08	
20	82,90	86,11	87,34	87,87
30	83,74	86,28	89,10	87,85
40	81,93	81,23	87,26	86,70
50	81,75	85,34	85,87	
60	79,80	84,52	86,77	89,25
75	81,67	88,60	87,41	
90	83,62		89,47	91,62
105	82,66	85,45	88,20	88,09
120	83,31	86,38	89,56	90,79
150	79,36	86,46	89,32	89,49



Şekil. 6.25. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine adsorplanan kadmiyum(II) iyonları miktarının zamana bağlı değişimi

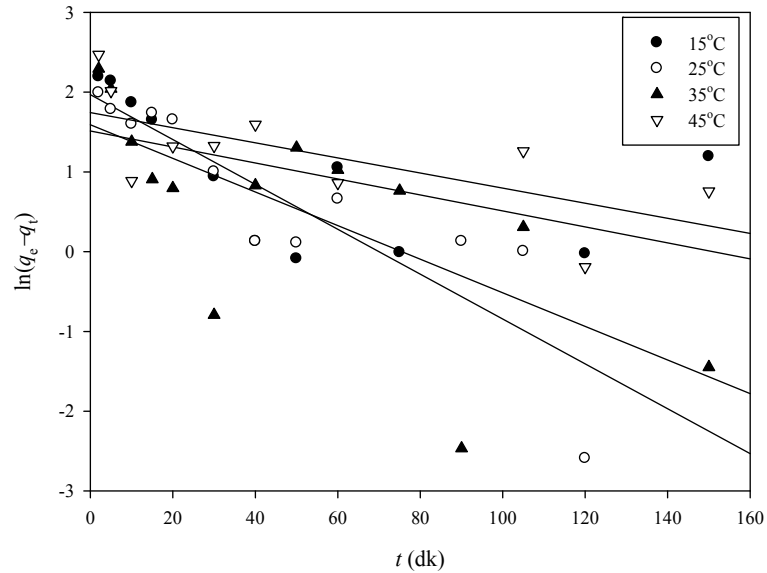


Şekil. 6.26. Farklı derişimlerde MM-B üzerine adsorplanan kadmiyum(II) iyonları miktarının zamana bağlı değişimi

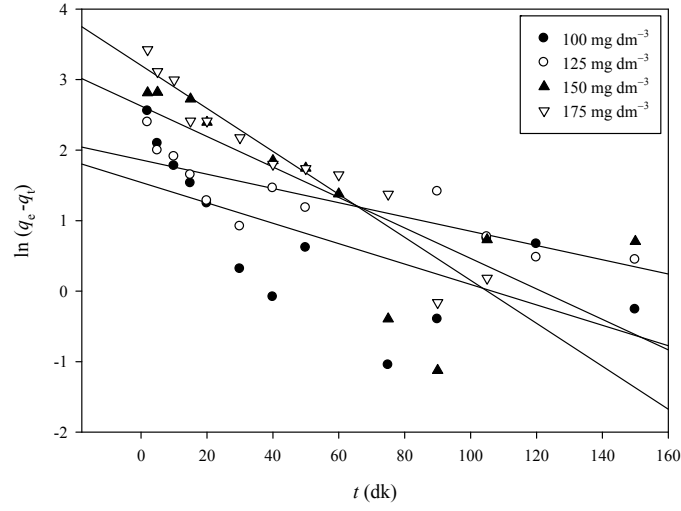
Şekil 6.25'e göre, kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonu 40 dk'a kadar artış göstermekte ve bu süreden sonra adsorpsiyon dengeye ulaştığı için kaydadeğer herhangi bir artış gözlenmemektedir. MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonu sıcaklık arttıkça artması, adsorpsiyonunun endotermik bir süreçle yürüyebileceğini düşündürmektedir. Şekil 6.26'ya göre, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonunda dengeye ulaşma süresi 40 dk ve bu süreyi izleyen diğer sürelerde ise adsorplanan madde miktarı çok fazla değişmemektedir. Ayrıca derişim arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır.

6.4.2.1. Kadmiyum(II) iyonları için Lagergren-birinci-dereceden kinetik veriler

Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonuna ait Lagergren-birinci-dereceden hız ifadeleri için hesaplanan değerlere göre çizilen t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafikleri Şekil 6.27 ve Şekil 6.28'de görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.1'e göre hesaplanan q_e ve k_1 değerleri ise Çizelge 6.14 ve Çizelge 6.15'de verilmektedir.



Şekil. 6.27. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil. 6.28. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının Lagergren-birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Çizelge 6.14. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetik verileri

t (°C)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r_1^2
15	0,010	4,536	0,294
25	0,028	7,152	0,787
35	0,021	4,905	0,482
45	0,009	5,712	0,470

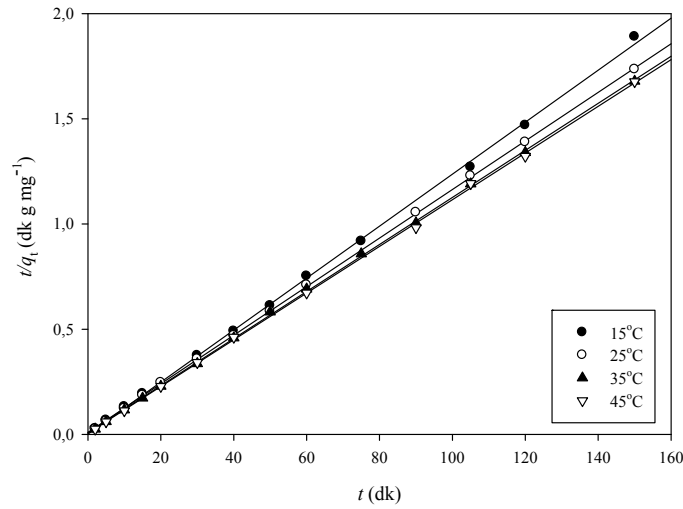
Çizelge 6.15. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetik verileri

C (mg dm ⁻³)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	r_1^2
100	$1,45 \times 10^{-2}$	4,680	0,443
125	$6,43 \times 10^{-2}$	6,427	0,703
150	$2,16 \times 10^{-2}$	13,824	0,573
175	$3,05 \times 10^{-2}$	24,553	0,925

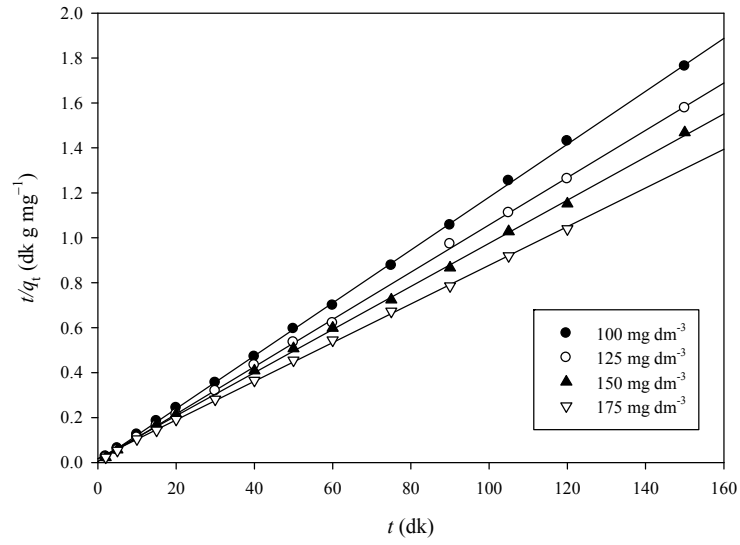
Çizelge 6.14 ve 6.15'deki düşük korelasyon katsayısı (r_1^2) değerleri, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyon kinetiğinin, Lagergren-birinci-dereceden olmadığını göstermektedir.

6.4.2.2. Kadmiyum(II) iyonları için yalancı-ikinci-dereceden kinetik veriler

Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci-dereceden hız ifadeleri için hesaplanan deneysel verileri kullanarak çizilen t 'ye karşı t/q_t grafikleri Şekil 6.29 ve 6.30'da gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.2'ye göre hesaplanan q_m , k_2 ve r_2^2 değerleri ise Çizelge 6.16 ve Çizelge 6.17'de verilmektedir.



Şekil. 6.29. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil. 6.30. Farklı derişimlerde 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği

Çizelge 6.16. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik verileri

t (°C)	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	% Δq	r_2^2
15	$1,16 \times 10^{-1}$	80,93	1,444	0,999
25	$1,39 \times 10^{-2}$	86,60	1,947	0,999
35	$1,54 \times 10^{-2}$	89,42	2,233	0,999
45	$2,36 \times 10^{-2}$	90,10	2,305	0,999

Çizelge 6.17. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik verileri

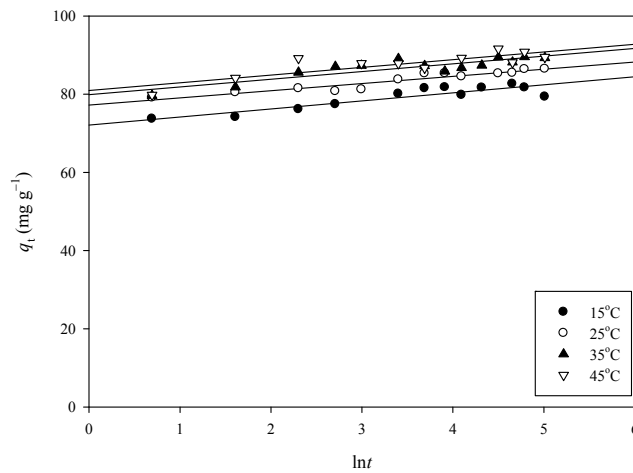
C_o (mg dm ⁻³)	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	% Δq	r_2^2
100	$3,44 \times 10^{-2}$	84,94	0,899	0,999
125	$2,06 \times 10^{-2}$	95,06	1,826	0,999
150	$5,69 \times 10^{-3}$	104,20	3,814	0,999
175	$4,15 \times 10^{-3}$	116,29	4,638	0,999

Çizelge 6.16 ve Çizelge 6.17’deki yüksek korelasyon katsayısı değerleri, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunda olduğu gibi, yalancı-ikinci-derece kinetik modele uyduğunu göstermektedir. Ayrıca bu modelden yararlanılarak kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon miktarlarıyla (q_e) deneysel verilerin uyumlu olması, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-dereceden olduğunu bir başka kanıttır. Farklı derişimlerde MM-B üzerine adsorplanan kurşun(II) iyonlarının adsorplanan miktarları (q_e) derişim arttıkça artmıştır. Normalleştirilmiş standart sapma değerlerini kullanarak yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelin geçerliliği nicel olarak araştırılmıştır.

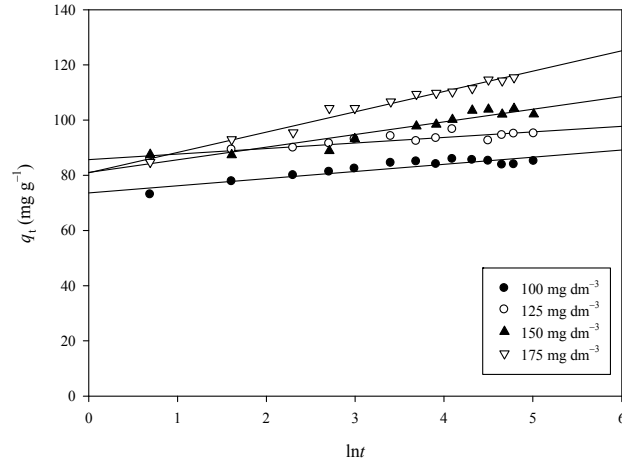
Eşitlik 6.1’e göre hesaplanan $\% \Delta q$ değerleri Çizelge 6.17’den görüldüğü gibi $\%4,639$ ’dan daha azdır.

6.4.2.3. Kadmiyum(II) iyonları için Elovich kinetik verileri

Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait Elovich hız ifadeleri için, hesaplanan deneysel verileri kullanarak çizilen q_t ’e karşı $\ln t$ grafiği Şekil 6.31 ve 6.32’de gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.3’e göre hesaplanan α , β ve r_E^2 değerleri ise Çizelge 6.18 ve 6.19’da verilmektedir.



Şekil 6.31. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği



Şekil 6.32. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının Elovich adsorpsiyon kinetiği

Çizelge 6.18. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun Elovich kinetik verileri

t (°C)	α (mg g ⁻¹ dk ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	r_E^2
15	$3,235 \times 10^{15}$	0,485	0,807
25	$3,562 \times 10^{18}$	0,545	0,899
35	$7,647 \times 10^{17}$	0,507	0,772
45	$1,526 \times 10^{18}$	0,509	0,699

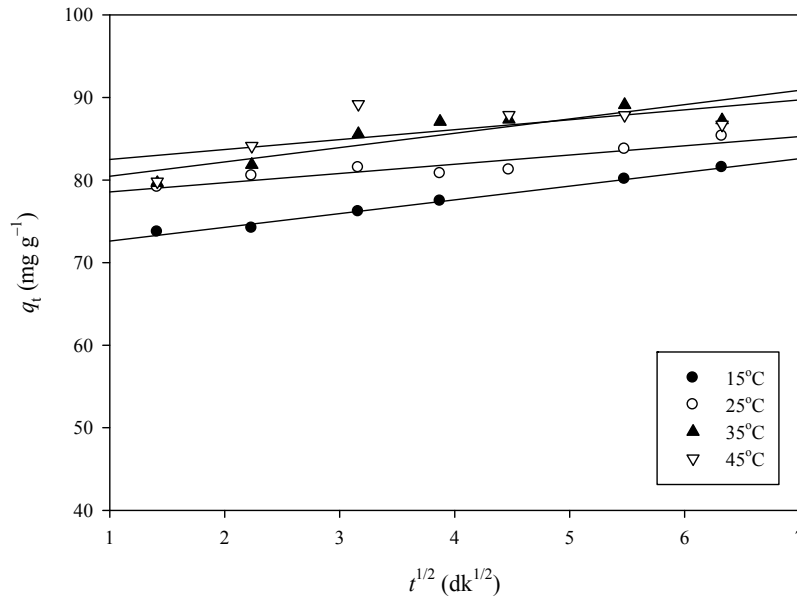
Çizelge 6.19. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun Elovich kinetik verileri

C_o (mg dm ⁻³)	α (mg g ⁻¹ dk ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	r_E^2
100	$6,06 \times 10^{12}$	0,387	0,834
125	$7,30 \times 10^{18}$	0,499	0,801
150	$2,23 \times 10^9$	0,218	0,888
175	$4,37 \times 10^5$	0,136	0,974

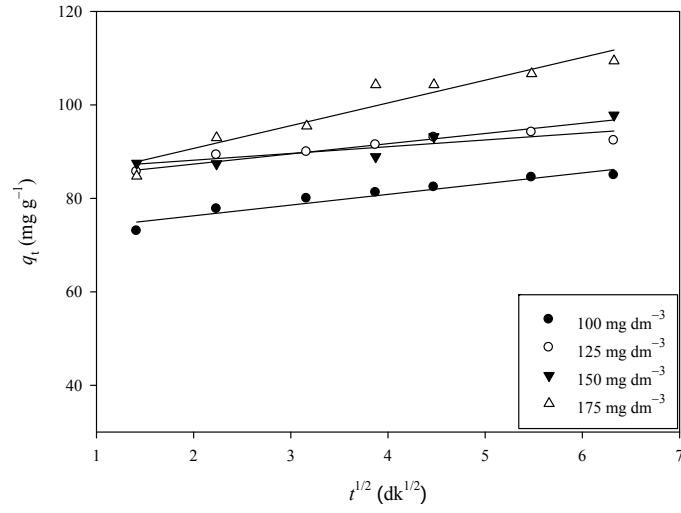
Çizelge 6.18 ve 6.19'daki düşük korelasyon katsayısı (r_E^2) değerleri, MM-bentonit üzerine kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonunun Elovich kinetik modeline uymadığını göstermektedir.

6.4.2.4. Kadmiyum(II) iyonları için partikül içi difüzyon modeli

Farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli için, deneysel veriler kullanılarak çizilen $t^{1/2}$ karşı q_t 'ye grafikleri Şekil 6.33 ve 6.34'de gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından Eşitlik 3.4'e göre hesaplanan k_p , C , r_p^2 değerleri ise Çizelge 6.20 ve 6.21'de verilmektedir.



Şekil 6.33. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu



Şekil 6.34. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyonu

Çizelge 6.20. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon verileri

$t (^{\circ}C)$	$k_p (mg g^{-1} dk^{-1/2})$	$C (mg g^{-1})$	r_p^2
15	1,666	70,94	0,991
25	1,117	77,43	0,858
35	1,732	78,74	0,785
45	1,201	81,30	0,441

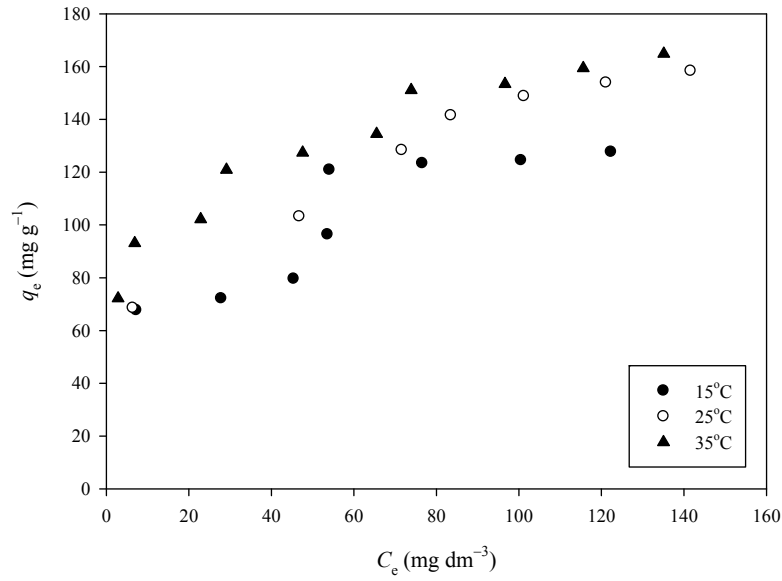
Çizelge 6.21. Farklı derişimlerde ve 20°C’de, MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon verileri

$C_o (mg dm^{-3})$	$k_p (mg g^{-1} dk^{-1})$	$C (mg g^{-1})$	r_p^2
100	2,297	71,68	0,924
125	1,444	85,26	0,782
150	2,181	82,97	0,877
175	4,870	80,93	0,914

Farklı sıcaklık ve derişimlerde MM-B üzerine kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyon verilerine partikül içi difüzyon modeli uygulandığında elde edilen doğruların sıfırdan geçmemesi ve korelasyon katsayılarının düşük olması nedenlerinden dolayı adsorpsiyonun bu modele uymadığı söylenebilir. Bununla birlikte 40 dk'a kadar olan kısım için bir doğru elde edilmesi, adsorpsiyonda dengeye ulaşma süresince partikül içi difüzyonun da etkili olabileceğini düşündürmektedir.

6.4.3. Kadmiyum(II) iyonları için izoterm çalışmaları

MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermi Şekil 6.35'de gösterilmektedir.

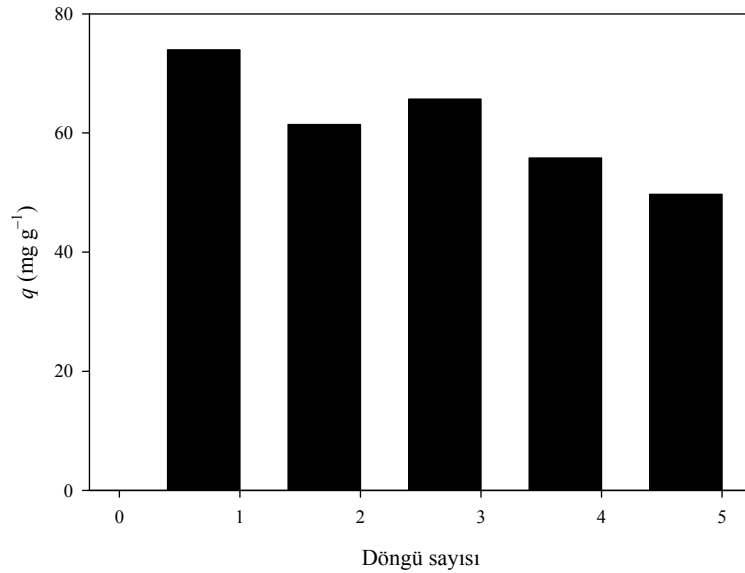


Şekil 6.35. Farklı sıcaklıklarda MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermi

Şekil 6.35'de derişimin ve sıcaklığın artmasıyla MM-B üzerine kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonunun da arttığı gözlenmiştir.

6.4.4. MM-B'nin kadmiyum(II) iyonları için tekrar kullanılabilirliği

MM-B'nin kadmiyum(II) iyonları için tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla beş kez adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiş ve her bir döngüden elde edilen adsorpsiyon verilerinden yararlanılarak Şekil 6.36 çizilmiştir. Şekil 6.36 incelendiğinde, ilk üç döngü boyunca adsorplanan madde miktarında çok fazla düşüş gözlenmemekte, son iki döngüde ise düşüşün biraz daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Kadmiyum(II) iyonlarının giderilmesinde, MM-B'in üç döngü boyunca tekrar kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

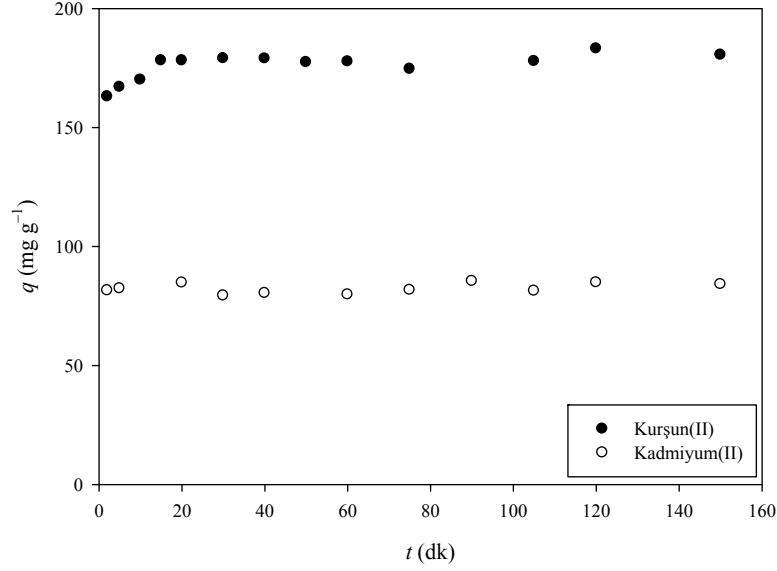


Şekil 6.36. Kadmiyum(II) iyonları için MM-B'nin tekrar kullanılabilirliği

6.5. Yarışmalı Adsorpsiyon

Kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarını içeren metal karışımlarından, kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonu incelenmiş ve sonuçlar grafiksel olarak Şekil 6.37'de sunulmaktadır. Şekil 6.37'ye göre, kurşun(II) iyonlarının, kadmiyum(II) iyonlarına göre MM-B'ye seçimli olarak adsorplandığı

görülmektedir. Kadmiyum(II) iyonlarının MM-B üzerine adsorpsiyonu ise kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonunun yaklaşık yarısı kadardır.



Şekil. 6.37. Kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonu

Sonuç olarak bu çalışmada, sulu çözeltilerden ağır bir metal olan kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının MM-B üzerine adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi incelenmiş ve son derece yararlı veriler elde edilmiştir. Bununla birlikte adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü verileri; kadmiyum(II) iyonları için, kurşun(II) iyonlarına göre MM-B'nin daha iyi adsorban olduğu kanısının oluşmasına yol açmıştır. Bunun tersine yarışmalı adsorpsiyon verileri, kurşun(II) iyonlarının MM-B üzerine adsorpsiyonunun, kadmiyum(II) iyonlarının adsorpsiyonuna göre yaklaşık iki kat fazla olduğunu göstermiştir. Elde edilen tüm bu veriler ışığında, MM-B'nin kurşun(II) ve kadmiyum(II) iyonlarının giderimi için iyi bir adsorban olduğu sonucuna varılabilir.

KAYNAKLAR

- Akbulut, A. (1996), *Bentonit*, MTA Yayınları, No: 32, 78-79, Ankara.
- Ake, C., Mayura, K., Huebner, H., Bratton, G.R. ve Phillips T.D. (2001), “Development of porous clay-based composites for the sorption of lead from water,” *J. Toxicol. Environ. Health, Part A*, **63**, 459-475.
- Akikol, İ. (2005), *Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Albayrak, F. (1990), *Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözültiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Univ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Alpar, S.R. (1967), *Sınai Kimya Analiz Metodları*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, No: 78.
- Anonim (2008), Agency for toxic substances&disease registry
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs5.html>
- Anonim (2009)
<http://akdogmus.com/index.php?view=article&catid=9:koyhakkinda&id=9:kilbentonit-hakkinda&format=pdf>
- Anonim (2008), Gıdacılar.net
<http://www.gidacilar.net/atik-sulardan-met-allerin-giderilmesi-t504.html>
- Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M. ve Montiel A. (2009), “Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions,” *J. Hazard. Mater.*, **162**, 1522-1529.
- Bentouami, A. ve Ouali, M.S. (2006), “Cadmium removal from aqueous solutions by hydroxy-8 quinoleine intercalated bentonite,” *J. Colloid Interface Sci.*, **293**, 270-277.
- Bergaya, F. ve Lagaly, G. (2001), “Surface modification of clay minerals,” *Appl. Clay Sci.*, **19**, 1-3.

- Bhattacharyya, K.G ve Susmita S.G. (2008), "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite," *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 114-131.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. ve Teller, E. (1938), "Adsorption of gases in multimolecular layers," *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319.
- Carroll D. (1970), *Rock Weathering*, U.S. Geological Survey, Plenum Press, New York, London.
- Chien, S.H. ve Clayton, W.R. (1980), "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils," *J. Am. Soc. Soil Sci.*, **44**, 265-268.
- Christidis, G., Scott, P.W. ve Marcopoulos, T. (1995), "Origin of the bentonite deposits of Eastern Milos and Kimalos, Greece, geology, geological, mineralogical and geochemical evidence," *Clays Clay Miner.*, **43**, 63-77.
- Christidis, G.E. (1998), "Comperative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andezite and a rhyolite to bentonite, in Island of Milos and Kimolos, Aegean, Greece," *Clays Clay Miner.*, **46**, 379-399.
- Demirbaş, Ö. (2006), *Kil mineralleri yüzeyine bazı biyomoleküllerin immobilizasyonu ve elektrokinetik özellikleri*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Dubin, M.M. ve Radushkevich, L.V. (1947), "Equation of the characteristic curve of activated charcoal," *Proc. Acad. Sci. U.S.S.R., Phys. Chem. Sect.*, **55**, 331-333.
- Dumlupınar, İ. (2008), *Kapıkaya (Eskişehir) bentonit oluşumlarının jeolojik, minerolojik ve jeokimyasal özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Erdem, B. (2004), *Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Eskişehir.
- Eren, E., Afsin, B. ve Onal, Y. (2009), "Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite," *J. Hazard. Mater.*, **161**, 677-685.

- Faribridge R.W. (1983), "Syndiagenesis-Anadiagenesis-Epidiagenesis: Phases in Lithogenesis," *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*, Eds.: Larsen, G. and Chilingir G.V.), Elsevier, Amsterdam, 17-114.
- Freundlich, H.M.F. (1906) "Über die adsorption in lösungen," *Z. Phys. Chem.*, **57**, 385-470.
- Fujii, N. (1991), "Kayaçların alterasyonu (kil mineralleri ağırlıklı olarak)," Japon Uluslararası İşbirliği Ajansı (JICA), Ankara.
- Gök, Ö., Özcan A., Erdem, B. ve Özcan, A.S. (2008), "Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite," *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **317**, 174-185.
- Grim, R E. (1968), *Clay Mineralogy*, Mc-Graw Hill Company, New York, A.B.D.
- Guimaraes, A.M.F., Ciminelli, V.S. ve Vasconcelos, W.L. (2009), "Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions," *Appl. Clay Sci.*, **42**, 410-414.
- Gül, T. (2001), *Tekstil sanayi atıksularının arıtılması üzerine bir araştırma*, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze.
- Holzheu, S. ve Hoffman, H. (2002), "Adsorption study of cationic dyes having a trimethylammonium anchor group on hectorite using electrooptic and spectroscopic methods," *J. Colloid Interface Sci.*, **245**, 16-23.
- Jaynes, W.F. ve Vance, G.F. (1999), "Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations," *Clays Clay Miner.*, **47**, 358-365.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S. (2004), "Metallerin Çevresel Etkileri-I," *Metallurji Dergisi*, **136**, 47-53.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T. ve Cullimore, D.R. (1999), "Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*," *Bioresour. Technol.*, **70**, 95-104.
- Lagergren, S. (1898), "Zur theorie der sogen annten adsortion gelöster stoffe, kunglia svenska vetenskapsakademiens," *Handlingar, Vetengs. Handl.*, **24**, 1-39.

- Langmuir, I. (1918), "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403.
- Low, M.J.D. (1960), "Kinetics of chemisorption of gases on solids," *Chem. Rev.*, **60**, 267-312.
- Malayoğlu, U. ve Akar, A. (1995), "Killerin sınıflandırmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi," *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, **95**, 125-142.
- Mohanty, K., Das, D. ve Biswas, MN. (2005), "Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation," *Chem. Eng. J.*, **115**, 121-131.
- Moronta, A. (2004), "Catalytic and adsorption properties of modified clay surfaces," *Interface Sci. Technol.*, **1**, 321-344.
- Ömeroğlu, Ç. (2007), *Reaktif maddesi boyarmaddesinin organo-kil üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Öncü, E.M. (2006), *Killer üzerine çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Özcan, A.S., Gök, Ö ve Özcan A. (2009), "Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite," *J. Hazard. Mater.*, **161**, 499-509.
- Özer, D. (2000), *Sulardaki krom kirliliğinin dolgu kolonlarda giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Özkan, T. (2003), *Düşük maliyetli adsorbentlerle atıksulardan Cr(VI) giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Rether, A. (2002), *Entwicklung und charakterisierung wasserlöslicher benzoylthioharnstoff-funktionalisierter polymere zur selektiven abtrennung von schwermetallionen aus abwässern und prozesslösungen*, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi, Münih.
- Ruiz-Hitzky, E. ve Casal, B. (1978), "Crown ether intercalations with phyllosilicates," *Nature*, **276**, 297-299.

- Sabah, E. ve Çelik, S. (1998), *Sepiyolit Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları*, Afyon.
- Sabah, E. ve Çelik, S. (2006), “Atık sulardaki kirleticilerin sepiyolit ile uzaklaştırılması,” *Kil Bilimi ve Teknoloji Dergisi*, **1**, 55-72.
- Savlak, Ö. (2008), *Adsorpsiyon yöntemi ile Cr(VI) giderimi ve aktif karbonun elektrokimyasal rejenerasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Eskişehir.
- Shen, Y-H., (2001), “Preparations of organobentonite using nonionic surfactants,” *Chemosphere*, **44**, 989-995.
- Sivaiah, M.V., Venkatesan, K.A., Krishna, R.M., Sasidhar, P. ve Murthy, G.S. (2005), “Ion exchange properties of strontium on in situ precipitated polyantimonic acid in amberlite XAD-7,” *Separ. Purif. Technol.*, **44**, 1-9.
- Şencan, S. (2001), *Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Şengül, F. ve Küçükgül E.Y. (1997), *Çevre mühendisliğinde fiziksel ve kimyasal temel işlemler ve süreçler*, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Taylor N.W. ve Surdam, R. C. (1981), “Zeolite reactions in the tuff-aceous sediments of teels Marsh, Nevada,” *Clays Clay Miner.*, **29**, 341-352.
- Temkin, M.I. (1979), “The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions,” *Adv. Catalysis*, **28**, 173-291.
- Tran, H.H., Roddick, F.A. ve O'Donnell, J.A. (1999), “Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions-I. Adsorption and kinetics,” *Water Res*, **33**, 2992-3000.
- Tunali S., Akar, T., Özcan, A.S., Kiran, I. ve Özcan, A. (2006), “Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*,” *Sep. Purif. Technol.*, **47**, 105-112.
- Turhan, Y., Turan, P., Doğan, M., Alkan, M., Namlı, H. ve Demirbaş, Ö. (2008), “Characterization and adsorption properties of chemically modified sepiolite,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 1883-1895.

- Uluþınar, E. (2007), *Kurşunun toprakta adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Unuabonah, E. I., Adebowale, K.O. ve Bamidele, I.O.O. (2008), “Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions on tripolyphosphate-modified kaolinite clay,” *Chem. Eng. J.*, **136**, 99-107.
- Ülküseven, N. (1993), *Kirlenmiş sulardan killerle ağır metal iyonlarının giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Velde, B. (1995), *Origin and Mineralogy of Clays*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Volesky, B. (2004) *Sorption and Biosorption*, BV-Sorbex Inc. Press, Quebec, Kanada.
- Weber W.J., Jr. ve Morriss, J.C. (1963), “Kinetics of adsorption on carbon from solution,” *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **89**, 31-60.
- Yalçın, H. (1995), *Su Teknolojileri*, Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, Ankara.
- Yıldız, N., Gönülşen, R., Koyuncu, H. ve Çalımlı, A. (2005), “Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites,” *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **260**, 87-94.
- Yun, L., Xing, S., Xian, Q., Chen, H., Huixian, Z. ve Shixiang, G. (2006), “Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4-methylbenzo-15-crown-5,” *J. Hazard. Mater.*, **137**, 1149-1155.