

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN METAL BAĞLANMA
ÖZELLİKLERİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN
İNCELENMESİ

Cansu DEMİRKAPI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA

Temmuz, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ORGANİK BİLEŞİKLERİN METAL BAĞLANMA
ÖZELLİKLERİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN
İNCELENMESİ

Cansu DEMİRKAPI tarafından hazırlanan tez çalışması 25-07-2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Çiğdem YOLAÇAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU, Üye
Marmara Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Bazı Organik Bileşiklerin Metal Bağlanma Özelliklerine Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Cansu DEMİRKAPI

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün "FYL-2022-520" numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın her aşamasında engin bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, hoşgörü, ilgi, anlayış ve desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA'ya,

Organik madde sentezlerini gerçekleştirme konusunda yardım ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Çiğdem YOLAÇAN ve Araş. Gör. Büşra ARVAS'a,

Tez çalışmalarımın laboratuvarında bulunduğum süreçte yardım ve katkılarından dolayı arkadaşım Gizem SAĞ'a,

Yüksek lisans eğitim dönemimde "2210-A Yurt İçi Genel Yüksek Lisans Burs Programı" kapsamında maddi desteğini aldığım Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a,

Hayatım boyunca maddi ve manevi en büyük destekçilerim olan çok sevdiğim canım aileme,

Teşekkürlerimi sunarım.

Cansu DEMİRKAPI

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	7
2 GENEL BİLGİLER	8
2.1 Ağır Metaller.....	8
2.2 Ağır Metallerin Uzaklaştırma Yöntemleri.....	13
2.3 Adsorpsiyon.....	14
2.4 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	17
2.5 Adsorpsiyonda Kullanılan Materyaller.....	18
2.6 Adsorpsiyon İzotermi.....	20
2.7 Kil ve Kil Mineralleri.....	23
3 DENEYSEL KISIM	27
3.1 Deneysel Çalışmalardaki Cihazlar ve Kimyasallar.....	27
3.2 Deneylerde Kullanılan Kil ve Organik Maddeler.....	29
3.3 Bentonitin Modifikasyonu.....	32
3.4 Deneysel Çalışma Yöntemi.....	33
3.5 Tayin Yöntemi.....	33
3.6 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	35
4 SONUÇ	54
4.1 Adsorban Miktarının Etkisi.....	54
4.2 Karıştırma Süresinin Etkisi.....	54
4.3 Konsantrasyon Etkisi.....	55
4.4 pH Etkisi.....	56
4.5 Yabancı İyon Etkisi.....	56
KAYNAKÇA	57
TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR	62

SİMGE LİSTESİ

Qe	Adsorban madde miktarı
Al	Alüminyum
Sb	Antimon
As	Arsenik
Cu	Bakır
Hg	Civa
Zn	Çinko
Dk	Dakika
rpm	Dakikadaki devir sayısı
Fe	Demir
Kf	Freundlich izoterm sabiti
n	Freundlich izoterm sabiti
g	Gram
g/cm ³	Gram/santimetre küp
g/mol	Gram/mol
Cd	Kadmiyum
Ca	Kalsiyum
Co	Kobalt
C	Konsantrasyon
Cr	Krom
b	Langmuir sabiti
Ce	Madde konsantrasyonu
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
mg/L	Miligram/litre
mL	Mililitre
mmol	Milimol
ppm	Milyonda birlik kısım
Mo	Molibdat
nm	Nanometre
Ni	Nikel

K	Potasyum
Se	Selenyum
Si	Silisyum
bT	Temkin izoterm sabiti
U	Uranyum
V	Vanadyum
%	Yüzde



KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AFS	Atomik Floresans Spektrometresi
BET	Branauer-Emmett-Teller İzotermi
BÇ-63	$C_{26}H_{24}N_2O_5$ bileşiği, Bileşik 4
DSPE	Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu
DTA/TGA	Diferansiyel Termal Analiz/ Termogravimetrik Analiz
DK-7	$C_{23}H_{23}NO_4$ bileşiği, Bileşik 3
EDX	Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
EDTA	Etilendiammin Tetra Asetik Asit
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Argon Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınımı
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Katı faz üzerindeki adsorpsiyon işlemi	15
Şekil 2.2 Langmuir izotermi	21
Şekil 2.3 Langmuir izotermi	21
Şekil 2.4 Freundlich izotermi	21
Şekil 2.5 Freundlich izotermi	21
Şekil 2.6 BET izotermi	22
Şekil 2.7 Temkin izotermi	22
Şekil 2.8 Bentonit kilinin yapısı	24
Şekil 3.1 $C_{13}H_{12}O_3$ (Bileşik 1) sentez reaksiyonu.....	30
Şekil 3.2 $C_{14}H_{12}O_4$ (Bileşik 2) sentez reaksiyonu.....	30
Şekil 3.3 $C_{23}H_{23}NO_4$ (Bileşik 3) sentez reaksiyonu.....	31
Şekil 3.4 $C_{26}H_{24}N_2O_5$ (Bileşik 4) sentez reaksiyonu	32
Şekil 3.5 Bakır için standart grafiği.....	34
Şekil 3.6 Kadmiyum için standart grafiği.....	34
Şekil 3.7 Krom için standart grafiği	35
Şekil 3.8 Kurşun için standart grafiği.....	35
Şekil 3.9 Çalışılan metal türlerinin adsorban miktarı değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği	37
Şekil 3.10 Çalışılan metal türlerinin karıştırma süresi değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği	39
Şekil 3.11 Çalışılan metal türlerinin konsantrasyon değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği	41
Şekil 3.12 Çalışılan metal türlerinin pH değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği ...	43
Şekil 3.13 Çalışılan metal türlerinin adsorban miktarı değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği	46
Şekil 3.14 Çalışılan metal türlerinin karıştırma süresi değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği	48
Şekil 3.15 Çalışılan metal türlerinin konsantrasyon değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği	50
Şekil 3.16 Çalışılan metal türlerinin pH değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği ...	52

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Çeşitli endüstrilerden çevreye yayılan ağır metaller.....	9
Tablo 2.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklılıklar.....	16
Tablo 3.1 Deneyleerde kullanılan kimyasallar	27
Tablo 3.2 Doğal bentonitin kimyasal analizi	29
Tablo 3.3 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	36
Tablo 3.4 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi	38
Tablo 3.5 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna konsantrasyonunu etkisi	40
Tablo 3.6 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna pH değerinin etkisi	42
Tablo 3.7 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki uzaklaştırma %'lerine yabancı iyonların etkisi	44
Tablo 3.8 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	45
Tablo 3.9 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi	47
Tablo 3.10 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna konsantrasyonunun etkisi	49
Tablo 3.11 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna pH değerinin etkisi	51
Tablo 3.12 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki uzaklaştırma %'lerine yabancı iyonların etkisi	53

Bazı Organik Bileşiklerin Metal Bağlanma Özelliklerine Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi

Cansu DEMİRKAPI

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA

Çevre ve insan sağlığı üzerinde birçok olumsuz etkilere sebebiyet veren en önemli kirleticilerden biri ağır metallerdir. Bu nedenle günümüzde toksik etkileri olan ağır metallerin verimli bir şekilde atık sulardan giderilmesi önem teşkil etmektedir.

Ağır metal giderilmesi amacıyla adsorpsiyon, iyon değişimi, kimyasal çöktürme ve flotasyon gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu çalışmada ekonomik olan ve yüksek verimlilik sağlayan adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Organik bileşik olarak DK-7(Bileşik 3) ve BÇ-63(Bileşik 4) maddesi, doğal kil olarak ise bentonit kullanılmıştır. Bentonit iki farklı organik madde ile ayrı ayrı modifiye edilmiştir. Bentonit, organik bileşiklerle modifiye edilerek ağır metal tutma kapasitesi artırılmıştır.

Bu çalışmada kesikli (batch) yöntem kullanılarak sulu çözeltilerden Cu(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) metal iyonlarının DK-7 ile modifiye edilmiş bentonit ve BÇ-63 ile modifiye edilmiş bentonit üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanılarak başlangıç ve adsorpsiyondan sonraki metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Adsorban miktarı, karıştırma süresi, başlangıç metal konsantrasyonu, pH ve yabancı iyon etkisi parametreleri incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Deneyler sonucunda optimum

koşullar adsorban miktarı 0,2 g, karıştırma süresi 30 dk, başlangıç metal konsantrasyonu 20 ppm, pH:5 olarak tespit edilmiştir. Yabancı iyon varlığının adsorpsiyon üzerine bir etkisi görülmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Organobentonit, Cu(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II), Adsorpsiyon



Investigation of Parameters Affecting the Metal Bonding Properties of Some Organic Compounds

Cansu DEMİRKAPI

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA

Heavy metals are one of the most important pollutants that cause many negative effects on the environment and human health. Therefore, it is significant to remove heavy metals, which have toxic effects, from wastewater efficiently.

Various methods such as adsorption, ion exchange, chemical precipitation and flotation are carried out for heavy metal removal. In this study, adsorption, which is an economical and high efficiency method, was used. DK-7(Compound 3) and BÇ-63(Compound 4) were used as organic compounds and bentonite was used as natural clay. Bentonite was separately modified with two different organic substances. Heavy metal holding capacity of bentonite was increased by modifying it with organic compounds.

In this study, the adsorption of Cu(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) metal ions from aqueous solutions on bentonite modified with DK-7 and bentonite modified with BÇ-63 was investigated using batch method. Metal concentrations were determined using Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The amount of adsorbent, mixing time, initial metal concentration, pH and foreign ion effect parameters were examined and optimum conditions were determined. As a result of the experiments, the optimum conditions were found to be 0.2 g for the amount of adsorbent, 30 minutes for the mixing time, and 20 ppm for the initial metal

concentration and pH:5. The presence of foreign ions did not have an effect on adsorption.

Keywords: Organobentonite, Cu(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II), Adsorption



1.1 Literatür Özeti

Shi vd. [1] ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere sodyum aljinatı hidrazid bileşiği ile modifiye ederek yeni bir adsorban olarak değerlendirmişlerdir. Ağır metal iyonlarının konsantrasyonları ICP-OES ve AFS cihazları ile analiz edilmiştir. Çalışmalar sonucunda adsorpsiyon kapasiteleri Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} için sırasıyla 7,833, 2,036, 4,776 ve 3,937 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon prosesinin sözde ikinci derece kinetik modeli ve Freundlich izotermi ile uygunluğu doğrulanmıştır. Termodinamik parametreler adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Gokmen vd. [2] tarafından yapılan çalışmada serbest radikal polimerizasyon tekniği ile çevre dostu poliakrilik asit bazlı (PAA) hidrojeller üretilmiş ve atık sudan metal giderimi için kullanılmıştır. Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ve Fe^{3+} metallerinin adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerine göre bu ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri $Cd^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+}$ olarak belirlenmiştir. Hidrojelin şişme özelliği üzerine pH etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak sulu ortamın pH etkisinin hidrojelin fiziksel şişme davranışı üzerinde oldukça etkili olduğu ve en yüksek şişme kapasitesi ise pH=10 değerinde görülmüştür. Adsorpsiyon davranışını belirlemek için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılmış ve denge verilerinin Freundlich izoterm modeline uyumluluğu açıklanmıştır. Tüm metal iyonları arasında Cd iyonu en yüksek adsorpsiyon performansına sahiptir.

Zhang vd. [3] Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının sudan uzaklaştırılması için bis-salisilaldehit schiff bazı (SBA-DNA) ile modifiye edilmiş SBA-15 tipi mezogözenekli silika geliştirmişlerdir. Elde edilen adsorban, mono-salisilaldehit schiff bazı (SBA-SA) ile modifiye edilmiş olan SBA-15 tipi silika ile karşılaştırılmıştır. SBA-DNA, SBA-SA'ya göre ağır metal uzaklaştırılmasında daha etkili olmuştur. Deneysel çalışmalarda çözeltideki metal iyonu konsantrasyonlarının tespiti FAAS (Alevli atomik spektrometrisi) ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiş

ve adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu görülmüştür. SBA-DSA'nın maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Pb(II) için 60,9 mg/g ve Cu(II) için 36,6 mg/g olarak bulunmuştur.

Chang vd. [4] tarafından bentonit ve bentonitin grafen oksit(GO) ile modifiye edilmiş hali kullanılarak bakır ve nikel iyonlarının atık sudan uzaklaştırılması araştırılmıştır. Metal konsantrasyonlarının analizi için UV-vis spektrofotometre kullanılmıştır. Temas süresi, metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonu, çözelti pH'ı gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörler kesikli denge sistemi ile incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda Cu(II) ve Ni(II)'nin en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri bentonit-GO için 558,36 mg/g ve 402,45 mg/g, bentonit için ise 248,93 mg/g ve 215,77 mg/g olarak belirlenmiştir.

Ghorbani vd. [5] tarafından yapılan çalışmada ZIF-8/ZIF-67 çekirdek kabuğundan türetilen yeni bir N katkılı karbon Zn/Co nanokompozit hazırlanmıştır ardından dispersif katı faz ekstraksiyonu (DSPE) ile ön zenginleştirme işlemi uygulanarak ekstrakte edilen Cr ve Pb ağır metalleri alevli atomik spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre adsorbentin kapasitesi 375-520 mg/g aralığında değişmiştir. Bu yöntem ile nehir, göl ve denizden alınan gerçek su numuneleri incelendiğinde Cr ve Pb için elde edilen geri kazanımların % 84-103 aralığında değiştiği gözlemlenmiştir.

Ryu vd. [6] gözenekli organik polimer bazlı adsorban (4AS-MBP) sentezlemişler ve bu adsorbani sulu çözeltilerden Hg iyonunun yüksek seçicilikle uzaklaştırılması için kullanmışlardır. İlk olarak melamin ve 4-alliloksi benzaldehit arasındaki Schiff bazı reaksiyonu yoluyla 4A-MBP sentezlenmiştir. Sentezlenen bu polimere tiyol-en eklenmesiyle 4AS-MBP hazırlanmıştır. Sonuç olarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi 312 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorbannın tekrar kullanılabilirliği incelendiğinde kapasitede bir azalma olmadan en az beş kez tekrar kullanılabilir olduğu görülmüştür.

Zhou vd. [7] tarafından kil mineral çözeltilerine siyanobakteriyel hücreler eklenerek biyosorbent oluşturularak Cd²⁺ adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu

çalışmada kaolinit, montmorillonit ve illit olmak üzere üç farklı kil minerali ve *Synechococcus sp.* adında deniz siyanobakterisi kullanılmıştır. Çeşitli oranlarda *Synechococcus*-kil mineral karışımlarıyla yüzey kompleksleştirme modellemesi yapılarak Cd^{2+} adsorpsiyonunun tahminleri sağlanmıştır. Kütle olarak % 50 *Synechococcus* ve % 50 kaolinit içeren deneylerdeki Cd adsorpsiyon derecesi, %100 *Synechococcus* sistemininkinden daha az, fakat % 100 kaolinit içeren sistemlerde gözlemlenenenden daha fazladır. % 50 *Synechococcus* ve % 50 montmorillonite karışımları, % 100 *Synechococcus* ve % 100 montmorillonit ile karşılaştırıldığında ara miktarlarda Cd^{2+} adsorbe etmiştir. *Synechococcus* ve illite karışımlarındaki veriler ise Cd^{2+} 'nin büyük kısmını % 100 *Synechococcus*'un adsorbe ettiğini, bunu % 50 *Synechococcus* ve % 50 illit karışımının ve ardından % 100 illit adsorpsiyon deneylerinin izlediği sonucuna varılmıştır.

Mnasri-Ghnimi vd. [8] yaptıkları çalışmada tek ve karışık sütunlu killeri kullanarak sudaki Cd^{2+} , Co^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının giderilmesini amaçlamışlardır. Tek sütunlu olarak alüminyum ve zirkonyum sütunlu killeri, karışık sütunlu olarak ise alüminyum-zirkonyum, seryum-alüminyum, seryum-zirkonyum ve seryum-zirkonyum-alüminyum sütunlu killeri kullanılmıştır. Yapılan deneyler ile doğal ve sütunlu killerin bu metalleri adsorplama kapasitesi karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden pH, sıcaklık, temas süresi gibi parametreler incelenmiştir. Deneyler sonucunda sütunlu killerin sütunsuz killere göre adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Üç metalin adsorpsiyonunda seryum açısından zengin sütunlu killeri, seryum içermeyenlere oranla daha iyi özellikler göstermiştir. İzoterm verilerine bakıldığında ise adsorpsiyonun ikinci derece kinetiklere ve Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir.

Polad [9] yaptığı çalışmada doğal zeolit ve diatomitin nanoaktivite edilmiş komplekslerini kullanarak atık sulardan ağır metal giderimini amaçlamıştır. Arsenik, kadmiyum, seryum, bakır, çinko, nikel, kurşun, krom gibi ağır metaller, 20 ppm'lik konsantrasyonda 10 L'ye 100 g sorbent konularak, pH 5-7 aralığındaki test çözeltisinde mekanik dalgıç karıştırıcı yardımıyla 30 dk karıştırılmış ve ardından 20 dk bekletilerek sıyırma voltmetrisi ile kalıntı içeriği analiz edilmiştir. Konsantrasyon belirtilen ağır metal iyonlarının standart çözeltisi eklenerek çalışılmıştır. Minimum konsantrasyon değeri 0,001 ppm olarak belirlenmiştir. Çeşitli diatomit ve zeolit konsantrasyonlarına sahip numunelerin

adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Diatomit oranı ağırlık olarak % 20-30 arasında zeolit oranı % 80-70 arasında değişen konsantrasyonlarda en iyi sonuçların alındığı saptanmıştır. Ayrıca bu numuneler farklı sıcaklıklarda test edilerek en iyi adsorpsiyonun 250-300 °C sıcaklıkta olduğu gözlemlenmiştir.

Amrollahi vd. [10] tarafından yeni bir Schiff bazının fonksiyonel grupları ile γ -alümina nanoparçacıklarının dış yüzeyi modifiye edilerek alümina bazlı bir nanoadsorban hazırlanmış ve sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonu uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorbanın yüzey morfolojisi ve kimyası, SEM ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Bunun yanında pH değerinin etkisi, temas süresi, adsorban miktarı gibi parametrelerin adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisine bakılmıştır. Sonuç olarak hazırlanan adsorbanın ağır metal iyonlarını atık sudan önemli ölçüde uzaklaştırdığı gözlemlenmiştir.

Luo vd. [11] metakaolinden (MK) hidrotermal işlemle iğne benzeri nanokristalin zeolitler sentezleyerek organik kirletici ve ağır metallerin verimli bir şekilde uzaklaştırılması için incelemiştir. Ham ve işlenmiş metakaolinin morfolojisi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FESEM) ile gözlemlenmiştir. Yüzey alanını belirlemek için otomatik bir yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz cihazı kullanılmıştır. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi uygulanarak gözeneksel yapılar hesaplanmıştır. Çözeltideki Cu ve Pb iyonlarının analizi için ICP-MS kullanılmıştır. Ham MK'nin maksimum adsorplama verimi Cu(II) için 19,7 mg/g ve Pb(II) için 17,5 mg/g ölçülürken MK'den sentezlenen zeolitlerin adsorpsiyon kapasitesi ham MK'e göre neredeyse 20 kat artarak Cu(II) için 431,0 mg/g ve Pb(II) için 337,8 mg/g değerlerinde saptanmıştır. İzoterm hesaplamaları sonucu Langmuir izoterm modeline uygunluğu tespit edilmiştir.

Amerkhanova vd. [12] tarafından çam atıklarından fosforik asit ve endüstriyel atıkların modifiye edilmesiyle aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen adsorbentin yapısı ve özellikleri FT-IR, element analiz, DTA/ TGA, SEM kullanılarak incelenmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirilmiştir. Sonuç olarak % 90 iyot adsorpsiyonuna sahip malzemenin olduğu gözlemlenmiş olup bu aktif karbonların Fe Co Ni iyonlarından ve organik toksik maddelerden su arıtımında adsorban olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

Ergüvenler [13] çalışmasında sulu çözeltilerden Pb^{2+} iyonu giderilmesi için kayısı çekirdeği ve asma yaprağını doğal adsorban olarak kullanmıştır. Bu çalışma kesikli yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kurşun metali tayini atomik absorpsiyon cihazında yapılmıştır. Deneysel sonuçlarında optimum sıcaklık değeri $20^{\circ}C$, pH değeri 7,25, temas süresi değeri asma yaprağı için 120 dk, kayısı çekirdeği için ise 15 dk olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda asma yaprağının giderim performansı 94,72 mg Pb, kayısı çekirdeği kabuğu giderim performansı 472,95 mg Pb^{2+} olduğu sonucuna varılmıştır.

Ma vd. [14] tarafından bentonitin heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTMAB) ve kompleks oluşturucu maddeler olan komplekson (etilen diamin tetraasetik asit, EDTA) veya merkaptokompleksant (2-Merkaptobenzotiyazol, MBT) ile modifiye edilmesiyle iki farklı bentonit nanokompozit sentezlenmiştir. Sentezlenen nanokompozitler sulu çözeltilerden Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ağır metallerini uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Çözeltilerin metal iyonu konsantrasyonları AAS ile ölçülmüştür. Deneysel sonuçlarında adsorpsiyon kapasiteleri $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$ olarak kaydedilmiştir. Bent-CTMAB-MBT, Bent-CTMAB-EDTA'ya göre daha yüksek miktarda metal iyonu adsorbe etmiştir. Modifiye edilmiş bentonitler orijinal bentonitle kıyaslandığında daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Beyli Turan [15] vd. tarafından Eskişehir ilinin Aktaş köyünden temin edilen sepiyolit yüzeyi N1-[3-(trimetoksisililpropil)] ile modifiye edildikten sonra çeşitli yöntemlerle karakterizasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlemlerden sonra elde edilen organo modifiye sepiyolit $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Fe(III)$, $Mn(II)$, $Co(II)$ ve $Cd(II)$ ağır metallerinin uzaklaştırılması için kullanılarak hava-asetilen alevi ile çalışan AAS ile analiz edilmiştir. pH, sıcaklık, iyonik kuvvet parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı pH = 1-7 aralığında artan pH ile arttığı aynı şekilde sıcaklıktaki artışında bu miktarı arttırdığı gözlemlenirken genel olarak iyonik kuvvetin artmasıyla metal iyonlarının miktarı azalış göstermiştir. İzoterm modelleri incelendiğinde deneysel verilerin Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyon kapasiteleri sırası $Cu(II) = Zn(II) > Fe(III) > Mn(II) > Co(II) > Cd(II)$ olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak organo modifiye sepiyolit $Cu(II)$, $Zn(II)$ ve $Fe(III)$ metallerini $Co(II)$ ve $Cd(II)$ metallerine göre daha verimli adsorbe ettiği saptanmıştır.

Xie vd. [16] düşük konsantrasyonlardaki ağır metallerin giderilmesi için bir manyetik adsorban olan kitosan/organik rektorit-Fe₃O₄ kompozit mikroküreler (CS/cOREC-Fe₃O₄) sentezlemişlerdir. Sentezlenen adsorban öncelikle XRD, SEM, TEM, FT-IR, TG, ve XPS ile karakterize edilerek adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Cd(II) ve Cu(II)'nin metal konsantrasyonu alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Optimum değerlere bakıldığında Cu(II) için pH değeri 4,5 temas süresi 120 dk, Cd(II) için pH değeri 5,5 temas süresi 180 dk olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın yükselmesiyle iki metalin adsorpsiyon kapasitesinde artış meydana gelmiştir. Bu artış adsorpsiyonun endotermik reaksiyonla kontrol edildiğini göstermiştir.

Mohellebi vd. [17] Cezayir işlenmemiş bentonit kilini bir adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden Zn²⁺ metalinin giderilmesini değerlendirmişlerdir. Çalışmalar belirli miktarlarda adsorban ve sabit metal konsantrasyonlarında oda sıcaklığında 200 mL metal çözeltisiyle gerçekleştirilmiştir. Çalkalayıcı yardımıyla 250 rpm hızla sürekli çalkalanan örnekler, belirli zamanlarda alınarak filtre edilmiş ve ardından Zn²⁺ konsantrasyonları AAS cihazında ölçülmüştür. Karıştırma süresi, adsorban miktarı, pH, sıcaklık ve metal konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri analiz edilmiştir. Deneysel çalışmalar ile optimum koşullar, pH değeri 7.42, adsorban miktarı 1-10 g arasında, metal konsantrasyonu 100 ppm olarak belirlenmiştir. Langmuir izotermi kullanılarak, Zn²⁺ için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 14,92 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik sonuçlar yalancı birinci ve ikinci dereceden denklemlerle modellediğinde en iyi korelasyon yalancı ikinci dereceden denklem için olmuştur.

Neto vd. [18] Fluidgel adı verilen, kimyasal ve termal olarak işlenmiş ticari sodyum bentonitik kilin, atık sulardan çinko iyonlarının giderilmesinde bir adsorban olarak kullanılmasını değerlendirmişlerdir. Adsorpsiyon deneyleri termostatik banyo sisteminde ve sabit yatakta gerçekleştirilmiştir. Banyo sisteminde Fluidgel kalsine kil ile çinko giderimi olmamıştır ancak sabit yatakta toplam çinko giderimi miktarı 0,11 mmol/g ve giderim yüzdesinin % 41'i elde edilmiştir.

Addy vd. [19] yaptıkları çalışmada kil mineral yüzeylerine bağlanmış bir şelatlayıcı ligand ile organokil bazlı yeni bir adsorban oluşturmayı amaçlamışlardır. Kil olarak montmorillonit ve kaolinit seçilmiş, silika ve demir

oksit ile modifiye edilmiştir. Şelatlayıcı ligand olarak ise N-[3-(trimetoksisilil) propil] etilendiamin triasetik asit trisodyum tuzu kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler farklı kil mineralleriyle doldurulmuş kolondan, 15mL/dk sabit hızında peristaltik pompa yardımıyla geçirilerek artık ağır metal içeriği analiz edilmiştir. Montmorillonit ve kaolinitin demir oksit ile modifikasyonu sonucu oluşan malzemeler bu kil minerallerinin silika ile modifikasyonundan oluşan malzemelerle kıyaslandığında daha yüksek gözenekli olduğu gözlemlenmiştir.

Pourshakiba [20] tarafından bu çalışmada pirinç kabuğu külünden nano yapısına sahip kalsiyum silikat üretilmiştir. Elde edilen kalsiyum silikat, şebeke yapısının korunup korunmadığını belirlemek amacıyla su ve dietilen glikol (spacer) ile iki farklı şekilde yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Bu iki numunenin adsorpsiyon özellikleri çeşitli analitik yöntemlerle karşılaştırıldığında dietilen glikol ile yıkanan kalsiyum silikatın şebeke yapısı korunmuş olup yüzey alanı 262 m/g iken su ile yıkanmış kalsiyum silikatın şebeke yapısının bozunduğu ve yüzey alanının 141 m/g olduğu saptanmıştır. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ağır metalleriyle adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İki tür kalsiyum silikattan dietilen glikol ile yıkanan kalsiyum silikatın daha iyi bir adsorban olduğu belirlenmiş olup Cu^{2+} ve Zn^{2+} için 120 dk, pH 5'te 0,1 g madde ile Pb^{2+} için ise 15 dk, pH 5'te 0,05 g madde ile optimum koşulların olduğu gözlemlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm deneyleri yapılarak çalışmanın Langmuir modeline uygunluğu tespit edilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Ağır metal uzaklaştırılmasında en sık kullanılan yöntem adsorpsiyondur. Adsorban olarak killer yaygın olarak kullanılmaktadır fakat her kilin adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için Schiff bazları, bazı organik bileşikler, yüzey aktif maddeler, biomass gibi maddelerle modifikasyon yapılmaktadır. Bu çalışmada kısa adı DK-7 ve BÇ-63 olan iki farklı organik bileşik ile bentonit kilini modifiye ederek kilin etkinliği artırılmıştır. Böylece daha fazla ağır metali daha az adsorban kullanarak uzaklaştırmak ve geri kazanmak amaçlanmıştır.

2.1 Ağır Metaller

Ağır metalleri terimi yoğunluğu 5g/cm^3 değerinden yüksek olan metallerin ifade edilmesinde kullanılır. Bu metal grubunda kurşun, bakır, krom, kadmiyum, kobalt, cıva, çinko ve demir olmak üzere 60'tan çok metal bulunur. Ağır metaller, yer kabuğunda karbonat, oksit, sülfat ve silikatları şeklinde bulunurlar [21].

Ağır metalleri diğer zararlı elementlerden ayıran en belirgin etken bu metallerin insanlar aracılığıyla meydana getirilememesi ve yok edilemez olmasıdır. Bu nedenden dolayı ağır metaller, toprakta, sedimentte, deniz suyu ve temiz su kaynaklarında birikmeye eğilimlidir. Ağır metallerin toksisite derecesi, metalin konsantrasyonu, türü, bulunuş formu, etki süresi, bulunduğu yer gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir [22].

2.1.1 Ağır Metallerin Çevreye Etkileri

Ağır metaller, ağırlıklı olarak endüstriyel atık şeklinde çeşitli faaliyetler sonucunda toprağa ve çeşitli su kaynaklarına kolaylıkla yayılırlar. Sulara taşınmış olan ağır metaller yüksek oranda seyrelir ve su dibinde yer edinerek çökme sağlarlar. Sediment kısmının adsorpsiyon kapasitesinin sınırlarının belirli olması nedeniyle suların ağır metal derişimi devamlı olarak artış gösterir.

Ağır metallerin çevreye yayılımını incelendiğinde insanın neden olduğu faktörlerin doğal çevrimlerin etkilerinden daha çok olduğu görülmektedir. Ağır metallerin çevreye yayılmasında çimento üretimi, demir çelik sanayi, gübre sanayi, termik santraller gibi önemli endüstriyel faaliyetlerin etkisi bulunmaktadır. Çeşitli endüstrilerden çevreye yayılan ağır metaller Tablo 2.1'de gösterilmiştir [21].

Tablo 2.1 Çeşitli endüstrilerden çevreye yayılan ağır metaller [23]

Endüstri Türleri	Endüstriyel Faaliyetler	Çevreye Yayılan Ağır Metaller
Metal Endüstrisi	Maden işlemleri	Cd, Hg, Pb, As
	Metal eritimi	As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se
	Demir-çelik endüstrisi	Cd, Cr, Cu, Ni, Zn
Diğer Endüstriyel Tesisler	Plastik	Co, Cr, Hg, Cd
	Ağaç endüstrisi	Cu, Cr, As
	Tekstil	Al, Si, Ti, Zn
	Rafineriler	Pb, Ni, Cr
Tarım	Metal aşınması	Fe, Pb, Zn
	Gübre	As, Cu, Cd, Mn, U, V, Zn
	Kireçler	As, Pb
	Pestisitler	Cu, Mn, Zn
	Sulama	Pb, Zn, Cd
Havadaki Partiküller ve Dumanlar	Şehir, fabrika vs.faaliyetler	Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V
	Metal işletmeciliği	As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, Zn
	Taşıtlar	No, Pb, V, Cd
	Fosil yakıtlar	As, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Cd
Atıklar	Lağım	Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn
	Küller	Cu, Pb

2.1.2. Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkileri

Ağır metallerin biyolojik süreçlerdeki etkisine bakılarak yaşamsal ve yaşamsal olmayan olmak üzere iki farklı sınıflandırma yapılmaktadır. Fe, Cu, Zn, Ni ve Se gibi ağır metaller yaşamsaldır. Enzimatik tepkimelerde kofaktör olarak kullanılmalarının yanında bazı vitamin ve hormonların yapısında da bulunurlar. Belirli derişimden sonra toksik etkilere yol açabilmektedirler. Hg, Cd ve Pb gibi metaller ise yaşamsal olmayan sınıfın içerisinde. Bu metaller çok düşük

derişimlerde olsalar bile organizmayı etkileyerek sağlık sorunlarına neden olabilmektedirler.

Ağız, solunum ve deri yolu ile organizmaya girebilen ağır metaller, çok az miktarda organizmaya girseler dahi metabolizma dışına atılmaları oldukça yavaş olduğundan organizmada birikerek tehlikeli seviyeye gelebilir. Ağır metallerin organizmada yaratacağı etkiler, metal iyonunun konsantrasyonuna, çözünürlüğüne, bileşimine, kompleks bileşik oluşturma imkanına, organizmaya alınışına ve ortamda var olma durumuna göre değişim göstermektedir.

Ağır metallerin neden olduğu birçok sağlık problemi vardır. Bu problemlere örnek olarak: otoimmün hastalıklar, sinir sistemi sorunları ve organik hastalıkları verebiliriz. Ağır metallerin oluşturduğu bu sağlık problemlerinin büyük bir kısmı ileri derecede tanı ve tedavi olanakları gerektiren kronik hastalıklar veya kanserlerdir. Çoğunda tedavi imkanı kısıtlı olup genellikle ölümlle sonuçlanabilmektedir [24].

2.1.3 Çalışılan Metallerin Özellikleri ve Kullanım Alanları

2.1.3.1 Bakır

Bakır, atom kütlesi 63,57 g/mol, atom numarası 29, 11,34 g/cm³ değerinde yoğunluğa sahip olan, kaynama noktası 2300 °C, erime noktası ise 1083 °C olan bir ağır metaldir [24]. Tarihsel olarak bakıldığında bakır elementini ilk kez Mısırlılar üretmiştir. Bu elementin ilk bulunduğu ve dolayısıyla adını aldığı yer ise Kıbrıstır. Tabiatta 200'den çok sayıda bakıra ait mineraller bulunur ancak bu minerallerden yalnızca 20 adeti bakır madeni olarak bilinmektedir. Bilinen bakır madenlerinin büyük bir kısmı sülfürlü minerallerden, çok az bir kısmı da oksitli minerallerden oluşmaktadır. Tabiatta en çok bulunan elementler arasında 25. sıradadır [20].

Bakır, ısı ve elektrik iletkenliğinin yüksek derecede olması, korozyona ve aşınmaya karşı direnci, dövülebilme ve çekilebilme gibi birçok değişik özelliklere sahip olması nedeniyle endüstride çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Kimyasal biçimine ve canlının büyüklüğüne göre bakır elementinin bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi değişmektedir. Büyük canlılar için temel yapıtaşı olurken küçük ve basit yapısı olan canlılar için zehir özelliği gösterir [25].

Yetişkin insanlarda yaklaşık 50-120 mg bulunan bakır, vücut fonksiyonları bakımından oldukça önemlidir. Vücudumuzdaki çoğu iç organların, saçların, derinin bazı bölgelerinin ve kemiklerin ana maddesidir. Ayrıca birçok enzim ve proteinin yapısında bulunarak, demir elementinin fonksiyonlarını yerine getirebilmesinde aktifleştirici özelliği bulunmaktadır. Organizmada bakır elementinin yeteri kadar olmadığı durumlarda büyümede zorluk oluşarak yavaşlama gözlenmektedir. Bunun yanısıra solunum sistemi ve kemikler ile ilgili rahatsızlıklar, kansızlık, derinin renginin solması gibi sağlık problemleri ortaya çıkmaktadır [25].

2.1.3.2 Kadmiyum

Cd, yer kabuğunda nadir olarak bulunan, yumuşak, gümüş beyazı renginde, özel bir tat ve kokusu olmayan çinko benzeri bir geçiş elementidir. İki farklı yükseltgenme basamağına (0 ve +2) sahiptir. Doğada kadmiyum, oksitli, klorürlü ve sülfatlı bileşikler şeklinde bulunabilir [26].

Kadmiyum korozyona karşı dayanıklı olmasından dolayı çelik, pirinç, alüminyum kaplamalarda bulunmaktadır. Kadmiyum içeren bu kapmaların kullanımları ise otomotiv, elektronik ve uzay ile ilgili sektörlerde oldukça yaygın olarak görülmektedir. Kadmiyumun bir diğer ve en önemli kullanım yeri ise Ni-Cd, Ag-Cd ve Hg-Cd pilleridir. Bunların dışında stabilizör olarak plastik ve sentetik elyaf sanayinde, florasan lamba üretiminde, boya endüstrisinde ve alaşımlarda kullanılmaktadır [26].

Kadmiyum diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında suda çözünebilme yeteneği en fazla element olduğundan çevreye yayılması hızlı bir şekilde gerçekleşir. Kadmiyumun çoğu vücuda topraktan yani yiyecek yoluyla alınmakla beraber sigara dumanı ve endüstriyel metal imalatı sonucu açığa çıkan fabrika atıkları da diğer önemli kadmiyum kaynaklarıdır. İçerisindeki kadmiyumun 0,01 mg/m³ olduğu hava, 14 günün üzerinde solunması sonucunda kronikleşen akciğer ve böbrek hastalıkları görülür. Kısa zamanlı kadmiyum alımı mide sorunlarına sebebiyet verirken, uzun süreli kadmiyum alımı böbrek ve kemik sorunlarına yol açmaktadır. Akut kadmiyum zehirlenmesi halsizlik ve terleme durumu, baş ağrısı, kaslarda ağrıların başlaması gibi hafif etkilerle bir günde meydana gelerek kendini belli eder ve bir hafta içerisinde yeni bir yüklenme olmazsa kaybolmaya başlar.

Kronik kadmiyum zehirlenmesi akciğer ve prostat kanseri gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Ayrıca kadmiyum zehirlenmesi sonucu kansızlık, koku duyumunun yitirilmesi ve dişlerin dökülmesi de görülebilmektedir [21].

2.1.3.3 Krom

Yer kabuğunda en fazla bulunan elementler sıralamasında 6. sırada yer alan Krom metalinin atom numarası 24 ve atom ağırlığı 51,99 g/mol değerindedir. Doğada genellikle koyu kırmızı, yeşil ya da sarı renkli oksit ve sülfat bileşikleri halinde bulunurlar. Krom sıfırdan altıya kadar olan yükseltgenme basamaklarında bulunsa da bu türlerden Cr(III) ve Cr(VI) hariç diğer değerlikte olanlar çevrede bulunabilecek stabiliteye sahip değildir.

Krom birçok farklı endüstri dalında kullanılmaktadır. Bu endüstriler; metalürji, kimya ve refraktör madde endüstrisi olmak üzere üç ana başlıkta sınıflandırılabilir. Kromun çeşitli alaşımları dayanıklı ve aşınmaya karşı dirençli olduğundan dolayı gemi ve uçak gibi araçların sistemleride kullanılmaktadır. Ayrıca kromun kimya endüstrisinde özellikle boya ve pigment üretiminde yaygın olarak kullanım alanı bulunmaktadır [27].

Krom bileşiklerinin tamamı fazla miktarda alındığında toksik özellik gösterir fakat Cr (VI), Cr (III)'e kıyasla daha fazla toksiktir. Havadan solunarak, besinlerle ve içme suyuyla insan vücuduna girebilirler. Uzun süre yüksek oranlarda maruziyet burun kanaması, burun yaraları, akciğer hastalıklarında artış yaratır. Sindirim ile alınan yüksek orandaki krom, mide sorunları, böbrek ve karaciğer hastalıkları ile beraber ölüme bile sebebiyet verebilmektedir. Cilt ile temas halinde alerjik reaksiyonlar ve cilt ülserleri oluşturabilir. Ayrıca vücuda alınan Cr(VI) bileşiklerinden bazıları kanserojen olarak akciğer kanserine neden olmaktadır [26].

2.1.3.4 Kurşun

Kurşun atom numarası 82 ve atom ağırlığı 207,19 g/mol olan, mavi ile gümüş rengi karışımında, yer kabuğunda doğal olarak bulunabilen metallere arasındadır. Kurşunun en yaygın cevherleri arasında sülfürlü minerali olan galen (PbS) ve galenin oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO₃) ve anglezit (PbSO₄) yer almaktadır. Bu minerallerden en önemlisi olan galen (PbS), çoğu zaman sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS₂) ile birleşik biçimde var olmaktadır.

Kurşun, nükleer santrallerde ve x ışını donanımlarında radyasyon kalkanı olarak kullanılır. Ayrıca ses titreşimlerini emici özelliğinin çok iyi olması nedeniyle ses yalıtımında kullanımı yaygındır [28].

Kurşun, atmosfere metal veya bileşik olarak yayılarak çevresel kirliliğe neden olmaktadır. Organizmaya havanın solunmasıyla, içme suları, besinler ve sigara dumanı aracılığıyla alınabilir. Kurşun neredeyse bütün organları etkilemektedir. En hassas sistem olan merkezi sinir sistemi öncelikli hedefidir. Böbrekler ve bağışıklık sisteminde de sorunlar oluşturur. Çok küçük ve doğmamış çocuklarda erken doğum, düşük doğum ağırlığı, zeka ve gelişme geriliği, öğrenme güçlükleri gibi tehlikeli etkileri vardır. Erişkin insanlarda ise hafızada zayıflık, eklem yerlerinde güçsüzlüğe, kansızlık ve üreme sistemi bozukluklarına sebep verebilmektedir[13].

2.2 Ağır Metallerin Uzaklaştırma Yöntemleri

Ağır metal giderilmesi amacıyla birçok farklı ekonomik ve verimli yöntem kullanılmıştır [29]. Adsorpsiyon, iyon değişimi, kimyasal çöktürme, flotasyon ve biyosorpsiyon gibi yöntemler ağır metal uzaklaştırma yöntemleri arasında yer almaktadır.

2.2.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi bir maddenin diğer maddenin yüzey kısmında ya da iki faz arasındaki ara yüzey olarak isimlendirilen kısmında konsantrasyonunun yükselmesi olarak tanımlanmaktadır [29]. Adsorpsiyon, tasarım ve çalışmada esneklik sağlayan etkili ve ekonomik bir yöntemdir. Ayrıca adsorpsiyon bazı durumlarda tersinir olduğundan adsorbanlar uygun desorpsiyon işlemiyle yeniden elde edilebilir [30].

2.2.2 İyon Değiştirme

İyon değiştirme, katı ve sıvı fazlar arasında tersinir bir iyon değişimi ile meydana gelmektedir. Bu işlem çözünmeyen madde olan reçinenin çözültiden ağır metal iyonlarını uzaklaştırması ve yapısında herhangi bir değişiklik olmadan benzer yüklü diğer iyonları serbest bırakmasıyla gerçekteşir. Yüksek arıtım kapasitesi, yüksek uzaklaştırma verimliliği ve hızlı kinetik gibi çeşitli avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [31].

2.2.3 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme, çalışması basit ve maliyetinin düşük olması gibi özellikleri nedeniyle ağır metal giderilmesinde yaygın bir şekilde kullanılan yöntemdir. Bu işlemede karışıma eklenen çöktürme maddeleri, ağır metal iyonları ile tepkimeye girerek çözünmeyen katı parçacık formunda çöktürmeler meydana getirirler. Bu çöktürmeler ise sulu ortamdan filtrasyon yolu ile uzaklaştırılır [30,32].

2.2.4 Flotasyon

Flotasyon, hava kabarcıklarının etkisi sayesinde sulu ortamdan istenmeyen iyonların tutulması ile gerçekteşen ağır metal uzaklaştırma yöntemlerindedir. Ağır metallerin giderilmesi çözülmüş hava flotasyonu, iyon flotasyonu, çöktürme flotasyonu gibi çeşitli sınıflandırmalar içinde yapılabilmektedir [33].

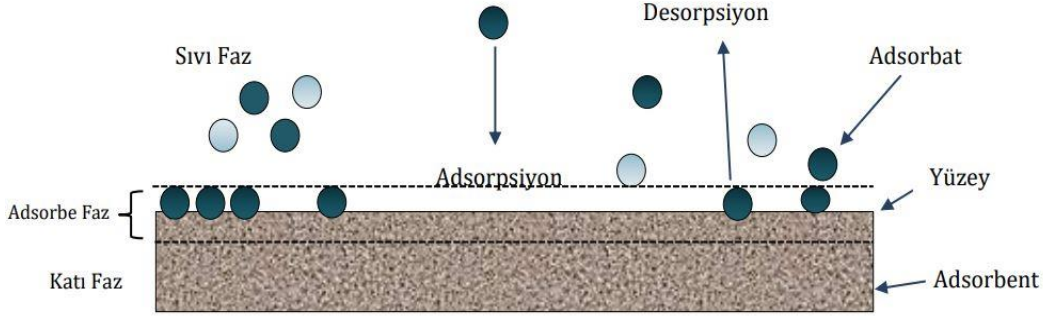
2.2.5 Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon yöntemi, ağır metal iyonlarının sulu ortamdan biyokütle aracılığıyla alınarak uzaklaştırıldığı uygun maliyetli bir yöntemdir. Biyomateryal olarak bakteri, yengeç kabukları, fungus gibi çeşitli biyomateryaller kullanılmaktadır [29].

2.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir fazda çözülmüş haldeki iyon veya moleküllerin, diğer bir fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve tutulması işlemidir. Yüzey kısmında tutulan madde 'adsorbat', adsorplayan madde ise 'adsorbent' ya da 'adsorban' olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon iki faz arasında oluşur. Bu ikili fazlar: katı ve gaz, katı ve sıvı, katı ve katı, sıvı ve gaz, sıvı ve sıvı olabilirler. İki faz birbirinden 'ara yüzey' olarak tanımlanan yüzeyler ile ayrılırlar [34].

şekil 2.1'de katı faz üzerindeki adsorpsiyon işlemi açıklanmıştır.



Şekil 2.1 Kati faz üzerindeki adsorpsiyon işlemi [35]

Ekosisteme doğal yollar ve insan faaliyetleri sonucu yayılan ağır metaller doğada biyolojik olarak parçalanamadığından, ön arıtım işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir. Adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyetli, yüksek verimli, kullanım kolaylığı, çok yönlülüğü gibi özelliklere sahip olduğundan atıksulardan ağır metal giderilmesinde diğer ağır metal uzaklaştırma yöntemleri arasında en etkili giderim verimini sağlamaktadır [35].

Adsorpsiyon olayı, üç aşama ile gerçekleşmektedir:

İlk olarak film difüzyonu olarak tanımlanan geçiş sayesinde adsorban yüzeyine tutunacak maddeler adsorbanın etrafındaki çözücü sıvı filmi içerisinde geçer.

Adsorban yüzeyine gelen maddeler, tanecik iç difüzyonu olarak adlandırılan diğer bir geçişi tamamlayarak gözeneklerin iç kısımlarına girerler.

Çözünmüş olan madde bu iki aşamayı geçerse adsorban üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanarak tutunur. Böylece adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanmış olur [34].

2.3.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplanan kimyasal madde ve adsorplayan madde yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin değişiklik göstermesiyle farklı adsorpsiyon çeşitleri ortaya çıkmıştır. Bu adsorpsiyon türlerini genel olarak fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik olarak dört gruba ayırabiliriz [36].

2.3.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyonun olduğu moleküllerdeki van der Waals etkileşimleri sayesinde gaz moleküllerinin katı yüzeyinde tabakalar biçiminde tutulmasıyla gerçekleşir. Adsorbe olmuş molekül, yüzeyde bağlanacağı belli bir

yer olmadığından hareketli durumdadır. Adsorbat adsorban yüzeyinde birikerek gevşek bir katman meydana getirir. Tersinir ve ekzotermik bir işlem olup enerji gereksinimi azdır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında yaklaşık 2-5 kcal/mol enerji açığa çıkar. Bu esnada aktifleşme enerjisi bulunmaz fakat elektrostatik güçler bulunabilir. Ekzotermik işlemlerde, tersinirlik özelliği adsorban gazın ya da adsorban katının geri kazanılmasına neden olur. Bu işlem sonucu basıncın düşürülmesi veya sıcaklığın yükseltilmesiyle desorpsiyon olayı gerçekleştirilir [34,36].

2.3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların, yüzeye tutunmuş haldeki maddeler ile kimyasal bir etkileşime girmesi sonucu kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Bazı katı maddeler adsorban olurken bazı sıvı ya da gazlar ise adsorbat olabilir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbent arasında elektron alışverişi gerçekleşir. Adsorpsiyon ısısı 20 kcal/mol'den fazladır. Kimyasal adsorpsiyon, aktivasyon enerjisine sahiptir ve bu enerji adsorpsiyonun hızını belirlemektedir. Ayrıca bu tür adsorpsiyonlar tersinmezdir [37].

Tablo 2.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklılıklar [37]

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Tüm katı maddeler Çözünmüş maddeler	Bazı katı maddeler Çözünmüş maddeler
Adsorbat	Kritik sıcaklık altındaki tüm gazlar	Bazı kimyasal aktifliği yüksek gazlar
Etkili kuvvet	van der Waals etkileşimleri	Kimyasal etkileşimler
Sıcaklık	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Desorpsiyon	Geri dönüşümlü	Geri dönüşümsüz
Bağ durumu	Moleküller arası	Moleküller içi
Entalpi	Her zaman ekzotermik	Genellikle ekzotermik
Adsorpsiyon Hızı	Oldukça hızlı	Sıcaklığa göre değişiklik gösterir

2.3.1.3 İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan yüzey arasında meydana gelen elektrostatik çekim kuvvetleri sayesinde oluşan bir adsorpsiyon türüdür. Adsorplanan ile adsorban yüzeyi zıt elektrik yüklerine sahip olup birbirlerini çekerler. Adsorpsiyon sonucunda küçük çaplı ve fazla elektriksel yüklü iyonlar daha verimli adsorpsiyon sağlarlar [38]. İyonik bir yüzey aktif maddenin adsorpsiyonunu bu adsorpsiyona örnek olarak verebiliriz [35].

2.3.1.4 Biyolojik Adsorpsiyon

Adsorban olarak mikroorganizma taşıyan spesifik katıların kullanıldığı adsorpsiyon yöntemidir. Kullanılan mikroorganizmaya göre adsorpsiyon ısısı ve sıcaklık sınırı gibi parametreler farklılık göstermektedir [37].

2.4 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

2.4.1 pH

Hidronyum iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandığından dolayı adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biri çözeltinin pH değeridir. Asidik pH'larda adsorban yüzeyi pozitif yüklenererek bu yüzeye negatif iyonların tutunması kolaylaşır. Bazik pH'larda ise adsorban yüzeyi hidroksit iyonları nedeniyle negatif yüklenir. pH değerinin artması durumunda pozitif yüklü iyonların adsorpsiyon kapasitesi artar [39].

2.4.2 Sıcaklık

Sıcaklık, çözültideki iyon veya moleküllerin iyonlaşması ve çözünmesi için önemli bir faktördür. Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermik olarak gerçekleştiğinden tepkime esnasında ısı ortaya çıkar. Bu durumda sıcaklık azalır ve adsorpsiyon kapasitesinde artış meydana gelir. Adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği zamanlarda ise sıcaklık artışı ile beraber adsorpsiyonda artış görülür [39].

2.4.3 Adsorban Yapısı

Adsorpsiyon işleminde adsorbanın yüzey alanı, kimyasal yapısı, gözenek yapılarının boyutları, inorganik içerik ve aktif olan yüzey yerlerinin etkisi büyüktür. Küçük gözenekli yapılar birbirine daha yakın alanlar oluşturduğu için adsorplanan madde mikro gözeneklerde daha çok birikerek etkileşim potansiyelini

arttırır. Genellikle partikül çapı ne kadar küçükse yüzey alanı o kadar büyük olur. Yüzey alanının büyümesi adsorpsiyon veriminin artmasıyla sonuçlanır [35,39].

2.4.4 Adsorbat Yapısı

Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon işlemindeki önemli unsurlar arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon işleminin sağlandığı ortamdaki çözünürlük zıt ilişkilidir [38]. Hidrofobik bir madde hidrofilik bir madde ile kıyaslandığında hidrofobik maddenin daha fazla adsorbe olduğu görülmektedir. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi molekülün ortamdaki çözücüsünden ayrılarak adsorbanın yüzeyine yapışmasıyla mümkün olur [40].

2.4.5 Temas Süresi

Adsorpsiyon işlemi başladığında adsorban olarak kullanılan malzemenin gözenek miktarı fazladır. Adsorbat moleküllerinin bu gözeneklerde yer edinmesi oldukça kolay olduğundan başlangıçtaki adsorpsiyon sistem dengeye ulaşınca kadar hızlı bir şekilde artar. Denge hali sağlandıktan sonra, gözenekler dolma seviyesine ulaşır ve adsorbat molekülleri yer bulamaz. Bu durumdan sonra adsorpsiyon hızı azalış gösterir [35,40].

2.5 Adsorpsiyonda Kullanılan Materyaller

Adsorpsiyon prosesinde birçok farklı adsorban kullanılmaktadır. Adsorpsiyon verimini arttırmak için uygun adsorban seçimi çok önemlidir. Uygun adsorban seçimi yüksek seçicilik, kapasite ve uzun işlem ömrü gibi faktörlere dikkat edilerek gerçekleştirilirse ortamdaki madde maksimum verimle uzaklaştırılmış olur. Ağır metal gideriminde yaygın olarak kullanılan adsorbanlar arasında aktif karbon, zeolit, kitosan, killer, nanokompozit malzemeler ve doğal atıklardan elde edilen adsorbanlar vardır [41].

2.5.1 Aktif Karbon

Aktif karbon, amorf yapıda ve büyük iç gözeneklere sahip olan endüstride yaygın olarak kullanılan önemli bir adsorbandır. Yüzey alanının büyüklüğü ve gözenek yapısının çeşitliliği aktif karbonu önemli kılar. Toz, granül, pelet, küresel olmak üzere çeşitli aktif karbon türleri vardır. Bu türler kullanım alanlarına ve amacına göre değişiklik göstermektedir. Örneğin toz halindeki aktif karbon kimyasal aktivasyonla elde edilerek daha çok atık suların temizlenmesinde kullanılır.

Ayrıca granül ve toz halindeki aktif karbonların inorganik ve organik olarak adsorpsiyon kapasiteleri oldukça iyidir. Aktif karbonlar genellikle adsorpsiyon ve renk giderme işlemlerinde kullanılmaktadır. Bunların yanında kamış pancar ve mısır şekeri çözeltilerinin temizlenmesi, hayvansal ve bitkisel yağlardan, alkollü içeceklerden safsızlıkların giderilmesi gibi işlemlerde de aktif karbon sıklıkla kullanılmaktadır [42].

2.5.2 Zeolit

Zeolitler doğal olarak meydana gelen 40'tan fazla türü içeren silikat mineralleri arasındaki en geniş gruptur. Zeolitler küçük boşluklu eleklere benzetildiğinden sıvı ve gazların adsorplanmasında kullanılırlar. Zeolitlerdeki adsorpsiyon olayı diğer adsorbanlardaki duruma göre farklılık gösterir. Bu farklılık adsorpsiyonunun bir boşluğu doldurma biçiminde gerçekleşmesi ile sağlanmaktadır [43].

2.5.3 Kitosan

Kitin, deniz kabuklularında, böceklerde, yumuşakçalarda ve mantarlarda bulunan çevre dostu bir maddedir [44]. Kitosan ise kitinin deasetillenmiş türevi olup doğadaki tek bazik polisakkarittir. Başta amino grubu olmak üzere birçok fonksiyonel gruba sahiptir [16]. Kimyasal stabilite, yüksek reaktivite ve şelatlama kapasitesi gibi özellikleri vardır. Kitosan yüzey alanı ve kütle arasındaki oranı geliştirerek adsorpsiyon kapasitesini yükseltir. Ayrıca yapılan son çalışmalarda polivinil alkol, polivinil klorür ve çeşitli zeolitler ile beraber kitosan kompozitleri, atık sulardan ağır metal ve boyaların uzaklaştırılması alanındaki adsorpsiyonda kullanılmak üzere geliştirilmiştir [44].

2.5.4 Kil

Killer, güçlü hava akımı sonucunda kayaların aşınması ile yataklar halinde depolanan doğal malzemelerdir. Killerin inorganik ve organik molekül ve iyonları adsorplama özelliği vardır. Kil partiküllerinin sahip olduğu farklı gözenek boyut dağılımları adsorplama kapasitesini etkilemektedir [39].

2.5.5 Silika jel

Silika jel, yüzey kısmında silanol grupları ve iç kısmında silokson grupları bulunduran amorf yapılu inorganik bir polimerdir. Silika jel çeşitli organik

moleküller ile modifiye edildiğinde modifiye bileşiklerin içerisindeki fonksiyonel gruplar ile etkileşime girerek sulardan ağır metal uzaklaştırabilmektedir [45].

2.5.6 Endüstriyel atıklar

Uçucu küller: Endüstri atığı bir malzemedir ve bulunması kolay olduğundan inorganik bileşen içeren atık suların arıtımında adsorplayıcı olarak kullanılabilir.

Talaş malzemeleri: Marangoz atölyelerinden elde edilen, kurutulup öğütüldükten sonra kullanılan düşük maliyetli bir adsorbandır.

Atık çay: Çay endüstrisinde yakıt olarak kullanılan çay atıkları, bileşiminde metal tutma özelliği olan selüloz, lignin ve polifenolik bileşikleri bulundurduğundan dolayı ağır metal giderilmesinde etkili bir adsorban olarak rol oynamaktadır [46].

2.5.7 Tarımsal atıklar

Ağır metallerin uzaklaştırılmasında tarımsal atıklar ve bu atıkların bir takım işlemlerden geçmesiyle oluşturulan aktif karbonun kullanımı mevcuttur. Bazı bitki türlerinin sap ve yaprak kısımları, pirinç, buğday, limon ve portakal gibi turunçgillerin kabukları, çeşitli deniz canlılarında bulunan kabuk ve kılçıklar ile doğada ortaya çıkan hayvan kemikleri tarımsal atıklara örnek olarak verilebilir [41].

2.6 Adsorpsiyon İzotermi

Sistemin denge basıncı ya da denge konsantrasyonu ile sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı arasında oluşan ilişki adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanır. Adsorpsiyon denge reaksiyonu gibidir [47]. Adsorpsiyon işlemi, adsorban yüzeyindeki birikmiş madde ve çözelti içerisinde bulunan adsorplanmamış madde arasında denge sağlanıncaya kadar devamlılık gösterir. Oluşan dengeyi açıklayabilmek için Langmuir, Freundlich, BET ve Temkin izotermi gibi çeşitli izotermi kullanılmaktadır [45].

2.6.1 Langmuir İzotermi

Irving Langmuir tarafından adsorpsiyonun dinamik karakterine dayanan oldukça basit bir izoterm modeli türetilmiştir. Adsorpsiyonun tek tabakada gerçekleştiğini, adsorplanan moleküller arası etkileşimin olmadığını ve adsorpsiyon entalpisinin

tüm adsorbat molekülleri için eşit olduğunu kabul eden bu denkleme Langmuir izotermi denir [45,48].

Langmuir izotermi aşağıdaki şekilde açıklanmaktadır.

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

Bu denklemde q_e değeri, birim adsorban miktarı başına adsorplanan madde (mg veya g) olarak ifade edilir. Q Langmuir sabiti, b adsorpsiyonun entalpi sabiti, C_e ise adsorpsiyon sonlandıktan sonra çözültide kalan madde konsantrasyonudur.

Bu denklemde her iki kısım C_e ye bölüldüğünde;

$$1/q_e = 1/Q + b/C_e \quad (2.3)$$

denklemini elde edilmiş olur. Yukarıdaki denklemden bulunan $1/C_e$ değerine karşılık çizilen $1/q_e$ grafiğinin lineer bir doğru verdiği durumlarda adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülür. Grafikteki bu doğrunun eğiminin ve kesim noktasının hesaplanmasıyla Langmuir izoterm sabitleri bulunmuş olur [48].

2.6.2 Freundlich İzotermi

Freundlich tarafından temel çıkış noktası Langmuir izotermi olan adsorpsiyonu açıklayan bir denklem geliştirilmiştir [49]. İzoterm modeline göre bir adsorbanın yüzeyindeki adsorplama alanları farklı tür adsorplama alanlarından oluştuğundan dolayı heterojendir. Bu izoterm tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, tersinir bir bağıntıdır [38].

Freundlich izotermi aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Bu denklemin logaritmik ifadesi yazıldığında eşitlik;

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (2.5)$$

Burada;

Q_e : Birim adsorplanan madde ağırlığı başına adsorplanmış madde miktarı

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi sabiti

n : Enerji sabiti

C_e : Adsorplanan maddenin çözültideki kalan konsantrasyonu (mg/L)

Verilen denklemden yola çıkarak $\ln C_e$ ve $\ln q_e$ arasında oluşturulan grafikten eğiminin ve kesim noktasının hesaplanmasıyla enerji ve adsorpsiyon kapasitesi sabitleri bulunmuş olur [49].

2.6.3 BET İzotermi

BET izotermi, Brauner, Emmett ve Teller tarafından türetilen ve çok tabakalı adsorpsiyonda kullanılan bir izoterm modelidir. Bu izotermde çeşitli varsayımlar kabul görmüştür. Bunlar:

Adsorbanın yüzeyi, çoklu tabaka meydana geldikten sonra tekli tabaka ile kaplanır.

Adsorpsiyon dengedeysen tabakaların tamamında bir denge durumu oluşur.

İlk tabaka hariç olmak şartıyla bağ entalpisinin fonksiyonunu sağlayan güçler, gazın sıvı hale geçmesindeki güçler ile aynıdır [41].

BET izoterminin aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{B \cdot C \cdot Q}{(C_s - C) [1 + (B - 1)(C/C_s)]} \quad (2.6)$$

Buradaki denklemden; B ve Q sabittir. C ifadesi adsorpsiyon bitiminde çözeltide kalan maddenin derişimi, C_s ise maddenin doyunluğa ulaştığı zamandaki derişimidir. [26]

2.6.4 Temkin İzotermi

Temkin izotermi adsorpsiyon ısısının lineer olarak azaldığı sistemlerde kullanılan bir izotermidir. Bu izoterm sayesinde adsorbatlar arasındaki etkileşimlerin adsorpsiyon üzerine olan dolaylı etkileri belirlenir [13].

Temkin izoterminin eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$q_e = B \ln AT + B \ln C_e \quad (2.7)$$

Burada $B = RT/bT$ olarak ifade edilmektedir.

b: adsorpsiyon ısıyla ilgili sabit

bT: Temkin izoterm sabiti

AT: Denge sabiti

Verilen denklemden yola çıkarak q_e 'ye karşı $\ln C_e$ grafiği çizildiğinde eğimden B, kesim noktasından AT değerleri hesaplanır [38].

2.7 Kil ve Kil Mineralleri

Kil, tortul kayaçların ve toprakların mekanik analizlerinde tane büyüklüğünü açıklayan bir kayaç terimidir. Wentworth tarafından tane boyutu 4 mikrondan ufak boyutlu taneciklere kil denilmesi uygun görülmüştür. Killer, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin oldukça küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından meydana gelmektedir [50].

Killerin genel kimyasal bileşim formülleri $mAl_2O_3.nSiO_2.pH_2O$ şeklinde ifade edilir. Killer içerdikleri minerallere ve bu minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak beyaz, pembe, gri, yeşil, sarı, mavi ve kahverenginin farklı tonlarında olabilirler [51].

Kil mineralleri tetrahedral ve oktahedral olarak adlandırılan iki tabakadan oluşmaktadır. Tetrahedral yapının merkezinde 1 adet silisyum, köşelerinde ise 4 adet oksijen atomu vardır. Oktahedral yapı birbirine yakın bir şekilde sıralanan, 2 adet oksijen veya hidroksit tabakasından meydana gelir. Bu iki adet oksijen veya hidroksit tabakasının arasında alüminyum, magnezyum veya demir atomu vardır. Kilin birim tabakası, tetrahedral ve oktahedral düzlemlerin bir araya gelmesiyle meydana gelir. Kil katmanları ise bu birim tabakaların paralel olarak üst üste gelmesi sonucu oluşur [52]. Kil mineralleri bu tabakaların farklı konumda ve farklı sayıda olmasına göre yaprak veya zincir yapısı biçiminde sınıflandırılabilir [53].

2.7.1 Bentonit

Bentonit, esas minerali montmorillonit olan, ticari ve yaygın olarak kullanılan doğal bir kil çeşididir. İçeriğinde en az % 75 civarında montmorillonit minerali bulunduğu için genelde montmorillonit olarak ifade edilmektedir. Montmorillonitin dışında hektorit, nantronit ve saponit içermektedir.

Bentonitler sahip oldukları ana minerale göre üç farklı gruptan oluşur. Tabakalar arasında değişebilen iyon olarak Na bulduran killere sodyum bentonit (Na-B), Ca bulduran killere kalsiyum bentonit (Ca-B), Na-B ve Ca-B karışımını içeren killere ise ‘Ara bentonit’ adı verilmektedir [54].

Bentonitler; beyaz, krem, sarı, mavi ve yeşil renginin açık tonları, kahverenginin değişik tonları ve kırmızı renklerde olabilirler [55].

Formülü $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$ şeklindedir. Ham bentonit yumuşak olup parçaları kırılma eğilimindedir. Bentonitin yapısı aşağıdaki şekilde gösterilmektedir [39].



Şekil 2.8 Bentonit kilinin yapısı [39]

2.7.1.1 Bentonitin Özellikleri

Şişme: Bentonitleri diğer killerden ayıran en önemli özellik şişme özelliğidir. Bentonitin içerisindeki fiziksel yapıdaki su, kilin hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerinin kontrol edilmesinde oldukça önemli bir etkidir. Ara-bentonit, Na-bentonite göre daha az şişme özelliği gösterirken Ca-bentonit şişme özelliği göstermemektedir [54].

Adsorplama: Bentonitlerin adsorplama özelliği partiküller arası ve partiküller içi gözeneklilik nedeniyle olmaktadır. Ayrıca bentonitlerin ana mineral katmanları arasına giren organik molekül veya iyonlar da adsorplamayı gerçekleştirebilmektedir [55].

Viskozite: Viskozite, bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Bentonit su ile karıştırıldığında suyun bir kısmı emilerek bentonit içerisine girer ve dışarıdaki suyun azalması ile karışımda akmaya karşı bir direnç ortaya çıkar [56].

Tiksotropi: Bu özellik su ve kilin karışmasıyla oluşan jel-sıvı sisteminin tersinir dönüşümüne bağlı olarak meydana gelir [56]. Bentonitin su ile temas ettiğinde jelleşmesi, çalkalandığında ise sıvı hale gelebilmesi tiksotropi özelliği ile gerçekleşir [54].

Kasyon değiştirme kapasitesi: Bentonitlerin yapısındaki Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} gibi kasyonlar inorganik ve organik kasyonlarla yer değiştirebilir. Bentonitlerin tanecik boyutu azaldıkça kasyon değiştirme kapasitesi artmaktadır [54].

Bentonit killerinin asit, baz, tuz ve çeşitli organik bileşiklerle etkileşime girmesiyle özellikleri daha da etkili hale getirilebilir [54].

2.7.1.2 Bentonitin Kullanım Alanları

Bentonitlerin yüksek adsorpsiyon ve yüksek su tutma kapasiteleri, büyük tabaka yük yoğunlukları ve düşük geçirgenlikleri gibi üstün özellikleri olduğundan birçok alanda kullanımını mevcuttur [56].

Bentonitin kullanım alanlarından bazıları;

- Sondaj işlemlerinde sondaj çamurunun kıvamını yoğunlaştırmak için
- Demir tozlarının pelet haline getirilmesinde,
- Seramik ve çimento üretiminde katkı malzemesi olarak
- Atık sudaki organik kirletici maddelerin giderilmesinde
- Boya yapımında ve petrol rafinerisinde
- Toprağın ıslahında ve gübre üretiminde [57]

2.7.2 Organokiller

Organik olarak modifiye edilmiş killer son yıllarda çevre, tarım, tıp, mühendislik, kimya gibi çeşitli alanlarda ilgi görmüştür.

Organokiller ağır metal iyonlarını güçlü bir bağ ile yüzeylerine bağlamayı sağlayan şelatlayıcı fonksiyonel gruplar içerir. Aynı zamanda bu killere adsorbe olmuş kirleticiler, belirli mikroorganizmalar ile biyolojik olarak parçalanabildiğinden dolayı kirleticinin bir süre sonra çevreye geri dönmemesini sağlamaktadır.

Kil minerallerinin modifiye edilmesinde heksametilendiamin, 2-dimetilamino etantiol hidroklorür, 5-aminovalerik asit, heksametilendiamin-ditiyokarbamat, sistein ve oktadesil trimetilamonyum bromür gibi kuarterner amonyum yüzey aktif madde bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler yapısındaki kısa ve uzun alifatik zincirler, benzil ve hidroksil grupları içermesi sebebiyle kil minerallerinin adsorpsiyon kapasitesini ve katmanları arasındaki genleşmeyi arttırmaları [58].

Kil mineral yüzeylerinin organik modifikasyonu genel olarak iki tip mekanizma ile gerçekleşmektedir. Bunlardan birincisi, aktif gruplara sahip modifiye edici moleküllerin inorganik substrat yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla tepkimeye girerek aktif bağ ile substrat yüzeyine bağlanmasıyla meydana gelir. Diğer mekanizmada ise modifiye edici moleküller, fiziksel adsorpsiyon, hidrojen bağları ve diğer zayıf bağ kuvvetleri aracılığıyla substrat yüzeyine bağlanır. Ağır metal iyonlarının giderimi için kullanılan fonksiyonel organokiller, polimer, silan ajanı, yüzey aktif madde ve iyonik sıvı bazlı olabilmektedir [59].

2.7.2.1 Organokillerin Kullanım Alanları

Organokiller, organik sistemlerin reolojik özelliklerini etkileyerek jelleşmeyi kolaylaştırdığı için boya, tutkal, mürekkep, ilaç, yağ ve kozmetik endüstrisinde kullanılmaktadır. Montmorillonit killerin organik madde ile modifikasyonu sonucu oluşan organomontmorillonitler, hava su ve toprak kirliliğinin giderilmesinde ve bazı organik reaksiyonlar için katalizör olarak kullanılmaktadır [51].

3.1 Deneysel Çalışmalardaki Cihazlar ve Kimyasallar

3.1.1 Cihazlar

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi: Shimadzu AA 6800

Çalkalayıcı: GFL 3015

Manyetik Karıştırıcı: Wisd Laboratory Instruments Wise Stir MSH-20A

Santrifüj: Hermle Z206A

pH-metre: Metrohm Herisau Prazisions-pH meter E510

Dijital Terazi: GEC AVERY

Ultra Saf Su Cihazı: Millipore-Q Gradient

3.1.2 Kimyasallar

Tablo 3.1 Deneylerde kullanılan kimyasallar

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	MgSO_4 (Merck)
Na_2CO_3 (Merck)	HCl (Merck)
KCl (Merck)	NH_3 (Merck)
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	CH_3OH (Merck)

3.1.3 Çözeltilerin Hazırlanması

Cu(II) stok çözeltisi (1000 ppm): 3,929 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hassas bir şekilde tartılarak az miktar suda çözülüp saf su eklenerek bir litreye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Cd(II) stok çözeltisi (1000 ppm): 2,3709 g $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hassas bir şekilde tartımı alınarak az miktar suda çözülüp saf su eklenerek hacmi bir litreye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Cr(II) stok çözeltisi (1000 ppm): 5,124 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hassas bir şekilde tartımı alınarak az miktar suda çözülüp saf su eklenerek hacmi bir litreye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Pb(II) stok çözeltisi (1000 ppm): 1,8307 g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hassas bir şekilde tartımı alınarak az miktar suda çözülüp saf su eklenerek hacmi bir litreye tamamlanarak hazırlanmıştır.

1 M HCl çözeltisi: 1,18 g/mL yoğunluğu olan % 37' lik HCl'nin 8,35 mL' si 100 mL hacmindeki balon jöjeye alındıktan sonra saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

0,5 M HCl çözeltisi: 1,18 g/mL yoğunluğu olan % 37' lik HCl'nin 4,175 mL' si 100 mL hacmindeki balon jöjeye alındıktan sonra saf su ile hacmi 100 mL hacmine tamamlanarak hazırlanmıştır.

0,1 M HCl çözeltisi: 1,18 g/mL yoğunluğu olan % 37' lik HCl'nin 0,835 mL'si 100 mL hacmindeki balon jöjeye alındıktan sonra saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

1 M NH_3 çözeltisi: 0,73 g/mL yoğunluğu olan % 26'lık NH_3 çözeltisinin 8,97 mL'si hacim 100 mL hacme sahip balon jöjeye alınarak saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

0,5 M NH_3 çözeltisi: 0,73 g/mL yoğunluğu olan % 26'lık NH_3 çözeltisinin 4,48 mL'si hacim 100 mL hacme sahip jöjeye alınarak saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

0,1 M NH_3 çözeltisi: 0,73 g/mL yoğunluğu olan % 26'lık NH_3 çözeltisinin 0,897 mL'si hacim 100 mL hacme sahip balon jöjeye alınarak saf su ile hacmi 100 mL hacmine tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.2 DeneYlerde Kullanılan Kil ve Organik Maddeler

3.2.1 Bentonit

Çalışmalarda kullanılmak üzere Türkiye’de bulunması, doğal, ucuz ve etkin olması nedeniyle bentonit kili seçilmiştir. Doğal kil olarak seçilen bentonit, organik komplekslerle modifiye edilerek metal uzaklaştırmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan Reşadiye bölgesine ait bentonitin bileşenleri ve içerisindeki maddelerin yüzdesel oranları Tablo 3.2’de açıklanmıştır.

Tablo 3.2 Doğal bentonitin kimyasal analizi

Bileşen	%
SiO ₂	53,72
Al ₂ O ₃	19,12
CaO	5,28
Fe ₂ O ₃	4,93
Na ₂ O	3,64
MgO	3,29
TiO ₂	0,85
K ₂ O	0,44
K.K.*	8,75

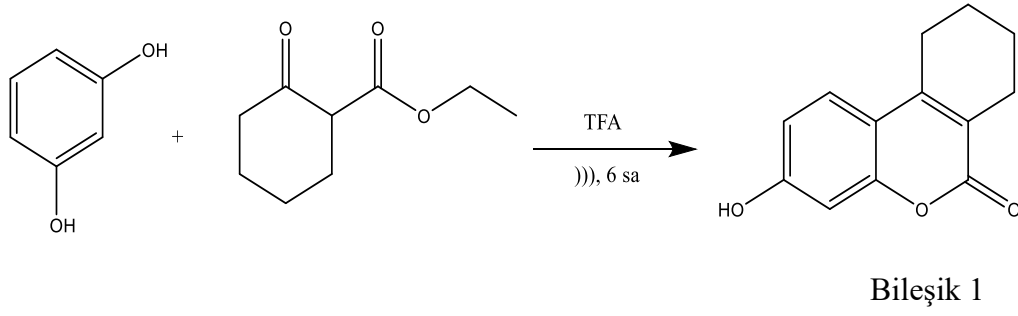
K.K: Kızdırma kaybı

3.2.2 DeneYlerde Kullanılan Organik Maddeler

3.2.2.1 DK-7(Bileşik 3) Maddesi ile İlgili Bilgiler

Çalışmalarda kullanılan DK-7 maddesinin sentezi üç aşamada gerçekleşmiştir. Sentez reaksiyonları aşağıdaki gibidir.

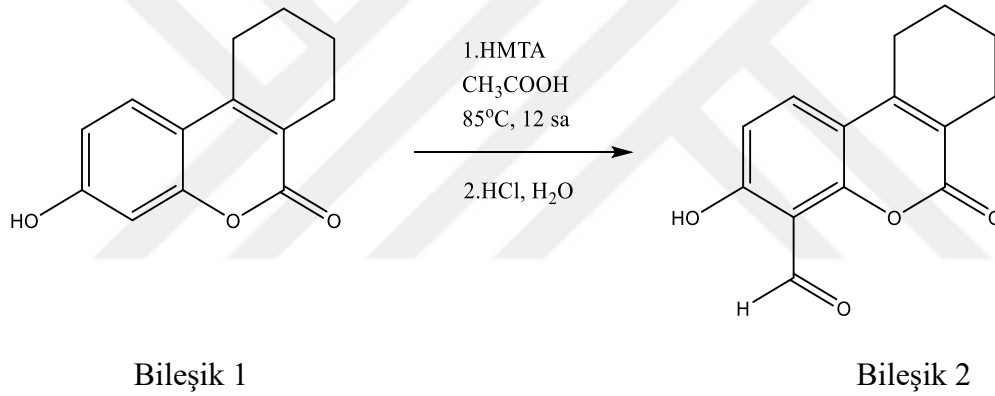
İlk olarak 3-Hidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6*H*-benzo[c] kromen-6-on (Bileşik 1, C₁₃H₁₂O₃) adındaki bileşik sentezlenmiştir.



Şekil 3.1 C₁₃H₁₂O₃ (Bileşik 1) sentez reaksiyonu

Bileşik 1, 1'er mmol rezorsinol ve etil 2-oksosikloheksan karboksilat bileşiklerinin, 10 mL hacmindeki trifluoroasetik asit içerisinde ultrasonik banyoda ultrasonik dalgalar ile etkileşime geçirilmesiyle sentezlenmiştir [60].

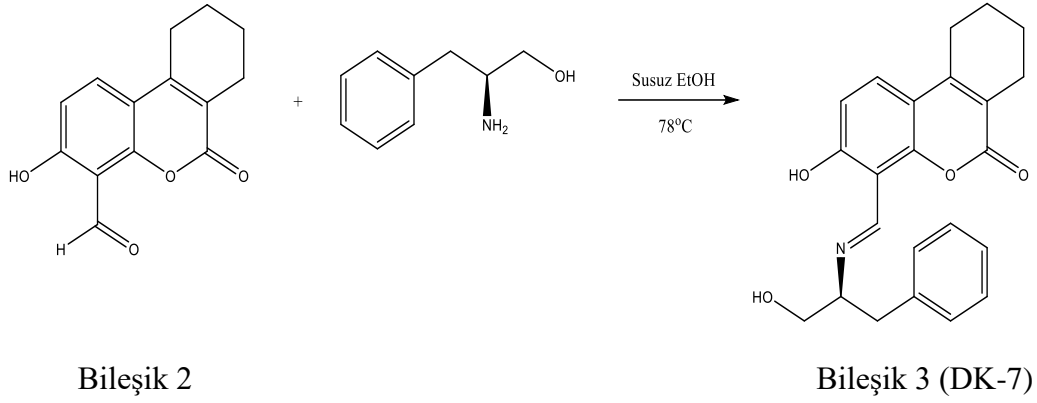
İkinci aşama olarak 3-Hidroksi-6-okso-7,8,9,10-tetrahidro-6*H*-benzo[*c*] kromen-karbaldehit (Bileşik 2, C₁₄H₁₂O₄) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 C₁₄H₁₂O₄ (Bileşik 2) sentez reaksiyonu

Bileşik 2, 0,03 mol Bileşik 1 ve 0,07 mol heksametilentetraminin (HMTA), 50 mL hacmindeki glacial asetik asit içerisinde 85°C de ısıtılması ve sonrasında karışıma, 75ml hacminde % 20'lik HCl çözeltisi ilave edilip eter ile ekstrakte edilerek hazırlanmasıyla sentezlenmiştir [61].

Son aşamada ise ((*S*)-1-Hidroksi--3-fenilpropan-2-ilimino) metil)-7,8,9,10-tetrahidro-3-hidroksi benzo[*c*] kromen-6-on (Bileşik 3, C₂₃H₂₃NO₄) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu bileşik DK-7 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.3 C₂₃H₂₃NO₄ (Bileşik 3) sentez reaksiyonu

Bileşik 3, 1 mmol Bileşik 2 ve 1 mmol (S)-(-)-2-Amino-3-fenil-1-propanol bileşiklerinin susuz etanolde azot atmosferi altında kaynatılmasıyla sentezlenmiştir.

3.2.2.2 BÇ-63 (Bileşik 4) Maddesi ile İlgili Bilgiler

Çalışmalarda kullanılan BÇ-63 maddesinin sentezi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Sentez reaksiyonları aşağıdaki gibidir.

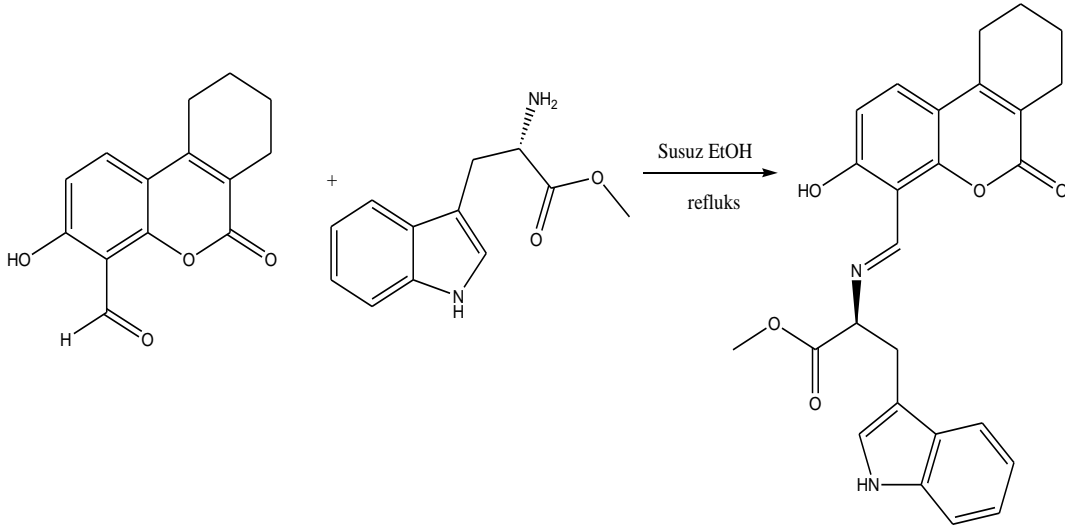
İlk aşamada 3-Hidroksi-7,8,9,10-tetrahidro-6*H*-benzo[c] kromen-6-on (Bileşik 1, C₁₃H₁₂O₃) sentezlenmiştir.

Bileşik 1, 1'er mmol rezorsinol ve etil 2-oksosikloheksan karboksilat bileşiklerinin, 10 mL hacmindeki trifluoroasetik asit içerisinde ultrasonik banyoda ultrasonik dalgalar ile etkileşime geçirilmesiyle sentezlenmiştir [60].

İkinci aşamada 3-Hidroksi-6-okso-7,8,9,10-tetrahidro-6*H*-benzo[c] kromen-karbaldehit (Bileşik 2, C₁₄H₁₂O₄) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bileşik 2, 0,03 mol Bileşik 1 ve 0,07 mol heksametilentetraminin (HMTA), 50 mL hacmindeki glacial asetik asit içerisinde 85°C de ısıtılması ve sonrasında karışıma, 75ml hacminde % 20'lik HCl çözeltisi ilave edilip eter ile ekstrakte edilerek hazırlanmasıyla sentezlenmiştir [61].

Son olarak (S)-Metil 2-((7,8,9,10-tetrahidro-3-hidroksi-6-okso-6*H*-benzo[c] kromen-4-il)metilenimino)-3-(1*H*-indol-3-il) propanoat (Bileşik 4, C₂₆H₂₄N₂O₅) bileşiği sentezlenmiş olup bu bileşik BÇ-63 olarak adlandırılmıştır.



Bileşik 4 (BÇ-63)

Şekil 3.4 C₂₆H₂₄N₂O₅ (Bileşik 4) sentez reaksiyonu

Bileşik 4, 1'er mmol Bileşik 2 ve *L*-Tryptofan metilester hidroklorür bileşiklerinin susuz etanolde azot atmosferi altında kaynatılmasıyla sentezlenmiştir.

3.3 Bentonitin Modifikasyonu

Bentonit kilini modifiye etmeden önce iki farklı organik maddenin çözeltisi hazırlanmıştır.

DK-7 çözeltisi: Hassas terazide 0,05 g DK-7 bileşiğinin tartımı alınarak bir miktar metanolde çözüldükten sonra hacmi balon jodede metanol çözeltisi ile 250 mL'ye tamamlanmıştır.

BÇ-63 çözeltisi: Hassas terazide 0,05 g BÇ-63 bileşiğinin tartımı alınarak bir miktar metanolde çözüldükten sonra hacmi balon jodede metanol çözeltisi ile 250 mL'ye tamamlanmıştır.

Bentonit kilinin DK-7 maddesi ile modifikasyonu: 250 mL'lik bir erlen içerisinde 10 g tartılan doğal bentonit kili üzerine 100 mL DK-7 çözeltisi eklenmiştir. Karışım 24 saat süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu süre zarfı sonunda karıştırıcıdan alınan karışım süzöldükten sonra 50 °C' de etüvde kurutulmuş ve havanda toz haline getirilerek adsorban hazırlanmıştır

Bentonit kilinin BÇ-63 maddesi ile modifikasyonu: 250 mL'lik bir erlen içerisinde 10 g tartılan doğal bentonit kili üzerine 100 mL BÇ-63 çözeltisi eklenmiştir.

Karışım 24 saat süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu süre sonunda karıştırıcıdan alınan karışım süzöldükten sonra 50 °C' de etüvde kurutulmuş ve havanda toz haline getirilerek adsorban hazırlanmıştır.

3.4 Deneysel Çalışma Yöntemi

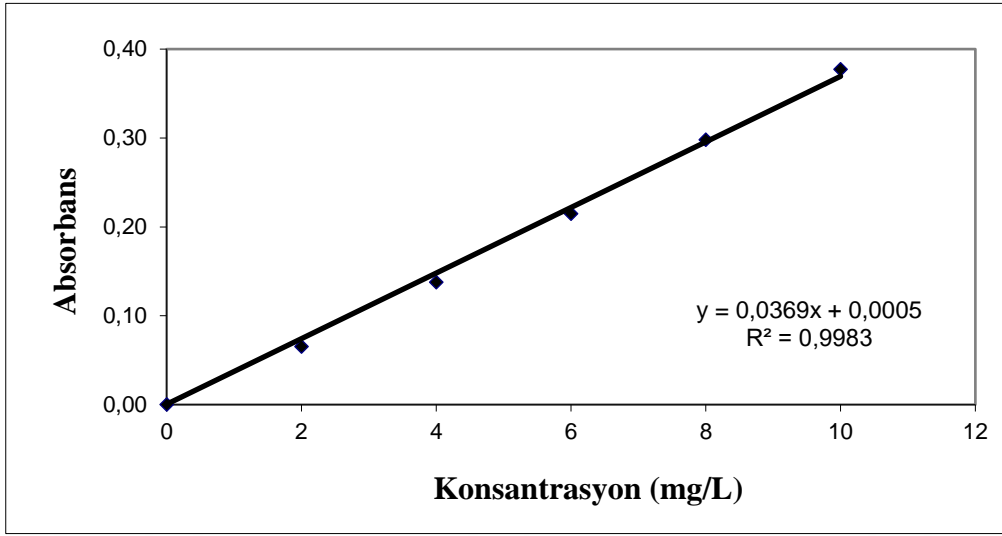
Deneysel çalışmalar kesikli (batch) yöntem ile gerçekleştirilmiş olup organik maddelerle modifiye edilmiş bentonit adsorban olarak kullanılmıştır. Bu yöntem ile Cu(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) iyonlarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasına adsorban miktarı, karıştırma süresi, konsantrasyon, pH ve ortamdaki yabancı iyonların etkisi gibi parametrelerin etkisi incelenip optimum koşullar belirlenmiştir.

Sulu ortamdan uzaklaştırılan metal konsantrasyonları, çözeltilerin başlangıç konsantrasyonları ile çözeltide kalan iyonların konsantrasyonlarının AAS ile ölçümü sonrası elde edilen değerlerinin arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır.

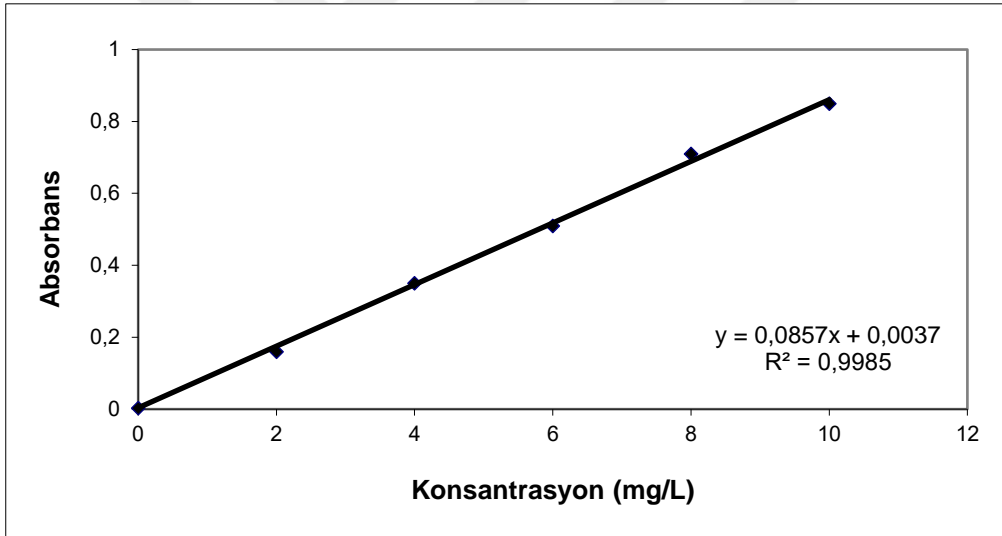
3.5 Tayin Yöntemi

Deneysel çalışmalarda metal iyonlarının konsantrasyonlarını belirlemek için Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır. Çalışılan metallere uygun dalga boyları cihaz tarafından belirlenmiştir. Bu değerler Cu için 325,21 nm, Cd için 229,30 nm, Cr için 358,40 nm, Pb için 283,80 nm'dir.

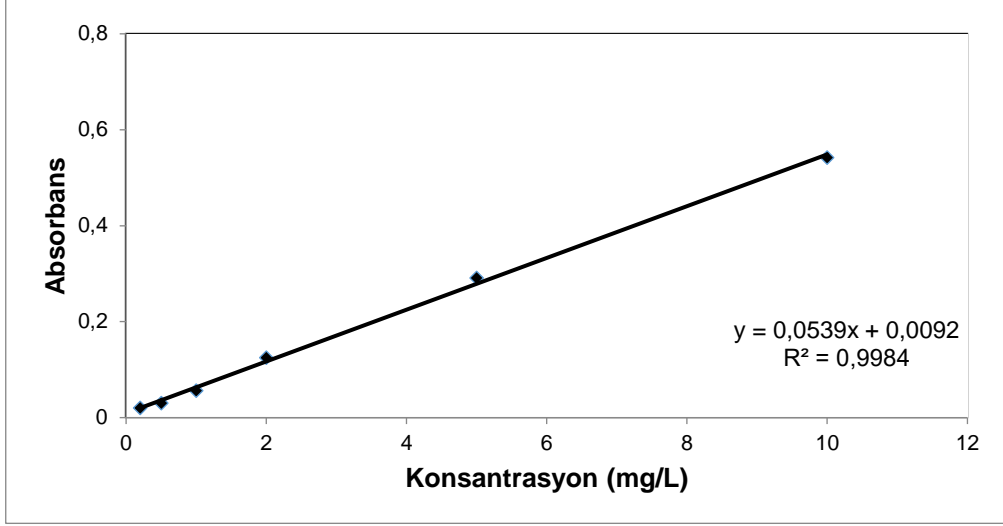
3.5.1 Çalışılan Metal Türlerinin AAS ile Ayarlanan Standart Grafikleri



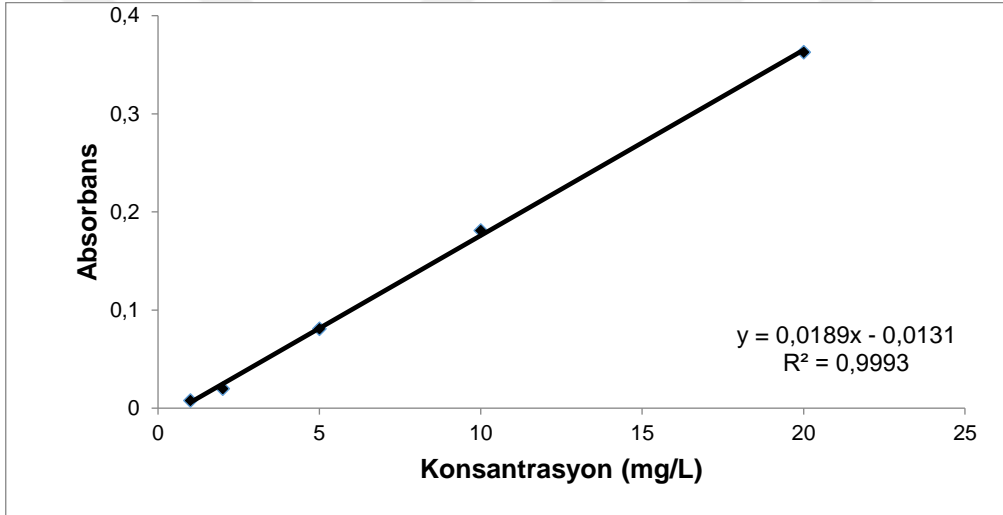
Şekil 3.5 Bakır için standart grafiği



Şekil 3.6 Kadmiyum için standart grafiği



Şekil 3.7 Krom için standart grafiği



Şekil 3.8 Kurşun için standart grafiği

3.6 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

3.6.1 DK-7 ile Modifiye Edilmiş Bentonit Üzerinde Cu(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler

3.6.1.1 Adsorban Miktarının Etkisi

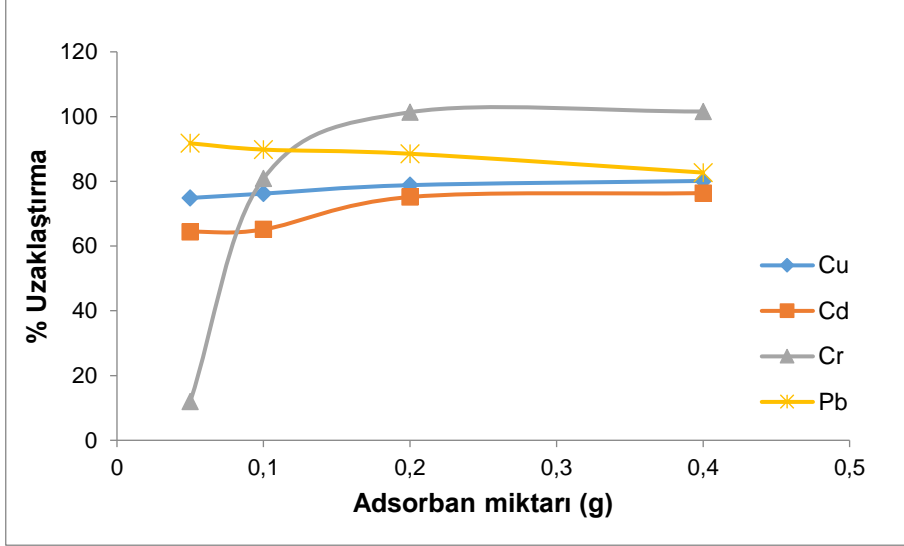
Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan DK-7 maddesi ile modifiye edilmiş bentonit üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunda optimum adsorban miktarını belirlemek amacıyla çeşitli miktarlarda adsorban kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerde öncelikle 20 mg/L konsantrasyon ve 50 mL hacme sahip metal çözeltileri her bir metal için 4 adet olmak üzere 100 mL'lik şilifli erlenlere hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin içerisine eş zamanlı olarak

0,05, 0,1, 0,2 ve 0,4 g DK-7 maddesi ile modifiye edilen bentonit eklenerek çalışılan metal türleri için uygun bulunan pH'ta 30 dk süre ile çalkalayıcıda 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Deneyle her bir metal iyonu için ayrı ayrı uygulanmıştır.

Karıştırma işleminden sonra karışımdan 10 mL hacminde örnek tüpe alınmış ve 5 dakika boyunca 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj edildikten sonra ayrılan karışımlardan az miktarlarda alınarak sulu kısımdaki metal iyonlarının konsantrasyonu AAS cihazında ölçüm yapılarak tayini gerçekleştirilmiştir. Uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarı, adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası çözeltilde kalan metal iyonlarının konsantrasyonları arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.3 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Metal İyonu	Adsorban Miktarı (g)	% Uzaklaştırma
Cu(II)	0,05	74,86
	0,1	76,2
	0,2	78,82
	0,4	80,12
Cd(II)	0,05	64,4
	0,1	65,14
	0,2	75,16
	0,4	76,35
Cr(III)	0,05	11,93
	0,1	80,86
	0,2	100,35
	0,4	100,57
Pb(II)	0,05	91,75
	0,1	89,8
	0,2	88,52
	0,4	82,7



Şekil 3.9 Çalışılan metal türlerinin adsorban miktarı değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği

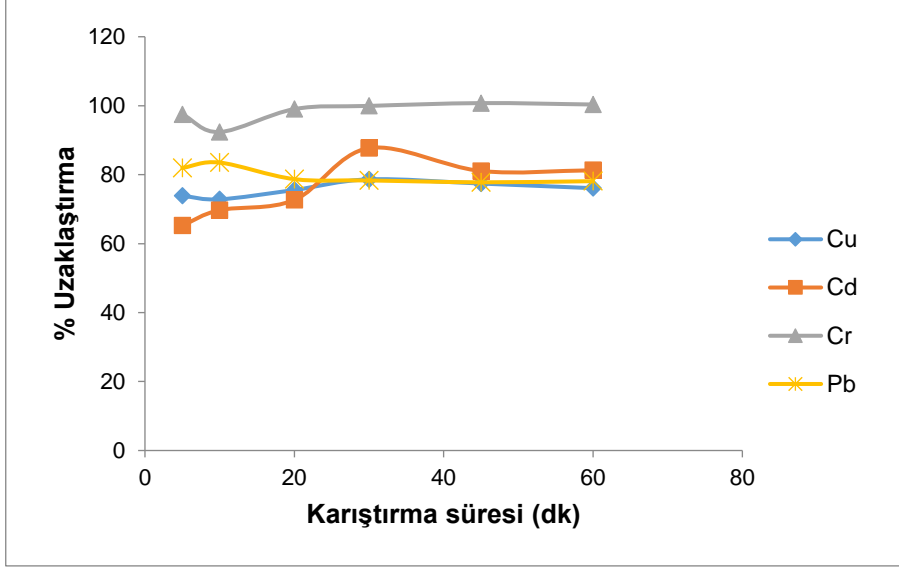
3.6.1.2 Karıştırma Süresinin Etkisi

Yapılan deneylerde adsorban üzerine metal iyonlarının temas süresinin etkisi incelenerek en uygun karıştırma süresi belirlenmiştir. Her bir metal için 6 adet 100 mL'lik şilifli erlene olmak üzere 20 mg/L konsantrasyon ve 50 mL hacme sahip metal çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilere eş zamanlı olarak 0,2'şer g adsorban eklenmiştir ve çalkalayıcıda belirli süre zarflarında karıştırılmıştır.

Karıştırma işleminden sonra 10 mL hacminde örnek tüpe alınmıştır ve 5 dakika boyunca 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj edildikten sonra ayrılan karışımlardan az miktarlarda alınarak sulu kısımdaki metal iyonlarının konsantrasyonu AAS cihazında ölçüm yapılarak tayini gerçekleştirilmiştir. Uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarı, adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası çözeltilerde kalan metal iyonlarının konsantrasyonları arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.4 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

Metal İyonu	Karıştırma Süresi (dk)	% Uzaklaştırma
Cu(II)	5	73,86
	10	72,85
	20	75,56
	30	78,65
	45	77,42
	60	76,08
Cd(II)	5	65,28
	10	69,71
	20	72,65
	30	87,7
	45	81,07
	60	81,28
Cr(III)	5	97,505
	10	92,37
	20	99,02
	30	99,94
	45	100,76
	60	100,35
Pb(II)	5	81,97
	10	83,51
	20	78,71
	30	78,33
	45	77,79
	60	78,12



Şekil 3.10 Çalışılan metal türlerinin karıştırma süresi değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği

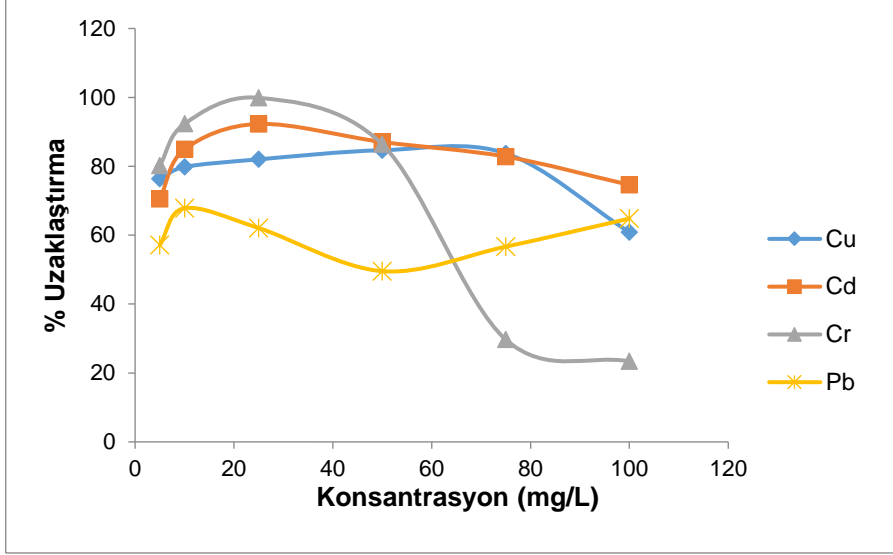
3.6.1.3 Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Bu çalışmada dört farklı metalin modifiye edilmiş bentonit üzerine olan adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkinliği incelenmiştir. Çalışılan konsantrasyon değerleri 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm ve 100 ppm olarak belirlenmiştir. Her bir metal iyonu için 6 adet olmak üzere 100 mL'lik şilifli erlenlere 50 mL hacimde olacak şekilde belirtilen konsantrasyonlarda metal çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin her birinin içerisine 0,2 g adsorban eklenmiştir ve çalkalayıcıda 30 dk süre ile karıştırılmıştır.

Karıştırma işleminden sonra 10 mL hacminde örnek tüpe alınmıştır ve 5 dakika boyunca 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj edildikten sonra ayrılan karışımlardan az miktarlarda alınarak sulu kısımdaki metal iyonlarının konsantrasyonu AAS cihazında ölçüm yapılarak tayini gerçekleştirilmiştir. Uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarı, adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası çözeltilerde kalan metal iyonlarının konsantrasyonları arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.5 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi

Metal İyonu	Konsantrasyon(mg/L)	% Uzaklaştırma
Cu(II)	5	76,36
	10	79,8
	25	82,01
	50	84,66
	75	83,74
	100	60,86
Cd(II)	5	70,55
	10	84,88
	25	92,3
	50	87,06
	75	82,8
	100	74,61
Cr(III)	5	80,2
	10	92,32
	25	99,87
	50	86,38
	75	29,69
	100	23,39
Pb(II)	5	57,15
	10	67,83
	25	62,1
	50	49,56
	75	56,68
	100	64,82



Şekil 3.11 Çalışılan metal türlerinin konsantrasyon değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği

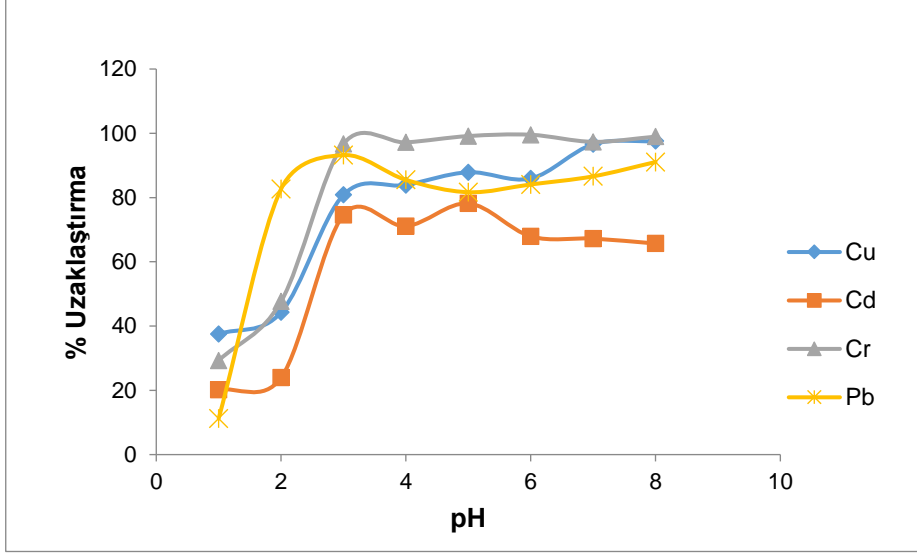
3.6.1.4 pH Etkisi

Bu çalışmada dört farklı metalin modifiye edilmiş bentonit üzerine olan adsorpsiyonuna ortamın pH değerinin etkisi incelenmiştir. pH 1-8 aralığında denemeler yapılarak maksimum adsorpsiyonun olduğu pH değerinin bulunması amaçlanmıştır. Her bir metal için 8 adet 100 mL'lik şilifli erlenlere olmak üzere 20 mg/L konsantrasyon ve 50 mL hacme sahip metal çözeltileri ayarlanmıştır. Ayarlanan çözeltilerin pH değerleri 1 M HCl, 0,5 M HCl, 0,1 M HCl, 1 M NH₃, 0,5 M NH₃ ve 0,1 M NH₃ çözeltileri ile pH metre kullanılarak ayarlanmıştır. Sonrasında pH değeri ayarlanan bu çözeltilere 0,2 g adsorban olarak kullanılan modifiye bentonit ilave edilerek 30 dk. süre ile çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Bu işlemler her bir metal iyonu için uygulanmıştır.

Karıştırma işleminden sonra 10 mL hacminde örnek tüpe alınmıştır ve 5 dakika boyunca 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj edildikten sonra ayrılan karışımlardan az miktarlarda alınarak sulu kısımdaki metal iyonlarının konsantrasyonu AAS cihazında ölçüm yapılarak tayini gerçekleştirilmiştir. Uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarı, adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası çözeltilerde kalan metal iyonlarının konsantrasyonları arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.6 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna pH değerinin etkisi

Metal İyonu	pH	% Uzaklaştırma
Cu(II)	1	37,5
	2	44,28
	3	80,84
	4	83,9
	5	87,88
	6	85,93
	7	96,6
	8	97,56
Cd(II)	1	20,18
	2	23,92
	3	74,59
	4	71,08
	5	78,17
	6	67,92
	7	67,23
	8	65,69
Cr(III)	1	29,28
	2	47,66
	3	96,69
	4	97,17
	5	99,14
	6	99,54
	7	97,34
	8	98,95
Pb(II)	1	11,24
	2	82,66
	3	93,21
	4	85,5
	5	81,66
	6	84,08
	7	86,6
	8	91,06



Şekil 3.12 Çalışılan metal türlerinin pH değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği

3.6.1.5 Yabancı İyon Etkisi

Yabancı iyon olarak Fe(III), Mn(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I) iyonları kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu iyonların çözeltileri 10 mg/L konsantrasyon ve 50 mL hacminde olmak üzere hazırlanmıştır. Çalışılan dört farklı metalin çözeltileri de 10 mg/L ve 50 mL hacminde hazırlanmıştır. 100 mL'lik şilifli erlene yabancı iyon olarak belirlenen iyonların çözeltilerinin her birinden 10 mL ve çalışılan metal çözeltisinden 10 mL ilave edilmiştir. Sonrasında karışım içerisine 0,2 g DK-7 ile modifiye edilen bentonit ilave edilip 30 dk çalkalayıcıda karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemler her bir farklı metal iyonu için ayrı ayrı uygulanmaktadır.

Karıştırma işleminden sonra 10 mL hacminde örnek tüpe alınmış ve 5 dakika boyunca 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj edildikten sonra ayrılan karışımlardan az miktarlarda alınarak sulu kısımdaki metal iyonlarının konsantrasyonu AAS cihazında ölçüm yapılarak yabancı iyon varlığında çalışılan metal iyonlarının % uzaklaştırma değerleri belirlenmiştir.

Tablo 3.7 Çalışılan metal türlerinin uzaklaştırma %'lerine yabancı iyonların etkisi

Metal iyonu	Girişim iyonları	% Uzaklaştırma
Cu(II)	Fe(III), Mn(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I)	96,02
Cd(II)	Fe(III), Mn(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I)	89,67
Cr(III)	Fe(III), Mn(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I)	86,84
Pb(II)	Fe(III), Mn(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I)	92,98

3.6.2 BÇ-63 ile Modifiye Edilmiş Bentonit Üzerine Cu(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler

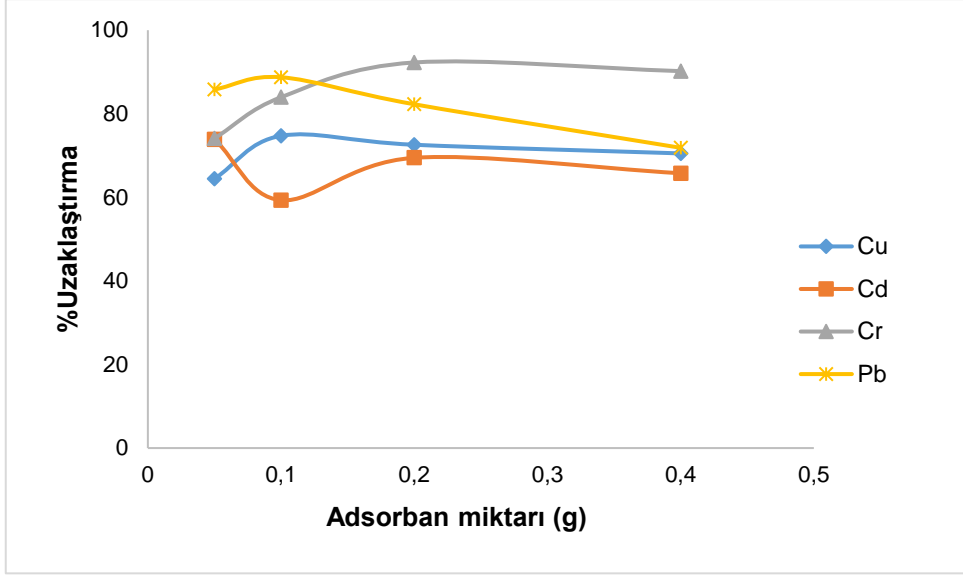
3.6.2.1 Adsorban Miktarının Etkisi

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan BÇ-63 maddesi ile modifiye edilmiş bentonit üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunda optimum adsorban miktarını belirlemek amacıyla çeşitli miktarlarda adsorban kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerde öncelikle 20 mg/L konsantrasyon ve 50 mL hacme sahip metal çözeltileri her bir metal için 4 adet olmak üzere 100 mL'lik şilifli erlenlere hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin içerisine eş zamanlı olarak 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,4 g BÇ-63 maddesi ile modifiye edilmiş bentonit eklenerek çalışılan metal türleri için uygun bulunan pH'ta 30 dk süre ile çalkalayıcıda 250 rpm hızda karıştırılmıştır. Deneyler her bir metal iyonu için ayrı ayrı uygulanmıştır.

Karıştırma işleminden sonra karışımdan 10 mL hacminde örnek tüpe alınmış ve 5 dakika boyunca 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj edildikten sonra ayrılan karışımlardan az miktarlarda alınarak sulu kısımdaki metal iyonlarının konsantrasyonu AAS cihazında ölçüm yapılarak tayini gerçekleştirilmiştir. Uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarı, adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası çözeltilerde kalan metal iyonlarının konsantrasyonları arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.8 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Metal İyonu	Adsorban Miktarı (g)	% Uzaklaştırma
Cu(II)	0,05	64,45
	0,1	74,72
	0,2	72,58
	0,4	70,51
Cd(II)	0,05	73,87
	0,1	59,32
	0,2	69,46
	0,4	65,76
Cr(III)	0,05	74,11
	0,1	83,95
	0,2	92,27
	0,4	90,2
Pb(II)	0,05	85,81
	0,1	88,73
	0,2	82,27
	0,4	71,85



Şekil 3.13 Çalışılan metal türlerinin adsorban miktarı değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği

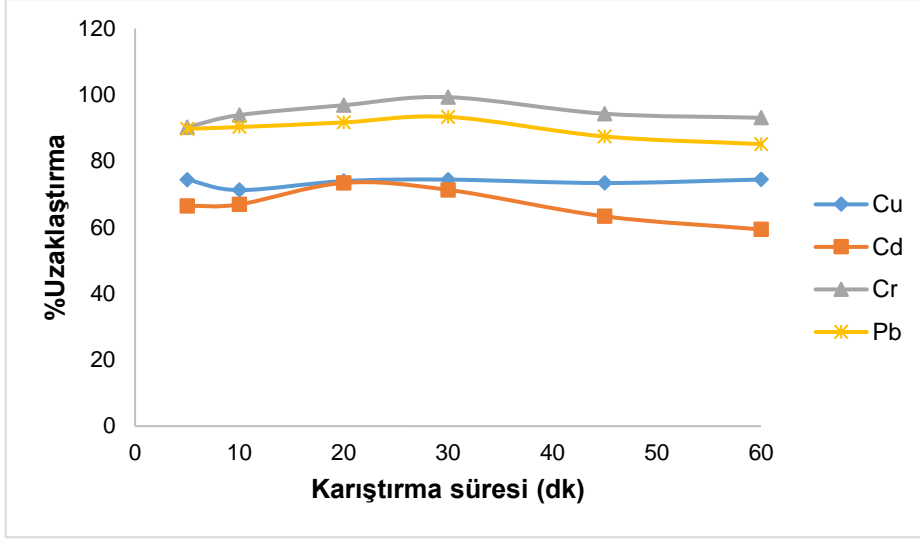
3.6.2.2 Karıştırma Süresinin Etkisi

Yapılan deneylerde adsorban üzerine metal iyonlarının temas süresinin etkisi incelenerek en uygun karıştırma süresi belirlenmiştir. Her bir metal için 6 adet 100mL'lik şilifli erlene olmak üzere 20 mg/L konsantrasyon ve 50 mL hacme sahip metal çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilere eş zamanlı olarak 0,2'şer g adsorban eklenmiştir ve çalkalayıcıda belirli süre zarflarında karıştırılmıştır.

Karıştırma işleminden sonra 10 mL hacminde örnek tüpe alınmıştır ve 5 dakika boyunca 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj edildikten sonra ayrılan karışımlardan az miktarlarda alınarak sulu kısımda kalan metal iyonlarının konsantrasyonu AAS cihazında ölçüm yapılarak tayini gerçekleştirilmiştir. Uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarı, adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonları arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.9 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

Metal İyonu	Karıştırma Süresi (dk)	% Uzaklaştırma
Cu(II)	5	74,36
	10	71,23
	20	73,95
	30	74,4
	45	73,37
	60	74,43
Cd(II)	5	66,47
	10	66,92
	20	73,41
	30	71,31
	45	63,31
	60	59,36
Cr(III)	5	90,24
	10	93,87
	20	96,85
	30	99,27
	45	94,27
	60	93,06
Pb(II)	5	89,74
	10	90,25
	20	91,65
	30	93,32
	45	87,41
	60	85,1



Şekil 3.14 Çalışılan metal türlerinin karıştırma süresi değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği

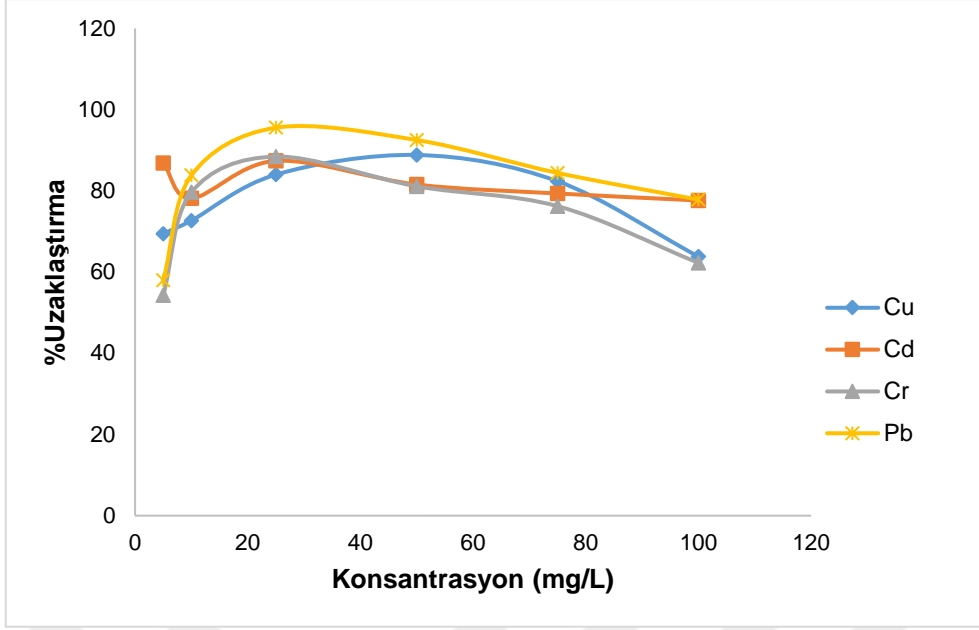
3.6.2.3 Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Bu çalışmada dört farklı metalin BÇ-63 maddesi ile modifiye edilmiş bentonit üzerine olan adsorpsiyonuna konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. Çalışılan konsantrasyon değerleri 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm ve 100 ppm olarak belirlenmiştir. Her bir metal iyonu için 6 adet olmak üzere 100 mL'lik şilifli erlenlere 50 mL hacimde olacak şekilde belirtilen konsantrasyonlarda metal çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin her birinin içerisine 0,2 g adsorban eklenmiş ve çalkalayıcıda 30 dk süre ile karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemi sonunda 10 mL hacminde örnek tüpe alınmış ve 5 dakika boyunca 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj edildikten sonra ayrılan karışımlardan az miktarlarda alınarak sulu kısımdaki metal iyonlarının konsantrasyonu AAS cihazında ölçüm yapılarak tayini gerçekleştirilmiştir. Uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarı, adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonları arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.10 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna konsantrasyonunun etkisi

Metal İyonu	Konsantrasyon(mg/L)	% Uzaklaştırma
Cu(II)	5	69,44
	10	72,68
	25	84,01
	50	88,84
	75	82,37
	100	63,82
Cd(II)	5	86,83
	10	78,19
	25	87,39
	50	81,56
	75	79,36
	100	77,64
Cr(III)	5	54,24
	10	79,66
	25	88,45
	50	81,12
	75	76,23
	100	62,28
Pb(II)	5	57,97
	10	83,82
	25	95,56
	50	92,52
	75	84,42
	100	77,83



Şekil 3.15 Çalışılan metal türlerinin konsantrasyon değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği

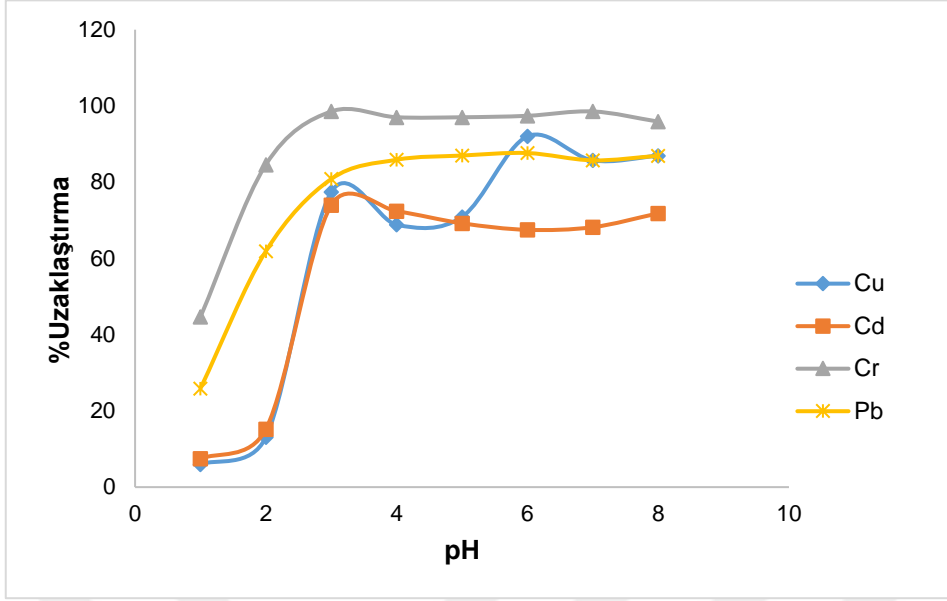
3.6.2.4 pH Etkisi

Bu çalışmada dört farklı metalin modifiye edilmiş bentonit üzerine olan adsorpsiyonuna ortamın pH değerinin etkisi incelenmiştir. pH 1-8 aralığında denemeler yapılarak maksimum adsorpsiyonun olduğu pH değerinin bulunması amaçlanmıştır. Her bir metal için 8 adet 100 mL'lik erlenlere olmak üzere 20mg/L konsantrasyon ve 50 mL hacme sahip metal çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri 1 M HCl, 0,5 M HCl , 0,1 M HCl, 1 M NH₃, 0,5 M NH₃ ve 0,1 M NH₃ çözeltileri ile pH metre kullanılarak ayarlanmıştır. Sonrasında pH değeri ayarlanan bu çözeltilere 0,2 g adsorban olarak kullanılan modifiye bentonit ilave edilerek 30 dk süre ile çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Bu işlemler her bir metal iyonu için uygulanmıştır.

Karıştırma işlemi sonunda 10 mL hacminde örnek tüpe alınmış ve 5 dakika boyunca 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj edildikten sonra ayrılan karışımlardan az miktarlarda alınarak sulu kısımdaki metal iyonlarının konsantrasyonu AAS cihazında ölçüm yapılarak belirlenmiştir. Uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarı, adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonları arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.11 Çalışılan metal türlerinin modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna pH değerinin etkisi

Metal İyonu	pH	% Uzaklaştırma
Cu(II)	1	5,98
	2	13,08
	3	77,42
	4	68,82
	5	70,89
	6	92,03
	7	85,72
	8	86,92
Cd(II)	1	7,45
	2	15,2
	3	73,99
	4	72,36
	5	69,21
	6	67,5
	7	68,19
	8	71,82
Cr(III)	1	44,67
	2	84,6
	3	98,55
	4	97,03
	5	97,03
	6	97,41
	7	98,55
	8	95,89
Pb(II)	1	25,9
	2	61,88
	3	80,84
	4	85,88
	5	86,98
	6	87,64
	7	85,72
	8	86,92



Şekil 3.16 Çalışılan metal türlerinin pH değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği

3.6.2.5 Yabancı İyon Etkisi

Yabancı iyon olarak Fe(III), Mn(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I) iyonları kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu iyonların çözeltileri 10 mg/L konsantrasyon ve 50 mL hacminde olmak üzere hazırlanmıştır. Çalışılan dört farklı metalin çözeltileri de 10 mg/L ve 50 mL hacminde hazırlanmıştır. 100 mL'lik şilifli erlene yabancı iyon olarak belirlenen iyonların çözeltilerinin her birinden 10 mL ve çalışılan metal çözeltisinden 10 mL ilave edilir. Sonrasında karışım içerisine 0,2 g BÇ-63 ile modifiye edilen bentonit ilave edilip 30 dk çalkalayıcıda karıştırma işlemine tabi tutulur. Bu işlemler her bir farklı metal iyonu için ayrı ayrı uygulanmaktadır.

Karıştırma işlemi sonunda 10 mL hacminde örnek tüpe alınmıştır ve 5 dakika boyunca 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj edildikten sonra ayrılan karışımlardan az miktarlarda alınarak sulu kısımdaki metal iyonlarının konsantrasyonu AAS cihazında ölçüm yapılarak yabancı iyon varlığında metal iyonlarının % uzaklaştırma değerleri belirlenmiştir.

Tablo 3.12 Çalışılan metal türlerinin uzaklaştırma %'lerine yabancı iyonların etkisi

Metal iyonu	Girişim iyonları	% Uzaklaştırma
Cu(II)	Fe(III), Mn(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I)	96,52
Cd(II)	Fe(III), Mn(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I)	89,58
Cr(III)	Fe(III), Mn(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I)	85,23
Pb(II)	Fe(III), Mn(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I)	94,90

4.1 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyon yönteminde adsorban miktarının etkisi önemli bir faktördür. Adsorban miktarının gerekenden az olması ile adsorpsiyon verimli olmamaktadır. Bu miktar gerekenden çok olursa ekonomik ve deneysel bakımdan yük olarak çalışmaları zorlaştırmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmalarda optimum adsorban miktarı belirlenmiştir. DK-7 ile modifiye edilmiş bentonitin yüzde uzaklaştırmasına bakıldığında 0,05 g değerinden başlayarak 0,2 g adsorban miktarı değerine kadar artış gösterdiği, 0,4 g değerine kadar ise neredeyse aynı uzaklaştırma yüzdesinde olduğu sonuçlara yansımıştır.

Tablo 3.3 de görüldüğü gibi Cu(II), Cd(II), Cr(III) ve Pb(II) metallerinin, 0,2 g DK-7 ile modifiye edilmiş bentonit kullanılarak uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla % 78,82, % 75,16, % 101,35 ve % 88,52 olarak bulunmuştur.

BÇ-63 ile modifiye edilen bentonit sonuçlarına bakıldığında 0,2 g adsorban miktarı değerine kadar artış gösterip sonrasında azalmaya başladığı gözlenmiştir.

Tablo 3.8 de görüldüğü gibi incelenen metallerinin 0,2 g BÇ-63 ile modifiye edilmiş bentonit kullanılarak uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla % 72,83, % 69,46, % 92,27 ve % 82,27 olarak bulunmuştur.

Sonuçlara göre her iki modifiye kilin içinde en uygun adsorban miktarı 0,2 g olarak belirlenmiştir.

4.2 Karıştırma Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon işleminde bir diğer önemli olan parametre karıştırma süresidir. Adsorban ve metal iyonunun temas süresinin az olduğu durumlarda adsorpsiyon etkili olmamaktadır. Bu süresinin fazla olması durumunda ise zaman kaybı meydana gelerek çalışmalarımızı olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle yapılan çalışmalarda optimum karıştırma süresi belirlenmiştir. DK-7 ile modifiye edilmiş bentonitin uzaklaştırma %'leri incelendiğinde Cu(II) ve Cd(II) metal iyonlarının 30.dk da en iyi tutunmayı gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 3.4 de görüldüğü gibi incelenen metallerinin, 30. dk'da DK-7 ile modifiye edilmiş bentonit kullanılarak uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla % 78,65 % 87,70, % 99,94 ve % 78,33 olarak bulunmuştur.

BÇ-63 ile modifiye edilmiş bentonitin yüzde uzaklaştırması incelendiğinde Cr(III) ve Pb(II) metal iyonlarının 30. dk'da en iyi tutunma gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 3.9 da görüldüğü gibi incelenen metallerinin, 30. dk'da BÇ-63 ile modifiye edilmiş bentonit kullanılarak uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla % 74,40 % 71,31 , % 99,27 ve % 93,32 olarak bulunmuştur.

İki farklı modifiye kilin uzaklaştırma yüzdelerinin genellikle 30. dk'ya kadar artış gösterip dengeye ulaştığı, 30. dk'dan sonra azaldığı veya neredeyse aynı uzaklaştırma yüzdelerinde olduğu sonuçlara yansımıştır. Bu nedenle optimum karıştırma süresi olarak 30 dk olarak seçilmiştir.

4.3 Konsantrasyon Etkisi

Metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonlarını belirlemek için 0,2 g adsorban miktarı ile 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlarda çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

DK-7 ile modifiye edilmiş bentonit kullanılan çalışmalarda maksimum uzaklaştırma değerleri Cu(II) ve Cr(II) için 25 ppm olarak gözlemlenmiştir. Tablo 3.5 de görüldüğü üzere Cu(II), Cd(II), Cr(III) ve Pb(II) metallerinin, 25 ppm'de uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla % 82,01, % 92,30, % 99,87 ve % 62,10 olarak sonuçlanmıştır.

BÇ-63 ile modifiye edilmiş bentonit kullanılarak yapılan çalışmalarda maksimum uzaklaştırma değerleri Cd(II), Cr(III) ve Pb(II) metalleri için 25 ppm konsantrasyonda gözlenmiştir. Tablo 3.10 da görüldüğü üzere Cu(II), Cd(II), Cr(III) ve Pb(II) metallerinin 25 ppm'de uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla % 84,01 % 87,39, % 88,45 ve % 95,56 olarak sonuçlanmıştır.

İki farklı modifiye kil için yüzde uzaklaştırma sonuçlarına bakıldığında 25 ppm değerine kadar artış gözlenmiştir. Genellikle 25 ppm konsantrasyonundan sonra 100 ppm değerine kadar verim azaldığından dolayı değerler giderek azalış göstermiştir. Adsorplanan madde miktarının giderek azalması durumu, ortamdaki madde miktarının artmasıyla beraber adsorban yüzeyinde daha çok madde

tutunacağından dolayı adsorban gözeneklerinin dolması ile oluşmaktadır. Bu nedenle optimum konsantrasyon değeri 25 ppm olarak seçilmiştir.

4.4 pH Etkisi

Ortamın pH değeri, adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerin arasında yer alır. Bentonit kilinin oksit yüzeyleri, sulu çözelti ile etkileşirken hidroksil gruplarına sahiptir. Oksit yüzeylerinin ortamdaki iyonları adsorplayabilmesi, bu hidroksil gruplarının iyonlaşması sayesinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle hidroksil grupları ağır metal adsorpsiyonunu kontrol etmede önemli bir rol oynar.

İki ayrı modifiye kil içinde çalışmalar 0,2 g adsorban miktarı, 20 ppm konsantrasyon değeri, 30 dk karıştırma süresinde pH 1-8 aralığında gerçekleştirilmiştir. Cu(II), Cd(II), Cr(III) ve Pb(II) metal iyonları sulu çözeltilerinin kendi pH değerleri sırasıyla 5,43, 5,98, 3,86, 5,86 olarak tespit edilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, iki modifiye kil içinde pH 1 değerinde en düşük % uzaklaştırma değerleri oluşmuştur. En iyi sonucu ise çözeltilerin kendi pH değerlerinde verdiği gözlenmiştir.

4.5 Yabancı İyon Etkisi

AAS ile yapılan ağır metal tayininde yabancı iyonların girişimi problem oluşturmaktadır. Yabancı iyonların etkisini incelemek için $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4$, Na_2CO_3 , KCl bileşiklerinin 10 ppm konsantrasyona sahip çözeltileri hazırlanmıştır. Sonrasında çalıştığımız metallerin 10 ppm'lik çözeltileri, yabancı iyonları içeren çözeltilere ilave edilerek 0,2 g adsorban miktarı ve 30 dk karıştırma süresinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.7 ve Tablo 3.12 daki iki modifiye kil için yüzde uzaklaştırma sonuçlarına bakıldığında incelenen metal iyonları yabancı iyonlar olan Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ varlığında % 85'in üzerinde adsorpsiyon verimi göstermiştir. Bu nedenle her iki kil içinde ortamda bulunan yabancı iyonların adsorpsiyonu etkilemediği sonucuna ulaşılmıştır.

- [1] T. Shi , Z. Xie, Z. Zhu , W. Shi, Y. Liu, M. Liu, “Highly efficient and selective adsorption of heavy metal ions by hydrazide-modified sodium alginate” *Carbohydrate Polymers*, 276, 118797, 2022.
- [2] F.O. Gokmen, E. Yaman, S. Temel, “Eco-friendly polyacrylic acid based porous hydrogel for heavy metal ions adsorption: characterization, adsorption behavior, thermodynamic and reusability studies”, *Microchemical Journal*, 168, 106357, 2021.
- [3] Y. Zhang, G. Wu, Y. Yang, J. Sun, D. Zhang, “Preparation of SBA-15 mesoporous silica grafted with bis-salicylaldehyde Schiff base for uptake of Pb(II) and Cu(II) from water”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 98, pp.170-182, 2021.
- [4] Y.S. Chang, P.I. Au, N.M. Mubarak, M. Khalid, P. Jagadish, R. Walvekar, E.C. Abdullah, “Adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions from wastewater onto bentonite and bentonite/GO composite”, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, pp.33270-33296, 2020.
- [5] Y.A. Ghorbania, S.M. Ghoreishia, M. Ghani, “Derived N-doped carbon through core-shell structured metal-organic frameworks as a novel sorbent for dispersive solid phase extraction of Cr(III) and Pb(II) from water samples followed by quantitation through flame atomic absorption spectrometry”, *Microchemical Journal*, 155, 104786, 2020.
- [6] J. Ryu, M.Y. Lee, M.G. Song, S. Baek, S.E. Shim, Y. Qian “Highly selective removal of Hg(II) ions from aqueous solution using thiol-modified porous polyaminal-networked polymer”, *Separation and Purification Technology*, 250, pp.117-220, 2020.
- [7] Q. Zhou, Y. Liu, T. Li, H. Zhao, D. S. Alessi d, W. Liu, K. O. Konhauser “Cadmium adsorption to clay-microbe aggregates: Implications for marine heavy metals cycling”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 290, pp.124–136, 2020.
- [8] S. Mnasri-Ghnimi, N. Frini-Srasra, “Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays”, *Applied Clay Science*, 179, 105151, 2019.
- [9] M. Polad, “Wastewater treatment from heavy metal ions using nanoactivated complexes of natural zeolite and diatomite”, *Nanotechnologies in Construction*, 10, pp.21-41, 2018.
- [10] M. Amrollahi, M.T. Ghaneian, M. Tabatabaee, M.H. Ehrampoush, “Highly efficient adsorbent for removal of heavy metal ions modified by a novel Schiff base ligand”, *J Nanostruct*, 8(4), pp. 374-382, 2018.
- [11] H. Luo, W. Law, Y. Wu, W. Zhuc, E. Yang, “Hydrothermal synthesis of needle-like nanocrystalline zeolites from metakaolin and their applications for efficient removal of organic pollutants and heavy metals”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 272, pp. 8-15, 2018.

- [12] S. Amerkhanova, R. Shlyapov, A. Uali, “The active carbons modified by industrial wastes in process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions”, *Colloids and Surfaces A* 532, pp.36–40, 2017.
- [13] Ö. Ergüvenler, “Doğal Atık Adsorbanlar Kullanılarak Sulardan Kurşun İyonu (Pb^{+2}) Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 2017.
- [14] J. Ma, G. Su, X. Zhang, W. Huang, “Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bentonite nanocomposites”, *Water Environment Research*, 88(8), pp. 741–746, 2016.
- [15] P. Turan Beyli, M. Dogan, M. Alkan, A. Türkyılmaz, Y. Turhan, Ö. Demirbas, Hilmi Namli, “Synthesis, characterization, electrokinetic and adsorption properties of an organo-modified adsorbent for selective removing of metal ions”, 25, pp. 991-1006, 2016.
- [16] M. Xie, L. Zeng, Q. Zhang, Y. Kang, H. Xiao, Y. Peng, X. Chen, J. Luo, “Synthesis and adsorption behavior of magnetic microspheres based on chitosan/organic rectorite for low-concentration heavy metal removal”, *Journal of Alloys and Compounds*, 647, pp. 892-905, 2015.
- [17] F. Mohellebi, F. Lakel, “Adsorption of Zn^{2+} on Algerian untreated bentonite clay”, *Desalination and Water Treatment*, 57(13), pp. 6051-6062, 2015.
- [18] A. F. de Almeida Neto, M. Gurgel, A. Vieira, and M. G. Carlos da Silva, “Modification of Sodium Bentonitic Clay Used in Zinc Ion Adsorption”, *Materials Science Forum*, 798-799, pp. 520-525, 2014.
- [19] M. Addy, B. Losey, R. Mohseni, E. Zlotnikov, A. Vasiliev, “Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand”, *Applied Clay Science* 59–60, pp. 115–120, 2012.
- [20] M. Pourshakiba, “Pirinç Kabuğu Külünden, Nano Gözenekli Kalsiyum Silikat Üretimi, Karakterizasyonu ve Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
- [21] Özge Kahvecioğlu, Güldem Kartal, Aybars Güven, Servet Timur, “Metallerin Çevresel Etkileri –I”, *Metalurji Dergisi*, 136, pp. 47-53, 2003.
- [22] Tolgahan Seven, Büşra Can, Begüm Nur Darende, Sevda Ocak, “Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği”, *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1(2), pp. 91-103, 2018.
- [23] İ. Çetin Ercan, “Demir Oksit Nanoparçacıklarının Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2009
- [24] G. Özbolat, A. Tuli, “Ağır Metal Toksikitesinin İnsan Sağlığına Etkileri”, *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), pp. 502-521, 2016.
- [25] G. Kartal, A. Güven, Ö. Kahvecioğlu, S. Timur, “Metallerin Çevresel Etkileri –II”, *Metalurji Dergisi*, 137, pp. 46-51, 2004.

- [26] S. Özmert, “Bazı Polimer-Kil Kompozitlerinin Metal Tutma Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2006.
- [27] A.Ö. Avcı, “Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom(VI) Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
- [28] M. Yıldız, “Portakal Kabuklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi Karakterizasyonu ve Kurşunun Adsorpsiyonunda Kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2007.
- [29] R. Hamutoğlu, A.B. Dinçsoy, D. Cansaran-Duman, S. Aras, “Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları”, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(4), 235-253, 2012.
- [30] F. Fu, Q. Wang, “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review”, Journal of Environmental Management, 341, pp. 407-418, 2011.
- [31] S.M. Moosavirada, R. Sarikhanib, E. Shahsavanic, S.Z. Mohammadi, “Removal of some heavy metals from inorganic industrial wastewaters by ion exchange method”, Journal of Water Chemistry and Technology, 37(4), pp.191-199, 2015.
- [32] E.B. Rona, “Endüstriyel Atıksulardaki Ağır Metallerin Çeşitli Adsorbanlar Kullanılarak Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2019.
- [33] A. Başak, “Alüminyum Mamül Üretim Prosesi Atıksuyunda İyon Değişirme Prosesi İle Ağır Metal Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2017.
- [34] A. Gündoğdu, “Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
- [35] B. N. Çiftci, “Odun Külünden Elde Edilen Nanomanyetit Kompozitin Endüstriyel Atıksulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Fe, Mn Gideriminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2021.
- [36] R. Kısacıkoğlu, “Modifiye Edilmiş Doğal Kil Mineraliyle Sulu Çözeltilerden Bakır ve Kurşun Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2019.
- [37] H. Meşecikli Cansev, “Modifiye Edilmiş Sepiyolit Üzerine Pb(II), Cu(II) Ve Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014.
- [38] Ö. Çimen, “Pirina Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ağır Metallerin Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray, 2014.

- [39] E. Akçay, “Tirebolu Bentoniti Üzerine Adsorpsiyon İle Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2018.
- [40] Z. Zeybek, “Sulardaki Metal Kirliliğinin Doğal Adsorbanlar İle Giderimi”, Doktora Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya, 2019.
- [41] E. Filiz, “Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [42] V. Avcı, “Elma Kabuğu (Van- Muradiye) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2017.
- [43] A. Usta Dikmen, “Atık Sulardan Ağır Metallerin Giderilmesinde Doğal Zeolitlerin Kullanılması: Klinoptilolit Çinko, Kurşun ve Kadmiyum İçin İyon Değişim Kapasitesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.
- [44] O. Kabadayı, “Kitosan Kaplı Zeolit ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2018.
- [45] D. Örs, “Silika Jelin Bazı Silanlı İmin Bileşikleriyle Modifikasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2019.
- [46] E. Demir, H. Yalçın “Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler”, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7(2), 70-79, 2014.
- [47] G. Fikir, “Deneysel Adsorpsiyon Verilerine Kinetik ve Termodinamik Modellerin Uygulanması ve İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 2019.
- [48] E. Bilgin, “Polimer Destekli Manyetik Nanopartiküllerle Sulu Çözeltiden Ağır Metal Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [49] H. Varlıklöz, “Adsorpsiyon Denge ve Kinetik Çalışmalarında Adsorbent Olarak Kayısı Çekirdeğinin Kullanılabilirliği”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2018.
- [50] M.S. Aksoy, “Bazı Killer Kullanılarak Atık Sularda Bulunan Ağır Metallerin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması ve Cevap Yüzeyi Metodu ile Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2009.
- [51] S. Uzan, “Organokil Hazırlamada Yeni Kuarterner Amonyum Tuzlarını Modifiye Edici Olarak Kullanma”, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2011.
- [52] N. Kertmen, “Sürdürülebilir Bir Üretim İçin Çeşitli Adsorbanların Reaktif Boya Banyolarının Renginin Giderilmesinde Kullanımı”, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2019.

- [53] N. Bektaş, “Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [54] A. Vatansever, “Reşadiye Bentonitinden Organofilik Bentonit Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [55] V. Yönten, “Bitkisel Hormonlardan 2, 4-D Amin ve Böcek Öldürücülerden 2, 2-Dikloro Vinil Fosfat (Dichlorvos)’In Orjinal, Yüzeyi HNO₃ ve Na₂CO₃ ile Değiştirilmiş Bentonit Üzerine Adsorpsiyonlarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2006.
- [56] E. Oruçoğlu, “Reşadiye Bentonitin Organik ve İnorganik Katyonlarla Modifikasyonu ve Modifiye Ürünlerde ⁷⁵Se Radyoizotopunun Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.
- [57] O. Soylu, “Bazı İletken Polimerlerin Kil ve Zeolit Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Tokat, 2022.
- [58] B. O. Otunola, O. O. Ololade, “A Review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes”, *Environmental Technology & Innovation*, 18, 100692, 2020.
- [59] S. Mao, M. Gao, “Functional Organoclays For Removal of Heavy Metal Ions from Water: A Review”, *Journal of Molecular Liquids*, 377, pp. 116-143, 2021.
- [60] G. Smitha, C. S. Reddy, “ZrCl₄-Catalyzed Pechmann Reaction: Synthesis of Coumarins Under Solvent-Free Conditions”, *Synthetic Communications*, 34(21), pp. 3997-4003, 2004.
- [61] M. G. Parekh, K. N. Trivedi, *Australian Journal of Chemistry*, 23(2), pp. 407-412, 1970.

TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. C. Demirkapı, B. Arvas, Ç. Yolaçan, S. Kocaoba, “Bazı Organik Bileşiklerin Metal Bağlanma Özelliklerine Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi”, 10.Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 7-11 Eylül 2022, Muğla.

Projeler

1. Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün “FYL-2022-5207- Bazı organik bileşiklerin metal bağlanma özelliklerine etki eden parametrelerin incelenmesi” konulu proje ile desteklenmiştir.