



**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TİYOÜRE TÜREVLERİ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT KOMPOZİTLERİN
HAZIRLANMASI VE SULU ORTAMDAN
KADMİYUM (II) İYONLARININ
UZAKLAŞTIRILMASI**

Zeynep YILDIRIM

BURDUR, 2019

T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TİYOÜRE TÜREVLERİ İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT KOMPOZİTLERİN
HAZIRLANMASI VE SULU ORTAMDAN
KADMIYUM (II) İYONLARININ
UZAKLAŞTIRILMASI**

Zeynep YILDIRIM

Danışman: Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ruken Esra DEMİRDÖĞEN

BURDUR, 2019

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Zeynep YILDIRIM tarafından Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN ve ikinci danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ruken Esra DEMİRDÖĞEN yönetiminde hazırlanan “Tiyoüre Türevleri ile Modifiye Edilmiş Tabakalı Çift Hidroksit Kompozitlerin Hazırlanması ve Sulu Ortamdan Kadmiyum (II) İyonlarının Uzaklaştırılması” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 11/01 /2019

Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN (Başkan)

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ruken Esra DEMİRDÖĞEN

Çankırı Karatekin Üniversitesi.....

Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Prof. Dr. Songül ŞEN GÜR SOY

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Doç. Dr. Göktürk AVŞAR

Mersin Üniversitesi.....

ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun _____. _____ Tarih ve _____ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

(İmza)

Doç. Dr. Ayşe Gül MUTLU GÜLMEMİŞ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“Tiyöre Türevleri ile Modifiye Edilmiş Tabakalı Çift Hidroksit Kompozitlerin Hazırlanması ve Sulu Ortamdan Kadmiyum (II) İyonlarının Uzaklaştırılması”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

11 / 01 / 2019

Zeynep YILDIRIM

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN'e ve ikinci Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ruken Esra DEMİRDÖĞEN'e teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım esnasında laboratuvarlarını bana açan değerli hocam ve Prof. Dr. İsmail KAYAĞİL'e, bölüm imkanlarından faydalanmamı ve araştırma laboratuvarında çalışma imkanı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Erdal KENDÜZLER'e teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm laboratuvar arkadaşlarım Derya KILIÇ, Ali İhsan KARAÇOLAK, Emine KUTLU, Didem TRAK, Burcu KABAK'a, manevi destekleri için Şevval TOKER ve Barış BALIKÇI'ya teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen annem Yeliz YOLDAŞ'a, dayım Tuncay YOLDAŞ'a, yengem Ajda YOLDAŞ'a, amcam Kenan YOLDAŞ ve yengem Senar YOLDAŞ'a, sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Ocak, 2019

Zeynep YILDIRIM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGE DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Ağır Metal Kirliliği	4
2.1.1. Kadmiyum	5
2.2. Adsorpsiyon.....	6
2.2.1. İmmobilizasyon Yöntemleri	7
2.3. Sorbentler	11
2.3.1. Doğal Sorbentler.....	11
2.3.1. Sentetik Sorbentler	14
2.3.2. Tabakalı Çift Hidroksitler (LDH).....	17
2.4. Tiyöüreler.....	32
2.4.1. Tiyöüre Türevlerinin Özellikleri	34
2.4.2. Türevlendirilmiş LDH Çalışmaları	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
3.1. Materyal.....	43
3.2. Aletler ve Cihazlar.....	43
3.3. Yöntem	43
3.3.1. ZnCr-LDH Sentezi	43
3.3.2. ZnCr-DS Tabakalı Çift Hidroksit Sentezi	44
3.3.3. ZnCr-APTES-LDH Sentezi.....	44
3.3.3. ZnCr-Benzoiltiyöüre -LDH Sentezi (ZnCr-BT-LDH)	44
3.3.4. ZnCr-2-Froiltiyöüre-LDH Sentezi (ZnCr-2-FT-LDH).....	46
3.3.5. ZnCr-LDH Kompozitlerinin Sulu Ortamdan Kadmiyum Uzaklaştırılmasında Kullanılması	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	50
4.1. ZnCr-DS-LDH'in XRD Toz Deseni	50
4.2. FT-IR Spektrumları	50
4.3. Tiyöüre Türevleriyle Modifiye Edilmiş LDH'lerin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	53
4.4. SEM Çalışmaları	54
4.5. EDX Spektrumları.....	56
4.6. Adsorpsiyon/Desorpsiyon Çalışmaları (BET/BJH)	59
4.7. Sentezlenen LDH'lerin Termal Analiz Çalışmaları	61
4.8. Sorpsiyon Çalışma Sonuçları	65
4.8.1. Sorbent Miktarı.....	65
4.8.2. pH Değişiminin Sorpsiyon Verimine Etkisi.....	67
4.8.3. Derişim Miktarının Sorpsiyona Etkisi	69
4.8.4. Zamanın Sorpsiyon Verimine Etkisi	70

4.8.5. Akış Hızının Sorpsiyon Verimine Etkisi.....	72
4.8.6. Elüsyon Çalışmaları.....	74
5. SONUÇ.....	80
KAYNAKÇA.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	100



ŞEKİL DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. LDH'lerin Genel Yapısı.....	18
Şekil 2.2. (a) Tabakalı çift hidroskitlerin (LDH'ler) şematik gösterimi. (b) Tipik LDH kritallerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.....	19
Şekil 2.3 Sorpsiyon mekanizmalarının şematik gösterimi (Liang vd., 2013).....	27
Şekil 2.4. Tiyoüre genel formülü.....	32
Şekil 2.5. Hidrojen bağı yapmış tiyoüre bileşikleri.....	32
Şekil 2.6. Tiyoürenin su ile yaptığı hidrojen bağları.....	33
Şekil 2.7. Tiyoürelerin tautomer formları.....	33
Şekil 2.8. Tiyoüre türevi ligandlarının genel formülü.....	34
Şekil 3.1. ZnCr-APTES-LDH sentezinin şematik gösterimi (Park vd., 2005).....	44
Şekil 3.2. ZnCr-BT-LDH sentezinin şematik gösterimi.....	45
Şekil 3.3. ZnCr-2-FT-LDH sentezinin şematik gösterimi.....	46
Şekil 4.1. ZnCr-DS-LDH'in XRD toz deseni.....	50
Şekil 4.2. ZnCr-LDH ve ZnCr-DS-LDH'in FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.3. ZnCr-APTES-LDH'in FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.4. ZnCr-BT-LDH'in FT-IR Spektrumu.....	52
Şekil 4.5. ZnCr-2-FT-LDH'in FT-IR Spektrumu.....	53
Şekil 4.6. ZnCr-BT-LDH'in ¹³ C-NMR spekturumu.....	54
Şekil 4.7. ZnCr-2-FT-LDH'in ¹³ C-NMR spekturumu.....	54
Şekil 4.8. ZnCr-DS-LDH'in SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.9. ZnCr-APTES-LDH'in SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.10. ZnCr-BT-LDH'in SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.11. ZnCr-2-FT-LDH'in SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.12. ZnCr-DS-LDH'in EDX spektrumu.....	57
Şekil 4.13. ZnCr-APTES-LDH'in EDX spektrumu.....	57
Şekil 4.14. ZnCr-BT-LDH'in EDX spektrumu.....	58
Şekil 4.15. ZnCr-2-FT- LDH'in EDX spektrumu.....	59
Şekil 4.16. UIPAC adsorpsiyon izotermi (Donohue ve Aranovich., 1998).....	60
Şekil 4.17. ZnCr-BT-LDH'in azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	60
Şekil 4.18. ZnCr-2-FT-LDH'in azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	61
Şekil 4.19. Sentezlenen LDH'lerin TG eğrileri.....	62
Şekil 4.20. Sentezlenen LDH'lerin DTG eğrileri.....	62
Şekil 4.21. Sentezlenen LDH'lerin DTA eğrileri.....	63
Şekil 4.22. Cd(II) iyonlarının tayininde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	66
Şekil 4.23. Sorbent miktarının sorpsiyon verimine etkisi.....	66
Şekil 4.24. pH değişiminin sorpsiyon verimine etkisi.....	68
Şekil 4.25. Cd(II) iyon derişiminin sorpsiyon verimine etkisi.....	69
Şekil 4.26. Zamanın sorpsiyon verimine etkisi.....	71
Şekil 4.27. Akış hızının sorpsiyon verimine etkisi.....	73
Şekil 4.28. EDTA derişiminin sorpsiyon verimine etkisi.....	76
Şekil 4.29. HCl derişiminin sorpsiyon verimine etkisi.....	78

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Bazı ağır metallerin kaynakları ve etkileri	5
Tablo 2.2. Non-kovalent etkileşim ve kovalent bağ türleri (Ahmad, 2015).....	8
Tablo 4.1. Sentezlenen LDH'lerin TG verileri	65
Tablo 4.2. Sorbent türüne göre sorbent miktarının sorpsiyon verimine etkisi.....	67
Tablo 4.3. Sorbent türüne göre pH'ın sorpsiyon verimine etkisi.....	68
Tablo 4.4. Sorbent türüne göre derişim miktarının sorpsiyon verimine etkisi	70
Tablo 4.5. Sorbent türüne göre zamanın sorpsiyon verimine etkisi	72
Tablo 4.6. Sorbent türüne göre akış hızının sorpsiyon verimine etkisi	73
Tablo 4.6. Sorbent türüne göre akış hızının sorpsiyon verimine etkisi (Devamı)	74
Tablo 4.7. ZnCr-LDH 'den Cd(II) sorpsiyonu ve elüsyonu	75
Tablo 4.8. ZnCr-BT-LDH'den Cd(II) sorpsiyonu ve elüsyonu.....	75
Tablo 4.9. ZnCr-2-FT-LDH'den Cd(II) sorpsiyonu	75
Tablo 4.10. Sorbent türüne göre EDTA derişiminin sorpsiyon verimine etkisi	77
Tablo 4.11. Sorbent türüne göre HCl derişiminin sorpsiyon verimine etkisi	79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

2-FT	: 2-Froil Tiyoüre
APTES	: (3-Aminopropil)trietoksisilan
BET	: Yüzey Alanı Ölçümü
BT	: Benzoil Tiyoüre
CTAB	: Hekzadekiltrimetilamonyum bromür
DCM	: Diklorometan
DS	: Dodesil Sülfat
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DTG	: Diferansiyel Termo Gravimetrik Analiz
EDX	: Enerji yayımlı X-Işını Analizi
EDTA	: Etilendiamintetraasetikasit Disodyum
F-AAS	: Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
FT-IR	: Furier Dönüşüm İnfraret Spektrumu
LDH	: Tabakalı Çift Hidroksitler
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TG	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-ışınları Kırınımı

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Tiyoüre Türevleri ile Modifiye Edilmiş Tabakalı Çift Hidroksit Kompozitlerin Hazırlanması ve Sulu Ortamdan Kadmiyum (II) İyonlarının Uzaklaştırılması

Zeynep YILDIRIM

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN
II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ruken Esra DEMİRDÖĞEN

Ocak, 2019

Tabakalı Çift Hidroksitler (LDH'ler) interkelat oluşturmuş katyonlar ve su içeren kil mineralleridir. LDH'ler bu yapılarından dolayı doğal anyon değiştirici olarak kullanılan tek kil ailesidir. 1992 yılından itibaren ara katmanlarda farklı anyonlarla Mg-Al-LDH'leri üretmiş ve ağır metal sorpsiyonunda kullanmıştır. Genellikle, organik ligandlarla interkele edilmiş LDH'lerin sorpsiyon verimi modifiye edilmemiş LDH'lere göre daha fazladır. Literatürde LDH'ler farklı organik moleküllerle türevlendirilmiş olup, bildiğimiz kadarıyla tiyoüre türevli bileşiklerin LDH'lerin modifikasyonunda kullanıldığı çalışmalara rastlanmamıştır.

Bu tez çalışmasında sentezlenen ZnCr-LDH, ZnCr-DS-LDH, ZnCr-BT-LDH (BT: Benzoil Tiyoüre) ve ZnCr-2-FT-LDH (2-FT: 2-Froil Tiyoüre) sorbentleri hazırlanmış, yapısal karakterizasyonları FT-IR, XRD ve ¹³C-NMR teknikleriyle; tanecik boyutu ve morfolojileri ve elementel analizler SEM/EDX, termal analiz çalışmaları TG/DTG/DTA, gözenek boyut ve hacimleri ise BET analizleriyle incelenmiştir. Sorpsiyon çalışmaları ise F-AAS ile yapılmıştır.

Cd (II) metal iyonu için sorpsiyon çalışmalarında sorbent miktarı, pH, analit derişimi, elüent türü ve derişimi, süre ve akış hızı gibi parametreler incelenmiştir. Optimum sorbent miktarı 0,5 g, pH 6,3, zaman 30 dakika, analit derişimi 50 ppm, akış hızı 0,25 mL/dk, elüent derişimi 1 M EDTA olarak belirlenmiştir. ZnCr-DS-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 42,05 mg.g⁻¹, 38,19 mg.g⁻¹, 17,15 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Bu çalışma, tiyoüre türevleri ile modifiye edilmiş LDH'lerin Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili ve eko-dost sorbent malzemeler olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: LDH, tiyoüre türevleri, sorpsiyon, kadmiyum, sorbent malzemeler

SUMMARY

M. Sc. Thesis

Preparation of Layered Double Hydroxide Composites Modified with Thiourea Derivatives and Removal of Cadmium (II) Ions From Aqueous Media

Zeynep YILDIRIM

Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN
Co-Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Ruken Esra DEMİRDÖĞEN

January, 2019

Layered Double Hydroxides (LDH's) are clay minerals containing water and intercalated cations. LDH's is the only clay family which is used as natural anion exchanger. Since 1992 various Mg/Al-LDH containing different anions in the interlayers are produced for sorption of heavy metals. Generally sorption efficiency of LDH's intercalated with organic ligands has been better than unmodified LDH's. In the literature, LDH's have been modified with different organic molecules. However, to the best of our knowledge LDH's modified with thiourea derived compounds have not reported yet.

In this thesis sorbent materials –namely ZnCr-LDH, ZnCr-DS-LDH, ZnCr-BT-LDH (BT: Benzoyl Thiourea) and ZnCr-2-FT-LDH (2-FT: 2-Froyl Thiourea)- were synthesized and they were characterized via FT-IR, XRD and ¹³C-NMR techniques. Their particle sizes and morphologies were examined via SEM/EDX and elemental analysis and their thermal analysis were made by TG/DTG/DTA. Their pore sizes and volumes were determined by BET analysis. Sorption studies were made by F-AAS.

In the sorption studies for Cd (II) metal ion, parameters such as amount of sorbent material, pH, analyte concentration, eluent type and concentration, contact time and flow rate were investigated. Optimum values for sorbent amount, pH, contact time, analyte concentration, flow rate and eluent were found to be 0.5 g, 6.3, 30 minutes, 50ppm, 0.25 mL/min, 1 M EDTA, respectively. Sorption capacities for ZnCr-DS-LDH, ZnCr-BT-LDH and ZnCr-2-FT-LDH were found to be 42,05 mg.g⁻¹, 38,19 mg.g⁻¹ and 17,15 mg.g⁻¹.

This study revealed that both unmodified LDH's and those modified with thiourea derivatives can be effectively used in Cd (II) removal as eco-friendly sorbent materials.

Key words: LDH, thiourea derivatives, sorption, cadmium, sorbent materials

1. GİRİŞ

Su yaşam, sağlık ve kalkınma açısından en önemli unsurdur ve sosyo-ekonomik gelişme, enerji ve gıda üretimi, sağlıklı ekosistem ve insan yaşamının devamı açısından önemli rol oynar. Kuraklığın, nüfusun, iklim değişikliği tehditlerinin artması ve su kalite standartlarının yükselmesi nedeniyle dünyada temiz suya olan talep her geçen gün daha da artmaktadır (Lee ve Schwab, 2005). İklim değişikliği ve çölleşme nedeniyle dünyanın büyük bir kısmında su kaynakları yetersiz miktarda ve kalitededir. “Su krizi” olarak ifade edilen bu durum sosyo-ekonomik, politik ve sağlık açılarından toplumları zor bir süreç sokmuştur ve bu nedenle su krizinin çözümlenerek insanların temiz suya erişimlerinin sağlanması gerekmektedir. 2010 temmuz ayında yapılan Birleşmiş Milletler’in Genel Toplantısında herkesin yeterli miktarda (kişi başına günde 50-100 litredir) temiz suya erişiminin sağlanması gerektiği bildirilmiştir. Ayrıca su kaynağına fiziki erişimin uygun olması (su kaynağının evin çevresinde 1000 metrelik alan içinde olması ve toplama süresinin 30 dakikayı geçmemesi) ve bunun da maliyet etkin şekilde olması (toplam maliyetinin ailenin gelirinin %3’ünden fazla olmaması) gerektiği de belirtilmiştir. Buna rağmen dünya genelinde her 10 kişiden 4’ü yetersiz sudan etkilenmekte 2,1 milyar insanın güvenli içme suyuna ve 2,4 milyar insanın da temel sanitasyonu erişimi bulunmamaktadır.

Gelişmekte olan ülkelerde tüm ölümlerin %80’i güvenli suya erişimin olmaması nedeniyle gerçekleşmektedir. Dünya genelinde su kaynaklı hastalıklar (hepatit A, solunum, dolaşım ve diyare, dizanteri gibi sindirim sistemi hastalıkları, kanser, nörolojik bozukluklar, kardiyovasküler hastalıklar, vb.) her yıl 5 milyondan fazla insanın ve 5 yaşın altında 340,000’den fazla çocuğun hayatına mal olmaktadır (Who/unicef 2015). Son 70 yılda dünya nüfusu üç kat artarken su ihtiyacı altı kat artmıştır. Yani temiz su ihtiyacı nüfus artışından daha büyük bir hızda artmaktadır. Bu durum temiz su kaynaklarına erişimin dünya genelinde güvenlik açısından da risk oluşturabileceğini ve savaşlara neden olabileceğini göstermektedir. Sağlık ve toplumsal yönünün yanı sıra su krizini aşmanın ciddi bir ekonomik yönü de bulunmaktadır. Kirli suların temizlenmesi için sadece ABD’de 2015 yılında Çevre Koruma Ajansı (EPA) 70 milyar dolar harcama yapmış ve 271 milyar dolara daha ihtiyaç bulunduğunu bildirmiştir.

Su kirleticilerinin etkin şekilde uzaklaştırılıp suyun gerekli kaliteye kavuşturulabilmesi için etkin stratejilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu da ancak suyu

kirleten etmenlerin iyi tanınmasıyla mümkün olabilir. Su kirleticileri genel olarak sekiz ana başlık altında toplanabilir: *İnorganik kimyasallar* (mineral asitler ve tuzları, Pb, Cd, Hg, Cr(VI), As (III), vb.), *organik kimyasallar* (yağlar, pestisitler, petrol türevleri ve organik çözüngenler), *bitki nutrient kirleticileri* (gübrelerde ve deterjanlarda bulunan PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ , vb. tuzlar), *sedimentler* (suyu bulanıklaştırıp fotosentezi engelleyen herşey), *oksijen tüketici atıklar* (hayvan dışkıları, sanayi atıklar, bitki kalıntıları, şehir kanalizasyonu), *bulaşıcı ajanlar/biyolojik kirleticiler* (virüsler, protozoa ve parazit solucanlar), *radioaktif malzemeler* (nükleer tesislerin atık sularında bulunabilecek I-131, Sr-90, vb.), *termal kirlilik* (sıcaklığın artması çözünmüş oksijeni azaltır ve bazı akuatik türlerin tolerans sınırlarının aşılmasına neden bağlı olarak yerel ekosistemin bozulmasına neden olur.

Temiz su sorununa sürdürülebilir bir yaklaşım da geri dönüşüm veya kirli sulardan temiz suyun geri kazanımıdır. Bununla beraber içme suyunda, şehir ve sanayi atık sularından kaynaklanan metal iyonları, boyalar ve yağlar gibi çevre ve insan sağlığı hayati tehlike arz eden, hastalığa neden olabilen pek çok kimyasal bileşik bulunabilmektedir. Bunlara karşı yüksek verimliliğe sahip çeşitli arıtım yöntemleri geliştirilmiştir. Temiz su elde edilmesinde geleneksel su/atık su muamelesi teknolojileri ve malzemelerin (aktif karbon, aktif slaç, nanofiltrasyon, revers osmoz membranlar, vb.) farmasötikleri kişisel bakım ürünleri, yüzey aktif maddeler, yağlar, farklı kimyasallar vb. kompleks ve komplike şekilde kirlenmiş olan suların muamele edilmesinde yeterli performansı sağlayamadıkları görülmüştür.

Mikro- ve nano- filtrasyon ve revers osmoz gibi membran prosesler basınçla çalışan proseslerdir ve bunların daha etkin oldukları görülmüştür (Ahmad vd., 2004; Qin vd., 2007). Konvansiyonel sistemlerin tersine nanoteknoloji tabanlı multifonksiyonel ve verimli prosesler altyapıya veya merkezileşmiş sistemlere dayanmayan etkin ve verimli çözümler sağlamaktadır. Son yıllarda yüzey, yeraltı ve/veya sınıai sularından ve atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması için nanopartiküller/lifler tercih edilmektedir (Amin vd, 2014). Bunların çok büyük miktarlardaki organik mikrokirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin yöntemler oldukları bildirilmiştir (Kiso vd., 2001).

Kalite ve kantite ile ilgili su sorunlarının çözülmesinde nanoteknolojinin etkin olduğu görülmüştür (Bottero vd, 2006). Karbon nanotüpler, dendrimerler gibi nanomalzemeler ileri su sistemleri içinde daha verimli muamele proseslerinin geliştirilmesinde büyük katkı sunmaktadır (Obare ve Meyer, 2004). Nanoteknoloji 100 nm'den daha küçük ebattaki malzemeleri kullanmaktadır. Bu ebattaki malzemeler yapıları, büyük yüzey alanı/hacim oranları nedeniyle önemli oranda farklı fiziksel, kimyasal ve

biyolojik özelliklere sahiptir. Bu yolla elde edilen malzemeler hem sürekli izleme ve tayin hem de kirlilik önleme ve iyileştirme amacıyla kullanılabilir (Rickerby ve Morrison, 2007). Nanopartiküllerin yüksek absorpsiyon, etkileşim ve tepkime yetenekleri bulunmaktadır ve sulu süspansiyonlarla karışıklarında kolloid gibi davranabilir ayrıca kuvantum boyut etkisine de sahiptirler (Crane ve Scott, 2012; Manzoor vd., 2009). Bu özellikler nanomalzemelerin reaktifliklerinin ve sorpsiyon kapasitelerinin yüksek olmasını sağlar. Bu malzemeler su/atık su muamelesinde başarıyla kullanılmaktadır (Qu vd., 2013) ve gelecek kuşakların bile su taleplerinin karşılanmasında ekonomik ve ekolojik çözüm olmaktadır (Savage ve Diallo, 2005). Ayrıca nanomalzemelerin küçük ebatları nedeniyle önemli ölçüde enerji kazançları sağlayarak maliyet etkinlik sunar. Su ve atık su muamelesinde çok farklı malzemeler kullanılabilir (Manzoor vd., 2009; Zia vd., 2014). Membran yöntemleri su ve atık su muamelesi için hem maliyet etkin hem de teknik olarak uygun bir yöntemdir ve yüksek çevre standartlarını karşılama açısından kirleticilerin daha verimli şekilde uzaklaştırılmasını sağlayabildiği için geleneksel yöntemlere göre daha iyi alternatifler oldukları bildirilmiştir (Yoon vd., 2006; Yoon vd., 2004). Revers Osmos (RO), Nanfiltrasyona (NF) göre daha etkin bir yöntemdir ama kirleticilerin konveksiyon, difüzyon (elekten geçirme) ve yük etkileri gibi farklı mekanizmalar yoluyla uzaklaştırılması durumunda RO'nun yüksek enerji tüketimi bunu NF'e göre daha az tercih edilir kılmaktadır. NF tabanlı membran prosesleri büyük miktarlarda mikrokirleticilerin uzaklaştırılmasında oldukça etkin olduğu halde yeni nesil mikrokirleticilerin uzaklaştırılmasında ileri malzemeler ve muamele yöntemler gerekmektedir (Bolong vd., 2009).

Yakın geçmişte hidrotalsit malzemeler olarak da bilinen katmanlı çift hidroksitlerin LDH kompozisyon açısından esnek özelliklere sahip olmalarının yanı sıra sahip oldukları büyük yüzey alanı, keskin kristallik, lamellar yapı, tek düze bileşimleri, ekonomik ve dayanıklı olmaları, kolay hazırlanma yöntemlerinin bulunması, iyon değiştirme kapasitelerinin büyük olması ve hafıza etkisi göstermeleri gibi tercih edilebilecek özellikleri nedeniyle giderek artan öneme sahip olmuştur (Avilino, 1994; Tronto 2013).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metal Kirliliği

Fiziksel özellikleri açısından yoğunlukları 5 g/cm^3 'den ve proton sayıları demir elementinden büyük olan elementler ağır metal grubundadır. Periyodik tabloda IIA, IIIB, IVB, VB, VIB grupları olmak üzere 60'tan fazla metal yer almaktadır. Yaygın olarak karşılaşılan ağır metaller arsenik, civa, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır ve çinkodur. Bu elementler yapıları gereği yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfürleri halinde bulunmaktadır (Karabulut vd., 2000).

Bakır, çinko ve demir gibi bazı esansiyel ağır metaller insan vücudunun metabolizmasını sürdürmesi açısından gerekli olmakla birlikte, yüksek konsantrasyonlarda alınmaları halinde toksik etkiler oluşturabilir. Kadmiyum, civa ve kurşun gibi esansiyel olmayan ağır metallerin ise metabolizmada hiçbir fonksiyonu bulunmamakta, çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki göstermektedir. Bu tür metaller bioakümülatif özellik göstererek canlı dokularında birikirler ve maruz kalınan ağır metal seviyesine ve türüne bağlı olarak metabolizmada zamanla toksik etkiler meydana gelir (Febrianto vd., 2009).

İnsanlar ve diğer canlı organizmalar üzerinde toksik etki oluşturan ağır metal kirliliğinin artmasına neden olan faaliyetlerden bazıları; metal kaplamacılığı, madencilik, yarı iletken üretimi, maden cevherlerinin arıtılması, petrolün rafinasyonu, çöp yakma fırınlarının uçucu külleri, radyoaktif madde, elektronik malzeme ve pillerin üretimleri, boya, plastik ve gübre üretimleri, porselen sırlanması ve cilalama gibi endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanmaktadır (Jaishankar vd., 2014). Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan asidik, zehirli, biyolojik oksijen ihtiyacı oranı ve inorganik karakterli atık sular farklı türdeki ağır metal iyonlarını fazla miktarda içerir (Babel vd., 2004). Bazı ağır metallerin kaynakları ve etkileri Tablo 2.1'de verilmiştir (Jan vd., 2015).

Tablo 2.1. Bazı ağır metallerin kaynakları ve etkileri

Element	Kaynakları	Etkileri
Bakır	Metal kaplama, endüstriyel ve evsel atıklar, madencilik	Bitkileri ve suda yaşayan canlılar için orta seviyede zehirlidir.
Civa	Endüstriyel atıklar, madencilik, kömür	Şiddetli ve müzmin zehirliliğe neden olur.
Gümüş	Jeolojik kaynaklar, madencilik, elektrokaplama	Cilt, mukoza mebranlarında ve gözlerde mavi-gri renklenmeye yol açar.
Kadmiyum	Madencilik ve metal kaplama atıkları, endüstriyel atıklar, su boruları	Metabolizmada çinkonun yerini alır, yüksek kan basıncı ve böbrek hasarına neden olur, kırmızı kan hücrelerini yok eder, sucul ortam için zehirlidir.
Krom	Metal kaplama, kromat soğutma kuleleri	Önemli iz elementlerinden olmasına karşın Cr (VI) formunda kanserojendir.
Kurşun	Endüstriyel kaynaklar, madencilik, tesisat boruları ve yakıtlar	Anemi, böbrek ve kalıcı beyin hasarına neden olur, yabani hayatın yok olmasına yol açar.
Nikel	Metal kaplama, madencilik, otomotiv endüstrisi	Mide bulantısı ve kusmaya yol açar. Bazı bileşikleri kanserojendir.

Ağır metaller, belli bir miktar canlı metabolizmasına tüketilen gıdalardan, içme suyundan ve havadan solunum yoluyla girmektedir (Serencam vd., 2014).

2.1.1. Kadmiyum

Kadmiyum metalinin yoğunluğu 8,65 g/mL, erime noktası 321,07 °C (594,22 K) kaynama noktası 767 °C (1040 K), molar hacmi 13,00 mL/mol ve özgül ısı 0,23 Jg⁻¹K⁻¹'dir.

Periyodik cetvelin IIB grubunda bulunan, toksik elementlerden biri olan Cd oldukça yumuşak, gümüş beyaz ve mavimsi renkte bir geçiş metalidir. Kadmiyum, çinko cevherlerinde bulunur ve elde etmek için tek başına bir mineral mevcut değildir. Kadmiyum, çinko üretimine eşlik etmesi amacıyla üretilmiştir. Çinko üretiminde ortaya

çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya önemli miktarlarda karışmamıştır (González vd., 2015).

Kadmiyum elektro kaplama alanında yaygın olarak kullanılmakla birlikte nikel kaplamada deokside olarak kullanılmaktadır. Hafif lehim ve alüminyum lehimlerinde, kolay eriyebilen alaşım yapımında, oyma proseslerinde, kadmiyum buhar lambalarında, boya sanayisinde, plastiklerde ve gemi sanayisinde yaygın olarak kullanılır (Budavari, 1989).

Toplam endüstriyel kadmiyum kullanımının % 90'ını, elektro kaplama, pil, akümülatörler, batarya üretimi, boyar maddeler, plastik stabilizatörler ve maden endüstrisi oluşturmaktadır. Geriye kalan % 10'luk kısmını ise televizyon tüplerinin üretimi, nükleer reaktörlerin kalkan ve çubuklarının yapımında ve plastik sertleştirici üretiminde kullanılmaktadır. Fosfatlı gübreler, rafine petrol türevleri ve deterjanlar da önemli ölçüde Cd kirliliğine yol açmaktadır. Diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında ise suda çözünme özelliği oldukça yüksek olan bir elementtir ve bu nedenle doğada yayılım hızı da yüksektir. Havaya, toprağa ve suya karışan Cd kirliliği besin zinciri ve solunum yoluyla insan vücuduna ulaşmaktadır (Godt vd.,2006).

İnsan yaşamını ekileyen Cd kaynakları; sigara dumanı başta olmak üzere rafine edilmiş yiyecek maddeleri, kabuklu deniz ürünleri, kahve, çay, kömür yakılması ve endüstriyel üretim sırasında oluşan baca gazları canlılarıdır.

Kadmiyum ve tuzlarının ağızdan alınması sonucu tükürük salgısı artışı, tıkanma, kusma, karın ağrısı, anemi, böbrek bozuklukları, ishal ve kabızlık gibi belirtiler ortaya çıkar. Toz ve buharların solunması öksürük, boğaz kuruluğu, nefes darlığı, bas dönmesi, kusma, göğüs ağrısı, alt solunum yolu enfeksiyonu, bazen akciğer ve hiç idrar yapamama şeklinde belirtilerin ortaya çıkmasına sebep olur. Kadmiyum etkisiyle, böbreküstü bezi etkileri, kansızlık, kadın ve erkek yumurtalıklarında doku bozulması ve indirgenmiş hemoglobin düzeyleri gözlenmiştir (Saeed vd., 2009).

2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz, sıvı veya buhar fazındaki moleküllerin katı bir yüzey üzerinde yoğunlaşması ve birikmesi olayıdır. Diğer bir deyişle katı-sıvı veya katı-gaz faz arasında gerçekleşen bir işlem olup bir fazda bulunan iyon moleküllerin, diğer fazın yüzeyinde birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayında biriken maddeye “adsorbat”, adsorplayan maddeye de “adsorban” adı verilmektedir. Adsorban

olarak aktif karbon, kitosan, zeolitler, killer içme sularında ve atık sularda bulunan kirletici türlerin gideriminde önemli rol oynamaktadır (Rouquerol vd., 2013).

Sulu çözeltilerde çözülmüş olarak bulunan iyon ya da moleküllerin adsorpsiyonu genel anlamda dört aşama içermektedir;

- 1) Adsorbanın yüzey alanına adsorplanan iyon ya da moleküllerin taşınması,
- 2) İyon ya da moleküllerin adsorbanın gözeneklerine difüzyonu,
- 3) Adsorbanın iç yüzeylerinde iyon ya da moleküllerin adsorpsiyonu ile gerçekleşmektedir.

Adsorpsiyon ile absorpsiyon işlemleri iki farklı olaydır. Adsorpsiyon bir maddenin bir katı yüzeyinde birikmesi işlemi iken absorpsiyon bir katının gözenekleri içerisine girmesi işlemidir. Adsorpsiyon işleminde, çözelti içindeki madde konsantrasyonu ile adsorplanan madde konsantrasyonu arasında doğrudan bir ilişki bulunmamaktadır. Adsorpsiyon, ara yüzeyde veya faz ayırımında etkin olan kuvvetler tarafından gerçekleşir. Katı-sıvı, sıvı-gaz ara yüzeylerinde sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetleri sıvı yüzey alanını küçültmeye çalışır. İki faz molekülleri arasındaki adezyon kuvvetleri ise sıvı molekül yüzeyini katı yüzeyi üzerine yaymaya çalışır. Sıvının yüzey alanını adezyon kuvvetine karşı küçültmeye çalışması yüzey gerilimini oluşturur. Katı-sıvı ara yüzeyinde sıvı her zaman yüzey enerjisini küçültmeye yönelik çalışır. Yüzey genişlerken sıvı molekülleri arasındaki bağlar kopar ve yeniden iki faz molekülleri arasında oluşur. Böylece yüzey gerilimine karşı bir iş yapılmış olur.

Çözülmüş maddenin yüzeye yada katı faza geçisi yüzey alanını genişletmek için gereken işin azalmasının sonucudur. Bu azalma ara yüzeydeki çözülmüş madde konsantrasyonu ile orantılıdır. Katı adsorban molekülleri; birbirlerini çekme kuvvetlerinden daha çok çözülmüş madde moleküllerini çekme kuvvetine sahip oldukları için, yüzey gerilimini azaltan çözülmüş madde ara yüzeyde birikir. Bu olay yani çözülmüş maddenin ara yüzeyde birikmesi adsorpsiyondur. Düşük yüzey gerilimine sahip sıvı içinde çözülmüş madde iki faz arasındaki yüzeyde adsorplanmaktadır (Weber, 2006).

2.2.1. İmmobilizasyon Yöntemleri

İmmobilizasyon sistemi kendi spesifik amacını gerçekleştirmek için hazırlanır. Bu , sürdürülebilir immobilizasyonu sağlamak, reaktif geri dönüşümünü arttırmak, reaktif saflaştırmak, proses kontrol sağlamak gibi amaçlarla yapılmaktadır (Mustafa, 2015). İmmobilizasyon hazırlık yöntemi, immobilizasyonun yapılma amacı, malzeme ve immobilize edilen reaktifin uygunluğu büyük önem taşımaktadır. İmmobilizasyon

yöntemleri hazırlama yöntemine göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki genel kategoride incelenebilir (Mustafa, 2015).

2.2.1.1. Fiziksel İmmobilizasyon Yöntemleri

Fiziksel yöntemlerle immobilizasyon en eski immobilizasyon yöntemidir. Bu yöntem sadece fiziksel etkileşimi içerir ve ne immobilize eden ne de immobilize edilen ajan değişime uğrar. Bunlar immobilizasyonun gerçekleştirilebilmesi için ya bağlanır ya da modifiye edilir. Fiziksel immobilizasyon enkapsülasyon, tuzaklama veya hapsedme, adsorpsiyon ve non-kovalent etkileşimler yoluyla yapılır. Enkapsülasyon yöntemi immobilize edilecek olan ajanın uygun malzemelerden elde edilmiş bir taşıyıcı/vesikül içinde hapsedilmesidir. Tuzaklamada/hapsedmede immobilize edilen ajanlar ya tutuklanır ya da ajana karşı inert olan nano küre partiküller veya nanokristaller içinde süspanse olur. Adsorpsiyon immobilizasyon en basit fiziksel immobilizasyon yöntemidir. Adsorpsiyon immobilize edilecek taşıyıcının etrafını çeviren immobilize eden malzemenin yüzeyi ile etkileşiminden sonra meydana gelir. Taşıyıcının bağlanma etkileşimine non-kovalent etkileşim eşlik eder.

Tablo 2.2. Non-kovalent etkileşim ve kovalent bağ türleri (Ahmad, 2015)

Non-kovalent	Dinamik kovalent	Kovalent
Hidrojen bağları	Disülfitler	C-C
İyon çiftleri	Hidrazonlar	C-H
Hidrofobik	Boronik esterler	C-O
II-II	İminler	C-N
Katyon – II	Tiyoesterler	C-S
Anyon – II	Hemi-/asetaller	C-P
Halojenür bağları	Hemianialler	C-B
Dipol-dipol	Hemitiyoasetaller	O-H
İyon-dipol	Ditiyanlar	O-N
	α - aminonitriller	O-S
	nitronlar	O-P
	alkenler	O-B
	enonlar	
	nitroolefinler	

Non-kovalent etkileşimler kovalent bağlanmanın tersidir ve immobilize eden ve immobilize edilen taşıyıcı arasındaki geçici elektromanyetik çekim sonucu oluşur. Non-kovalentteki etkileşimler elektrostatik, Pi-etkileşimleri, Van Der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkilerdir (D'souza vd., 1999). Kovalent bağlanma yöntemine göre fiziksel bağlanma bazı avantajlar sunmaktadır. Bunlardan ilki immobilize olacak ajanın saflığını ve fonksiyonunu korur. Bu sayede immobilize edilecek olan ajanın yüksek aktivitesinden kayıp olmaz ve işlevden önce immobilize edecek malzemeyle etkileşmez. Kuvvetli bağ oluşmadığı için disosiyasyona gerek olmadan ajan daha hızlı, doğal ve ılımlı salınır.

Son olarak hazırlanması diğer yöntemlere göre çok daha kolaydır. Genellikle immobilizasyon basamağını gerçeklemek için özel bir kimyasala gerek yoktur. Fiziksel immobilizasyonun bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bağlanma kuvveti zayıf olduğu için sadece zayıf adsorptif kuvvet vardır ve böylece kolayca ayrılır. Zayıf non-kovalent etkileşim sert ortam koşulları ve girişimciler varlığında kolayca disosiye olur. Bundan sonra hazırlık ve uygulama aşamaları arasında ajan sızıntısı veya kaybı yaşanabilir. Ayrıca nonkovalent etkileşimler de hedefe spesifik değildir ve diğer istenmeyen ve yarışmacı ajanları adsorplayabilir.

Fiziksel immobilizasyonda en çok kullanılan yöntemler tuzaklama, kapsül içine alma, adsorpsiyon yöntemidir. Tuzaklamada immobilize edilen reaktif tuzaklanır ya da matriks tuzaklama örgüsünde tuzaklanır. Adsorpsiyonda immobilize edilen reaktif non-spesifik bağlanma yoluyla immobilize eden malzemenin dış veya iç yüzeyinde adsorplanır. Elektrostatik veya hidrofobik afinite yoluyla spesifik bağlanma zayıftır, geçicidir ve diğer kuvvetli yarışmacı reaktif tarafından kolayca uzaklaştırılabilir. Bu immobilizasyon hazırlama yöntemi basittir maliyet etkindir, geri dönüştürülebilir, rejenere edilebilir ve koruyucudur. Ayrıca en eski ve en kolay immobilizasyon yöntemlerinden biridir. Ancak adsorpsiyon temas için uygun yüzey alanına ve serbest radikalik saldırıya maruz kalan reaktif sınırlıdır. Adsorban yüzeylerin çok çeşitli olmasına rağmen biyobozunabilir, biyoyumlu ve eko-dost özelliğe sahip olanlar tercih edilmektedir. Adsorpsiyon immobilizasyonu statik yolla, dinamik kesikli prosesle reaktör yükleme prosesi veya *elektrobiriktirme* yöntemiyle gerçekleştirilebilir. Adsorpsiyon hazırlık yöntemlerinin seçimi ajan adsorpsiyonunun yüksek verimde olmasına ve ajanın yüksek aktivite göstermesine bağlıdır. Statik proste ajan çözeltisi immobilize edecek malzemenin geçirilir. Karıştırma yapılmadığı için yavaş ve doğal adsorpsiyon meydana gelir. Dinamik kesikli proste eklenen immobilize eden malzeme ile taşıyıcı çözeltisi sürekli karıştırılıp ajitasyon yaratılır. Elektro biriktirme yönteminde immobilize edecek malzeme elektroda

yüklenir. Bu toplama yüzeyi rolü üstlenir ve göç eden ajan burada birikir. Ajanla enkapsülasyonun yapılacağı malzeme arasında iyon kompleks oluşumu yoluyla da immobilizasyon yapılabilmektedir.

2.2.1.1. Kimyasal İmmobilizasyon Yöntemleri

Kimyasal immobilizasyon yönteminde hazırlık aşamasında kimyasal tepkimeler hem immobilize edilen reaktifin hem de immobilize eden malzemenin arasında kuvvetli bağın oluşmasına neden olur. Bu tür kimyasal tepkimenin sonucunda immobilize eden malzeme immobilize edilen reaktifin moleküllerine ya kovalent bağla bağlıdır ya da çapraz bağlıdır. İmmobilize eden malzeme ile immobilize edilen reaktif arasında spesifik kovalent bağlar oluştuğunda elektron paylaşımı olur ve immobilizasyon kovalent bağlanma sonucu oluşur. Çapraz bağlanmada immobilize eden malzeme, immobilize edilen reaktifte bir aracı vasıtasıyla kovalent veya iyonik bağlarla bağlanır. Bu nedenle çapraz bağlar kovalent bağlardan çok daha kuvvetli bağlardır ve kararlılığı arttırıp immobilizasyonun daha uzun sürmesini sağlar. İmmobilize edilen reaktifin ve immobilize eden malzemenin geri kazanımının ve geri dönüşümünün yüksek olmasının gerekli olduğu durumlarda kimyasal immobilizasyon daha avantajlıdır çünkü bu yöntem hem immobilize eden malzemenin hem de immobilize edilen ajanın korunmasını, akıp yitirilmemesini sağladığı gibi çok kuvvetli immobilizasyon da sağlar. Bununla beraber ajanın geçici olarak immobilize edildiği uygulamalarda rekabetçi veya salınımı sağlayacak ajanın mevcudiyetinde salınması güç olur. Buna ek olarak immobilizasyon sırasında aktif bölgenin kimyasal immobilizasyon nedeniyle kaybolması nedeniyle ajanın potansiyel aktivitesinin yitirilmemesine dikkat edilmesi gerekir. Kimyasal immobilizasyon fiziksel immobilizasyona göre daha pahalı, karmaşık ve uzundur. Kimyasal immobilizasyon yöntemi dizayn ederken özellikle kovalent bağlanmaya katılacak fonksiyonel gruplar göz önünde bulundurulmalıdır. Ayrıca belli bir pH aralığı, koordinasyon kompleksi oluşup oluşmayacağı, kelasyonun olup olmayacağı da kovalent bağlanmayı etkiler (Mustafa, 2015).

Kovalent bağlanma ve çapraz bağlanma en çok tercih edilen kimyasal immobilizasyon yöntemleridir. Bazen her iki yöntem birleştirilip daha kuvvetli bağlanma ve aktivite elde edilir (D'souza 1999). Her iki yöntem de immobilizasyon için kuvvetli kovalent bağlanmayı kullanmaktadır ve aynı immobilizasyon özelliğini ve avantajlarını kullanır. Bununla beraber, çapraz bağlayıcı immobilizasyon yöntemi ajanla immobilize edici arasında ek bağlayıcıların bulunmasını gerekli kılar ve kovalent bağlanma immobilizasyonuna göre başka avantajları da vardır. Kovalent bağlanma için immobilize

edilmiş yüzey inorganik ve sentetik malzemelerden olabilir. Bunlar suda çözünemez. pH aralığı, iyon şiddeti, non-spesifik bağlanma ve sızıntı sorunları gibi nedenlerle non-kovalent etkileşimin tersine, kovalent bağlanma avantajlıdır. Bununla beraber, kovalent bağlanma aktif bölgede olursa immobilize edilmiş ajan bölgesi kaybedilip işlev yitirilebilir. Rakatif üstündeki uygun kovalent bağlanma bölgesinin iyi bilinmesi önem arz etmektedir (Mustafa, 2015).

2.3. Sorbentler

Doğada bulunan metaller ve plastikler de dahil olduğu tüm katılar, az da olsa adsorplama özelliğine sahiptir. Örneğin grafen (Gopalakrishnan vd., 2015), kil (Sheikhhosseini vd., 2013), zeolit (Egashira vd., 2012), aktif karbonlar (Jusoh vd., 2007; Kang vd., 2008), perlit (Ghassabzadeh vd., 2010), Karbon Nanotüpler (Wang vd., 2007), gözenekli silikalar (Lee vd., 2001) adsorplama gücü yüksek olan katılardandır. Adsorpsiyon günümüzde ağır metallerin atık sulardan temizlenmesi arıtımı için etkili ve ekonomik bir yöntemdir. Adsorpsiyon yöntemi genelde tersinirdir ve adsorbanlar uygun desorpsiyon yöntemi ile rejenere edilebilir.

Adsorpsiyon yönteminde en iyi verimi almak en uygun adsorbentin seçilmesine bağlıdır. Uygun adsorbentin; ekonomik olması, doğada bol miktarlarda bulunması, kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi, fiziksel olarak dayanıklı ve rejenere edilebilir olması, adsorpsiyon ortamında kararlı yapıda olup çözücü ile kimyasal tepkimeye girmemesi, adsorpsiyon kapasitesinin seçiciliğinin yüksek sahip olması gerekmektedir (Fu ve Wang, 2011). Adsorbanlar doğal ve sentetik sorbentler olarak iki sınıfa ayrılmaktadırlar.

2.3.1. Doğal Sorbentler

Doğal adsorbentler kökenlerine göre “organik sorbentler” ve “inorganik sorbentler” olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. İnorganik sorbentler doğadaki bolluk ve kullanım sırasına göre zeolit, kil ve perlit olarak bilinmektedir. Organik adsorbentler ise “canlı” ve cansız organik sorbentler” olarak sınıflandırılabilir. Canlı organik sorbentleri mikroorganizmalar; cansız organik sorbentleri ise kullanılmış selüloz, kitosan, ağaç kabukları, talaş, reçine, sert meyve kabuk ve çekirdek posaları ve evsel atıklar oluşturmaktadır (Renu vd., 2017).

Doğal adsorbentler, doğadan kolayca elde edilebilmeleri, ön işlem gerektirmeden üretilibilmeleri, maliyetlerinin düşük olması ve düşük toksisiteler ile çevre dostu olmaları bakımından sentetik adsorbentlere göre daha yararlı ürünlerdir.

2.3.1.1. Zeolitler

Zeolitler doğal olarak meydana gelen hidratlanmış alüminosilikat mineralleridir ve “tektosilikat” olarak bilinen mineral sınıfına aittir. Zeolitler kristal yapıya sahip hidratlanmış alüminosilikatlardır. IA ve IIA grubu elementleri, özellikle sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, stronsiyum ve baryum içerir. Zeolitler iskelet yapılarındaki Si/Al oranlarında ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki farklılıklara rağmen; (M^+, M^{+2}) $O.Al_2O_3.9SiO_2.nH_2O$ genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M^+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olur (Kosobucki vd., 2008).

Yapısal olarak, zeolitler, SiO_4 ve AlO_4 'ün sonsuz üç boyutlu yapısına, paylaşılan oksijen ile birbirine bağlı olan tetrahedral moleküllerine dayanan bir alüminosilikat yapısıdır. Her bir iyon iki tetrahedra tarafından paylaşıldığı için, sadece silikon ve oksijen yapan yapılar nötrdür. Genel bir bağlamda zeolitlerin kimyasal yapısını $[M_n/2O. Al_2O_4. xSiO_2. yH_2O]$ genel formülü ile ifade edilebilirler, burada ‘x’ daima 2'ye eşit veya daha büyüktür (Kesraoui vd., 1994). Zeolitler ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için en iyi sorbentler arasındadırlar, çünkü birbirine bağlı tetrahedra alümina (AlO_4) ve silika (SiO_4) gruplarını içeren hidratlanmış alüminosilikat minerallerinden oluşmaktadır.

Doğal zeolitlerin çevresel iyileştirmeye uygulanması esas olarak iyon değişimi özelliklerine dayanmaktadır (Colella, 1999). Ayrıca, zeolitlerde iyon değişiminin katyonlar arasında gerçekleştiği ve sadece bunların modifikasyonlarının anyon sorpsiyonu özelliklerine sahip olduğu iyi bilinmektedir. Birçok araştırmacı, zeolitlerin farklı deney koşulları altında ağır metal iyonları için iyi katyon değişim kapasiteleri sergilediğini göstermiştir. Bu katyonlar kurşun, kadmiyum, çinko ve manganez gibi çözeltilerde belirli katyonlarla değiştirilebilir (Motsi vd., 2009; Ostroski vd., 2009). Klinoptilolit, ağır metaller için seçiciliği nedeniyle yoğun ilgi gören en çok çalışılan doğal zeolitlerden biridir (Doula, 2009; Bose vd., 2002). Bu nedenle çevreye zararı azdır. Dezavantajı her materyale uygulanamayışıdır. Günümüzde birçok çeşit doğal adsorbent vardır. Doğal adsorbentlere aşağıda kısaca değinilmiştir;

2.2.1.3. Perlit

Perlit, doğal olarak oluşan silis esaslı volkanik kayaç olup diğer volkanik camlardan ayıran en önemli özellik ise yumuşama sıcaklığı civarında ısıtıldığı zaman orjinal hacminin dört ile yirmidört katına çıkabilmesidir. Bu genleşme ham perlitte % 2-4 arasında bulunan

özsuya (Kristal su) bağlıdır. Perlit 870 °C üzerinden hızlı bir şekilde ısıtıldığı zaman bünyesindeki özsuyun buharlaşması ile patlar ve ısıyla genişleyen perlit üzerinde gözenekler oluşur. Bu genişmiş perlit mükemmel bir ısı ve ses ızalasyonu malzemesidir. Sanayide perlit kriyojenik tankların ısı yalıtımında, değişik fırınların ve sistemlerin ısı yalıtımında, refrakter tuğla üretiminde, döküm sanayiinde v.b. yerlerde kullanılmaktadır. Ayrıca perlit döküm kumuna katkı maddesi olarak da kullanılır (Bailey vd., 1999).

2.2.1.2. Kil Mineralleri

Kaolinit, simektit (bentonitler) ve mika olmak üzere üç ana kil grubu vardır ve bunlar arasında bentonitler (özellikle, montmorillonit) en büyük katyon değişim kapasitesine sahiptir. Seçiciliği yüksek, yenilenebilir ve aktif karbonlara kıyasla 20 kat daha ucuz olduğu bilinmektedir (Bisht vd., 2011; Tripathi vd., 2015) .

Kil minerallerinin ağır metal tutma kapasitesi zeolitlere göre daha düşüktür. Bununla birlikte, geniş yüzey alanı, mükemmel fiziksel (plastisite, bağlanma mukavemeti, büzülme) ve kimyasal özelliklerinden dolayı (yük taşıma dayanımı, aşınma direnci, kimyasal saldırıya karşı direnç, büyük zeta potansiyeli, katyon değişimi özelliği, vb.) diğer adsorbanlara göre bulunmaktadır (Aşçı vd., 2007; Krikorian ve Martin, 2005; Singh vd., 2001).

Kilin adsorpsiyon yetenekleri ince taneli silikat minerallerinin yapısındaki negatif yükten kaynaklanır. Bu negatif yük, pozitif yüklü türlerin adsorpsiyonu ile nötralize edilir ve bu kile ağır metal gibi katyonlarını çekme ve tutma yeteneği kazandırır. Killerin geniş yüzey alanı (800 için m²/g), aynı zamanda, yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır (Leppert, 1990).

Killer sorpsiyon kapasitesini arttırmak için modifiye edilebilmektedir. Doğal kil mineralleri polimerik malzemelerle modifiye edilebilir ve ağır metallerin sulu çözeltilerden ayrılma kabiliyetlerini önemli ölçüde geliştirir. Bu tür adsorbanlara kil-polimer kompozitleri denir (Abu-Eishah, 2008; Vengris vd., 2001).

2.2.1.3. Kitosan

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır.

2.3.1. Sentetik Sorbentler

2.3.1.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, yüksek karbon içeriğine sahip herhangi bir malzemeden elde edilebilir. Aktif karbonlar, ağır metallerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Büyük mikro ve mezo gözenek hacimlerine ve yüksek yüzey alanına sahiptir (Jusoh vd., 2007;Kang vd., 2008). Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğundan, fındık kabuğu ve elde edilen karbonların birçok işlemden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilir (Anirudhan ve Sreekumari, 2011).

Aktif karbon, büyük kristal yapısı ve geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbentler ailesini tanımlamada kullanılan en genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı, oldukça yüksek bir gözenek yapısına ve iç yüzey alanına sahiptirler Aktif karbonlar, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorbent olarak adlandırılırlar Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür.

Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulanağı için yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür (Sing, 2001).

2.3.1.2. Karbon Nanotüpler (CNT)

1991'de Iijima (1991) tarafından keşfedilen karbon nanotüpler (CNT's) , mükemmel özellikleri ve uygulama alanları için geniş çapta incelenmiştir. Nispeten yeni adsorbanlar olarak CNT'lerin kurşun (Wang vd., 2007), kadmiyum (Fu ve Wang, 2011), krom (Kuo ve Lin, 2009), bakır (Yanhui vd., 2010), nikel (Kandah ve Meunier, 2007) vb. ağır metalleri uzaklaştırma çalışmaları yapılmış ve büyük bir potansiyele sahip oldukları kanıtlanmıştır.

CNT'ler tek duvarlı CNT'ler (SWCNT'ler) ve çok duvarlı CNT'ler (MWCNT'ler) olmak üzere ikiye ayrılırlar (Odom vd., 1998). Metal iyonları ile CNT'lerin yüzey fonksiyonel grupları arasındaki elektrostatik çekim, sorpsiyon-çökeltme ve kimyasal etkileşimlerle adsorpsiyonun gerçekleştiği düşünülmektedir (Rao vd., 2007).

Metal iyonlarının ham CNT'ler tarafından sorpsiyon kapasiteleri çok düşüktür, ancak HNO₃, NaClO ve KMnO₄ çözeltileri ile oksitlendikten sonra önemli ölçüde artmaktadır (Wang vd., 2007).

2.3.1.3. Grafen ve Grafen Bazlı Malzemeler

2004 yılında keşfedilen grafen, karbon atomlarından oluşan iki boyutlu, atomik ölçekli bir altıgen yapıdadır. CNT'ler gibi, eşsiz yapısal, mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklere de sahiptir (Geim, 2009). Grafen, bozulmamış grafen, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş GO gibi çeşitli şekillerde mevcuttur (Burakov vd., 2018).

Son yıllarda, yüksek yüzey alanlarına, gelişmiş aktif bölgelere ve yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplara ve bağlı olarak atık su arıtımı da dahil olmak üzere çevresel amaçlar için grafen ve grafen esaslı malzemelerin kullanımında büyük bir gelişme kaydedilmiştir (Gopalakrishnan vd., 2015).

Bir akvaryum ortamından Pb²⁺'nin uzaklaştırılması için işlevselleştirilmiş grafen adsorbanlar ile çalışılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi optimum pH 5.0'da 406.6 mg/g olarak bulunmuştur (Deng vd., 2010).

Araştırmacılar çeşitli oksijen içeren gruplar ile modifiye edilmiş grafen hidrojel lignosülfonatu temsil eden bir adsorban geliştirmiştir. Yüzeydeki büyük yüzey alanını, yüksek gözenekliliğini ve yüzeydeki adsorpsiyon alanlarının aktivitesini ve ayrıca Pb²⁺ maksimum adsorpsiyon kapasitesininin 1308 mg/g olduğu belirtilmiştir (Li vd., 2016).

GO'nun adsorpsiyon özelliklerini incelenmiş ve grafen gibi, bu materyalin, ağır metaller de dahil olmak üzere çeşitli kirleticiler için büyük bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gösterilmiştir (Ren vd., 2013;Zhang vd.,2013;Zhang vd.,2013b). Bununla birlikte, GO'nun suda iyi dağılmış olması nedeniyle, yeniden işlendikten sonra metal adsorpsiyon için onu yeniden kullanmak zordur. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için, düşük toksisiteye ve iyi biyo-uyumluluğa sahip olan Fe₃O₄, MnFe₂O₄ ve CoFe₂O₄ gibi bazı manyetik malzemelerle GO'nun birleştirilmesi önerilmiştir. Antropojenik suyun saflaştırılması için tercih edilir (Kumar vd., 2014; Li vd., 2012; Zhang vd., 2014)

Grafit oksit ve Fe₃O₄'ün ultrasonik karıştırma gibi basit bir şekilde sentezlenen manyetik GO üzerindeki çeşitli metal iyonlarının (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺) adsorpsiyonunu çalışılmıştır. Adsorbentten bağımsız olarak, metal adsorpsiyonunun esas olarak pH'a bağlı olduğu ve pozitif yüklü metal iyonları ile adsorban yüzeyindeki negatif yüklü adsorpsiyon bölgeleri arasındaki iyon değişimi ile kontrol edildiği bulunmuştur (Hur vd., 2015).

2.3.1.4. Uçucu Kül

Düşük maliyetli, işletme atığı bir malzeme olması nedeniyle temin edilmesi kolay olduğundan son yıllarda inorganik bileşenleri bulunduran atık suların arıtımında oldukça iyi bir adsorpsiyon malzemesi olarak çalışılmıştır (Alinnor, 2007;Sharma, 2007). Arsenik bileşikleri (Diamadopoulos vd., 1993;Wang ve Wu, 2006) , depolama sahası sızıntı suyu arıtımı (Luna vd.,2007) fenoller ve boyalar gibi organik bileşiklerin gideriminde adsorpsiyon özellikleri göstermiştir (Aksu vd., 2001; Gupta vd., 1990; Kao vd., 2000).

Uçucu külün yüzey alanı 1–6 m²/g olarak bildirilmiştir. Uçucu külün potansiyel bir avantajı, metaller emildikten sonra kolayca katılaşabilmeleridir çünkü su varlığında kireç ile reaksiyona giren ve çimentolu kalsiyum-silikat hidratlar oluşturan puzolanik parçacıklar içerir. Uçucu külün ağır metaller ve eser miktarda radyoaktif element içerebileceğine dikkat etmek önemlidir. Rekabetçi yer değiştirme veya liç etme olasılığı da dikkate alınmalı ve değerlendirilmelidir (Burakov vd., 2018).

2.3.1.5. Reçineler

Genellikle reçineler iyon değişimi ve kimyasal çökeltme yöntemlerinde ağır metallerin giderimlerinde tercih edilmektedir. İyon değişiminin kimyasal çökeltme üzerindeki ana avantajları, metal değerinin, seçiciliğin, üretilen çamur hacminin ve katı deşarj özelliklerinin toplanmasıdır (Demirbas, 2008). İyon değiştirme sistemlerinde, genellikle polimerik reçineler kullanılır (Kavaklı vd., 2007; Son vd., 2001). Katyon değişim reçinesi purolit C100, kurşun, kümülatif demir ve baryumun kantitatif olarak ayrılması için basit, hızlı ve ekonomik bir araçtır (Katırcıoğlu vd., 2008) .

2.3.1.6. Polimerler

Son yıllarda, polimerik malzemelerin adsorpsiyon performansının daha da geliştirilmesi ve polimer bazlı kompozitlerin elde edilmesi için polimerlerin yüzey fonksiyonelleştirilmesi, dahil edilen fonksiyonel muadillerinin hedef kirleticilerle daha spesifik etkileşim sağlaması temelinde etkili bir strateji olarak kabul edilir veya polimer konakının mevcut yüzey adsorpsiyon özelliklerini iyileştirir (Zhao vd., 2011) Böylece, polimer/polimer hibritleri ve polimer/inorganik hibritler, ya iki farklı polimerin katılmasıyla ya da polimer destekleri içinde inorganik nanoparçacıkların geri çevrilemez şekilde dispersiyon haline getirilmesiyle ortaya çıkmıştır. Nano ölçekteki iki muadili bir araya getirme sonucunda elde edilen kompozitler yalnızca doğal özellikleri korumakla

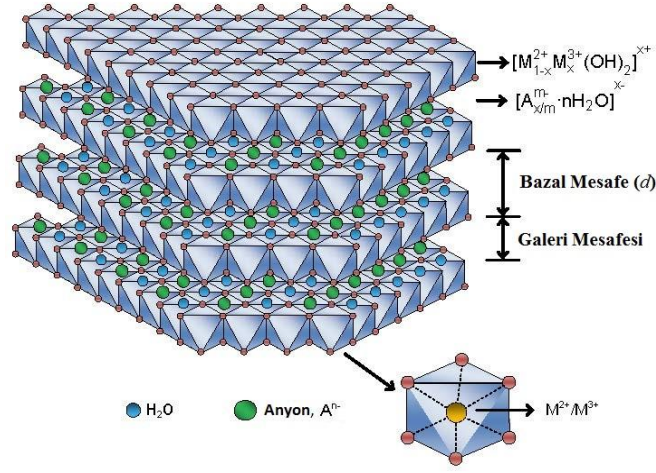
kalmaz, aynı zamanda daha yüksek işlenebilirlik, daha yüksek kararlılık ve hatta nanopartikül-matriksin etkileşimi ile ortaya çıkan ilginç gelişmeleri gösterirler.

Polimer/polimer kompozitleri durumunda, düşük adsorpsiyon kapasitesi, sulu çözelti içinde parçalanma veya alkali çözeltide agregasyon gibi dezavantajlar, polimer hibridlerinde önemli ölçüde geliştirilebilir (López vd., 2005; Wu vd., 2011). Polimer/inorganik nanopartiküller kompozitlerinde, dahil edilen nanopartiküller adsorpsiyon sisteminden çevreye salınım olmaksızın, ancak benzersiz doğal fiziksel ve kimyasal özelliklerin korunmasına rağmen, ayırma sisteminden ayrılması kolaydır (Shao vd., 2010; Venkateswarlu ve Yoon, 2015). Polimer matriksin, ayarlanabilir yüzey işlevselliği göz önüne alındığında, adsorban olarak kompozitlerin üretimi için ideal destek olduğu kanıtlanmıştır. Kompozitlerde kapsüllenmiş nanopartiküller polimer matriksi içinde ayrılır ve birbiriyle daha az bir araya toplanır.

2.3.2. Tabakalı Çift Hidroksitler (LDH)

Tabakalı Çift Hidroksitler (LDH'ler) interkatat oluşturmuş katyonlar ve su içeren kil mineralleridir. LDH'ler bu yapılarından dolayı doğal anyon değiştirici olarak kullanılan tek kil ailesidir. LDH'ler anyonik killer ve montmorillonit gibi katyonik killer brusit ($Mg(OH)_2$) benzeri katmanlara sahiptir. LDH'ler anyonik killerin ana malzemesi olan ve doğal olarak bulunabilen $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ formülüne sahip hidrotalsit mineralleridir. Metal oksitlerin/hidroksitlerinin artı yüklü brusit tipi tabakalardan oluşan ve bu tabakalar arasında katat oluşturmuş anyonlar ile su molekülleri içeren doğal ve sentetik anyonik lamellar bileşiklerdir.

Bu tabakalarda çift yüklü katyonlardan bazıları üç yüklü katyonlarla yer değiştirdiği için tabakalar artı yük taşımaktadır ve tabaka yüküne sahip olan tek inorganik malzemelerdir. Tabakalardaki artı yükler nedeniyle oluşan net pozitif yük, brusit benzeri katmanlar arasındaki hidratize olmuş bölgedeki anyonların interkasyonu sayesinde dengelenir. $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ yapısında bulunan LDH'ler katyonik oktahedral tabakalar ve katmanlar arasında zıt anyonlardan (A^{n-}) meydana gelmektedir. Bu yapı, tabakalar arasında bulunan su molekülleri (zH_2O) arasındaki hidrojen bağları, anyonlar ve tabakalardaki ve tabakalar arasındaki anyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimler sayesinde kararlı hale gelir (Oh vd., 2002).



Şekil 2.1. LDH'lerin Genel Yapısı

En çok çalışılan LDH yapısı iki ve üç yüklü metal katyonlarını içerenlerdir. LDH'ler $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2] [A^{n-}]_{x/n}.zH_2O$ genel formülü ile bilinen iki boyutlu nanoyapılı anyonik killerdir. Bu formülde M^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} veya Ni^{2+} gibi ve M^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} gibi ortak bir iyon olabilir (Bocclair vd., 2001). LDH'lerin genel yapısı Şekil 2'de M^+ veya M^{4+} katyonları içeren LDH'ler de bulunmaktadır (Tronto vd., 2013). Ancak bunlar Li^+ ve Ti^{4+} gibi spesifik örneklerle sınırlıdır ve x ise $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ molar oranına eşittir. Genellikle $0,2 < x < 0,33$ arasında bir değer alabilmektedir (Benito vd., 2010; Cavani vd., 1991; Evans vd. ; Khan ve O'Hare, 2002; Khan vd., 2009; Nshuti vd., 2008; Williams vd.). A^{n-} anyonları ise tabakalar arasında değişiklik gösterebilir ve bunlar CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , RCO_2^- gibi çerçeve dışı yük dengeleyici organik veya inorganik bir anyon olabilirler. Net pozitif yük, brusit benzeri tabakalar arasındaki katmanlardaki anyonlarla dengelenir. Bazı hidrojen bağlı su molekülleri bu katmanlar arasındaki serbest bölgeyi doldurabilir. M^{2+} veya M^{3+} 'nin OH'a altı kat koordine olmuş oktahedral birimleri sonsuz sayıda tabaka oluşturmak üzere kenarları paylaşır. Bu tabakalar birbiri üstüne yığılmıştır ve hidrojen bağları ile bir arada tutulmaktadır. Brusit benzeri tabakalar farklı yığılma düzenine sahip olabilir. Hekzagonal simetride birim hücrede iki katman içerecek şekilde yığılma olabileceği gibi birim hücrede üç katman da içeren rombohedral simetriye de sahip olabilir. LDH yapısındaki komşu katmanlar birbirlerini kuvvetli elektrostatik etkileşimlerle ve hidrojen bağıyla çekmektedir. LDH tabakaları arasındaki galeri mesafesi genellikle 1nm'den daha azdır. Bu da tabakaların içine monomer veya polimer moleküllerinin girişini engeller. Ayrıca LDH tabakalarının hidrofilik yüzeyleri hidrofobik polimer molekülleriyle uyumlu değildir. Bu da LDH tabakalarının polimer matriksin içinde homojen şekilde

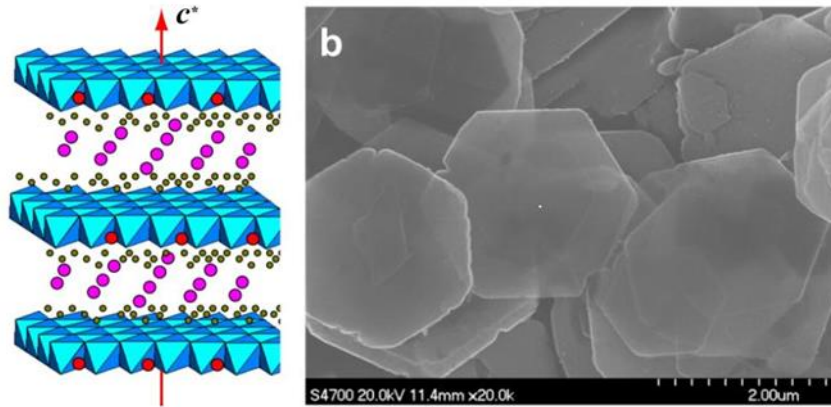
disperse olmasını engeller. Bu nedenden dolayı galeriler arasındaki mesafesinin artırılması ve tabaka yüzeyinin hidrofilik özelliğinin azaltılması için LDH'ler uygun anyonlarla modifiye edilir (Cavani vd., 1991; Goh vd, 2008b; Williams vd., 2006; Tao vd., 2006).

2.3.2.1. Morfolojik Yapısı

Farklı morfolojik yapılar sahip LDH'ler elde edilmiştir. LDH'ler toz (Gursky vd., 2006; Xu vd., 2005), kürecikler (Du, Hu, ve O'Hare, 2009; Gunawan ve Xu, 2008; B. Li ve He, 2008; L. Li vd., 2009; Zhaoping Liu vd., 2006), nanoboyutlu LDH kuşaklar halinde (Hu ve O'Hare, 2005); lifimsi yapıya sahip olarak (Martínez-Ortiz vd., 2008) veya substratlar üstünde film şeklinde (H. Cheng vd., 2006; Cho vd., 2008; Guo vd., 2009; Liu vd, 2008; Lu vd., 2008; Gao vd., 2006) elde edilmiştir.

Toz LDH'ler

Toz LDH'ler tipik olarak brusit ($Mg(OH)_2$) benzeri katmanlı yapıya sahiptir ve konvansiyonel birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenir. Ürenin yavaş hidrolizi ile indüklenen hidrotermal yöntemle sentezlenen MgAl-LDH genellikle altıgen levha (platelet) morfolojik yapıya sahip olur. Şekil 2.2' de Katmanlı çift hidroskitlerin (LDH'ler) şematik gösterimi(a) ve tipik LDH kristallerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü verilmektedir (Kuang vd., 2010).



Şekil 2.2. (a) Tabakalı çift hidroskitlerin (LDH'ler) şematik gösterimi. (b) Tipik LDH kristallerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

Küresel LDH'ler

Küresel yapıda bulunan LDH'ler katalizörler, sorbent maddeler, lityum iyon pili elektrotları ve ilaç taşıyıcılar gibi uygulamalar açısından önemlidir. Küresel LDH yapısı üretiminde kullanılan sentez yöntemlerinden biri yumuşak veya sert şablonları içeren

şablon-klavuzlu (template-directed) sentezidir. Yumuşak şablonlar arasında küresel keseyi sodium dodesilsülfonat (SDS) oluşturur. Bu yöntem ile mikrometre boyutundaki katı rozet şeklindeki LDH 150 °C gibi yüksek sıcaklıkta üre hidrolizi yoluyla LDH galerilerinde interkelat oluşturmuş DS anyonlarıyla küresel olarak elde edilmiştir (B. Li ve He, 2008).

Tek boyutlu (1-D) LDH'ler

1-D LDH yapısı (nanokuşak, lif şeklindeki yapılar) LDH kristallerinin çekirdeklenip büyümesi ile elde edilir (Tao vd., 2006). Hidrotermal koşullarda kalsinasyon ve yeniden hidroliz yoluyla yüksek yüzey alanına sahip MgAl-LDH'ler sentezlenmiştir (Xu vd., 2006). LDH'lerin birikme yönüne dik yönde büyüme eğiliminde olduğu için mikrobeyutlu tabakaları 1-D yapılarına dönüştürmek zordur. Bu tür rijit tabakalar grafen tabakalardan farklı olup rulo şekline getirilemezler.

2.3.2.2. LDH'lerin Sentez Yöntemleri

LDH'ler de tabakalar arasında zayıf bağlar bulunmaktadır. Bunun sonucunda da organik ve inorganik anyonları yakalamada mükemmel olduğu için sularda arsenit, arsenat, selenit, selenat, borat, nitrat gibi oksianyonların ve flor, klor, gibi monoatomik anyonların oluşturduğu kirliliğin adsorpsiyon ve iyon değişimi prosesleri yoluyla bertaraf edilmesinde başarıyla uygulanmıştır (Goh vd., 2008). Anyonlar genellikle üç yoldan biri ile LDH tabakaları arasında interkelat oluşturur. Bu yollardan ilki birlikte çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde istenen anyonun bazik çözeltisine M^{2+}/M^{3+} metal tuzu çözeltisi eklenir (Iyi vd., 2002). İkinci yol doğrudan iyon değişimi yöntemidir. Bu yöntemde LDH'ler istenen anyonun derişik çözeltisi içinde karıştırılır (Xu vd., 2004). Üçüncü yol ise yeniden hidrasyon yöntemidir. Bu yöntemde LDH'ler istenen anyonun çözeltisine eklenir (Dimotakis ve Pinnavaia, 1990).

LDH'ler doğada rezervi bol kil mineralleri olmalarının yanı sıra atık ürünlerden ekonomik ve basit yöntemlerle sentetik olarak da hazırlanabilmektedir (Palmer ve Frost, 2009).

Birlikte Çöktürme

LDH'lerin sentezinde en çok tercih edilen yöntem birlikte çöktürmedir. Bu yöntemde LDH yapısına katılacak olan anyonu içeren M^{2+} ve M^{3+} sulu çözeltileri öncü olarak kullanılır. İki veya daha fazla katyonu birlikte çöktürmek için aşırı doygunluk koşulunda çalışılır (Othman vd., 2009). Düşük aşırı doygunlukta birlikte çöktürme ve

yüksek aşırı doymulukta birlikte çöktürme olmak üzere iki farklı sentez yöntemi bulunmaktadır.

Düşük doymulukta çöktürme yönteminde iki ve üç değerlikli metal tuzlarının belirlenen oranda çözeltiliye yavaş yavaş iç tabaka iyonları çözeltiliye eklenmektedir. Bu sırada iki metal tuzunun birlikte çökmesi için istenen pH'ı sağlayacak şekilde bir baz çözeltisi de ortama eklenir.

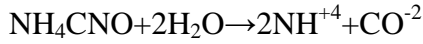
Yüksek doymulukta birlikte çöktürme yönteminde ise tuz çözeltisi istenen katmanlar arası anyonu içeren baz çözeltisine eklenir. Yüksek doymulukta çöktürme, düşük yoğunluklu çöktürme metoduna göre daha az kristalize özellik göstermektedir. Bunun nedeni ise çözelti pH'ının sentez sırasında değişiklik göstermesi olarak belirtilmiştir (Cavani vd., 1991; Goh vd., 2008). İlk yöntemle kıyasla yüksek doymulukta birlikte çöktürme yönteminde çok sayıda kristallenme çekirdekleri oluştuğu için daha düşük kristalliteye sahip malzemeler elde edilir. Düşük ve yüksek doymulukta çöktürme sentezinden sonra ısı işlem uygulanıp malzemelerin verimi ve kristalliteyi artırılır. Bu basamaktan sonra olgunlaştırma yapılır ve olgunlaştırma işlemi birkaç saatten birkaç güne kadar sürede değişiklik gösterebilir. Sentezlenen LDH'lerin yüksek saflığa sahip olması için sentez sırasında karbondioksit içermeyen ultra saf su kullanılır ve tepkime azot ortamında hızlı ve kuvvetli karıştırma ile yapılmaktadır (Gursky vd., 2006).

Çekirdek oluşumuyla yaşlanma basamaklarının ayrı olduğu (SNAS) bir yöntemde çok hızlı karıştırma yapılmış ve çekirdek oluşumu gerçekleştirildikten sonra yaşlanma prosesi ile geliştirilmiştir. Bu yöntemin belli başlı avantajları daha kolay olması ve aşırı karıştırma kuvveti nedeniyle kristallite derecesi daha fazla olmuş, daha küçük kristaller ve daha yüksek en/boy oranı elde edilmiş ve kristal boyut dağılımı daha dar olmuştur. Bu yöntem kullanılarak çeşitli nanoboyutlu LDH yapı taşları hazırlanmış ve hatta organik/su sisteminde CaCO₃ yan ürünü oluşmadan CaAl-LDH tabakalar oluşturulabilmiştir. Bunun nedeni CO₂'in tepkime çözeltisine girmesini engelleyen etanol gibi bir organik çözücü ortamda tepkimenin meydana gelmesidir (Xu vd., 2009).

Üre Hidroliz Yöntemi

Üre, zayıf bronsted bazı özelliklerine sahiptir. Sudaki çözünürlüğü fazla olması, hidroliz hızı kolayca kontrol edilebildiği için üre kullanılarak pek çok metal iyonunun uygun anyon varlığında hidroksiti veya çözünmeyen tuzları halinde çöktürülmesini sağlanmıştır (Ogawa ve Saito, 2004; Rao vd., 2005; Zeng vd., 2009).

Ürenin hidrolizi eşitlik 2.1'de verilen iki adımda gerçekleşmektedir.



Hız belirleyen adım olarak eşitlik 2.1’de yer alan amonyum siyanatın oluşumu ile hidrolizi, hızlı gerçekleşen siyanatın ammonyum ve karbonata dönüşmesi ile sonlanmaktadır. Bu reaksiyon pH=9’da gerçekleşir ve sıcaklığın da etkisiyle bu pH aralığı metallere hidrositlerinin çökmesi için uygun olmaktadır. Bu yöntemle ile LDH sentezinde çeşitli sıcaklıklarda, toplam metal konsantrasyonuna, Al/Al+M(II) molar oranına ve üre/M(II)+Al molar fraksiyonuna göre kompozisyonunun ve kristalizasyonunun değiştirildiği bildirilmiştir (Bravo vd., 2004; Hibino ve Ohya, 2009; Liu vd., 2014).

Hidrotermal Yöntem

LDH’lere karşı ilgisi az olan organik konuk türlerin, tabakalar arasında interklat oluşturmaları gerektiğinde ve iyon değişimi ve birlikte çöktürme yöntemleri uygulanamadığında kullanılır. Bu yöntem çözünmeyen magnezyum ve alüminyum hidrositlerin kullanılması ve diğer anyonların bulunmaması nedeniyle hidrotermal koşullarda sadece istenen organik anyonların tabakalar arası alanı doldurabilmesi yönüyle etkin olduğu gösterilmiştir. Bu tür çözünmez hidrosit tuzlarının kullanılmasıyla LDH yapısına eklenmesi istenen organik maddeler, rekabet edecek başka anyonların ortamda bulunmaması nedeniyle LDH yapısına eklenebilecektir. (Bravo-Suárez vd., 2004; Cavani vd., 1991b; Ogawa ve Saito, 2004).

2.3.2.3. LDH’lerin Çevre Uygulamaları

LDH’lerin halojenürleri (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) ve oksianyonları (NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, AsO₄³⁻, vb.) tutmaları hakkında pek çok çalışma bulunmaktadır (Goh vd., 2010; Lim vd., 2009; Palmer vd., 2010; Wang vd., 2006). Halojenürlerin neredeyse tümü elektrostatik etkileşimlerle bağlanır ve anyon değişimi ve yeniden oluşum tepkimekeriyle bağlanır. Oksianyonlar katmanlarla elektrostatik etkileşim ve kimyasal bağlarla bağlıdır. Bu sayede adsorpsiyon işlemi gerçekleşir. Organik kirleticiler için sorpsiyon mekanizmaları diğerinin yüküne ve hidrofobik karakterine bağlıdır. Anyonik bileşikler için anyon değişimi ve yeniden oluşum asıl alım mekanizmalarıdır. Nötral kirleticiler durumunda elektrostatik bağlanmanın yerine hidrofobik etkileşimler geçer. Önemli hidrofobik kısma sahip katyonik kirleticiler LDH’lere hidrofobik ve negatif yüklü yüzeylerle adsorplanır.

2.3.2.4. Metal katyonlarının LDH'ler ile Sorpsiyonu

1992 yılında Satoshi Fujii ve arkadaşları ara katmanlarda farklı anyonlarla Mg-Al LDH'leri üretmiş ve bunu Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} sorpsiyonunda kullanmıştır (Fujii vd., 1992).

LDH'lerin metal katyonlarının sorpsiyonuyla ilgili çalışmaları anyonların sorpsiyonlarıyla ilgili çalışmalar kadar fazla değildir. Etkileyen etmenler ve sorpsiyon mekanizmaları dahil detaylı sorpsiyon davranışları hakkında daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

LDH'ler doğada hidrotalsit (Mg-Al LDH), piroaurit (Mg-Fe LDH), takovit (Ni-Al LDH) gibi mineraller olarak bulunur. Bunların katmanlarının arasındaki anyonlar genellikle karbonattır ancak klorür ve sülfat da bulunabilmektedir. LDH'ler laboratuvar ortamında kolaylıkla sentezlenebilir. Sorpsiyon kapasiteleri, izotermler, kinetik ve sorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi önem taşımaktadır.

2.3.2.5. Sorpsiyon Kapasiteleri ve İzoterm

Adsorpsiyon sistemlerinin dizayn edilmesinde adsorbatların adsorbanlarla nasıl etkileştiğini gösteren adsorpsiyon izoterminin incelenmesi önem taşır. Sorplanan metal miktarı pH, sıcaklık, dozaj ve başlangıç derişimi gibi pek çok faktörden etkilenir. LDH'lerin katyonlara olan afiniteleri genellikle şu şekilde gruplanabilir: Cd^{2+} için 0,01 – 1,00 mmol.g⁻¹; Co^{2+} için 0,09-0,52 mmol.g⁻¹; Cu^{2+} için 0,03-2,50 mmol.g⁻¹; Hg^{2+} için 0,38-0,49 mmol.g⁻¹; Ni^{2+} için 0,07-0,73 mmol.g⁻¹; Pb^{2+} için 0,05-4,00 mmol.g⁻¹ ve Zn^{2+} için 0,67-4,76 mmol.g⁻¹. İzoterm tiplerini ve sorpsiyon miktarlarını farklı kılan farklı LDH türleri üstündeki çeşitli mekanizmalardır. Adsorpsiyon deneyinde kullanılan yöntemin kesikli veya kesiksiz olduğundan bağımsız olarak sorpsiyon miktarına etki eden diğer parametreler başlangıç pH'ı, sıcaklık ve iyonik kuvvettir (Sparks, 1995). Genellikle, organik ligandalarla interkele edilmiş LDH'lerin sorpsiyon miktarı saf LDH'lere göredaha fazladır. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış DTPA interkele edilmiş Mg-Al LDH Pb^{2+} sorpsiyonunda kullanılmıştır (X Liang vd., 2010). Pb^{2+} 'nin Mg-Al-DTPA LDH ve Mg-Al-Cl LDH'de maksimum sorpsiyon miktarları sırasıyla yaklaşık 170 mg/g⁻¹ ve 40 mg/g⁻¹'dir. Adsorpsiyon verilerini sunmak için en çok kullanılan adsorpsiyon izotermleri Langmuir ve Freundlich izotermleridir (Geoderma 2001; Limousin vd., 2007). Langmuir izotermi genellikle tüm sorpsiyon bölgesinin eşit afiniteye sahip olduğu homojen yüzeylerde uyulanırken Freundlich izotermi heterojen yüzey varsayımıyla yola çıkar. Örneğin, Pb^{2+} 'nin Mg-Al-Cl LDH üstüne adsorpsiyonu farklı sıcaklıklarda Freundlich

izotermi yerine Langmuir izotermine daha iyi uyar. Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} 'un Zn-Al-EDTA LDH'de sorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermelerinin şekilleri (Pérez vd., 2006) ve Cu^{2+} 'nin Mg-Al-EDTA LDH (Kameda vd., 2005) üstünde sorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermelerinin şekilleri spesifik etkileşimler olduğunu ve konut-konuk afinitesinin bulunduğunu göstermektedir. Langmuir ve Freundlich izotermeleri tamamen makroskopik verileri tanımlar ve sorpsiyon mekanizmasını kesin olarak kanıtlamaz. Adsorpsiyon izotermi kullanılarak sorpsiyon ve çökelme farkı bulunamaz (Sparks, 1995).

2.3.2.6. Sorpsiyon Kinetiği

Metal katyonlarının LDH'lerle dinamik etkileşimini tam olarak anlamak ve zamanla akıbetlerinin nasıl olacağını önceden belirlemek için tepkime kinetiği hakkında bilgi sahibi olunması gereklidir. Metal katyonlarının LDH'ler üstünde zamana bağlı adsorpsiyonu hakkında çalışma yapılması şarttır. Genel olarak adsorpsiyon çalışmalarının çoğu LDH'ler tarafından katyon adsorpsiyonu olduğununun başlangıçta zamana bağlı olduğunu ancak dengeye ulaşıldığı sırada prosesin daha yavaş olduğunu göstermektedir. LDH'ler üstünde katyon adsorpsiyon sonuçlarına uyan modellerinin kinetiği ikinci derecedendir. Örneğin, Cu^{2+} 'ın Mg-Al-Cl LDH, Mg-Al-Tannin LDH üstünde (Anirudhan ve Suchithra, 2008), Pb^{2+} 'un Mg-Al-Cl LDH, Mg-Fe-Cl LDH (Liang vd., 2009) ve Mg-Al-DTPA LDH üstünde (Liang vd., 2009) sorpsiyonu pseudo ikinci derece kinetiğe uyar. Hg^{2+} 'nin 2-mercaptopbenzimidazole interkele olmuş Mg-Al LDH üstündeki sorpsiyonu (T. Anirudhan vd., 2009) ve Cu^{2+} 'nin Mg-Al-EDTA LDH (Zhang ve Hou, 2007) üstündeki sorpsiyonu pseudo birinci derece kinetik modele uyar. Pb^{2+} 'nin Mg-Al-Cl LDH üstündeki sorpsiyonu (Zhao vd., 2011) LDH'ler tarafından olan adsorpsiyon prosesi oldukça hızlıdır ve tam dengeye 60 dk içinde ulaşır. Başlangıçtaki hızlı uzaklaşma hızı çözeltiden dış yüzeylere olan hızlı difüzyona atfedilir. Buna müteakip yavaş olan proses ise iç yüzeylere veya tepkimeye olan uzun difüzyon aralığına atfedilir. Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'nin sitrat, malat ve tartarat interkele Mg-Al LDH üstündeki sorpsiyonu kinetik eşitliğin oluşa kelasyon türüne bağlı olduğunu göstermiştir.

Cd^{2+} 'nin alımı için görünen aktivasyon enerjileri prosesin kimyasal reaksiyon kontrolü altında olduğunu gösterir (Kameda vd., 2010) . Pseudo birinci veya ikinci mertbe kinetik modelleri diüzyon mekanizmasını tanımlayamamıştır. Katyon adsorpsiyonu sırasında etkin olan üç proses (i) sorbent partiküllerinin dış yüzeyinde ve bunu çevreleyen sıvı fazda sınır katman/film düfüzyonu gibi dış kütle transferi; hızlı olan çözelti fazındaki taşınım laboratuvar ortamında hızlı karıştırma sayesinde elimine edilebilir; (ii) partikül içi taşınım;

ve (iii) kemisorpsiyon (adsorpsiyonun genellikle bağ oluşumuyla kontrol edildiği faz sınırlarındaki tepkime) olarak verilmektedir.

LDH'lerde Cr (VI) adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiğini (Lazaridis vd., 2004) açıklamak için homojen difüzyon modeli ve büzüşen çekirdek modeli gibi difüzyon kontrollü modelleri kullanılmıştır (Liang vd., 2010). LDH'lerde As (V) adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için klasik homojen yüzey difüzyon modeli ve disperse gözenek modeli kullanılmıştır (Yang vd., 2006).

2.3.2.7. LDH Sorpsiyonuna Etki Eden Etmenler

pH

Genellikle LDH'lerde katyonların sorplanması pH arttıkça artar ama bazı durumlarda LDH'lerin pH tamponlama etkileri nedeniyle sorpsiyon miktarı üstünde önemli bir etki göstermez (Seida ve Nakano, 2000). Örneğin, pH arttıkça Mg-Al-Cl LDH üstünde Pb^{2+} adsorpsiyonunun artması yüzey yüküyle ve fonksiyonel grupların disosiyasyonu ile ilişkilendirilebilir. Mg-Al-Cl LDH yüzeyi pek çok bağlanma bölgesi içerir ve yüzeydeki protonasyon tepkimesi nedeniyle düşük pH'larda pozitif yüklü hale gelir. Sıfır yük noktası (pHpzc) yaklaşık 10,7'dir. pH 10,7'de yüzeyler negatif yüklüdür ve katyonların adsorpsiyonu tercih edilir. Mg-Al-Cl LDH yüzeyindeki artı yüklü uç grupları (SOH_2^+) ile metal iyonları arasında meydana gelen elektrostatik itme Pb^{2+} 'un adsorpsiyon verimini düşürür. Yüksek pH değerlerinde Mg-Al-Cl LDH'in yüzeyi deprotonasyon prosesi nedeniyle negatif yüklü hale gelir ve pH arttıkça adsorpsiyon uçlarında pozitif yük yoğunluğu azaldığı için elektrostatik itme azalır ve bu da artı yüklü Pb^{2+} iyonlarının elektrostatik çekim kuvvetleri yoluyla adsorpsiyonunu artırır. Bununla beraber $pH > pH_{pzc}$ gibi düşük pH'larda katyon adsorpsiyonu hidroksitlerin çökmesi nedeniyle etkilenebilir. Bununla beraber, LDH'lerin kullanıldığı bazı çalışmalar pH'ın başlangıç pH'ı mı denge pH'ı mı olduğunu ve pH'ın sorpsiyon süresince sabit tutulup tutulmadığını açıkça belirtmemektedir (Liang vd., 2013).

Sıcaklık

Adsorpsiyon tepkimelerinin endotermik yapısı gereği genellikle sıcaklık arttıkça sorplanan metal katyonu miktarı artar. Farklı sıcaklıklarda Mg-Al-Cl LDH üstünde Pb^{2+} adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) adsorpsiyon prosesinin endotermik ve spontan olduğunu göstermiştir. Standart entalpi ΔH° değişiminin pozitif

değere sahip olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Spontan Mg-Al-Cl LDH için serbest enerji değişimlerinin ΔG° sıcaklık arttıkça daha negatif olması beklenir. Bu da adsorpsiyon prosesinin spontanlığının sıcaklık arttıkça artacağını gösterir. Entropinin değişimi değerinin ΔS° pozitif olması adsorpsiyon prosesi sırasında sorbatın ve sorbentin bazı yapısal değişikliklere uğradığını gösterir (Kameda vd., 2010).

İyonik Şiddeti

İyonik şiddetin büyük aralığa sahip olması yüzey potansiyeli yoluyla metal adsorpsiyonunu, çözeltilerdeki metal iyonlarının aktiflik katsayılarını ve metalle elektrolit anyonları arasındaki sulu kompleksleşmenin derecesini etkiler. Genellikle iyonik kuvvetin metal katyonlarının LDH üstünde sorpsiyonununa etkisi zayıftır. pH etkisi altında Mg-Al-Cl LDH üstünde Pb^{2+} sorpsiyonu iyonik şiddet azaldıkça artar ve Mg-Al-Cl LDH'in partikül agregasyonunu iyileştirir. Bu da available olan bağlanma bölgelerinin miktarını azaltıp Mg-Al-Cl LDH üstünde Pb^{2+} 'nin adsorpsiyonunu azaltır.

Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} 'un Mg-Al-Tannin LDH üstünde sorpsiyonunda iyonik şiddetin metal iyonu alımı üstündeki ters etkisi adsorpsiyon prosesinde iyon değişim mekanizmasının rol oynayabileceğini göstermektedir. Mg-Al-Tannin LDH'te, Na^+ , yüzeydeki katyon değişim bölgeleri için Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarıyla yarışabilir. Böylece uzaklaştırma verimini olumsuz etkiler (Anirudhan ve Suchithra, 2008).

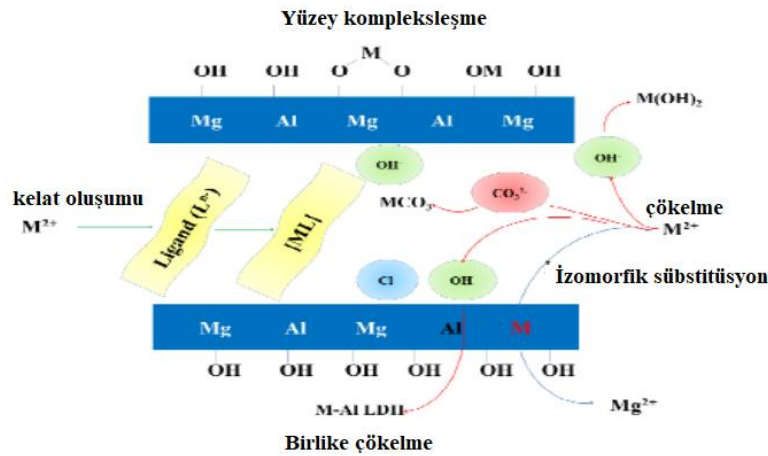
LDH Miktarı

Kesikli adsorpsiyon sisteminde adsorbat uzaklaştırmasında uygun adsorbentin optimum miktarın kullanılması uygulamanın maliyet etkin olması açısından önemlidir. Mg-Al-Cl LDH miktarı arttıkça Pb^{2+} 'nin adsorpsiyonu artar. Artan katı içerikle katı yüzeyinde Pb^{2+} ile kompleks oluşturmak üzere daha fazla değişime girebilecek yüzey bölgeleri mümkün olur. Mg-Al-Cl LDH üstünde Pb^{2+} 'nin adsorpsiyon kapasitesi katı içerik arttıkça azalır. Katı yüzey bağlanma enerjileri spektrumundan meydana gelir. Adsorban miktarı azaldıkça her türlü yüzey bölgesi tamamen adsorpsiyona maruz kalır ve yüzey doygunluğa daha çabuk ulaşır. Bunun sonucunda da adsorpsiyon kapasitesi artar. Katı derişimi arttıkça yüksek enerjili bölgelerin olabilitesi azalır çünkü düşük enerjili bölgelerin daha büyük bir kısmı dolar. Bunun sonucunda da adsorpsiyon kapasitesi düşer (Fujii vd., 1992). Bunun yanı sıra adsorban miktarının artması katı partikülleri arasındaki çarpışma olasılığını artırır. Bunun sonucunda da partikül agregasyonu meydana gelir, toplam yüzey alanı azalır ve difüzyon yolu kısalmır. Bunların her ikisi de Mg-Al-Cl üstünde

adsorplanmayı azaltır. Bu durum, Mg-Al-Cl LDH yüzeyinde adsorplanan Pb^{2+} 'nin net miktarı katı miktarınınkinden azdır şeklinde de yorumlanabilir. Buna karşılık Mg-Al-Cl LDH'in Pb^{2+} için adsorpsiyon kapasitesi düşer.

2.3.3.8. Sorpsiyon Mekanizmaları

Adsorpsiyon katı yüzeyle çözelti arasındaki arayüzde maddenin veya malzemenin birikmesi olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon bir çözünen moleküllerinin (bir çözgünde çözünmüş olan madde) çözeltilerden uzaklaştırılması ve çözgenin (çözünenin içinde çözündüğü çözeltilerin sürekli fazı) katı yüzeyden uzaklaştırılması ve çözünen moleküllerinin yüzeye tutunmasını içerebilir. Adsorpsiyon dendrimerler veya trimmerler gibi küçük çok çekirdekli inorganik türlerin oluşumu içermez. Genel olarak LDH'ler ağır metal iyonlarını şu üç mekanizmayla uzaklaştırır (i) metal hidroksitlerinin decontaminantların yüzeyine çökmesi; (ii) LDHlerin yüzeyindeki hidroksil gruplarına bağlanma yoluyla adsorpsiyonu; (iii) izomorfik süstitüsyon ve (iv) tabakalar arasındaki ligandla kelat oluşumu olarak gruplandırılmış olup Şekil 2.3'de şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3 Sorpsiyon mekanizmalarının şematik gösterimi (Liang vd., 2013)

Çökme

LDH'lerde yaygın olarak homojen çöktürme, birlikte çöktürme ve yüzey indüklenmiş çökme yöntemleri bilinmektedir (Ford ve Sparks, 2001). Bir hidroksit olan LDH pH'ın yükselmesine ve kimyasal çökmeye neden olabilir (Fujii vd., 1992). Bu çökme tepkimeleri hafif asidik ortamlarda kısmen gerçekleşirken çift yüklü kationlar üç

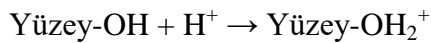
yüklü kationların (genellikle Al^{3+} veya Fe^{3+}) hidroksitlerinin düşük çözünürlüğü nedeniyle seçimli olarak çözünür. Ağır metal çökmesi ya LDH yapısının bir kısmı olarak ya da ayrı bir fazda meydana gelir. Sulu $CuCl_2$ çözeltisinin $Mg-Al-CO_3$ LDH ile olan tepkimesi bakır hidroksi klorürün ($Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O$) çökmesiyle sonuçlanırken LDH'ler biraz bozunur (Park vd., 2007). $Mg-Al-CO_3$ LDH'in Pb^{2+} toplaması kurşun karbonat klorürlerin ($PbCO_3PbCl_2$) ve hidroksi klorürlerin ($Pb(OH)Cl$) çökmesine neden olur (Park vd., 2007). Çökelek oluşumu sorbentin kararlılığını belirleyen katmanların bileşiminden etkilenebilir. Ağır metal hidroksitin çözünürlük sabiti, birlikte bulunan türler de çözünmeyen tuzların veya hidroksitlerin çökmesine neden olur veya sorbent kararlılığı artar. Bunun sonucunda alım kapasitesi azalabilir veya artabilir.

Adsorpsiyon/Yüzey Kompleksleşmesi

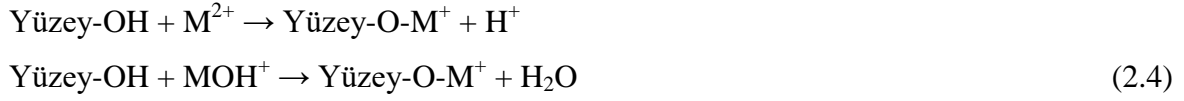
Adsorpsiyon tepkimeleri normalde moleküller arası etkileşimler olarak ele alınır ve katı fazlar yüzey kompleksleşme olarak tanımlanabilir. Kompleksleşme tepkimeleri iki yüzey tepkimesinden meydana gelir. Kimyasal bağlanma metal iyonlarıyla yüzeydeki fonksiyonel gruplar arasında meydana gelir ve yüzey fonksiyonel grupları iç küre yüzey komplekslerini meydana getirir.

İkinci olarak elektrostatik bağlanma tepkimesi metal iyonlarıyla zıt yüklü yüzey fonksiyonel grupları arasında meydana gelir ve yüzeyden belli bir mesafede dış küre yüzey komplekslerini meydana getirir. Bu tepkimelerden ilki daha çok seçimli ve daha az tersinir tepkimeyle karakterize olan spesifik adsorpsiyonla tanımlanırken diğeri daha az seçimli, daha zayıf ve tersinir tepkimeyle olan spesifik olmayan adsorpsiyonla tanımlanabilir.

Yüzey kompleksleşme su fazı ligandlarınıninkine benzer pH bağımlı yüzey bölgelerinin adsorpsiyon tepkimelerini vermektedir (Lützenkirchen, 2015). Yapısal olarak metal Lewis asidi olarak davranır ve H^+ , OH^- , M^{2+} ve MOH^+ gibi kationları ve anyonları değiştirir. Nötral bölgelerin protonasyon ve deprotonasyon tepkimeleri sırası 2.3'deki gibidir (Jenne, 1998).



Metal katyon adsorpsiyon tepkimeleri tipik olarak aşağıdaki türdendir:



Mg-Al-Cl LDH kimyasal bağlanma yoluyla Pb^{2+} ile reaksiyona girip iç küre kompleksleri oluşturabilen gruplar olarak hidroksil gruplarına sahiptir. Ayrıca elektrostatik bağlanma tepkimesi yoluyla Pb^{2+} ile dış küre kompleksleri oluşturabilen bazı deproton olmuş hidroksil grupları (Yüzey-O) içerir. Pb^{2+} 'nin Mg-Al-Cl LDH yüzeyinde kompleksleşmesi aşağıdaki gibi açıklanabilir (Zhang vd., Deng, 2012):

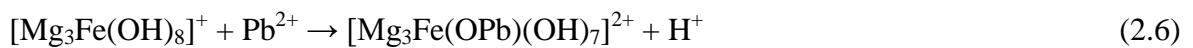


Zemin elektrolitinin iyonları dış küre kompleksleri için aynı düzlemde yer aldığı sürece dış küre yüzey kompleksleri, iç küre komplekslerine göre iyonik şiddetten daha fazla etkilenir (Lim vd., 2009). Dış küre yüzey kompleksleşme pH 7'de Mg-Al-Cl LDH üstünde Pb^{2+} 'nin adsorplanmasına katkıda bulunur (Ulibarri vd., 2001). Mg-Al-Cl LDH üstünde Pb^{2+} adsorpsiyonu kısmen çökelme yoluyla gerçekleşir.

LDH-NC@CNs'lerde Cu^{2+} sorpsiyonu için O_{1s} , Mg_{2p} ve Al_{2p} 'nin bağlanma enerjileri sorpsiyondan sonra önemli oranda kaymıştır. Bu yüzeyin özel sorpsiyonunu (Yüzey-OH- Cu^{2+} ve Yüzey-O- Cu^{2+}) göstermektedir. Mekanizma ayrıca FT-IR sonuçlarıyla da kanıtlanmıştır (Gong vd., 2011).

İzomorfik Süstitüsyon

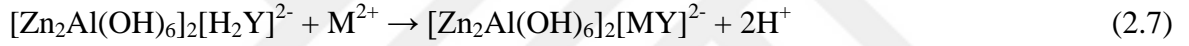
İzomorfik süstitüsyon bir mineralin kristallerinin şeklinde hiçbir değişiklik meydana gelmeyecek şekilde bu mineraldeki elementlerin veya bileşiklerin yerlerine başkalarının geçmesidir. Yerine geçen atomlar veya iyonların aşağı yukarı yer değiştirenlerle aynı boyuta sahip olmaları gerekmektedir. Yerine geçen iyonların yer değiştiren iyonlarla aynı toplam iyonik yüke sahip olmaları gereklidir.



Yabancı çift yüklü metal iyonlarının atom yarı çapları LDH'deki M^{2+} 'un çapına ne kadar yakınsa izomorfik süstitüsyon o kadar kolay olur. Cd^{2+} ve Cu^{2+} 'nin yarıçapları sırasıyla 0.095 ve 0.073 nm'dir. Bunlar Mg^{2+} 'nin kine çok daha yakındır. Bununla beraber Pb^{2+} 'nin yarıçapı 0.119 nm'dir. Bu izomorfik süstitüsyon için sterik engel oluşturur. Taze hazırlanmış LDH örnekleri $Mg_2Al(OH)_6Cl \cdot xH_2O$ çözeltide geçiş metal katyonlarına maruz kaldığında izomorfik süstitüsyon meydana gelir (Richardson ve Braterman, 2009).

Kelat Oluşumu

Ağır metaller tabakalar arasındaki fonksiyonel ligandla etkileşime girer (Kameda vd., 2011). Zn-Al-EDTA LDHler ile Cu^{2+} uzaklaştırması çalışması yer değişim prosesi sırasında çok dişli ligandın tabakaların kısmi erozyona uğramasına neden olduğunu göstermiştir. Bunun sonucunda ligand yerine $[Zn(EDTA)]^{2-}$ kompleksi interkele olmuş ve Cu^{2+} alımı Zn^{2+} katyonlarıyla yer değiştirme tepkimesi sonucu tutulmuştur (Rojas vd., 2009).



Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} 'nin Zn-Al-EDTA LDH vasıtasıyla sulu çözeltilerden toplanması EDTA ve metal katyonları arasındaki kelat oluşumu sayesinde gerçekleşir. XRD desenleri Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} 'nin EDTA ile kelat oluşturduğunu ve görünür bir deformasyon olmada tabakalar arasında konuşlandığını göstermiştir (Pérez vd., 2006).

Sulu fazdan Mg-Al-EDTA LDH ile Sr radyonükleotitlerinin adsorpsiyonu açıkça Sr^{2+} 'nin $[H_2(EDTA)]^{2-}$ katılmış Mg-Al-EDTA LDH ile adsorbe edilmesine bağlıdır (Kulyukhin vd., 2008). Katmanlar arasındaki EDTA ile kelat oluşumu nedeniyle Cu^{2+} ve Pb^{2+} , Mg-Fe-EDTA LDH ile adsorplanmıştır. Burada adsorplanan Cu^{2+} miktarı Pb^{2+} 'ninkinden daha fazladır çünkü $[Cu(EDTA)]^{2-}$ 'nin kararlılık sabiti $[Pb(EDTA)]^{2-}$ 'ninkinden daha büyüktür. Cu-Al-EDTA LDH'in pH 6-6,5 aralığında Sc^{3+} , Y^{3+} ve La^{3+} gibi nadir metal iyonlarını sulu çözeltilerden aldığı bulunmuştur (Kameda vd., 2012; 2016). Y^{3+} ve Sc^{3+} alımı ara katmandaki $[H(EDTA)]^{3-}$ 'nin kelat oluşturucu fonksiyonundan ve Cu-Al LDH'in kimyasal davranışından kaynaklanır. La^{3+} alımı sadece ara katmandaki $[H(EDTA)]^{3-}$ 'in kelat yapma özelliğinden kaynaklanır. Alım yüksek düzeydedir ve tüm zaman dilimleri için sıralama $Sc^{3+} > Y^{3+} > La^{3+}$ şeklinde olmuştur. Bu Cu-Al-EDTA LDH'in katmanlar arasındaki $[HEDTA]^{3-}$ 'in La^{3+} 'a göre Sc^{3+} ile kompleks

yapmayı daha çok tercih etmesinden dolayı $\text{Sc}(\text{EDTA})^-$, $\text{Y}(\text{EDTA})^-$ ve $\text{La}(\text{EDTA})^-$ türlerinin kararlılıkları arasındaki farktan kaynaklanmıştır.

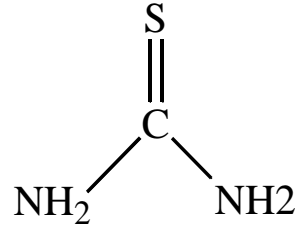


Dietilentriaminpentaasetat (DTPA) ve mezo-2,3-dimerkaptosüksinat (DMSA) Cu^{2+} ile interkele olmuş LDH'lerin Cd^{2+} ve Pb^{2+} 'u adsorplamaları incelenmiştir (Pavlovic vd., 2009). Zn-Al- NO_3 LDH anyon değişimi yoluyla DTPA ve DMSA kelat yapıcı ajanlarıyla interkele olmuştur ve bu metal iyonlarının adsorpsiyonu katmanlar arası ligandların kelasyonu yoluyla meydana gelir. Adsorpsiyon izotermi yüksek konut-konuk afinitesi olduğunu göstermektedir. Zn-Al-DMSA LDH ara katmanında DMSA'nın bulunması Zn-Al-DTPA LDH göre metal iyonlarına karşı olan afiniteyi arttırmıştır. Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} daha çok kelasyon yoluyla adsorplanır ve belli bir miktar da LDH'lerin yüzey alkalinite daha yüksek olması nedeniyle çöker. Birlikte çöktürme yoluyla hazırlanan Mg-Al-DTPA LDH'nin Pb^{2+} adsorplaması da incelenmiştir (Liang vd., 2010). Pb^{2+} 'nin Mg-Al-DTPA LDH tarafından adsorpsiyonu $[\text{Pb}(\text{DTPA})]^{3-}$ kelasyonu ile açıklanabilir. Mg-Al-Cl LDH tarafından adsorpsiyon ise başlıca yüzey indüklenmiş çökeltmeyle meydana gelir. Sitrata, malat ve tartarata interkele olmuş Mg-Al LDH'ler pH 5.0'da sabit olduğu halde sulu çözeltilerden hızlı şekilde Cu^{2+} ve Cd^{2+} adsorplar (Tomohito vd., 2008). Bu kapasite esasen Mg-Al LDH'lerin tabakalarının arasında sitrat-metal, malat-metal, ve tartarat-metal komplekslerin oluşumuna bağlıdır. Cu^{2+} 'nin alımı Mg-Al-malat LDH sırasında artmaktadır.

Kelat yapıcı ajan olarak merkaptokarboksilik asitler Mg-Al LDH' interkele olurlar. Bundan sonra merkapto grupları disülfid oluşturmak üzere yükseltgenir (Nakayama vd., 2007). İnterkelasyon bileşiği seçimli olarak Hg^{2+} ve Ag^+ adsorplarken Pb^{2+} ve Cu^{2+} neredeyse hiç adsorplanmaz. Hg^{2+} 'nin kantitatif adsorpsiyonu LDH tabakaları arasında merkaptosüksinik asitte ve 3,3'-ditiyodipropiyonik asid interkele olduğunda gözlenmiştir. $\text{Hg}^{2+}/\text{S-S}$ 'nin molar oranı yaklaşık 1'dir. Bu Hg^{2+} 'nin disülfid bölgesinde sorlandığını ve bir Hg^{2+} 'nin bir disülfid bağıyla etkileştiğini gösterir. Adsorpsiyon bölgelerinin disülfid bağları olduğu teyit edilmiştir. Ağır metallerin seçimli adsorpsiyonu katmanlar arasında sıkışmış alandır.

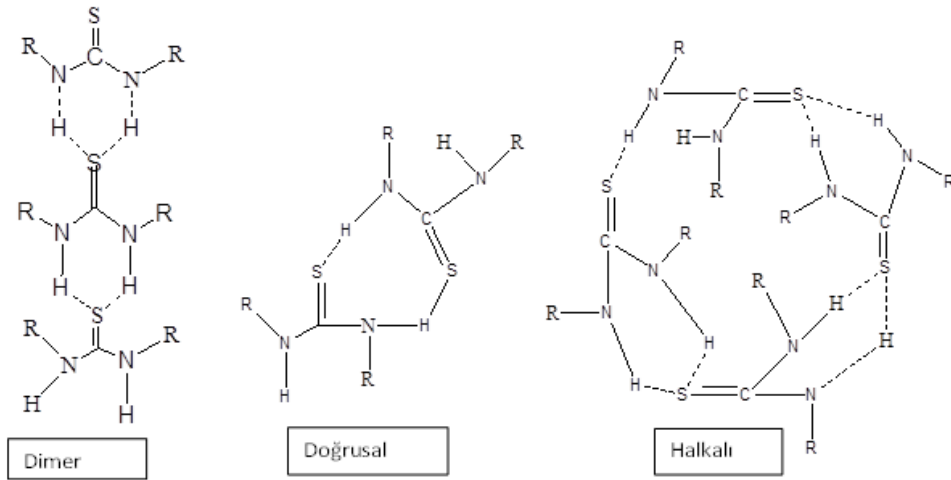
2.4. Tiyöreler

Yapısında C, N, S atomları bulunduran ve CSN_2H_4 genel formülüyle gösterilen yapılara tiyöre denilmektedir. Tiyörelerin genel formülü Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4. Tiyöre genel formülü

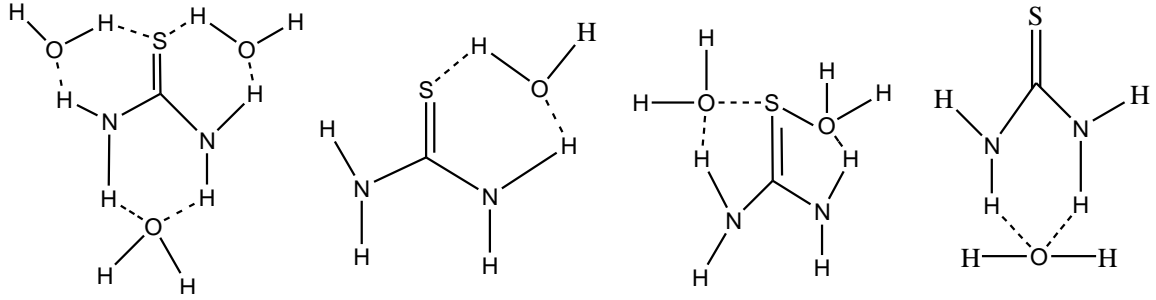
Tiyöreler sahip oldukları kükürt ve azot donör atomlarından dolayı hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahip moleküllerdir. Hidrojen bağı yapmış haliyle, dimer, halkalı ve doğrusal olarak üç farklı yapısı Şekil 2.3’de gösterilmiştir (Custelcean vd., 2005; Joseph Smith vd., 1996).



Şekil 2.5. Hidrojen bağı yapmış tiyöre bileşikleri

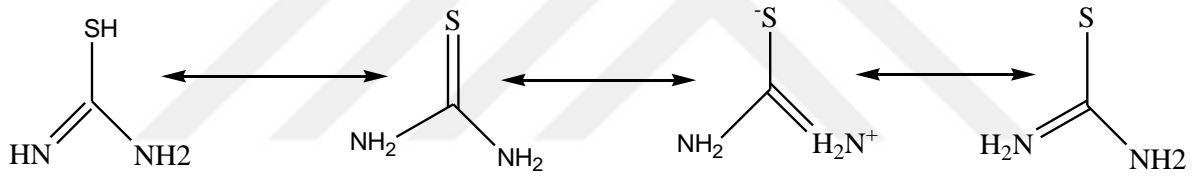
Hidrojen bağı yapabilme özelliği bu bileşiklerin çözücü ve su içerisindeki davranışlarını etkilemektedir. Su ile yaptığı hidrojen bağları Şekil 2.6’da gösterilmiştir. Ayrıca, tiyöreler kendi arasında oluşturduğu hidrojen bağlarına ek olarak, su ve karboksil grubu gibi yapısında elektronegatif atomlar bulunduran moleküller ile de hidrojen bağı

yapabilmektedir. Bu tür etkileşimler protonlanma ve deprotonasyon gibi reaksiyonlar için önemli bir etkidir (Weiqun vd., 2005).



Şekil 2.6. Tiyürenin su ile yaptığı hidrojen bağları

Tiyürelerin yapısında bulunan N ve S atomlarının oluşturduğu elektron delocalizasyonu sonucu çeşitli tautomer yapıları Şekil 2.7’de verilmektedir (Weiqun vd., 2005).



Şekil 2.7. Tiyürelerin tautomer formları

Tiyüre bileşiklerinin sentezi ilk olarak 1873 yılında Nencki'nin N-karbamotiyoilasetamid sentezi ile başlamıştır (Nencki, 1873). Tiyüre bileşiğindeki hidrojenlerin farklı gruplarla değiştirilmesiyle çok sayıda farklı özelliklere sahip tiyüre türevi bileşikler elde edilmektedir (Koch vd., 2002).

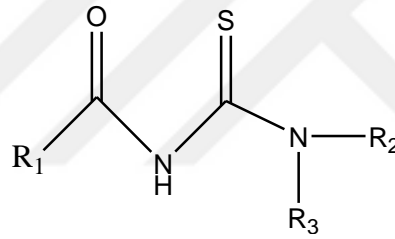
Tiyüre sentezleri genellikle uygun bir primer veya sekonder amin bileşiğinin amonyum/potasyum izotiyosiyanatların uygun bir çözücü ortamındaki reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Tepkime ortamında genellikle, etanol, benzen, dimetilformamid, aseton dioksan, dioksan:metanol ve tetrahidrofuran gibi çözücü veya çözücü karışımları tercih edilmektedir (Buu-Hoï vd., 1955; Ganellin vd., 1995; Gumus vd., 2018; Heinisch vd., 1997; Kubota vd., 1985; Rida vd., 1986; Rollas vd., 1991; Todoulou vd., 1994). Bu bileşiklerin olası tepkime mekanizması, tercih edilen amin bileşikleri ile izotiyosiyanatlar

arasında doymamış bir karbona nükleofilik katılma esasına dayanmaktadır (Razol ve Bazi, 2007).

Günümüze kadar, birçok tiyoüre türevleri ve bu tiyoüre türevlerine ait metal kompleksleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerle ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde de yeni tiyoüre türevleri sentezlenmekte ve literatüre kazandırılmaya devam etmektedir.

2.4.1. Tiyoüre Türevlerinin Özellikleri

Tiyoüre bileşiğinde bulunan hidrojenlerin birinin veya hepsinin başka gruplar ile yer değiştirmesiyle farklı özelliklere sahip çok sayıda tiyoüre türevi bileşik elde edilebilmektedir. Organik grupların yapıya katılması tiyoürelerin reaksiyonlardaki davranışlarında ve analitik ölçümlerde farklılık oluşturmaktadır. Şekil 2.8’de tiyoüre türevi ligandlarının genel formülü verilmiştir. R₁, R₂ ve R₃ substitüentlerine bağlı olarak tiyoüre türevi ligandlar çeşitlendirilebilir (Dasilveira, 2002).



Şekil 2.8. Tiyoüre türevi ligandlarının genel formülü

Tiyoüre türevleri ile oluşturulan metal komplekslerin kararlılıkları, elektron yoğunluğunu arttırıcı ya da azaltıcı grupların (alkil ya da aril) bağlı olması etkilemektedir. Moleküle bağlı olan alkil gruplarının sayısındaki artış molekül içindeki elektron yoğunluğunu da arttırır. N-H bağının bazikliği artar ve böylece ligand ile metal arasında bağ yapma isteği artar. Elektron yoğunluğunu artıran faktörler kararlılık sabitini de arttırır ve böylece kompleks oluşumunu daha düşük pH değerlerine kaydırır (Arslan vd., 2003; Koch vd, 1995; Saeed vd., 2007; Su vd., 2007).

Tiyoüre türevlerinin kolay ve yüksek verimlilikte iki aşamada sentezlenebilmeleri en önemli özelliklerinden birisidir. Tiyoüre türevleri ağır metaller için seçici özellik gösterir ve elektron verme özelliği yüksek üç atoma (N, O ve S) sahiptir (Koch vd., 2002).

Amin azotuna bağlanan substitüentlerdeki değişkenlik, bu bileşiklerin doğası, geometrisi ve redoks davranışları üzerinde de etkiye sahiptir. Diğer yandan benzoil grubu

üzerindeki bir sübstitüentin bulunması ligantlardaki elekton dağılımını etkilemektedir ve metal komplekslerinin redoks davranışlarında büyük bir değişikliğe sebep olmaktadır (Olivier vd., 1996).

2.4.2. Türevlendirilmiş LDH Çalışmaları

Polisülfid $[S_x]^{2-}$ ($x=2,4$) türü, bir $[S_x]^{2-}/NO_3^-$ anyon değişirme reaksiyonu ile magnezyum alüminyum tabakalı çift hidroksit (MgAl-LDH) içinde bir araya getirilmiştir. Elde edilen S_x -LDH malzemeleri Cu^{2+} , Ag^+ ve Hg^{2+} gibi ağır metal iyonları için mükemmel aktiflik ve seçicilik göstermiştir. Hg^{2+} için, dağılım katsayısı (K_d) değerleri ~ 107 mL.g⁻¹'e ulaşabilir. S_x -LDH malzemeleri, çözeltideki Hg^{2+} ve Ag^+ iyonlarının konsantrasyonlarını ppm seviyelerinden ≤ 1 ppb seviyesine kadar hızla düşürmüştür. Bir seri metal iyonu çalışılmış ve seçicilik sırası Ni^{2+} , $Co^{2+} \ll Zn^{2+}$, $Pb^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+}$, Ag^+ , Hg^{2+} olarak gözlenmiştir. Metal iyonları yakaladıktan sonra, LDH'lerde hibrid malzemeleri orijinal altıgen prizmatik şekli korumuş ve asidik koşullar altında (pH \sim 3) iyi stabilite göstermiştir. LDH katmanları tarafından sunulan sınırlandırma etkisi, polisülfür iyonlarının metal iyonlarına kolay erişilebilirliği, yüksek yakalama kabiliyeti ile mükemmel seçicilik sağlamıştır (Ma vd., 2014).

Hümat anyonları (LDH-H100 ve LDH-H50) içeren katmanlı çift hidroksit-humat hibridleri, Tabakalar arasında klorür iyonları bulunan (LDH-Cl) ile iyon değişirme mekanizması ile hazırlanmıştır. LDH hibritleri (LDH-Cl, LDH-H100 ve LDH-H50), sulu çözeltilerden Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının ayrıştırılması çalışmalarında kullanılmıştır. Bu çalışmada metal sorpsiyon davranışının daha iyi belirlenebilmesi için ikili ve üçlü metal çözeltilerinden metallerin sorpsiyon aktiviteleri de incelenmiştir (González vd., 2015).

Tartrat interkalatlı MgAl tabakalı çift hidroksitler (MgAl-TA LDH'ler) ile Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon termodinamik parametreleri, MgAl TA LDH adsorbanları tarafından adsorbe edilen Pb^{2+} etkileşimlerinin termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleştiği ve sürecin endotermik olduğunu göstermiştir (Shen vd., 2016).

Adsorban olarak Mg-Al çift katmanlı hidroksid modifiye palygorskit son derece hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile metal tuzları, üre ve palygorskite karışımından hazırlanmıştır. Adsorpsiyon performanslarının çıkarılması için Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} içerisinde sulu çözeltiler çalışılmıştır. Farklı pH, temas süreleri ve üç metal katyonun konsantrasyonlarındaki adsorpsiyon kapasiteleri atomik adsorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon özellikleri için Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} birkaç adsorbanlar arasında en iyi aktiviteyi PAL/CLDH göstermiştir. Pal/CLDH'nin Ni^{2+} için adsorpsiyon kapasitesi,

MgAl-LDH'nin neredeyse 3 katı olduğu bildirilmiştir. Yüzey çökeltmede Pb^{2+} ve Mg^{+2} izomorf yerine Cu^{2+} veya Ni^{2+} ana adsorpsiyon mekanizmaları olduğu belirlenmiştir. Metal iyonları için adsorban adsorpsiyon kapasitesi seride olduğu bildirilmiştir. $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ (Yang vd., 2016).

MoS_4^{2-} iyon, $Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2(MoS_4)_{0.17}.nH_2O$ (MgAl-MoS₄-LDH) tek fazlı bir malzemenin üretilmesi için magnezyum-alüminyum tabakalı çift hidroksit (MgAl-NO³⁻ LDH) ile fonksiyonelleştirilmiştir. Bu, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ ve Hg^{2+} gibi ağır metal iyonlarının oldukça seçici bağlanma ve aşırı derecede etkili şekilde çıkarılmasını gösterir. MoS₄-LDH, metal iyonları için Co^{2+} , Ni^{2+} , $Zn^{2+} < Cd^{2+} \ll Pb^{2+} < Cu^{2+} < Hg^{2+} < Ag^+$ 'nın seçicilik sırasını gösterir. Oldukça zehirli Hg^{2+} (~30 ppm konsantrasyonda) için, adsorpsiyon son derece hızlı ve yüksek derecede seçicidir. 5 dakika içinde % 97,3'lük bir uzaklaştırma, 30 dakika içinde % 99,7'lik bir uzaklaştırma ve 1 saat içinde % 100'lük bir uzaklaştırma gösterdiği bildirilmiştir. Ağır metallerin yakalanmasından sonra, MoS₄-LDH materyalinin kristalitleri orijinal altıgen prizmatik şeklini kormuş ve pH=2–10'da stabil kalmıştır. MoS₄-LDH malzemesi, ağır metal kirlenmiş suyun iyileştirilmesi için ümit verici olduğu rapor edilmiştir (Ma vd., 2016).

Mg-Al tabakalı çift hidroksit (Mg-Al LDH) ile Etilendiamintetraasetat (EDTA) anyonun birleştirilmesiyle yüksek konsantrasyonlu sulu bir çözeltilen ağır metal iyonlarının seçici olarak alımını sağlayan bir temizleyicinin geliştirilmesi çalışılmıştır. Mg-Al LDH'nin ara tabakasında araya giren bir EDTA anyonuna sahip olan Mg-Al LDH, bir $Mg(NO_3)_2$ ve $Al(NO_3)_3$ çözeltilisinin bir NaOH ve EDTA-2Na çözeltilisine eklenmesiyle sentezlenebilir. Çözeltideki NaOH konsantrasyonunun EDTA-MgAl LDH oluşumu üzerindeki etkisi, ara tabakaya dahil EDTA anyonun kimyasal türlerini kontrol etmek için incelenmiştir. Sentezlenen EDTA Mg-Al LDH'nin, pH 5,0 değerindeki sulu bir çözeltilen Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'nin hızlı alımı için bir kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur. Bu kapasite, EDTA-Mg-Al LDH'nin ara katmanındaki EDTA-metal kompleksinin oluşumuna bağlanmıştır. Bu çalışma, Cu^{2+} konsantrasyonunun, 10 dakika gibi kısa bir sürede EDTA Mg-Al LDH'ye bağlı olarak Japonya'daki atık su standartlarından (3 mg/l) daha düşük olduğunu bildirmektedir. Ayrıca, Cd^{2+} konsantrasyonu 15 dakika içinde 112 mg/l'den 1 mg/l'ye düştüğü, Cu^{2+} 'nın, 5,0 pH değerinde EDTA Mg-Al LDH ile Cu-Cd karma klorür çözeltilisinden tercihi olarak yapıldığı bildirilmiştir (Kameda vd., 2005).

Üç boyutlu grafen oksit (GO) hidrojelleri ve nano ölçekli tabakalı çift hidroksitler (LDH'ler) içeren aerojelleri hazırlamak için kolay tek adımlı bir yaklaşımı bildirilmiştir. Elde edilen LDH+GO aerojelleri, sudan (metilen mavisi) ve ağır metal (Cd^{2+}) kirleticilerin

uzaklaştırılması için yüksek bir yetenek gösterdiği görülmüştür. Ortaya çıkan aerogeller, su ortamlarında yüksek hidrofiliklik ve mükemmel yapısal kararlılık/ plastisite sergilemiştir bu da, sulu çözelti içindeki etkin aktif bölgelerinin mevcudiyetini garanti edip hassas GO aerogellerinin kırılğan morfolojileri nedeniyle kullanım kısıtlamalarını ortadan kaldırır. Elde edilen LDH+GO aerogelleri, sudan boya (metilen mavisi) ve ağır metal (Cd^{2+}) kirletici maddelerin uzaklaştırılması için yüksek bir yetenek göstermiştir. LDH nanopartiküllerin eklenmesi aerogellere 3D monolitlerini korumaya yardımcı olmuş ve kullanımdan sonra ayırma ve toplama işlemini kolaylaştırmıştır. GO tabakalarının istiflenmesini azaltarak ve daha aktif adsorpsiyon bölgelerini açığa çıkararak çevresel kirleticiler için adsorpsiyon kapasitelerini geliştirdiği belirlenmiştir. Böylece elde edilen LDH + GO aerogelleri, yüksek verimli ve stabil adsorbanlar olarak su arıtma için büyük bir potansiyele sahip olduğu bildirilmiştir (Fang ve Chen, 2014).

Mg^{2+}/Al^{3+} molar oranı 2 olan Mg-Al- CO_3 -LDH, 9 ila 10'luk sabit pH'ta ortak çökeltme yöntemi ile hazırlanıp üç adet kırmızı boyayı yığın adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Mg-Al-LDH, üç kırmızı boyayı temizlemede iyi kristalize olmuş ve yüksek derecede etkili olmuştur. Kırmızı boyaların Mg-Al-LDH tarafından adsorpsiyon oranı hızlı ve 60'tan sonra dengeye ulaşmıştır. Üç kırmızı boya, anyon değişimi yoluyla Mg-Al-LDH tarafından ve aynı zamanda kongo kırmızısı için elektrostatik çekim kuvvetleri tarafından adsorbe edildi (Shan vd., 2015).

Yeni manyetik $Fe_3O_4@C@MgAl$ katmanlı çift hidroksit (LDH) nanopartiküller kimyasal kendi kendine montaj yöntemleri ile başarıyla hazırlanmıştır. Atık sudan ağır metallerin (Cr (VI)) uzaklaştırılmasında yeni adsorbanın adsorpsiyon çalışmaları, Cr(VI) 'nın maksimum emme miktarının 40 °C'de ve pH 6,0'da 152,0 mg/g olduğu gösterilmiştir. $Fe_3O_4@C@MgAl$ -LDH nano emici maddelerin mükemmel adsorpsiyon kapasitesi ve kolay ayrışmaları, çevre dostu kompozisyonları ve yeniden kullanılabilirlikleri, metal iyonlarının atık sudan uzaklaştırılması için daha uygun adsorbanları sağlar.(Zhang vd., 2015)

Uranyum iyonlarının yeni bir manyetik kompozit adsorban, kalsine edilmiş manyetik katmanlı çift hidroksit/hidroksiapatit (CMLH) ile sulu çözeltilerden etkili şekilde uzaklaştırılması yapılmıştır. Bu adsorban, manyetik CaAl-katmanlı çift hidroksitler üzerinde nano-hidroksiapatit *in situ* olarak büyütülmüş ve kalsine etme ile elde edilmiştir.. LDL'lerin dozajı, sulu çözeltinin pH'ı ve anyon değişiminde sıcaklık dahil olmak üzere uranyum giderimi için koşulların etkileri araştırılmıştır. Kinetik testinden, sahte-ikinci mertebeden kinetik modelin alım sürecini iyi tanımlamak için kullanılabileceği

bulunmuştur. Ayrıca, CMLH, 0,5M NaHCO₃ çözeltisi kullanılarak uranyumun desorpsiyonu yoluyla rejenere edilebilir ve kalsinasyondan sonra adsorbe etmek için yeniden kullanılabilir olduğu belirtilmiştir.(S. Li vd., 2012)

Fe₃O₄/MgAl-LDH manyetik kompozit kimyasal çöktme ile hazırlandı ve bir adsorpsiyon prosesi ile atıksudan Co(II) 'nin etkin dekontaminasyonu için kullanıldı. Fe₃O₄/MgAl-LDH tarafından Co(II) 'nin adsorpsiyonu, temas süresi, katı içeriği, HA veya FA, pH ve iyonik kuvvete güçlü bir şekilde bağlanmıştır. HA veya FA'nın varlığı, düşük pH değerlerinde Fe₃O₄/MgAl-LDH üzerinde Co(II) adsorpsiyonunu arttırırken, yüksek pH değerlerinde Co (II) adsorpsiyonunu azalttığı görülmüştür. Ayrıca, ilgili veriler Fe₃O₄ / MgAl-LDH'nin simüle edilmiş atık su için tatmin edici bir uzaklaştırma verimi sergilediği gösterilmiştir. Fe₃O₄/MgAl-LDH'nin, sulu bir çözeltiden, harici bir mıknatısla kolayca ayrılabilmesini belirtmek gerekir. Bu nedenle, Fe₃O₄/MgAl-LDH'nin gerçek Co (II) içeren atıkların saflaştırılması için maliyet-etkin potansiyel bir materyal olarak olarak kullanılabilirliği açıktır (Shou vd., 2015).

Mg/Al oranı, Mg/Al katmanlı çift hidroksitler (Mg/Al-LDHs) ile modifiye edilmiş biyokömürün anyon adsorpsiyonunda önemli bir rol oynar. Bu çalışmada, farklı Mg/Al oranlarına sahip Mg/Al-LDHs biyokömürü (2, 3, 4), sulu çözeltiden fosfat giderimi için birlikte çöktme ile hazırlanmıştır. Çözelti pH'ının Mg/Al LDHs biyokömür kompozitleri tarafından daha düşük Mg/Al oranlarına sahip fosfat adsorpsiyonu üzerinde daha büyük etkileri olmuştur. Diğer inorganik anyonların varlığı, fosfat adsorpsiyon etkinliğini F⁻ > SO₄²⁻ > NO₂⁻ > Cl⁻ sırasıyla azaltır. Fosfat adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi, elektrostatik çekim ve yüzey iç küre kompleksi oluşumunu içerir. Genel olarak, Mg/Al-LDH'ler biyokömür kompozitleri, sulu çözeltiden fosfat giderimi için karbon bazlı adsorbanın potansiyel bir alternatifi olduğunu belirtmiştir (R. Li vd., 2016) .

Yapılandırılmış hızlı infiltrasyon sistemindeki (CRIS) toz tabakalı çift hidroksitler (LDH'ler) uygulaması, küçük parçacık boyutu ve düşük yoğunluk nedeniyle hala çözülemeyen önemli bir problem gibi görünmektedir. Bu nedenle, çekirdek-kabuk zeolitleri/MgFe-LDHs kompozitleri, bu çalışmada birlikte çöktme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu zeolitler/MgFe-LDH'ler COD'yi % 81,14, NH₄⁺ - N % 81.50 ve TP % 83,29 oranında azaltmıştır. Fosfat adsorpsiyon çalışması, denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermal modeliyle daha iyi uyduğuna, zeolit/MgFe-LDH'ler için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 79,4 mg/kg ve doğal zeolitler için 38,4615 mg / kg olduğunu göstermiştir. Ek olarak, ekonomik analiz, zeolitlerin/MgFe-LDH'lerin sentez reaktif maliyetinin ekonomik olduğunu göstermiştir. Burada, zeolitler/MgFe-LDH'ler, zayıf P

uzaklaştırılması ve toz haline getirilmiştir. LDH'lerin katı/sıvı ayırma işleminde uygulanması için doğal zeolit problemi çözülmüş bu da bu yapının organiklerin, amonyanın ve toplam fosforun uzaklaştırılması için potansiyel substratlar olarak uygulanabileceğini düşündürmektedir (L. Guo vd., 2016).

Grafen oksit, sıfır-valent nikel ve NiAl-karma metal oksitlerden (rGO / Ni / MMO) oluşan manyetik hibrit nanomalzemeler, nitrojen atmosferinde grafen oksit (GO) / katmanlı çift hidroksit (LDH) hibridinin kalsine edilmesiyle sentezlenmiştir. Bu manyetik hibrid nanomateryal, sulu çözeltilerde metil turuncuya (MO) karşı mükemmel adsorpsiyon kabiliyeti sergiler. Adsorpsiyon işleminin kinetiği ve adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. MO çıkarma işleminin Redlich-Peterson izoterm modeline uyması ve kinetiklerinin yalancı ikinci derece oran denklemini takip ettiği bulunmuştur. Ek olarak, manyetik hibrid ayrıca MO'nun çıkarılması için iyi geri dönüşüm yeteneği sergiler. GO/LDH hibridinden elde edilen bu yeni manyetik hibrid nanomateryal su arıtma uygulamalarında büyük potansiyel göstermektedir (Zhe Yang vd., 2013).

Heteropoly mavi-interkalasyonlu katmanlı çift hidroksit (HB-LDH), Zn-Al LDH öncülünün nitrat formundaki indirgenmiş polioksometalat anyonları $[PW_{10}Mo_2O_{40}]^{5-}$ ile sulu iyon değişimi ile elde edildi. HB-LDH, katyonik boya metilen mavisinin (MB) adsorpsiyon yoluyla sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Büyük küme anyonunun $[PW_{10}Mo_2O_{40}]^{5-}$ LDH'ye interkalasyonu, açıkça, MB'nin katyonik boyasına adsorpsiyonu indükleyebilir. HB-LDH, saf LDH'den çok daha yüksek katyonik boya adsorpsiyon kapasitesi gösterir ve ZnAl-PW₁₀Mo₂'ye karşı MB'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q_{max} 30.87 mg / g olduğu belirlenmiştir (Bi vd., 2011).

Bir başka pozitif yüklü tabakalı çift hidroksitin (LDH) yüzeyinde bol oksijen içeren fonksiyonel gruplarla yüzey pasifleştirilmiş karbon noktalarının doğrudan bir araya getirilmesi yoluyla kolay ve çevre dostu bir kompozit üretilmiştir. Elde edilen LDH-karbon nokta kompozitlerinin adsorpsiyon performansları, anyonik metil mavi boyasının uzaklaştırılması için değerlendirilmiştir. LDH ve karbon noktalarının kombine faydalarından yararlanılarak, hazırlanan kompozitler yüksek alım kabiliyeti olan metil mavisini (185 mg/g) sergiledi. Bu yeni adsorbentin Langmuir ile adsorpsiyon davranışları, LDH-karbon nokta melezinin yüzeyindeki metil mavinin mükemmel adsorpsiyon kapasitesi ile daha fazla tartışılmıştır. Adsorpsiyon işleminde metil mavisini ve karbon noktaları arasındaki hidrojen bağının ve metil mavi ve LDH arasındaki elektrostatik çekimin kooperatif katkılarına içeren muhtemel bir mekanizma düşünülmüştür. Bu

çalışmanın, anyonik boya kirleticileriyle başa çıkmada LDH-karbon nokta malzemelerinin üretilmesinde yeni olasılıklar açması bekleniyor (Manlin Zhang vd., 2014).

Adsorbent olarak manyetik materyal Fe₃O₄/MgAl-katmanlı çift hidroksit (LDH) kompozit, dağılık Fe₃O₄ süspansiyonunda düşük doyma çökeltimi ile hazırlanmıştır. Bu, katı maddenin sulu çözültiden ayrılmasını geliştiren manyetik özellikli bir bileşik sağladı. Manyetik Fe₃O₄/MgAl-LDH kompoziti ile reaktif kırmızısı (RR), kongo kırmızısı (CR) ve asit kırmızısı 1 (AR1) adsorpsiyonu, adsorban dozajı, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlıydı. Adsorpsiyon kapasiteleri, pH 2-10 çözültisi arasında önemsiz bir şekilde değişti ve maksimum RR, CR ve AR1 için sırasıyla 97, 253 ve 92 mg/g idi. Ayrıca katı kompozit, adsorpsiyon işleminden önce ve sonra bir harici mıknatıs ile sulu çözültiden hızla ayrılabilir. Bu, manyetik Fe₃O₄/MgAl-LDH kompozitin, hızlı ayırıştırma ile kırmızı boyaların çıkarılması için etkili bir adsorban olduğunu gösterdi. (Shan vd., 2014)

Burada, *in situ* hidrotermal kristalizasyon yöntemi ile oluşturulan LDH'yi hareketsizleştirmek için substrat ve şablon olarak ESM'nin görev yaptığı Cr (VI) giderimi için adsorban olarak yeni bir inorganik biyo-kompozit membran, katmanlı çift hidroksit/yumurta kabuğu membranı (LDH/ESM) çalışılmıştır. Bir NaCl/HCl karma çözültisi ile muamele edildikten sonra, kompozit membranın LDH kısmındaki ara madde CO-maddeleri, Cl⁻ için değiştirildi. ESM, MgAl-(CO₃)₂-LDH / ESM ve MgAl-Cl - LDH / ESM kompozit membran sırasıyla Cr (VI) 'yı çıkarmak için adsorban olarak değerlendirilmiş ve pH değerlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi esas olarak araştırılmıştır. MgAl-Cl - LDH / ESM kompozit membranın ESM ve MgAl-(CO₃)₂ - LDH/ESM'den daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiş (X. Guo vd., 2011).

Bu çalışma simüle edilmiş atık su arıtımında atık (yani sülfonatlı lignin) uygulamasını geliştirmeyi amaçlamıştır. Kağıt endüstrisinin bir yan ürünü olan sülfonatlı lignin (LS), şişirme-yeniden-çekme yöntemi ile bir ana katmanlı katmanlı çift hidroksitler (LDH) içine bağlanmıştır. Sonuçlar, elde edilen Mg₂Al-LS-LDH kompozitinin, NO₃ ile karşılaştırıldığında, Pb²⁺ ve Cu²⁺, özellikle Pb²⁺ 'nın çıkarılması için oldukça seçici ve etkili olduğunu gösterdi. Birlikte var olan katyonlar, Pb²⁺ veya Cu²⁺ 'nin Mg₂Al-LS-LDH kompozit üzerinde uzaklaştırılma verimliliğini azaltmış, dış küre sorpsiyon stiline atfedilebilmiştir ve Li⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺ katyonların etki sırasına göre sıralanmıştır. Mg²⁺ tarafından Pb²⁺ ve Cu²⁺ için sorpsiyon izotermi Al-LS-LDH kompozitinin Langmuir modeli tarafından Freundlich modeline göre daha tatmin edici bir şekilde tutturulduğu bulunmuştur. Bu nedenle, yeni, düşük maliyetli bir adsorban, kirlenmiş

suda Pb^{2+} veya Cu^{2+} için potansiyel bir çare olabilecek yan ürün LS kullanılarak sentezlendi (Huang vd., 2015).

Magnezyum (Fe_3O_4), grafen oksit (GO) ve MGL kompozitleri olarak adlandırılan Mg_3Al-OH tabakalı çift hidroksit (LDH) içeren manyetik kompozit malzemeler, değişen GO içerikleri (RGO) ile bir mekano-hidrotermal (MHT) yolu kullanılarak sentezlenmiştir. İnorganik başlangıç maddeleri olarak Fe_3O_4 , $Mg(OH)_2$ ve $Al(OH)_3$. Ağır metal $Pb(II)$ ve hidrofobik organik pestisit 2,4-diklorofenoksiasetik asidin (2,4-D) sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için sentezlenmiştir. MGL'ler, rekabetçi sorpsiyonda 2,4-D için $Pb(II)$ için daha fazla afinite göstermiştir (F. Zhang vd., 2015).

Bu çalışmada manyetik $MgAl@CaFe_2O_4$ -poli-fenilendiamin nanohibrit sentezlenmiştir. Hazırlanan nanokompozit, kurşun ve krom iyonlarının yanı sıra Congo kırmızısına (CR) göre mükemmel adsorpsiyon özellikleri gösterdi. Denge süreleri sırasıyla metal iyonları ve boya için 5 ve 10 dakikadır. Ayrıca, çıkarma yüzdeleri kurşun, krom ve CR için yaklaşık %90, %75 ve %96'dır. Ayrıca, kinetik çalışma, adsorpsiyonun ikinci mertebe mekanizmasını takip ettiğini ortaya koymuştur. (Hossein Beyki vd., 2016)

$Mg-Al-Cl$ tabakalı çift hidroksit (Cl-LDH) aynı anda $Cu(II)$ ve $Cr(VI)$ 'nın sulu çözeltiden uzaklaştırılması çalışılmıştır. Bir arada bulunan $Cu(II)$ (20 mg/L) ve $Cr(VI)$ (40 mg/L), 30 dakika içinde tamamen Cl-LDH ile 2,0 g/L'lik bir dozajda uzaklaştırılmıştır; $Cu(II)$ çıkarma oranı $Cr(VI)$ varlığında hızlandırıldı. Ayrıca, tek $Cu(II)$ veya $Cr(VI)$ adsorpsiyonu ile karşılaştırıldığında, $Cu(II)$ ve $Cr(VI)$ için Cl-LDH'nin adsorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla, %81,05 ve %49,56 oranında iyileştirilebilir olduğu belirlenmiştir. Etki eden faktörler (çözelti başlangıç pH'si, adsorban dozu ve temas, zaman) sistematik olarak araştırılmıştır. Ayrıca, ilgili çözeltilerde pH değerlerinin ve Mg^{2+} ve Al^{3+} konsantrasyonlarının değişimi izlenmiştir. Bu çalışma, ağır metal katyonlarının ve atık sudan elde edilen anyonların Cl-LDH ile eşzamanlı olarak uzaklaştırılması konusunda yeni bir anlayış sağlamaktadır (Yue vd., 2017).

P-krezol ve Cu^{2+} 'nin eş zamanlı adsorpsiyonu için sulu solüsyondan elde edilen Rhamnolipid-katmanlı çift hidroksit (RL-LDH) nanokompozit, delaminasyon/yeniden birleştirme işlemi ile sentezlenmiştir. RL-LDH ile tek ve ikili sistemlerde p-krezol ve Cu^{2+} adsorpsiyonu ayrıntılı olarak incelenmiştir. RL-LDH dozu, başlangıç çözeltisi pH, temas süresi, başlangıç p-krezol/ Cu^{2+} konsantrasyonu ve adsorpsiyondaki sıcaklık gibi faktörlerin etkisi araştırılmıştır. RL-LDH'nin hem p-krezol hem de Cu^{2+} için adsorpsiyon kapasitelerinin LDH'den daha büyük olduğu, RL-LDH üzerinde p-krezolün (veya Cu^{2+}) adsorpsiyonu ile iyi donatılmış ikinci dereceden kinetik model olduğu görülmüştür. p-

krezol (veya Cu^{2+}) adsorpsiyon izotermi Freundlich modeli tarafından iyi tanımlanmıştır (Y. Li vd., 2017).

EDTA kompozit ile bağlanmış yeni bir manyetik $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Zn-Al}$ katmanlı çift hidroksit ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnAl-EDTA}$ LDH) modifiye ortak-çökeltme yöntemi ile hazırlandı ve Cr(VI) 'nın sulu çözeltiden uzaklaştırılması için kullanıldı. Başlangıç solüsyonu pH, adsorban dozajı, temas süresi, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, sıcaklık ve birlikte var olan iyonlar gibi Cr(VI) adsorpsiyonunu etkileyen faktörler sistematik olarak incelenmiştir. Dene sonuçları manyetik NiFe_2O_4 'ü göstermektedir. ZnAl-EDTA LDH, geniş bir pH aralığında 3,0-7,0 (Cr(VI) konsantrasyonunda 50 mg L^{-1} , temas süresi 360 dk, adsorban dozajı 2 g/L) ve hızlı bir şekilde yüksek adsorpsiyon verimi sergiler. Maksimum teorik adsorpsiyon kapasitesi, pH 6,0 ve 318 K'da $77,22 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. 298–318 K'de pozitif ΔH değeri ($2,07 \text{ kJ mol}^{-1}$) ve negatif ΔG değeri ($-4.722 \text{ kJ mol}^{-1}$) ortaya çıkar. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, manyetik NiFe_2O_4 potansiyel yararını göstermekte ve sulu çözeltiden Cr(VI) 'nın verimli şekilde çıkarılması için uygun bir teknoloji haline gelmektedir (Deng vd., 2017).

Manyetit parçacıkları, grafen ve katmanlı çift hidroksitler (LDH'ler) içeren bir kompozit malzeme, iki aşamalı basit bir reaksiyonla üretilmiştir. Grafen, manyetit parçacıkları ve LDH nanoplatlarını desteklemek için matris olarak kullanılmıştır. Sonuçlar, saf Mg/Al LDH'lere kıyasla MGL üzerindeki arsenatın adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermiştir. MGL yüzey alanı, manyetit partiküllerinin ve arsenat alımına yönelik daha aktif bölgeler sağlayan grafenlerin katılmasıyla büyük ölçüde geliştirilmiştir. Ayrıca, LDH'ler, makro-mikroorganizma ortamında erişilebilir bir yayılma yolu sağlayan, mekanik ve kimyasal olarak kararlı grafen materyalleri ile melezleştirildi ve bu nedenle, adsorpsiyon kapasitesi artırıldı. Arsenatın çözeltiden MGL'ye hızlı ve etkin bir şekilde adsorpsiyonu, MGL kompozitlerinin arsenatın atık su arıtımında büyük hacimlerde sulu çözeltilerden ön-konsantrasyonda potansiyel ve uygun malzemeler olduğunu göstermektedir (Wu vd., 2011).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Deneyde kullanılan çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), krom klorür ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$) Alfa-Aesar'dan, (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) Sigma Aldrich'ten temin edildi. Sodyum dodesil sülfat (SDS), potasyum tiyosiyandır (KSCN), hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB), etilendiamintetraasetikasit disodyum (EDTA), benzoil klorür, 2-froil klorür, aseton (% 99) ve diklorometan (DCM) Merck'ten temin edildi.

3.2. Aletler ve Cihazlar

Sentezlenen kompozitlerin fonksiyonel gruplarını belirlemek için Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR cihazı kullanıldı. Ölçümler KBr kullanılarak $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alındı. Atomik Absorpsiyon ölçümleri UNICAM 939 AA spektrometre cihazı, SEM/EDX ölçümleri ZEISS LS-10 Life Science Taramalı Elektron Mikroskobu, faz analizleri Bruker AXS D8 XRD, BET analizleri Quantachrome Quadrasorb SI cihazı, katı NMR ölçümleri Bruker Superconducting FT-NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB, TG/DTA/DTG analizleri Seiko SII cihazları ile gerçekleştirildi. Sentezlenen LDH'lerin kurutulmasında Nükleon vakum etüvü kullanıldı.

3.3. Yöntem

3.3.1. ZnCr-LDH Sentezi

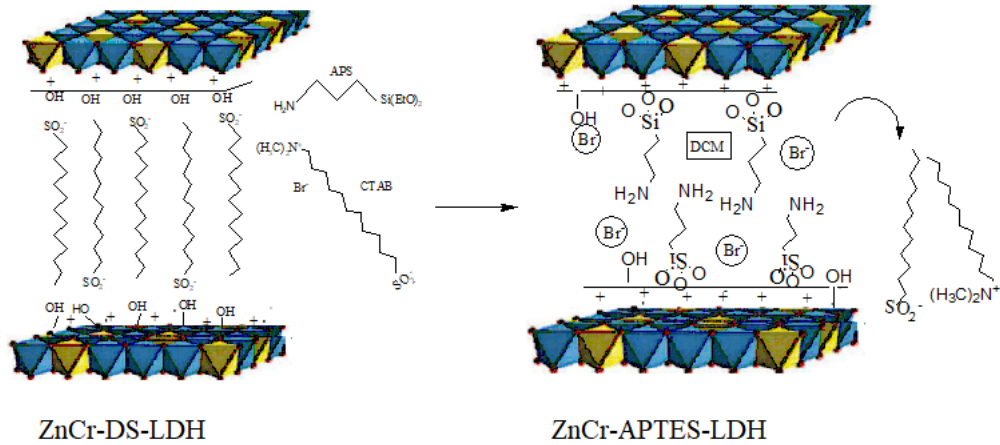
ZnCr tabakalı çift hidroksit sentezi sabit pH altında literatürde bildirilen birlikte çöktürme yöntemine göre gerçekleştirildi (Crepaldi vd., 2002). 0,250 mol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0,083 mol $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ tuzları 175 mL saf suda çözüldü. Çözeltinin pH'ı 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak $7,0 \pm 0,1$ 'de sabit tutuldu. Hazırlanan çözelti 18 saat boyunca karıştırıldıktan sonra 24 saat olgunlaşması için bekletildi. Mavi band süzgeç kağıdından süzülerek çökelek ayrılıp LDH'in pH'sı $7,0 \pm 0,1$ oluncaya kadar saf su ile yıkandı ve 25°C 'de etüvde kurutuldu.

3.3.2. ZnCr-DS Tabakalı Çift Hidroksit Sentezi

0,250 mol $ZnNO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0,083 mol $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ tuzları 175 mL saf suda çözüldü. Hazırlanan bu çözeltiye, 0,166 mol sodyum dodesil sülfatın 700 mL saf su içindeki çözeltisi eklendi ve manyetik karıştırıcı ile kuvvetli şekilde karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 2 M NaOH çözeltisi kullanılarak $7,0 \pm 0,1$ 'de sabit tutuldu (Crepaldi vd., 2002). Hazırlanan çözelti 18 saat boyunca karıştırıldıktan sonra 24 saat olgunlaşması için bekletildi . Çökelek mavi band süzgeç kağıdından süzülerek ayrıldı. Saf su ile yıkandı ve $35^\circ C$ 'de etüvde kurutuldu.

3.3.3. ZnCr-APTES-LDH Sentezi

Hazırlanan ZnCr-DS-LDH ve CTAB $80^\circ C$ 'de vakum etüvünde gece boyunca kurutuldu. 1,75 g CTAB, 30 mL DCM içerisinde $45-50^\circ C$ 'de çözüldü ve bunun üzerine 5 mL APTES eklenerek 48 saat boyunca $45-50^\circ C$ 'de geri soğutucuda karıştırıldı. Daha sonra çökelek süzgeç kâğıdından süzüldü ve koyu mor renk alana kadar DCM ile yıkandı etüvde $5^\circ C$ 'de kurutuldu. Elde edilen LDH-APTES'in malzemenin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmektedir.

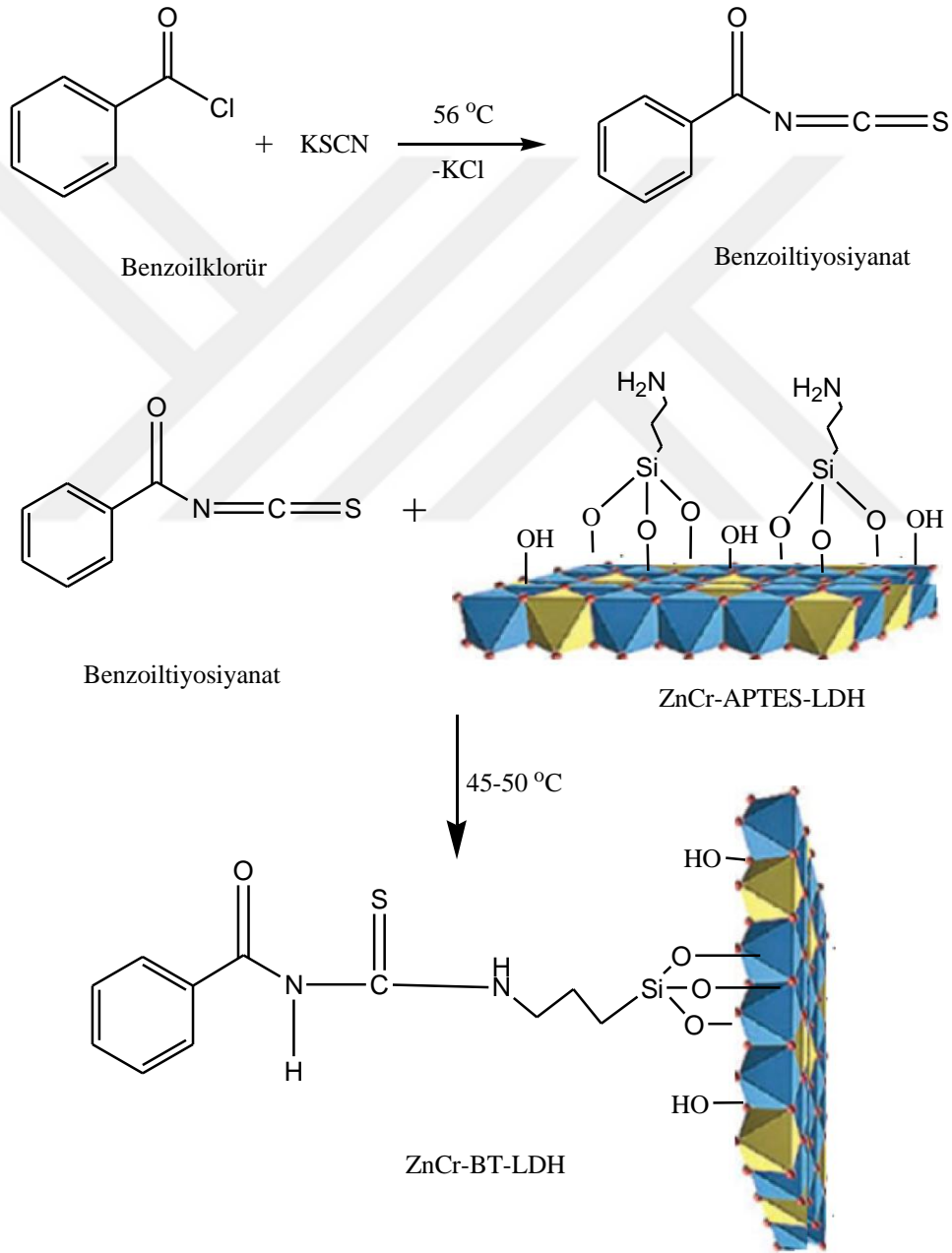


Şekil 3.1. ZnCr-APTES-LDH sentezinin şematik gösterimi (Park vd., 2005)

3.3.3. ZnCr-Benzoiltiyöre -LDH Sentezi (ZnCr-BT-LDH)

ZnCr-LDH-APTES Şekil 3.2'de verilen tepkime denklemine göre benzoiltiyosiyonlatla modifiye edilmiştir. 20 mL asetonunda hazırlanan 0,0213 mol KSCN

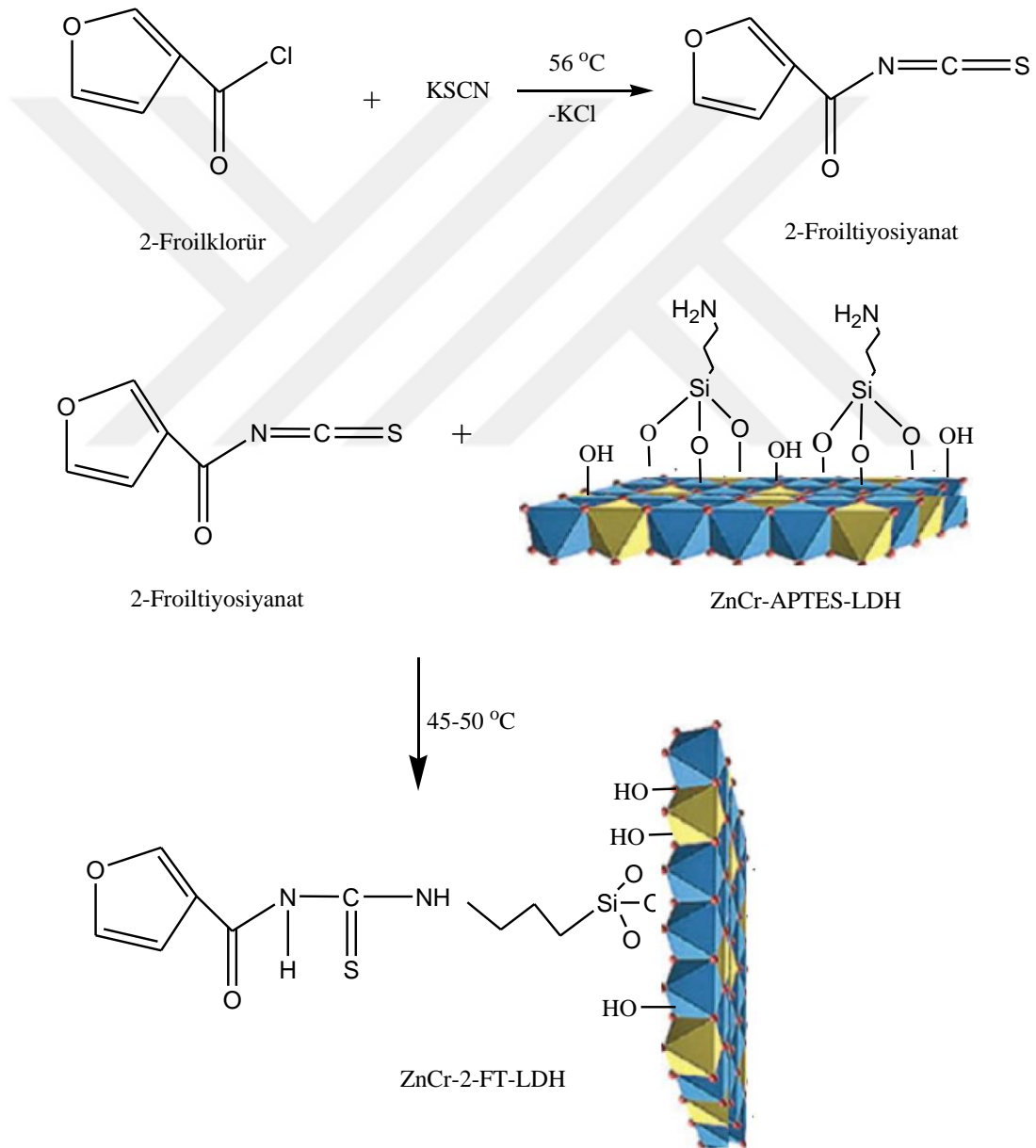
çözeltisi, 30 mL asetondaki 0,0213 mol benzoilklorür çözeltisine eklendi ve iki boyunlu balon içerisinde 35 dakika 40-50 °C’de geri soğutucu altında karıştırıldı. Sıcak karışım mavi band süzgeç kağıdından süzülerek tepkime sonucu oluşan KCl ayrıldı. Elde edilen benzoiltiyosiyanat çözeltisine 1,75 g ZnCr-APTES-LDH eklenip 45-50 °C’de 2 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra sıcak karışım mavi band süzgeç kağıdından süzülüp, sıcak asetonla haki yeşil renk alıncaya kadar yıkandı ve elde edilen ZnCr-BT-LDH 35 °C’de etüvde kurutuldu.



Şekil 3.2. ZnCr-BT-LDH sentezinin şematik gösterimi

3.3.4. ZnCr-2-Froiltiyöüre-LDH Sentezi (ZnCr-2-FT-LDH)

20 mL asetonunda hazırlanan 0,0213 mol KSCN çözeltisi, 30 mL asetondaki 0,0213 mol 2-froilklorür çözeltisine eklendi ve iki boyunlu balonda 30 dakika 45-50 °C'de geri soğutucu altında karıştırıldı ve süzöldü. Elde edilen 2-froiltiyosiyanat çözeltisine 1,75 g ZnCr-APTES-LDH eklenip 40-50 °C'de 2 saat süresince geri soğutucu altında karıştırıldı ve süzöldü. Elde edilen ZnCr-2-FT-LDH sıcak asetonla haki yeşil renk alıncaya kadar yıkandı ve 35 °C'de etüvde kurutuldu. ZnCr-2-FT-LDH sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.3'de verilmektedir.



Şekil 3.3. ZnCr-2-FT-LDH sentezinin şematik gösterimi

3.3.5. ZnCr-LDH Kompozitlerinin Sulu Ortamdan Kadmiyum Uzaklaştırılmasında Kullanılması

Tüm sorpsiyon deneyleri kesikli yöntemle yapıldı. Bu çalışmada önce maksimum sorpsiyon veriminin elde edildiği sorbent miktarı belirlendi. Bunun için sorbentin değişen miktarları üstüne 15 mL Cd(II) çözeltisi ilave edildi.

Çözeltinin pH ayarlaması HCl veya NaOH (0,1–1 M) ile yapıldı. Adsorpsiyondan sonra her örnek mavi süzgeç kağıdı ile süzüldü ve süzüntüde Cd(II) iyonları alevli atomik soğurma spektrometresi (F-AAS) ile tayin edildi. Sorpsiyon prosesinde kütle kaybını önlemek için kör örnek (adsorban içermeyen) çalışması da paralel olarak yapıldı. Ayrıca adsorbanın etkisini gidermek için Cd(II) içermeyen (kör) örnekler de sorpsiyon deneylerinin her aşamasında eklendi. Deneysel her veri beş paralel numune çalışılarak tekrar edildi.

Uzaklaştırma/giderim verimi ve adsorplanan toplam Cd(II) (q_e) aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı.

$$q_e = [(C_o - C_e) \times V] / m \quad (3.1)$$

$$\text{Giderim verimi (\%)} = [(C_o - C_e) / C_o] \times 100\% \quad (3.2)$$

Eşitlikte q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 1 gram adsorbanın adsorpladığı metal iyonun miktarını; C_o ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), başlangıç metal derişimini; C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), dengede sulu çözeltideki adsorplanmadan kalan metalin derişimini; V (mL), çözelti hacmini ve m (g), adsorban miktarını ifade etmektedir.

3.3.5.1. Metal Ana Stok ve Ara Stok Çözetilerin Hazırlanması

Stok Cd (II) Çözeltisinin Hazırlanması (1000 mg/L): 0,275 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ hassas terazide tartılıp saf su ile çözülerek 1000 mL'ye tamamlandı.

Ara stok Cd (II) çözeltisinin hazırlanması (100 mg/L): Ana stok Cd (II) çözeltisinden 10 ml alınıp saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.5.2. Elüsyon Çözeltilerinin Hazırlanması:

1 M EDTA: 29,2 g EDTA hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi su ile 100 mL'ye tamamlandı. 0,5-0,4-0,2-0,1-0,001 M EDTA çözeltileri uygun şekilde seyreltilerek hazırlandı.

1,5 M HCl: Yoğunluğu 1,19 g olan % 37 lik hidroklorik asit çözeltisinden 17,8 mL alınıp saf su ile çözülerek 100 mL'ye tamamlandı. 1-0,5-0,2-0,1-0,001 M HCl çözeltileri uygun şekilde seyreltilerek hazırlandı.

3.3.5.3. Sorbent Miktarının Sorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH, ZnCr-2-FT-LDH sorbentlerinden 0,1-0,2-0,5-1'er gram alındı ve üzerine 50 mg/L 15 mL Cd(II) çözeltisi eklenerek 30 dakika bekletilip süzüldü. Süzüntüdeki Cd(II) derişimi F-AAS cihazı kullanılarak tayin edildi. Bu amaçla önce kalibrasyon eğrisi elde edildi. Kalibrasyon eğrisi için 10 mg/L Cd(II) çözeltilerine karşı cihazdan okunan absorbans değerleri grafiğe geçirildi ve daha sonra incelenen farklı sorbent miktarlarından elde edilen süzüntülerin okuması yapıldı. Elde edilen absorbans değerlerine karşılık gelen derişim kalibrasyon grafiğinden bulundu. Bu değerlere göre maksimum sorpsiyonun veriminin elde edildiği sorbent miktarı belirlendi.

3.3.5.4. pH'in Sorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH, ZnCr-2-FT-LDH sorbentlerinden 0,5'er gram alındı. Sorbentlerin üzerine 0,1-1 M HCl veya NaOH ile pH 3,2-4,1-5-2-6,3'e ayarlanan 50 mg/L 15 mL Cd(II) çözeltisi eklendi. Sorbent ve metal çözeltisi 30 dakika etkileşime bırakıldı ve daha sonra süzüldü. Süzüntüdeki Cd(II) derişimi F-AAS cihazı kullanılarak tayin edildi. Bu amaçla önce kalibrasyon eğrisi elde edildi. Kalibrasyon eğrisi için 10 mg/L Cd(II) çözeltilerine karşı cihazdan okunan absorbans değerleri grafiğe geçirildi ve daha sonra incelenen farklı pH değerlerinden elde edilen süzüntülerin derişimlerinin bulunması için F-AAS ile okuma yapıldı. Elde edilen absorbans değerlerine karşılık gelen derişim kalibrasyon grafiğinden bulundu. Bu değerlere göre maksimum sorpsiyonun verimine ulaşılan pH değeri belirlendi.

3.3.5.5. Cd (II) Derişiminin Sorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

ZnCr-LDH, ZnCr BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH sorbentlerinden 0,5'er gram tartılıp beherlere alındı. pH=6,3 olacak şekilde hazırlanan 1-5-10-20-50-100 mg/L derişimindeki Cd(II) çözeltilerinden 15 mL eklendi. Sorbent ve metal çözeltisi 30 dakika etkileşime bırakıldı ve daha sonra süzüldü. Süzüntülerdeki Cd(II) derişimini belirlemek için önce kalibrasyon eğrisi çizildi. Kalibrasyon eğrisi için 1-10 mg/L Cd(II) çözeltilerine karşı cihazdan okunan absorbans değerleri grafiğe geçirildi ve daha sonra süzüntüler için

için okunan değerler bu kalibrasyon eğrisi kullanılarak süzüntüdeki Cd(II) iyon derişimleri bulundu. Bu değerlere göre maksimum sorpsiyon verimine ulaşılan Cd(II) derişimi belirlendi.

3.3.5.6. Zamanın Sorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH sorbentlerinden 0,5'er gram tartıldı. 50 mg/L Cd(II) çözeltisinin pH=6,3 olacak şekilde ayarlandı ve bu çözeltiden 15'er mL alınıp sorbentlerin üzerine eklendi. 30 dakika bekletilip süzöldü. Süzüntüdeki Cd(II) derişimi F-AAS cihazı kullanılarak tayin edildi.

3.3.5.7. Akış Hızının Sorpsiyona Etkisinin İncelenmesi

ZnCr-LDH, ZnCr BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH sorbentlerinden 0,5'er gram tartılıp yarıçapı 0,5 cm, boyu 10 cm olan 3 farklı kolona dolduruldu. Daha sonra 50 mg/L 15 mL Cd(II) çözeltisi 3-1,5-1-0,75-0,6-0,5-0,34-0,25 mL/dk akış hızlarında kolondan geçirildi. Süzüntüdeki Cd(II) derişimi F-AAS cihazı kullanılarak tayin edildi. Bu amaçla önce kalibrasyon eğrisi elde edildi.

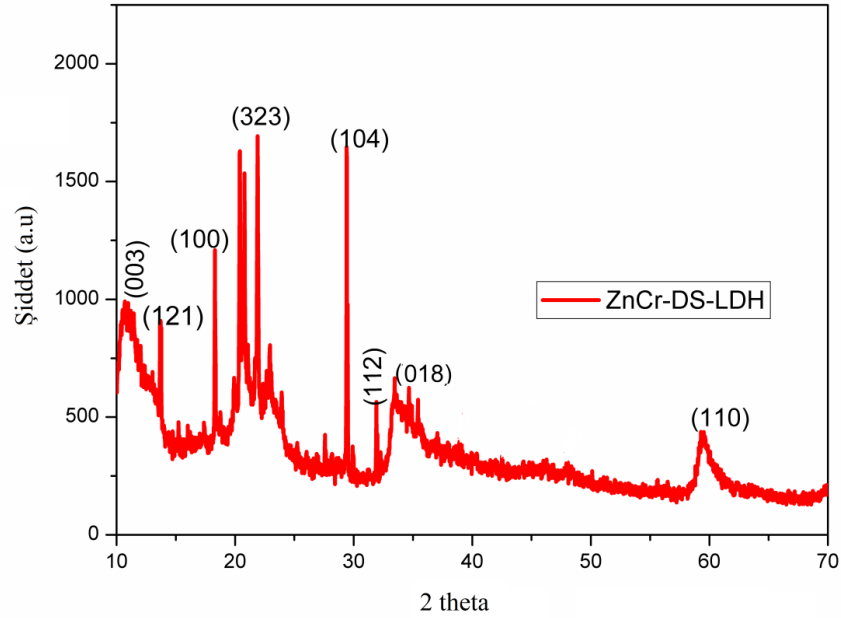
3.3.5.8. Elüent Derişiminin Geri Kazanım Verimine Etkisinin İncelenmesi

ZnCr-LDH, ZnCr BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH 0,5'er gram tartılıp beherlere eklendi. pH=6,2 olacak şekilde 50 ppm 15 mL Cd(II) standart çözeltileri ile sorbentler 30 dakika bekletildikten sonra süzölen sorbentlerin üzerine 0,001;0,1;0,2;0,5;1,0 M EDTA ve 0,001;0,1;0,2;0,5;1;1,5 M HCl elüentleri eklenip 1 saat sonrasında süzöldü.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. ZnCr-DS-LDH'in XRD Toz Deseni

ZnCr-DS-LDH'in yapısal karakterizasyonu XRD ölçümüyle yapılmış olup toz deseni Şekil 4.1'de verilmektedir. Kütüphane taraması sonucu XRD toz deseninde gözlenen (003), (018), (110) hkl değerleri ZnCr-DS-LDH tipik hidrotalsit yapısına ait olduğu anlaşılmaktadır (Crepaldi vd., 2000; Meng vd., 2017; Zhang vd., 2015). XRD toz deseninde gözlenen diğer keskin pikler tabakalar arasında tuzaklanan sodyum dodesil sülfat (323), sodyum nitrat ((104) ve (112)) tuzlarına aittir.



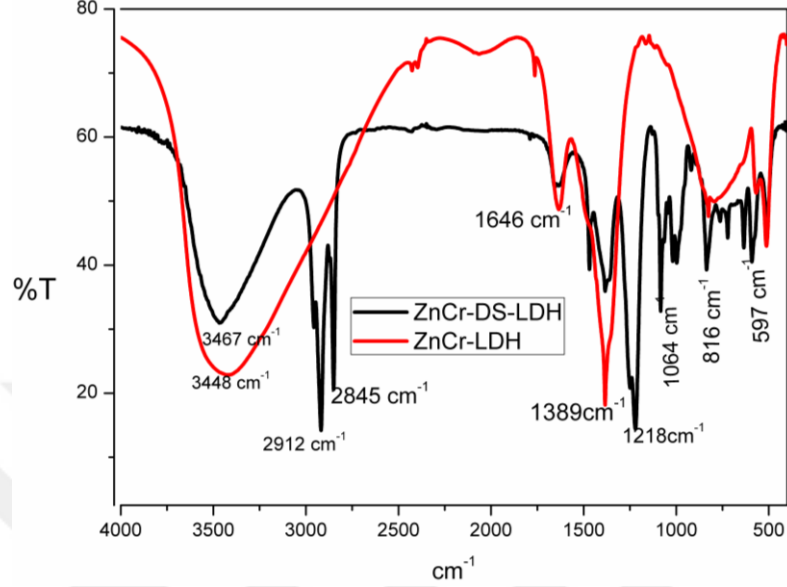
Şekil 4.1. ZnCr-DS-LDH'in XRD toz deseni

4.2. FT-IR Spektrumları

ZnCr-LDH ve ZnCr-DS-LDH'in FT-IR spektrumu Şekil 4.2'de verilmektedir. ZnCr-LDH'de 3448 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan band O-H gerilme titreşimine aittir. 1646 cm^{-1} ve 1389 cm^{-1} 'de görülen pikler LDH ara katmanlarında bulunan NO_3^- gerilme titreşimine aittir. Bu sonuç XRD toz deseniyle de uyumludur.

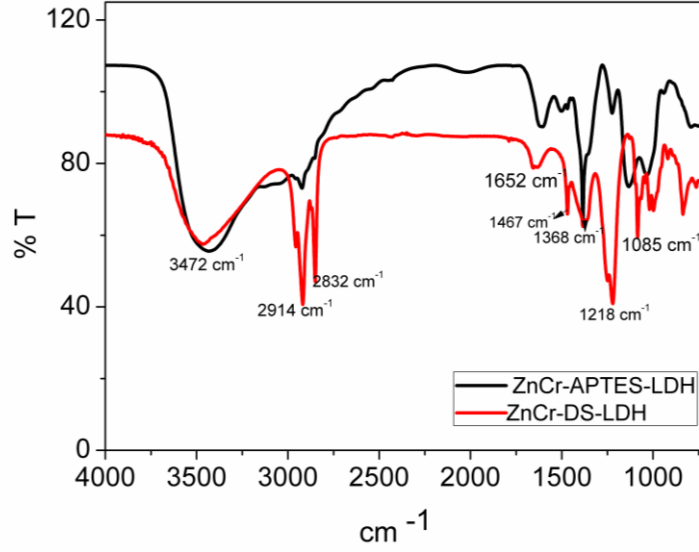
ZnCr-DS-LDH'de 3448 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan bir bant LDH yapısındaki O-H gerilme titreşimine aittir. 2912 cm^{-1} ve 2845 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik alifatik C-H gerilme modlarına aittir (Liang vd., 2015). 1646 cm^{-1} 'de C=C gerilme titreşimleri gözlenmektedir. 1472 cm^{-1} , 1389 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-H bükülme

titreşimlerine (Liang vd., 2015), 1218 cm^{-1} ve 1064 cm^{-1} gözlenen pikler ise DS yapısında bulunan S=O asimetric gerilimine aittir (Zhu vd., 2008). 816 cm^{-1} , 597 cm^{-1} 'de gözlenen pikler Zn-O ve Cr-O gerilme titreşimlerini göstermektedir.



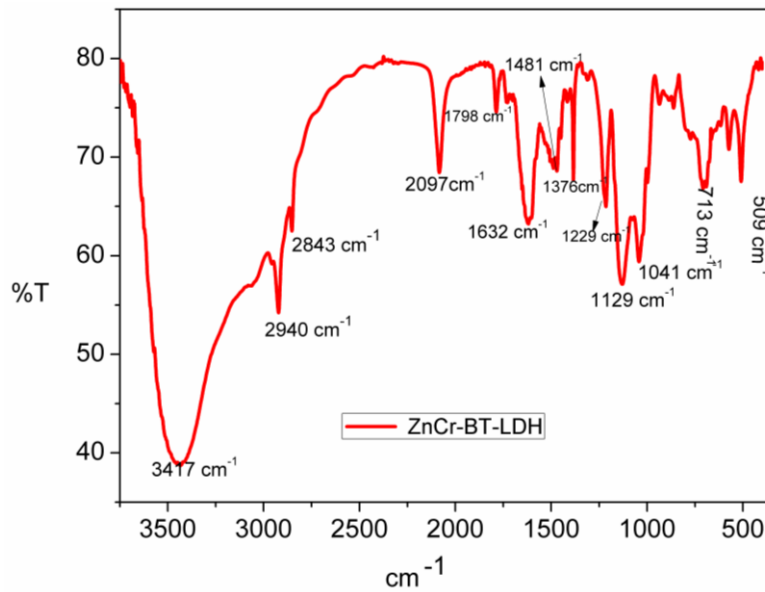
Şekil 4.2. ZnCr-LDH ve ZnCr-DS-LDH'in FT-IR spektrumu

ZnCr-APTES-LDH'in yapısal karakterizasyonu FT-IR Spektrumu ile incelenmiştir. Karşılaştırmak amacı ile ZnCr-DS-LDH ve ZnCr-APTES-LDH'in FT-IR spektrumları Şekil 4.3'de verilmektedir. 3472 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan band LDH yapısındaki O-H gerilme titreşimine aittir. 2914 cm^{-1} ve 2832 cm^{-1} 'de APTES yapısında bulunan NH_2 grubuna ait gerilme titreşimleri görülmektedir. Ancak 2914 cm^{-1} ve 2832 cm^{-1} 'de görülmesi beklenen alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleri N-H titreşimleriyle örtüşmektedir. Bununla birlikte, APTES ile modifiye edilen LDH'in FT-IR spektrumunda 3472 cm^{-1} 'de Si-OH ve O-H pikleri örtüşmüş ve gözlenen yayvan bandın şiddetinde artış gözlenmiştir (Park vd., 2005).



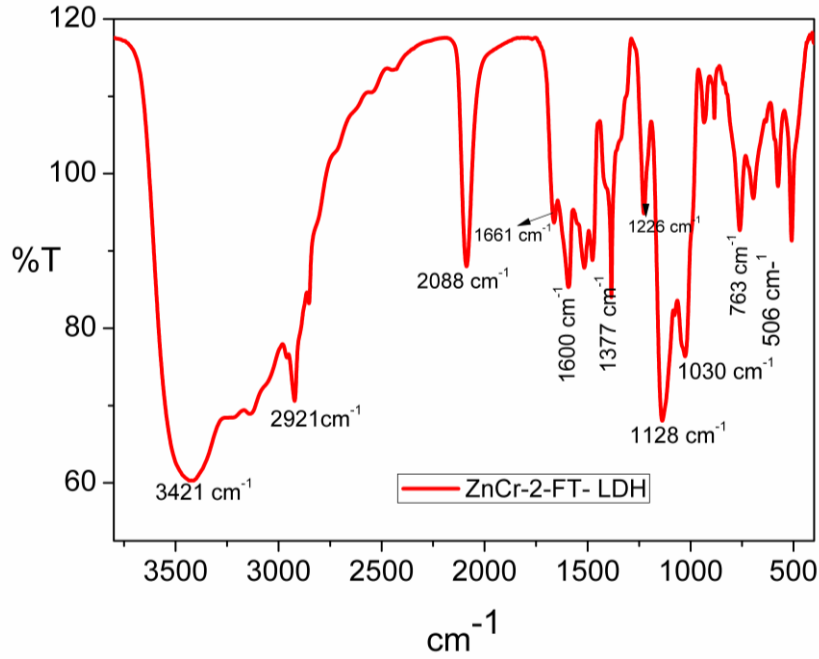
Şekil 4.3. ZnCr-APTES-LDH'in FT-IR spektrumu

ZnCr-BT-LDH'in FT-IR Spektrumu Şekil 4.4'de verilmiştir. 3417 cm^{-1} 'de Si-O-H ve LDH yapısında bulunan O-H gerilme titreşimleri örtüşmektedir, 1632 cm^{-1} görülen şiddetli pikler C=O gerilme titreşimine aittir. 2940 cm^{-1} ve 2843 cm^{-1} 'de gözlenen pikler alifatik C-H titreşimlerine aittir. 3000 cm^{-1} 'de Ar-H'in gerilme titreşimi görülmektedir. N-H gerilme piklerinin gözlenmemiş olması benzoil tiyosiyonatin amin grubu üzerinden yapıya bağlandığını göstermektedir. 2097 cm^{-1} ve 1798 cm^{-1} 'de C=C gerilme titreşimleri, 1041 cm^{-1} , 713 cm^{-1} ve 509 cm^{-1} 'de görülen pikler ise Zn-O ve Cr-O gerilmelerine aittir.



Şekil 4.4. ZnCr-BT-LDH'in FT-IR Spektrumu

ZnCr-2-FT-LDH'in FT-IR Spektrumu Şekil 4.5'de verilmiştir. 3421cm^{-1} 'de Si-O-H ve LDH yapısında bulunan O-H gerilme titreşimleri örtüşmektedir, 2921cm^{-1} de görülen pikler C-H titreşimine aittir. 3000cm^{-1} 'de furan halkasındaki C-H gerilmeleri gözlenmektedir. N-H gerilme piklerinin gözlenmemiş olması 2-froiltiyosiyanatın amin grubu üzerinden yapıya bağlandığını göstermektedir. 2088cm^{-1} , 1661cm^{-1} ve 1600cm^{-1} piklerinde C=O titreşimleri görülmektedir. 1030cm^{-1} , 763cm^{-1} ve 506cm^{-1} 'de görülen pikler Zn-O ve Cr-O gerilmelerine aittir.



Şekil 4.5. ZnCr-2-FT-LDH'in FT-IR Spektrumu

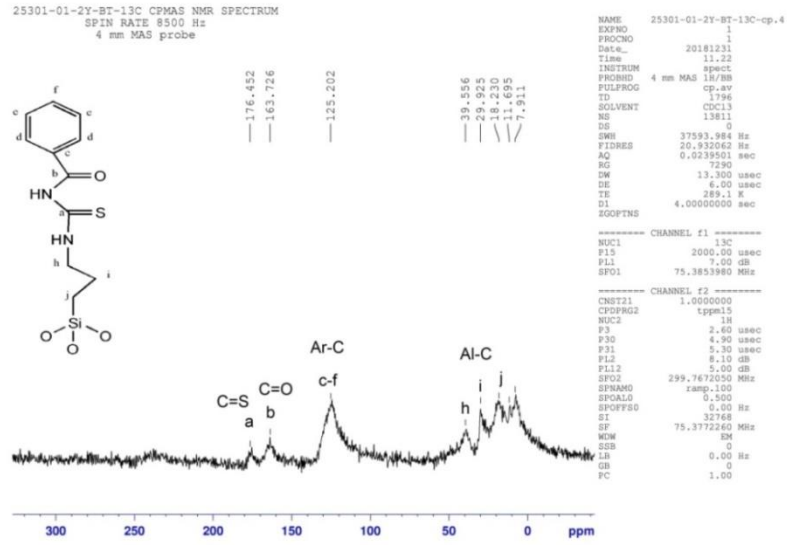
4.3. Tiyoüre Türevleriyle Modifiye Edilmiş LDH'lerin ^{13}C -NMR Spektrumları

Tiyoüre türevleriyle modifiye edilmiş ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'lerin katı ^{13}C -NMR spektrumları alınmış olup. ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.6-4.7'de verilmektedir.

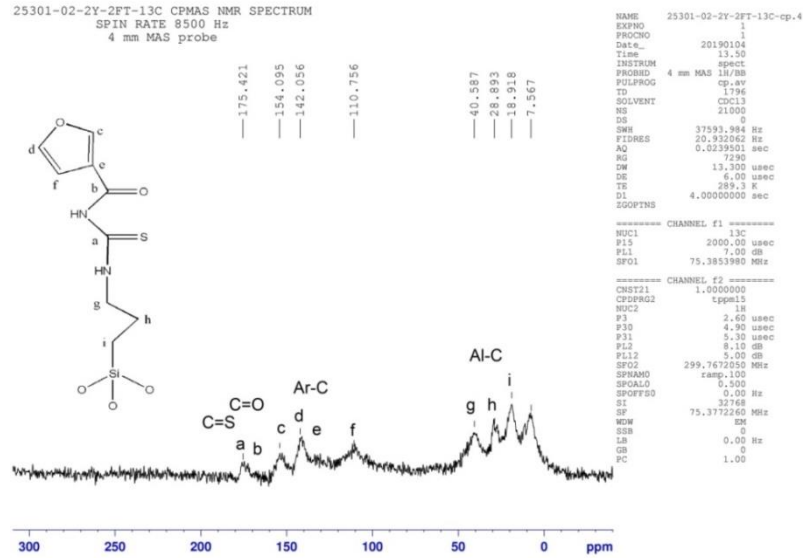
ZnCr-BT-LDH'in ^{13}C -NMR spektrumunda 0-50 ppm arasında görülen üç pik alifatik karbon atomlarına (AL-C), 125,2 ppm arasında görülen yayvan pik aromatik halkadaki karbon atomlarına (Ar-C), 163,7 ppm'de görülen pik C=O grubunun, 176,4 ppm de görülen pik ise C=S grubunun karbon atomlarına aittir.

ZnCr-2-FT-LDH'in ^{13}C -NMR spektrumunda 0-50 ppm aralığında görülen pikler alifatik karbon atomlarına (Al-C), 110,7-142,1-154,1 ppm'de görülen pikler aromatik

halkadaki karbon atomlarına (Ar-C), 163,7 ppm’de görülen pik C=O grubunun, 175,4 ppm’de görülen pik ise C=S grubunun karbon atomlarına aittir.



Şekil 4.6. ZnCr-BT-LDH’in ¹³C-NMR spekturumu

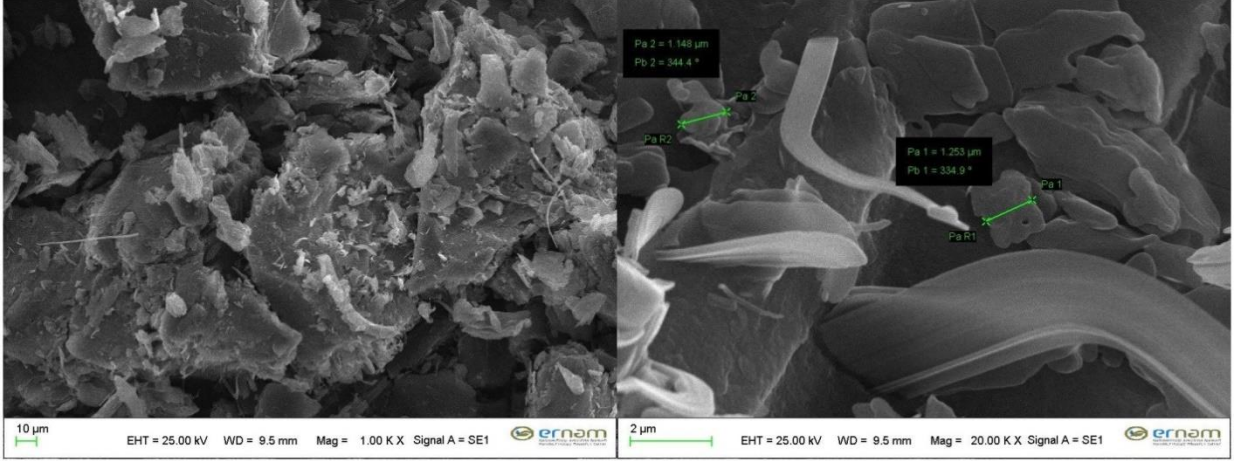


Şekil 4.7. ZnCr-2-FT-LDH’in ¹³C-NMR spekturumu

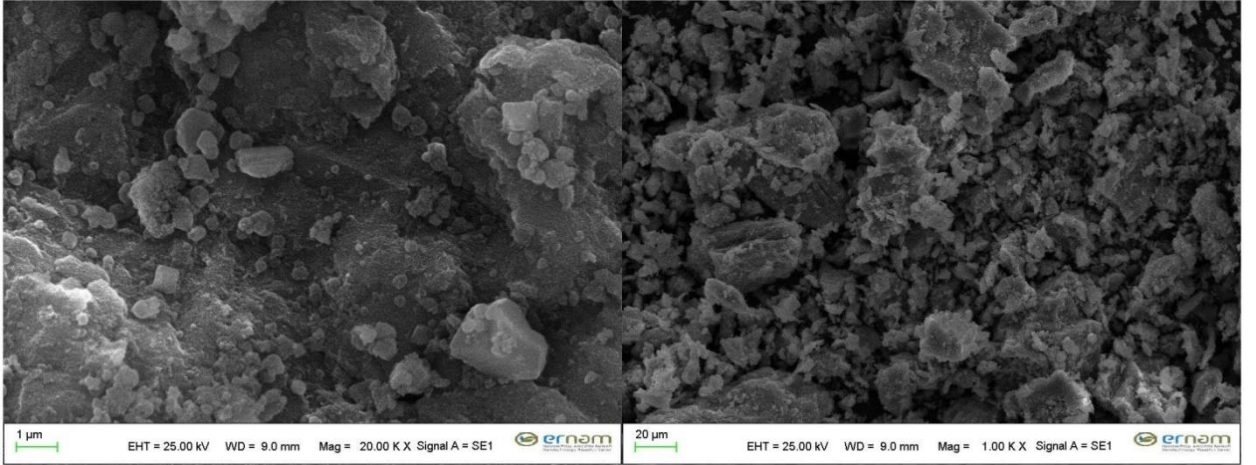
4.4. SEM Çalışmaları

ZnCr-DS-LDH, ZnCr-APTES-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH’lerin yüzey incelemeleri SEM görüntüleriyle yapılmıştır. SEM görüntüleri Şekil 4.8-4.9-4.10-4.11’de verilmektedir. Ortalama taneciklerin boyutları SEM görüntülerinden belirlenmiş

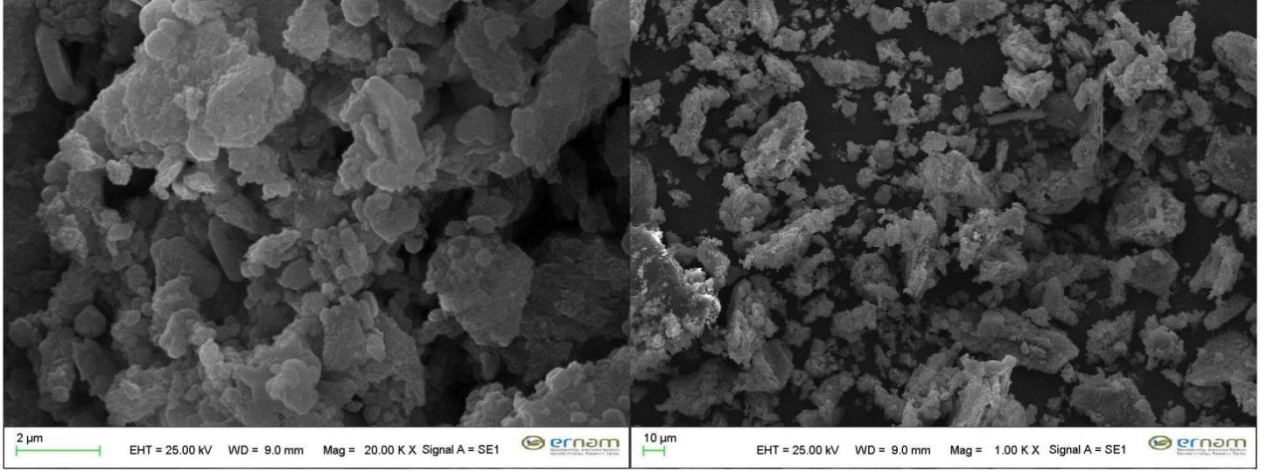
ZnCr-DS-LDH'in 1,1-0,8 μm , ZnCr-APTES-LDH'in 0,8-0,4 μm , ZnCr-BT-LDH'in 0,3-0,5 μm ve ZnCr-2-FT-LDH'in 0,4-0,6 μm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Türevlendirildikten sonra LDH'lerin yapılarında kümelenme ve topaklanma meydana geldiği görülmektedir (Deng vd., 2018). SEM görüntülerinde düzenli tanecik boyutu dağılımı gözlenmemiştir ve taneciklerin tabakalı yapıda olduğu anlaşılmaktadır.



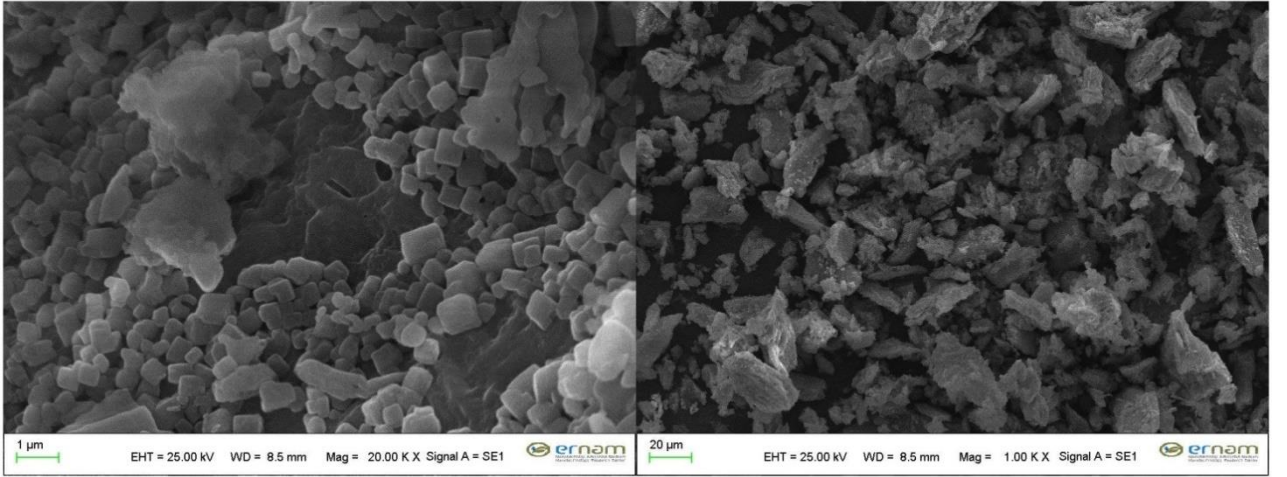
Şekil 4.8. ZnCr-DS-LDH'in SEM görüntüsü



Şekil 4.9. ZnCr-APTES-LDH'in SEM görüntüsü



Şekil 4.10. ZnCr-BT-LDH'in SEM görüntüsü

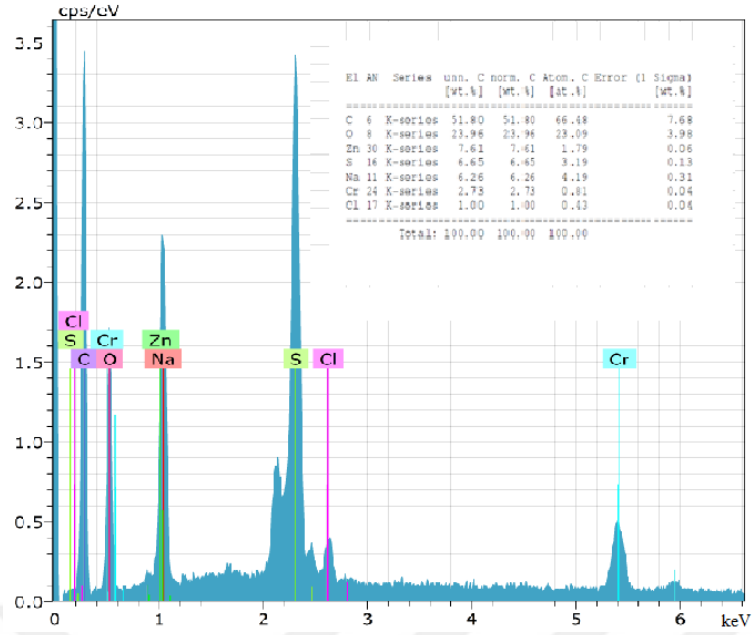


Şekil 4.11. ZnCr-2-FT-LDH'in SEM görüntüsü

4.5. EDX Spektrumları

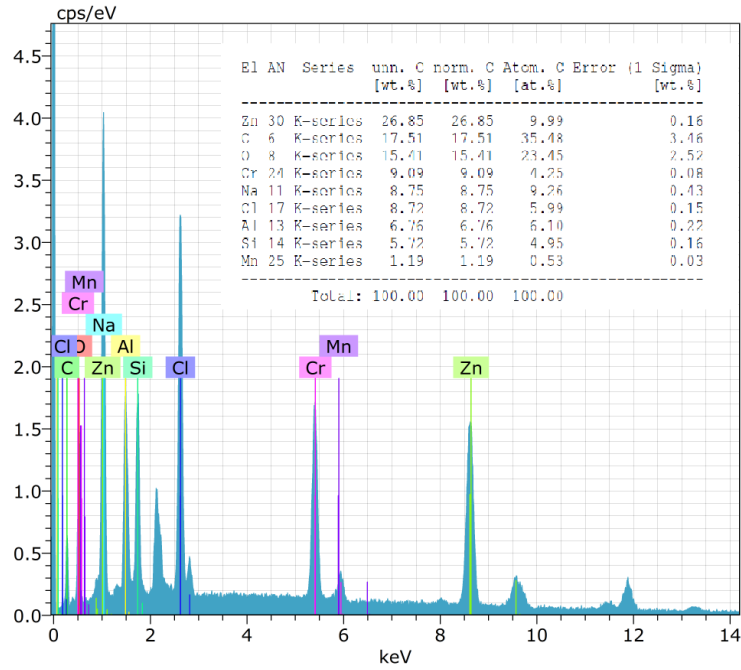
Hazırlanan kompozitlerde element dağılımı EDX tekniği ile incelenmiştir. ZnCr-DS-LDH, ZnCr-APTES-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in tanecik yüzeyindeki elementlerin dağılımı, kütle bileşimi ve EDX spektrumları Şekil 4.12-4.13-4.14-4.15'de verilmiştir.

ZnCr-DS-LDH'in EDX spektrumu Şekil 4.12'de verilmektedir. EDX spektrumunda atomların ağırlıkça C % 66,48, O % 23,09, Na % 4,19, S % 3,19, Zn % 1,79, Cr % 0,81, Cl % 0,43 olarak dağıldığı tespit edilmiştir.



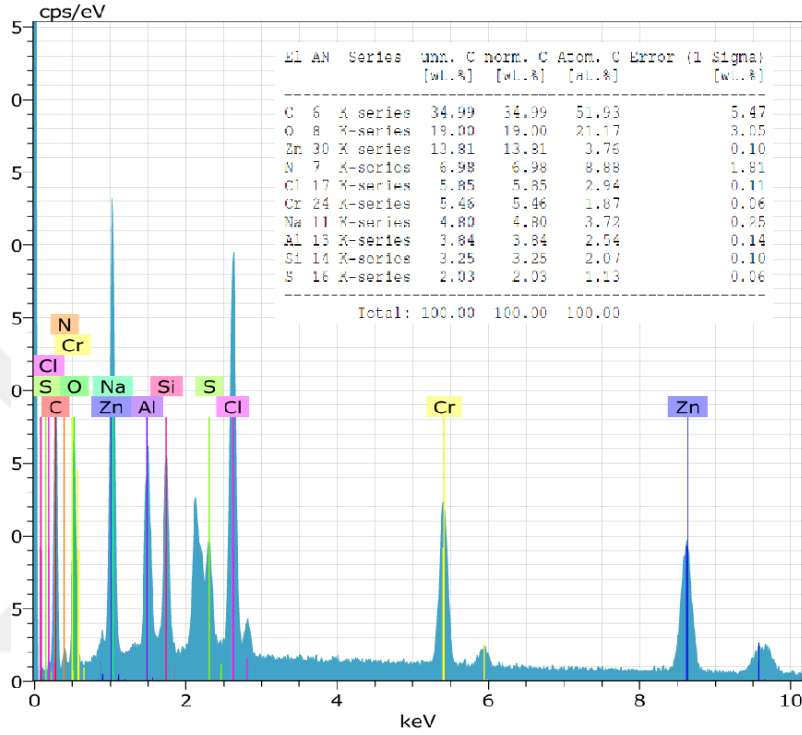
Şekil 4.12. ZnCr-DS-LDH'in EDX spektrumu

ZnCr-APTES-LDH'in EDX spektrumu Şekil 4.13'de verilmektedir. EDX spektrumunda C % 35,48, O %23,45, Zn % 9,99, Na % 9,26, Cr % 4,25 Si % 4,95, Cl % 5,99 olarak tespit edilmiştir. EDX spektrumunda Si atomunun gözlenmesi ZnCr-DS-LDH'ne APTES bağlandığını kanıtlamaktadır.



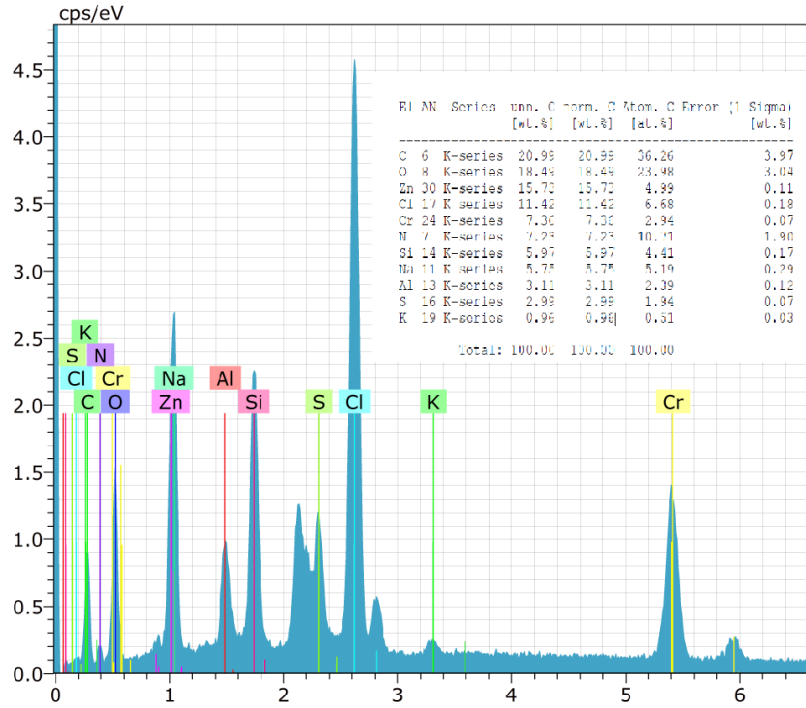
Şekil 4.13. ZnCr-APTES-LDH'in EDX spektrumu

ZnCr-BT-LDH'in spektrumu Şekil 4.14'de verilmektedir. EDX spektrumunda C % 51,93, O %21,17, N % 8,88, Zn % 3,76, Na % 3,72, Cr % 1,87, Si % 2,07, Cl % 2,94, S % 1,13 olarak tespit edilmiştir. EDX spektrumunda S atomunun gözlenmesi ZnCr-APTES-LDH'nin benzoil tiyoüre ile türevlendirildiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.14. ZnCr-BT-LDH'in EDX spektrumu

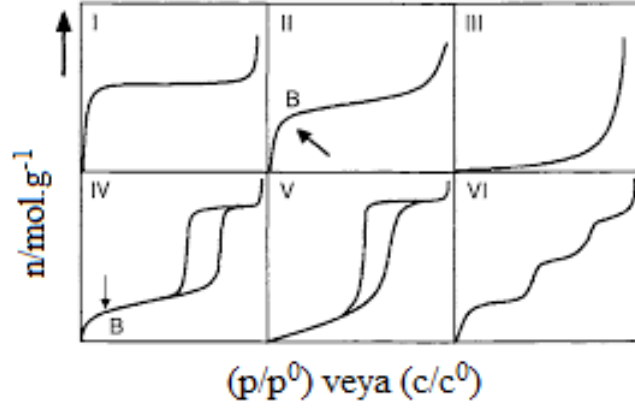
ZnCr-2-FT-LDH'in spektrumu Şekil 4.15'de verilmektedir. EDX spektrumunda C % 36,26, O % 23,98, N %10,71, Zn % 4,99, Na % 5,19, Cr % 2,94 Si % 4,41, Cl % 6,68, S % 1,94 olarak tespit edilmiştir. EDX spektrumunda S atomunun gözlenmesi ZnCr-APTES-LDH'nin 2-froiltiyoüre ile türevlendirildiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.15. ZnCr-2-FT- LDH'in EDX spektrumu

4.6. Adsorpsiyon/Desorpsiyon Çalışmaları (BET/BJH)

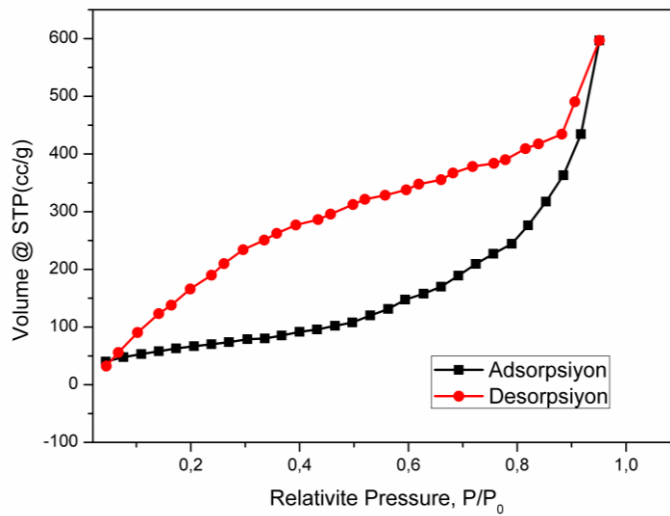
Gözenekli malzemelerin gözenek boyutlarını, gözenek hacimlerini ve yüzey alanlarını belirlemek için azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği kullanılmaktadır. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniğinde elde edilen izoterm çeşitleri IUPAC sınıflandırılmasına göre altı şekilde sınıflandırılmaktadır. IUPAC adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması Şekil 4.16'da verilmektedir. I. Tip izoterm genellikle mikro gözenekli katılarda, II. Tip izoterm makro gözenekli ve gözeneksiz yapılarda, IV. Tip izoterm ise mezogözenekli malzemelerde görüldüğü belirlenmiştir. III, V ve VI. tip izotermeler ise pek sık görülmemektedir.



Şekil 4.16. UIPAC adsorpsiyon izotermi (Donohue ve Aranovich., 1998)

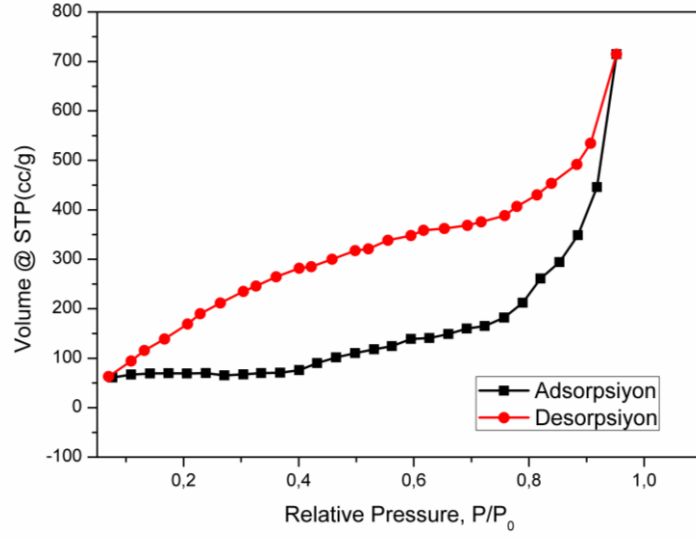
Hazırlanan ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in BET izotermi UIPAC sınıflandırmasına göre IV. tip izoterme uymaktadır. Histerezis oluşumu malzemenin yüzeyine tutunan adsorbant, gözenek çapı ve sıcaklığa bağlıdır.

ZnCr-BT-LDH'in azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.17'de verilmiştir. ZnCr-BT-LDH'in ortalama yüzey alanı $2,52 \text{ m}^2/\text{g}$, ortalama gözenek hacmi $0,009 \text{ cm}^3/\text{g}$, ortalama gözenek çapı $7,33 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. BJH adsorpsiyon ölçümlerinde yüzey alanı $3,77 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacmi $0,011 \text{ cm}^3/\text{g}$, gözenek çapı $2,47 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. BJH desorpsiyon ölçümlerinde yüzey alanı $5,60 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacmi $0,009 \text{ cm}^3/\text{g}$, gözenek çapı $2,07 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.17. ZnCr-BT-LDH'in azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

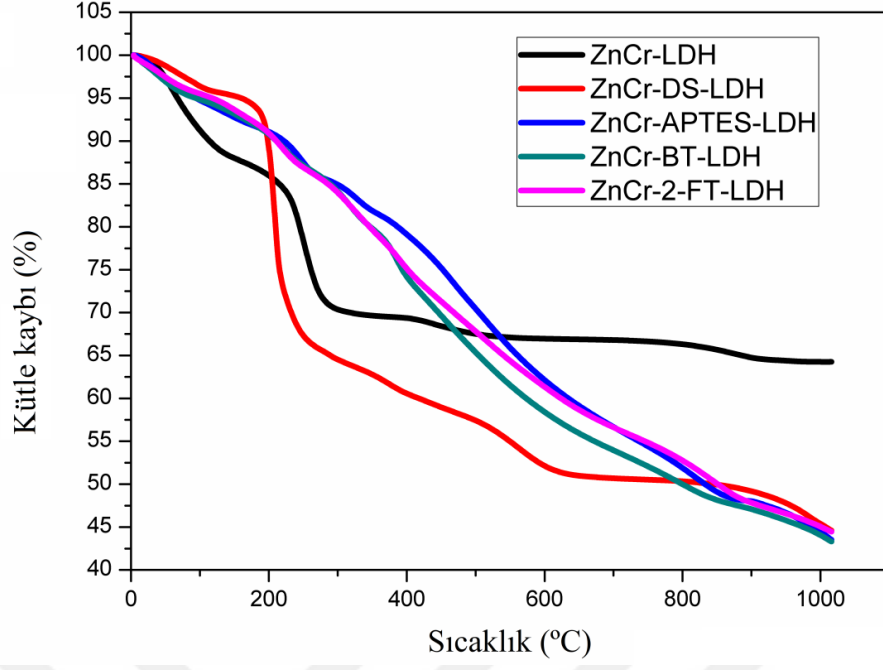
ZnCr-2-FT-LDH'in azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.18'de verilmiştir. ZnCr-BT-LDH'in ortalama yüzey alanı $2,81 \text{ m}^2/\text{g}$, ortalama gözenek hacmi $0,010 \text{ cm}^3/\text{g}$, ortalama gözenek çapı $7,87 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. BJH adsorpsiyon ölçümlerinde yüzey alanı $5,08 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacmi $0,014 \text{ cm}^3/\text{g}$, gözenek çapı $1,67 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. BJH desorpsiyon ölçümlerinde yüzey alanı $4,10 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacmi $0,010 \text{ cm}^3/\text{g}$, gözenek çapı $2,22 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür.



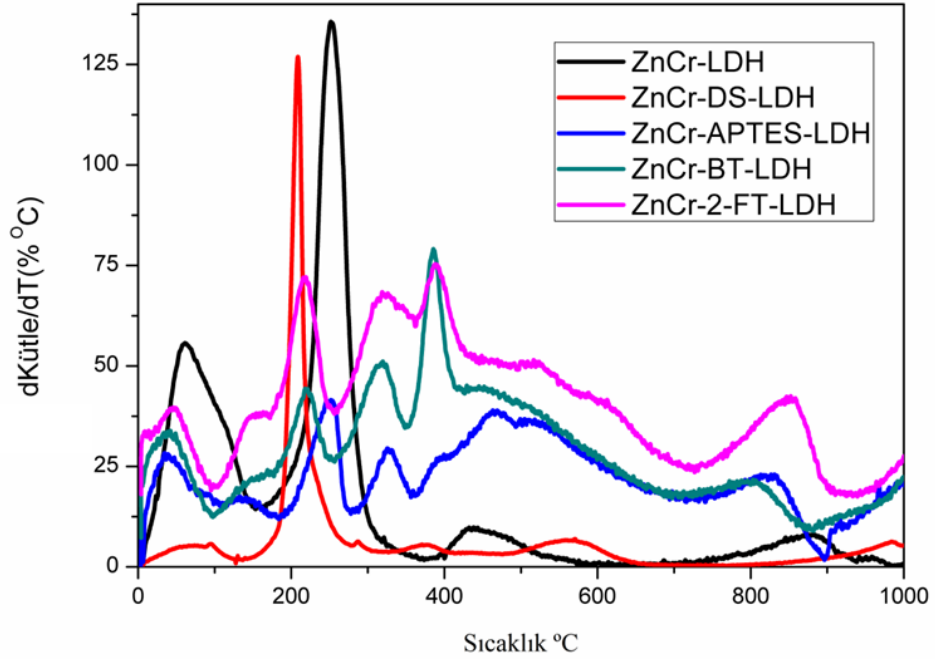
Şekil 4.18. ZnCr-2-FT-LDH'in azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

4.7. Sentezlenen LDH'lerin Termal Analiz Çalışmaları

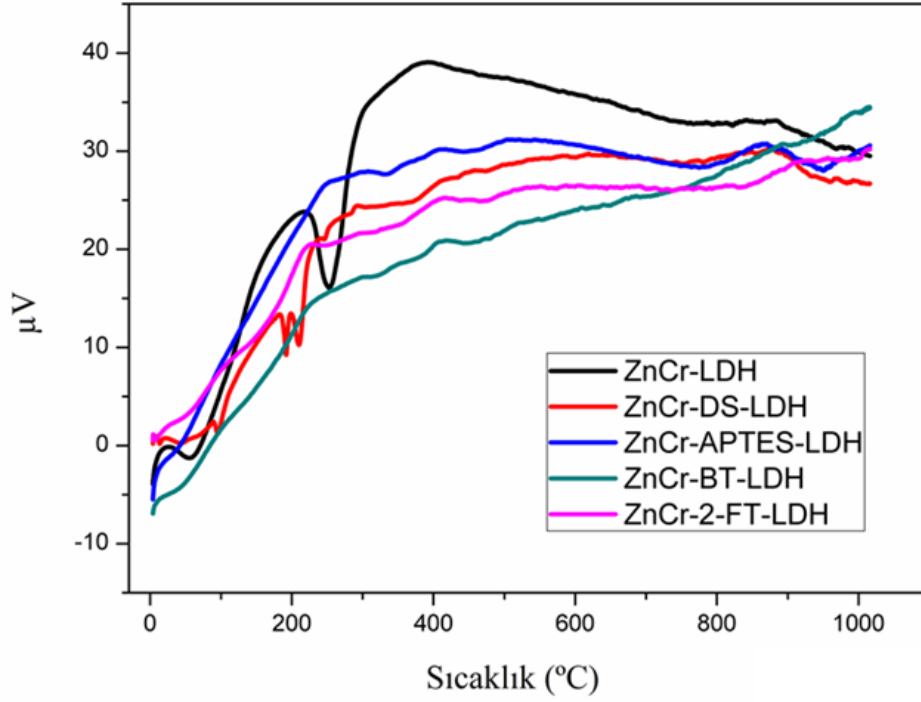
Termal analiz ölçümleri $25-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ve $50 \text{ mL}/\text{dk}$ azot gazı akışında gerçekleştirilmiştir. ZnCr-LDH'in dört, ZnCr-DS-LDH'in beş, ZnCr-APTES-LDH'in dört, ZnCr-BT-LDH'in beş, ZnCr-2-FT-LDH'in dört basamakta bozunmaya uğradığı görülmektedir. LDH'lerin TG eğrileri Şekil 4.19'da, DTG eğrileri Şekil 4.20'de ve DTA eğrileri Şekil 4.21'de verilmektedir.



Şekil 4.19. Sentezlenen LDH'lerin TG eğrileri



Şekil 4.20. Sentezlenen LDH'lerin DTG eğrileri



Şekil 4.21. Sentezlenen LDH'lerin DTA eğrileri

ZnCr-LDH'in TG ve DTG eğrilerinden bozunmanın dört basamakta gerçekleştiği görülmektedir. 1. bozunma basamağı 10-158 °C aralığında % 14,9 kütle kaybı ile 2. bozunma basamağı, 158-356 °C aralığında % 13,6 kütle kaybı ile 3. bozunma basamağı 356-583 °C aralığında % 3,6 kütle kaybı ve 4. bozunma basamağı ise 583-1000 °C aralığında % 1,3 kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. DTA eğrisinde 10-158 °C aralığında 1. bozunma basamağında ve 158-356 °C'de 2. bozunma basamağına ait endotermik pikler gözlenmiştir.

ZnCr-DS-LDH'in TG ve DTG eğrilerinden bozunmanın beş basamakta gerçekleştiği görülmektedir. 1. bozunma basamağı 12-162 °C aralığında % 7 kütle kaybı ile 2. bozunma basamağı 162-270 °C aralığında % 29,1 kütle kaybı ile 3. bozunma basamağında 270-492 °C aralığında % 10,3 kütle kaybı ile 4. bozunma basamağında 493-586 °C aralığında % 4,2 kütle kaybı ve 5. bozunma basamağında ise 590-980 °C aralığında % 8,1 kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. DTA eğrisinde 270-492 °C aralığında 1. bozunma basamağında 158-356 °C' aralığında ve 2. bozunma basamağında endotermik pikler gözlenmiştir.

ZnCr-APTES-LDH'in TG ve DTG eğrilerinden bozunmanın dört basamakta gerçekleştiği görülmektedir. 1. bozunma basamağı 70-274 °C aralığında % 14,2 kütle kaybı ile, 2. bozunma basamağı 274-654 °C aralığında % 27,3 kütle kaybı ile 3. bozunma basamağı 654-887 °C aralığında % 10,1 kütle kaybı ve 4. bozunma basamağı 888-1001 °C

aralığında % 3,7 kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. DTA eğrisine bakıldığında 3. bozunma basamağında 654-887 °C aralığında endotermik pikler gözlenmiştir.

ZnCr-BT-LDH'in TG ve DTG eğrilerinden bozunmanın beş basamakta gerçekleştiği görülmektedir. 1. bozunma basamağı 40-110 °C aralığında % 6,4 kütle kaybı ile, 2. bozunma basamağı 110-245 °C aralığında % 6,1 kütle kaybı ile 3. bozunma basamağında 245-362 °C aralığında % 9,6 kütle kaybı ile 4. bozunma basamağı 365-677 °C aralığında % 23,6 kütle kaybı ve 5. bozunma basamağında 680-995 °C aralığında % 11,5 kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. DTA eğrisinde 3. bozunma basamağında 245-362 °C aralığında, 158-356 °C'de aralığında ve 365-677 °C aralığında zayıf endotermik pikler gözlenmiştir.

ZnCr-2-FT-LDH'in TG ve DTG eğrilerinden bozunmanın dört basamakta gerçekleştiği görülmektedir. 1. bozunma basamağı 30-106 °C aralığında % 6,2 kütle kaybı ile 2. bozunma basamağı 110-242 °C aralığında % 7,2 kütle kaybı ile 3. bozunma basamağı 250-722 °C aralığında % 31,9 kütle kaybı ve 4. bozunma basamağı 730-1001 °C aralığında % 11,1 kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. DTA eğrisine bakıldığında 2. bozunma basamağında 110-242 °C aralığında ve 365-677 °C aralığında 3. bozunma basamağında zayıf endotermik pikler gözlenmiştir.

ZnCr-LDH, ZnCr-DS-LDH, ZnCr-APTES-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in bozunma basamakları ve % kütle kayıpları Tablo 4.1'de verilmektedir.

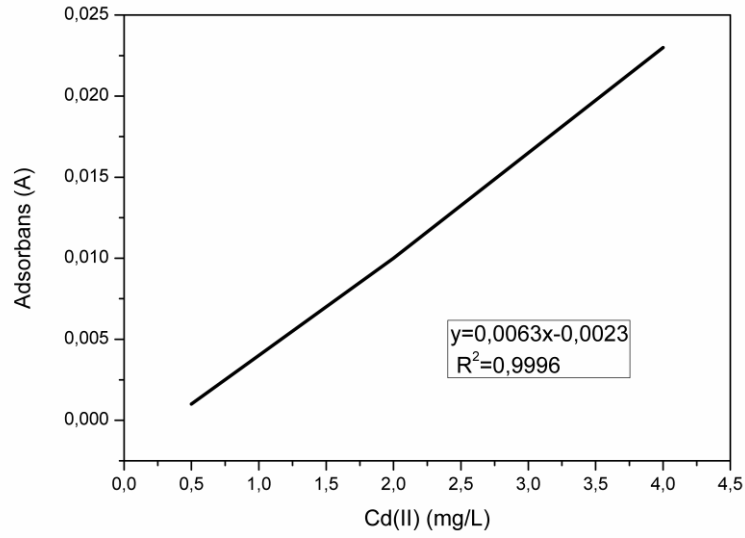
Tablo 4.1. Sentezlenen LDH'lerin TG verileri

Sentezlenen Malzemeler	Bozunma Basamağı	TG Sıcaklık Aralığı	Kütle Kaybı (%)	Kalan %
ZnCr-LDH	I	10-158	14,9	64
	II	158-356	13,6	
	III	356-583	3,6	
	IV	583-1000	1,3	
ZnCr-DS-LDH	I	10-270	29,1	43,2
	II	271-492	10,3	
	III	463-586	4,2	
	IV	590-950	8,1	
	IV	603-730	1	
ZnCr-APTES-LDH	I	70-274	14,2	44,7
	II	274-654	27,3	
	III	655-887	10,1	
	IV	890-1001	3,7	
ZnCr-BT-LDH	I	40-107	6,2	44,1
	II	110-244	6,4	
	III	245-362	9,6	
	IV	365-677	23,6	
	V	680-995	11,5	
ZnCr-2-FT-LDH	I	30-106	6,2	44,7
	II	110-242	7,2	
	III	250-722	31,9	
	IV	730-995	11,1	

4.8. Sorpsiyon Çalışma Sonuçları

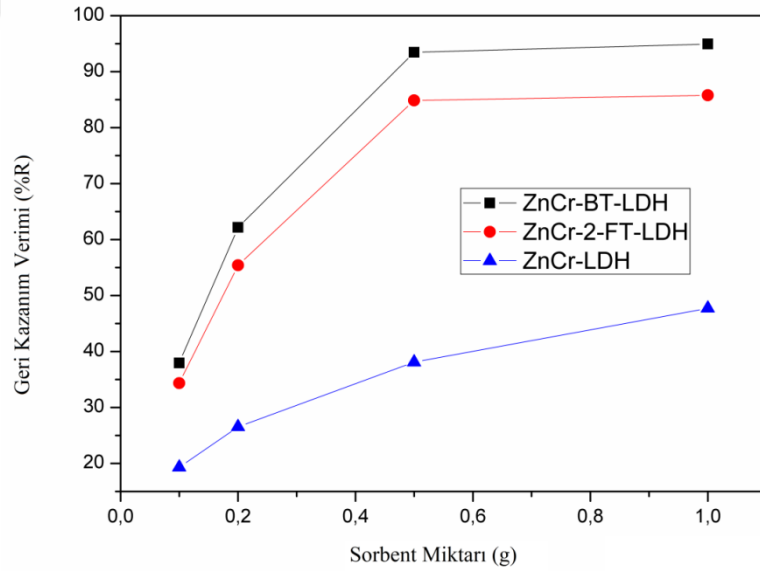
4.8.1. Sorbent Miktarı

Sorpsiyon çalışmaları, ZnCr-LDH, ZnCr-2-FT-LDH ve ZnCr-BT-LDH verilen 0,1;0,2;0,5;1 gram olmak üzere farklı miktarları ile yapılmış ve sorbent madde miktarının sorpsiyon verimine etkisinde kullanılan Cd(II) iyonları için kalibrasyon grafiği Şekil.4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Cd(II) iyonlarının tayininde kullanılan kalibrasyon eğrisi

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'lerin farklı miktarlarda yapılmış ve sorbent miktarının sorpsiyon verimine etkisi Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.23. Sorbent miktarının sorpsiyon verimine etkisi

Sorbent miktarı arttıkça Cd(II) adsorpsiyonun arttığı da bilinmektedir (Aşçı vd.,2007; Deng vd., 2017; Guo 2011;Fujii vd., 1992). Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH için sırasıyla 96,0 mg.g⁻¹; 189,8 mg.g⁻¹

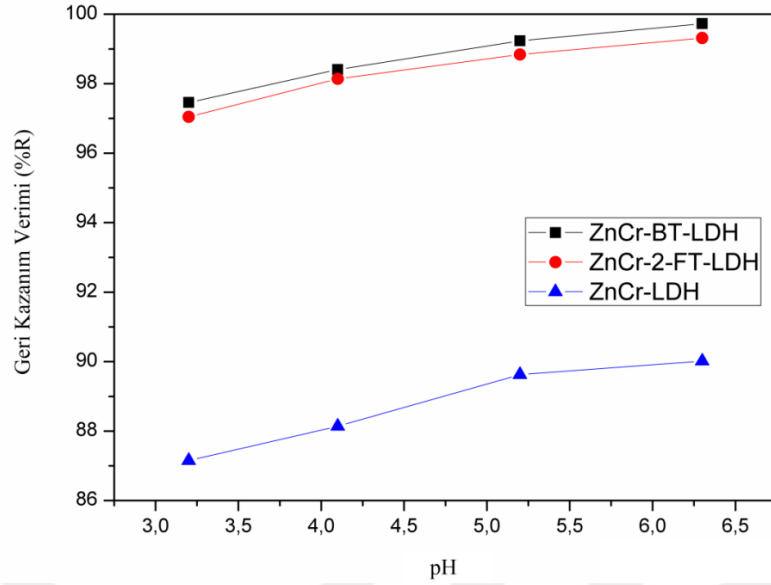
ve 171,8 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur. ZnCr-BT-LDH, ZnCr-2-FT-LDH için sorpsiyon veriminin sorbent miktarı 0,5 gram oluncaya kadar artış gösterdiği ancak daha sonra sabit kaldığı görülmüştür. ZnCr-LDH ile yapılan sorpsiyon çalışmasında ise sorbent miktarı 1 gram oluncaya kadar artış göstermiştir. 0,5 gram sorbent miktarı kullanıldığında maksimum sorpsiyon veriminin ZnCr-BT-LDH, ZnCr-2-FT-LDH ve ZnCr-LDH için sırasıyla % 93; % 84 ve % 47 olduğu görülmüştür. Sorbent türüne göre sorbent miktarının sorpsiyon verimine göre değişimi Tablo 4.2’de verilmektedir.

Tablo 4.2. Sorbent türüne göre sorbent miktarının sorpsiyon verimine etkisi

Sorbent Madde	Sorbent Madde Miktarı (g)	Süzüntüde bulunan Cd(II) miktarı (µg/g)
ZnCr-LDH	0,1	0,529±0,011
ZnCr-LDH	0,2	0,491±0,012
ZnCr-LDH	0,5	0,415±0,012
ZnCr-LDH	1	0,346±0,008
ZnCr-BT-LDH	0,1	0,418±0,001
ZnCr-BT-LDH	0,2	0,248±0,016
ZnCr-BT-LDH	0,5	0,046±0,006
ZnCr-BT-LDH	1	0,026±0,008
ZnCr-2-FT-LDH	0,1	0,433±0,001
ZnCr-2-FT-LDH	0,2	0,304±0,004
ZnCr-2-FT-LDH	0,5	0,112±0,008
ZnCr-2-FT-LDH	1	0,094±0,005

4.8.2. pH Değişiminin Sorpsiyon Verimine Etkisi

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH’lerle Cd(II) iyonlarının giderimi için pH’ın sorpsiyon verimine etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.24’de sunulmuştur.



Şekil 4.24. pH değişiminin sorpsiyon verimine etkisi

Her üç sorbent türünde de pH=6,3’de maksimum sorpsiyon verimine ulaşılmaktadır ve ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH için sorpsiyon veriminin sırasıyla % 99; % 98 ve % 90 olduğu görülmektedir.

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH’de sorpsiyon verimine pH’ın etkisi incelenmiş olup süzüntüde kalan Cd(II) iyon miktarı Tablo 4.3’de verilmektedir. ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH için pH=6,3’de maksimum sorpsiyonun sırasıyla $0,024 \pm 0,014$ $\mu\text{g/g}$; $0,046 \pm 0,009$ $\mu\text{g/g}$ ve $0,491 \pm 0,002$ $\mu\text{g/g}$ olduğu görülmektedir.

Tablo 4.3. Sorbent türüne göre pH’ın sorpsiyon verimine etkisi

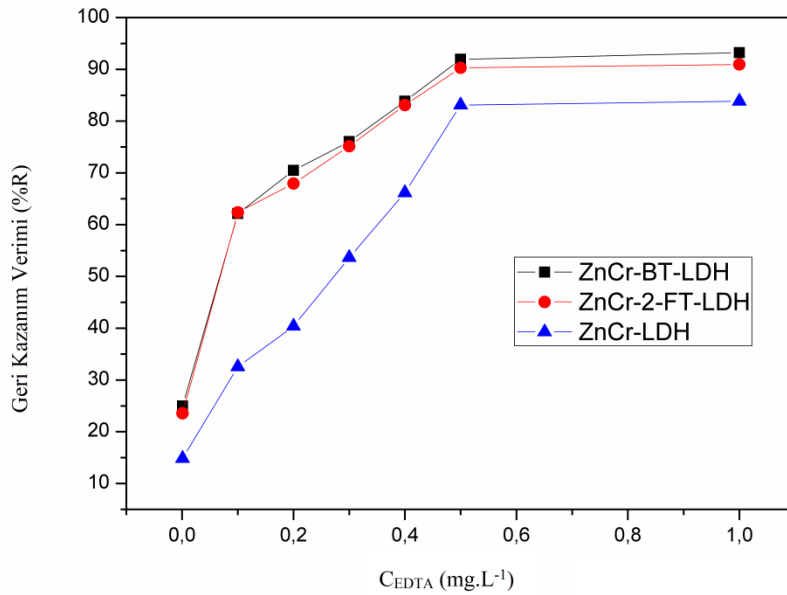
Sorbent Madde	pH	Süzüntüde bulunan Cd(II) miktarı ($\mu\text{g/g}$)
ZnCr-LDH	3,2	$0,626 \pm 0,012$
ZnCr-LDH	4,1	$0,581 \pm 0,017$
ZnCr-LDH	5,2	$0,509 \pm 0,009$
ZnCr-LDH	6,3	$0,491 \pm 0,002$
ZnCr-BT-LDH	3,2	$0,130 \pm 0,008$
ZnCr-BT-LDH	4,1	$0,083 \pm 0,013$
ZnCr-BT-LDH	5,2	$0,045 \pm 0,005$
ZnCr-BT-LDH	6,3	$0,024 \pm 0,014$
ZnCr-2-FT-LDH	3,2	$0,154 \pm 0,004$
ZnCr-2-FT-LDH	4,1	$0,094 \pm 0,016$
ZnCr-2-FT-LDH	5,2	$0,064 \pm 0,002$
ZnCr-2-FT-LDH	6,3	$0,046 \pm 0,009$

ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'de düşük pH değerlerinde sorbent yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğunun artması sebebiyle sorbent ile metal iyonları arasında elektrostatik itme meydana gelir ve uç gruplar pozitif yüklerle yüklendiği için sorbent yüzeyine pozitif yüklü metal iyonları tutunamaz ve sorpsiyon verimi düşük olur. Daha yüksek pH değerlerinde ise adsorpsiyonun, metal bağlama bölgelerinden proton ayrılması sebebiyle adsorbent yüzeydeki negatif yük artar ve bu nedenle sorpsiyon verimi düşer (Sari vd., 2007). Tiyüre türevi bileşiklerde pH=5~6 olduğunda N-H grubu protonunu vererek C-O⁻ ve C-S⁻ fonksiyonel grupları üzerinden metal katyonlarıyla şelat oluşturur. Bu nedenle tiyüre ile türevlendirilmiş sorbent malzemelerle pH=6,3'de maksimum sorpsiyon elde edilebilmektedir.

4.8.3. Derişim Miktarının Sorpsiyona Etkisi

Sorpsiyon sorbent malzemedeki aktif uçlarla hedeflenen türün arasında bağ oluşumuna dayandığı için çözeltiden uzaklaştırılmak istenen metal iyonu miktarı sorbent malzemede bu metal iyonlarıyla bağ yapabilecek serbest fonksiyonel uçların bulunmasını gerektirir. Bu da sadece sorbentteki sorpsiyona katılabilecek bölgelere değil aynı zamanda sorplancak olan türün miktarına da bağlıdır.

Bu nedenle 0,5 g sorbent madde (ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2FT-LDH) üstüne 1,0 ve 100 mg.L⁻¹ derişim aralığında hazırlanan Cd (II) çözeltileri ilave edilip derişim miktarının sorpsiyon verimine etkisi Şekil 4.25'de verilmektedir.



Şekil 4.25. Cd(II) iyon derişiminin sorpsiyon verimine etkisi

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH, ZnCr-2FT-LDH için 100 mg/L'de maksimum sorpsiyon verimi sırasıyla % 87,7, % 85,4, % 74,1 olarak görülmüştür. Cd(II) derişim miktarı değişiminin sorpsiyon verimine etkisi Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Sorbent türüne göre derişim miktarının sorpsiyon verimine etkisi

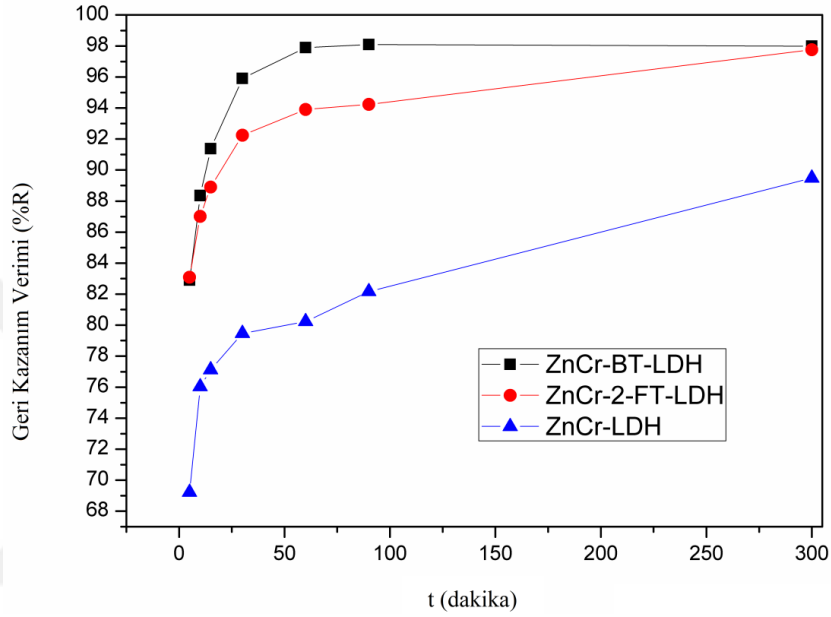
Sorbent Madde	Derişim Miktarı (mg.L ⁻¹)	Süzüntüde bulunan Cd(II) miktarı (µg/g)
ZnCr-LDH	1	0,390±0,011
ZnCr-LDH	5	0,449±0,012
ZnCr-LDH	10	0,490±0,005
ZnCr-LDH	20	0,513±0,009
ZnCr-LDH	50	0,649±0,006
ZnCr-LDH	100	0,860±0,002
ZnCr-BT-LDH	1	0,010±0,003
ZnCr-BT-LDH	5	0,018±0,002
ZnCr-BT-LDH	10	0,015±0,002
ZnCr-BT-LDH	20	0,027±0,003
ZnCr-BT-LDH	50	0,095±0,003
ZnCr-BT-LDH	100	0,435±0,014
ZnCr-2-FT-LDH	1	0,013±0,013
ZnCr-2-FT-LDH	5	0,029±0,003
ZnCr-2-FT-LDH	10	0,033±0,017
ZnCr-2-FT-LDH	20	0,061±0,009
ZnCr-2-FT-LDH	50	0,125±0,003
ZnCr-2-FT-LDH	100	0,466±0,008

Adsorpsiyon katı sorbent maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzey olayı, çözünenin sorbente karşı olan elektriksel çekiminden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapısı nedeniyle gerçekleşmektedir. Cd(II) için LDH'lerin yüzey alanı metal iyonlarına doymuştur ve adsorpsiyon dengededir denilebilir. Bu faz dereceli adsorpsiyon aşamasıdır, derişim oranı yükseldikçe adsorbent yüzeyindeki porlar daha fazla metal alımına yetersiz kalmakta ve adsorbe olamayan iyonlar çözültide bulunmaktadır (Fujii vd., 1992; Jiang vd., 2009).

4.8.4. Zamanın Sorpsiyon Verimine Etkisi

Zaman, sorpsiyon işleminin uygunluğunu değerlendirmek için önemli bir faktördür. Genel olarak, sorpsiyonun temas süresinin arttırılması, Cd(II) iyonlarının sorplanmasının sorpsiyon verimi dengeye ulaşana kadar artış gösterdiği bilinmektedir.

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'de zamana bağılı sorpsiyon verimi incelenmiş ve Şekil 4.26'da verilmiştir. ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in 30 dakikada maksimum sorpsiyon verimine ulaştığı ve dengede kaldığı görülmüştür. ZnCr-LDH ise 300 dakikada sorpsiyon verimine ulaşmıştır. Adsorpsiyon verimi ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH için 30 dakikada sırasıyla %96 ve %93 olarak hesaplanmış, ZnCr-LDH ise 300 dakika sonunda % 89 olarak bulunmuştur.



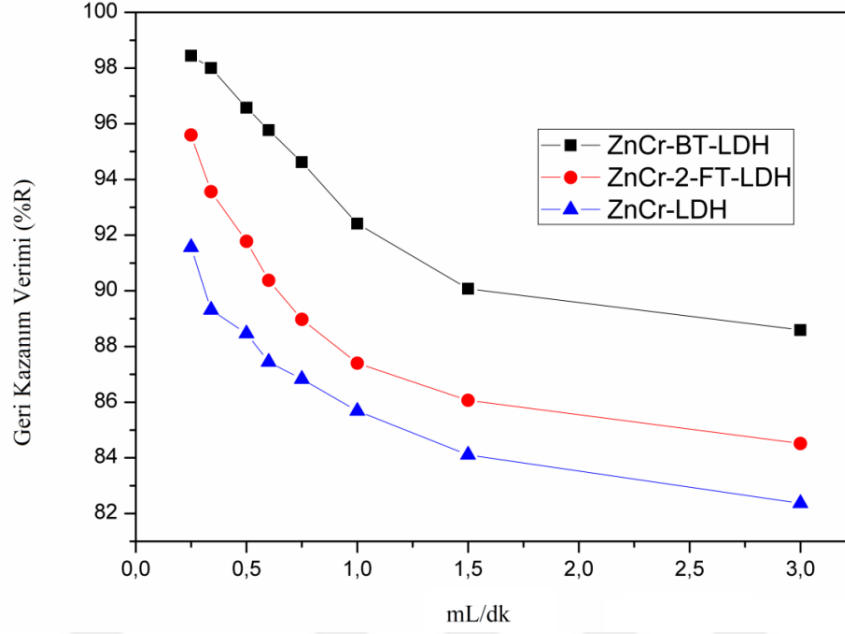
Şekil 4.26. Zamanın sorpsiyon verimine etkisi

Tablo 4.5. Sorbent türüne göre zamanın sorpsiyon verimine etkisi

Sorbent Madde	Zaman (t)	Süzüntüde bulunan Cd(II) miktarı ($\mu\text{g/g}$)
ZnCr-LDH	300	0,339 \pm 0,008
ZnCr-LDH	90	0,545 \pm 0,014
ZnCr-LDH	60	0,610 \pm 0,009
ZnCr-LDH	30	0,640 \pm 0,003
ZnCr-LDH	15	0,720 \pm 0,001
ZnCr-LDH	10	0,745 \pm 0,004
ZnCr-LDH	5	0,967 \pm 0,001
ZnCr-BT-LDH	300	0,051 \pm 0,009
ZnCr-BT-LDH	90	0,060 \pm 0,012
ZnCr-BT-LDH	60	0,091 \pm 0,005
ZnCr-BT-LDH	30	0,154 \pm 0,009
ZnCr-BT-LDH	15	0,270 \pm 0,006
ZnCr-BT-LDH	10	0,360 \pm 0,002
ZnCr-BT-LDH	5	0,530 \pm 0,001
ZnCr-2-FT-LDH	300	0,061 \pm 0,013
ZnCr-2-FT-LDH	90	0,155 \pm 0,016
ZnCr-2-FT-LDH	60	0,225 \pm 0,012
ZnCr-2-FT-LDH	30	0,255 \pm 0,001
ZnCr-2-FT-LDH	15	0,347 \pm 0,011
ZnCr-2-FT-LDH	10	0,429 \pm 0,003
ZnCr-2-FT-LDH	5	0,535 \pm 0,002

4.8.5. Akış Hızının Sorpsiyon Verimine Etkisi

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2FT-LDH'lerin kolon çalışmaları 0,25 mL/dk-3 mL/dk akış hızlarında 50 ppm'lik Cd(II) metal çözeltisi geçirilerek kolon çalışmaları yapılmıştır. Akış hızı arttırıldığında artış adsorpsiyon veriminde azalma gözlenmemiştir. Adsorpsiyon verimi ZnCr-LDH için 3 mL/dk'da % 82,36, 0,25 mL/dk'da % 91,26, ZnCr-BT-LDH için 3 mL/dk'da % 88,59, 0,25 mL/dk'da % 98,44, ZnCr-2FT-LDH'de 3 mL/dk'da % 84,51, 0,25 mL/dk'da % 95,61 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.27. Akış hızının sorpsiyon verimine etkisi

Tablo 4.6. Sorbent türüne göre akış hızının sorpsiyon verimine etkisi

Sorbent Madde	Akış Hızı (mL/dk)	Süzüntüde bulunan Cd(II) miktarı (µg/g)
ZnCr-LDH	0,25	0,410±0,009
ZnCr-LDH	0,34	0,501±0,008
ZnCr-LDH	0,5	0,552±0,008
ZnCr-LDH	0,6	0,580±0,011
ZnCr-LDH	0,75	0,625±0,007
ZnCr-LDH	1	0,680±0,008
ZnCr-LDH	1,5	0,750±0,012
ZnCr-LDH	3	0,825±0,016
ZnCr-BT-LDH	0,25	0,081±0,005
ZnCr-BT-LDH	0,34	0,102±0,003
ZnCr-BT-LDH	0,5	0,169±0,002
ZnCr-BT-LDH	0,6	0,207±0,015
ZnCr-BT-LDH	0,75	0,261±0,008
ZnCr-BT-LDH	1	0,365±0,006

Tablo 4.6. Sorbent türüne göre akış hızının sorpsiyon verimine etkisi (Devamı)

Sorbent Madde	Akış Hızı (mL/dk)	Süzüntüde bulunan Cd(II) miktarı (µg/g)
ZnCr-BT-LDH	1,5	0,475±0,002
ZnCr-BT-LDH	3	0,545±0,003
ZnCr-2-FT-LDH	0,25	0,215±0,011
ZnCr-2-FT-LDH	0,34	0,311±0,007
ZnCr-2-FT-LDH	0,5	0,395±0,006
ZnCr-2-FT-LDH	0,6	0,461±0,013
ZnCr-2-FT-LDH	0,75	0,527±0,018
ZnCr-2-FT-LDH	1	0,601±0,005
ZnCr-2-FT-LDH	1,5	0,664±0,008
ZnCr-2-FT-LDH	3	0,737±0,002

4.8.6. Elüsyon Çalışmaları

Sorbent malzemenin başarı kriterlerinden biri de sorbentin rejenere edilerek pek çok kez kullanılabilmesidir. Bu amaçla sorplanan Cd(II) iyonlarının sorbentten mümkün olduğu kadar yüksek verimle geri alınması ve bu sayede sorbentin rejenere edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla uygun eluentin ve optimum eluent derişiminin belirlenmesi gerekmektedir.

4.8.6.1. Eluent Türünün Elusyon Verimine Etkisinin İncelenmesi

Sorplanan Cd(II) iyonlarının ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2FT-LDH'den yüksek verimle geri kazanım için elüent türü olarak EDTA ve HCl kullanılmıştır. Yapılan elüsyon çalışmalarının sonuçları Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. ZnCr-LDH 'den Cd(II) sorpsiyonu ve elüsyonu

SORPSİYON BASAMAĞI			ELÜSYON BASAMAĞI		
$C_{bulunan}$	$C_{sorplanan}$ Cd(II)	% Sorpsiyon	$C_{elüent}$ (mol/L)	$C_{bulunan}$ Cd(II)	% Elüsyon
7,4	41,2	% 85	0,5 HCl	1,9	38,9
			1,0 HCl	2,9	71,1
			1,5 HCl	3,5	76,4
7,1	42,5	% 86	0,2 EDTA	4,7	41,2
			0,5 EDTA	5,1	83,1
			1 EDTA	5,3	84,9

Tablo 4.8. ZnCr-BT-LDH'den Cd(II) sorpsiyonu ve elüsyonu

SORPSİYON BASAMAĞI			ELÜSYON BASAMAĞI		
$C_{bulunan}$	$C_{sorplanan}$ Cd(II)	% Sorpsiyon	$C_{elüent}$ (mol/L)	$C_{bulunan}$ Cd(II)	% Elüsyon
0,7	48,9	% 98	0,5 HCl	3,8	62,2
			1,0 HCl	5,5	88,1
			1,5 HCl	5,6	90,1
0,3	44,9	% 99	0,2 EDTA	4,8	70,4
			0,5 EDTA	5,2	91,3
			1 EDTA	5,7	93,5

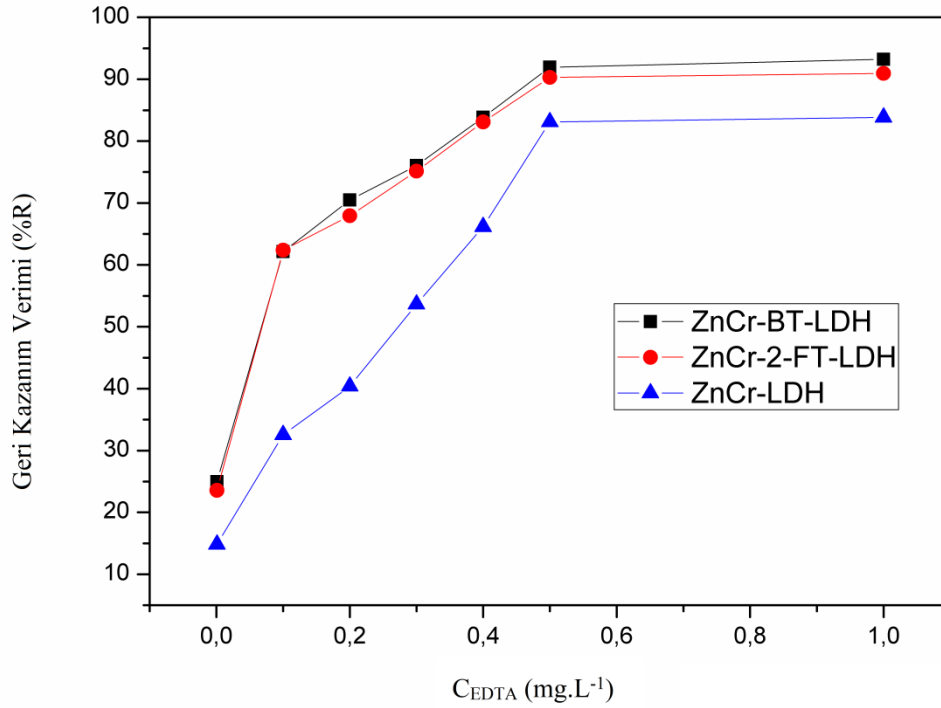
Tablo 4.9. ZnCr-2-FT-LDH'den Cd(II) sorpsiyonu

SORPSİYON BASAMAĞI			ELÜSYON BASAMAĞI		
$C_{bulunan}$	$C_{sorplanan}$ Cd(II)	% Sorpsiyon	$C_{elüent}$ (mol/L)	$C_{bulunan}$ Cd(II)	% Elüsyon
2,8	47,2	% 94	0,5 HCl	3,6	58,9
			1,0 HCl	5,4	87,1
			1,5 HCl	5,5	89,1
3,04	42,5	% 93	0,2 EDTA	4,1	67,2
			0,5 EDTA	5,1	84,9
			1 EDTA	5,3	90,3

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2FT-LDH'lerde Cd(II) metalinin geri kazanımı çalışmalarında EDTA çözeltileri HCl çözeltilerine göre daha başarılı olduğu görülmüştür.

4.8.6.2. Elüent Derişiminin Elüsyon Verimine Etkisinin İncelenmesi

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2FT-LDH'ler, Cd(II) metal çözeltisi ile farklı derişimlerde EDTA çözeltisi ile geri kazanım çalışması yapılmıştır. Elüent derişiminin EDTA sorpsiyon verimine etkisi Şekil 4.28'de verilmektedir. ZnCr-LDH için 0,001 M EDTA çözeltisiyle % 14,85, 1 M EDTA çözeltisiyle % 78,04 geri kazanıma ulaşmıştır. ZnCr-BT-LDH için 0,001 M EDTA çözeltisiyle % 23,57, 1 M EDTA çözeltisinde % 98,26, ZnCr-2FT-LDH 0,01 M EDTA çözeltisiyle 23,57, 1 M EDTA çözeltisinde % 95,99 geri kazanım verimine ulaşmıştır. Sorbent türüne göre EDTA derişiminin sorpsiyon verimine etkisi Tablo 4.10'da verilmektedir.

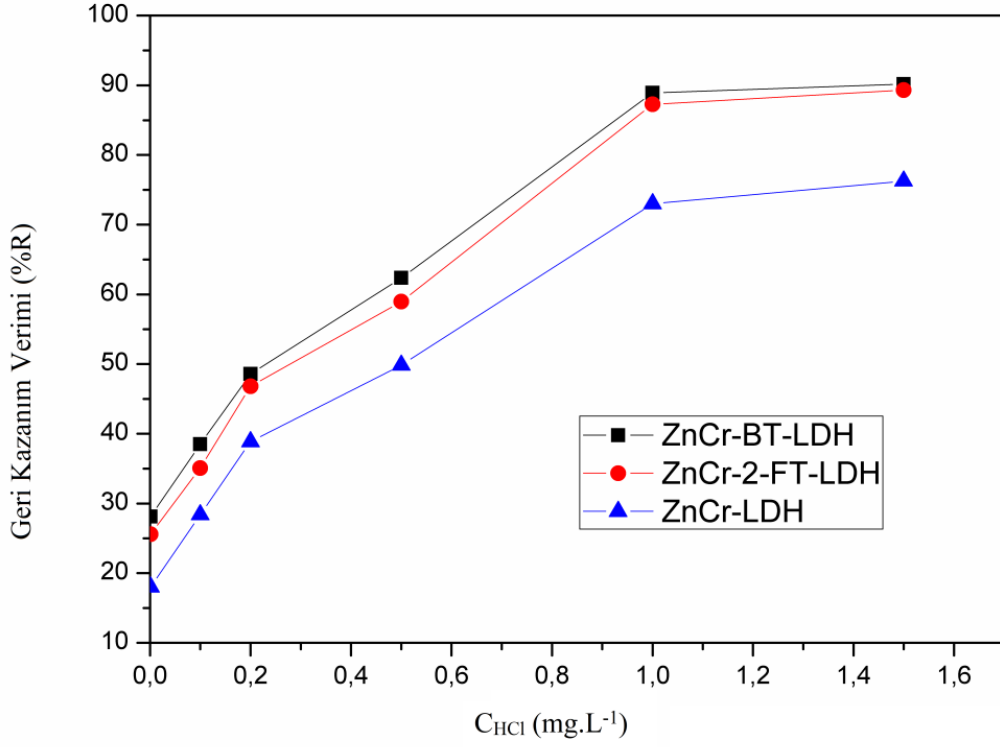


Şekil 4.28. EDTA derişiminin sorpsiyon verimine etkisi

Tablo 4.10. Sorbent türüne göre EDTA derişiminin sorpsiyon verimine etkisi

Sorbent Madde	Elüent Türü EDTA (M)	Süzüntüde bulunan Cd(II) miktarı ($\mu\text{g/g}$)
ZnCr-LDH	0,001	0,180 \pm 0,013
ZnCr-LDH	0,1	0,470 \pm 0,009
ZnCr-LDH	0,2	0,535 \pm 0,009
ZnCr-LDH	0,3	0,570 \pm 0,016
ZnCr-LDH	0,4	0,650 \pm 0,001
ZnCr-LDH	0,5	0,710 \pm 0,003
ZnCr-LDH	1	0,760 \pm 0,002
ZnCr-BT-LDH	0,001	0,180 \pm 0,016
ZnCr-BT-LDH	0,1	0,480 \pm 0,001
ZnCr-BT-LDH	0,2	0,520 \pm 0,004
ZnCr-BT-LDH	0,3	0,580 \pm 0,004
ZnCr-BT-LDH	0,4	0,645 \pm 0,002
ZnCr-BT-LDH	0,5	0,710 \pm 0,015
ZnCr-BT-LDH	1	0,745 \pm 0,009
ZnCr-2-FT-LDH	0,001	0,110 \pm 0,015
ZnCr-2-FT-LDH	0,1	0,245 \pm 0,012
ZnCr-2-FT-LDH	0,2	0,305 \pm 0,004
ZnCr-2-FT-LDH	0,3	0,410 \pm 0,007
ZnCr-2-FT-LDH	0,4	0,514 \pm 0,003
ZnCr-2-FT-LDH	0,5	0,650 \pm 0,011
ZnCr-2-FT-LDH	1	0,681 \pm 0,008

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2FT-LDH’de Cd(II) metal çözeltisi ile farklı derişimlerde HCl çözeltileri ile geri kazanım çalışması yapılmıştır. HCl derişiminin sorpsiyon verimine etkisi Şekil 4.29’da verilmektedir. ZnCr-LDH 0,001 M HCl çözeltisinde geri kazanım verimi sırasıyla %18; %28; %25; 1,5 M HCl çözeltisinde geri kazanım veriminin sırasıyla %76, %90, %89 artış gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.29. HCl derişiminin sorpsiyon verimine etkisi

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2FT-LDH'lerin EDTA derişim miktarlarının sorpsiyon verimine etkisi Tablo 4.10'da, HCl derişim miktarlarının sorpsiyon verimine etkisi ise Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11. Sorbent türüne göre HCl derişiminin sorpsiyon verimine etkisi

Sorbent Madde	Elüent Türü HCl (M)	Süzüntüde bulunan Cd(II) miktarı (µg/g)
ZnCr-LDH	0,001	0,121±0,04
ZnCr-LDH	0,1	0,215±0,007
ZnCr-LDH	0,2	0,275±0,02
ZnCr-LDH	0,5	0,370±0,009
ZnCr-LDH	1	0,480±0,015
ZnCr-LDH	1,5	0,570±0,008
ZnCr-BT-LDH	0,001	0,232±0,004
ZnCr-BT-LDH	0,1	0,298±0,012
ZnCr-BT-LDH	0,2	0,375±0,005
ZnCr-BT-LDH	0,5	0,475±0,018
ZnCr-BT-LDH	1	0,595±0,003
ZnCr-BT-LDH	1,5	0,715±0,009
ZnCr-2-FT-LDH	0,001	0,185±0,012
ZnCr-2-FT-LDH	0,1	0,245±0,006
ZnCr-2-FT-LDH	0,2	0,368±0,007
ZnCr-2-FT-LDH	0,5	0,454±0,014
ZnCr-2-FT-LDH	1	0,568±0,017
ZnCr-2-FT-LDH	1,5	0,714±0,041

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2FT-LDH'lerde Cd(II) metalinin geri kazanım çalışmalarında en yüksek geri kazanım verimi 1 M EDTA ve 1,5 M HCl çözeltisinde gözlenmiştir.

5. SONUÇ

ZnCr-LDH, ZnCr-DS-LDH, ZnCr-APTES-LDH ve ZnCr-BT-LDH, ZnCr-2-FT-LDH yapılarını hazırlandı ve bunların karakterizasyonları FT-IR, ¹³C-NMR ve XRD teknikleriyle, yüzey morfolojileri ve element analizleri SEM-EDX tekniği, gözenek çapı, hacmi ve yüzey alanları BET tekniği, termal analiz çalışmaları TG/DTG/DTA analizleriyle gerçekleştirilmiştir.

ZnCr-DS-LDH'nin yapısal karakterizasyonu XRD ölçümüyle gerçekleştirilmiştir. LDH'nin XRD toz deseninde gözlenen (003), (018), (110) hkl değerleri ZnCr-DS-LDH tipik hidrotalsit yapısını vermekte ve elde edilen sonucun literatürle uyumlu olduğu görülmektedir (Meng vd., 2018). XRD toz deseninde gözlenen diğer keskin pikler tabakalar arasında tuzaklanan sodyum dodesil sülfat (323) , sodyum nitrat ((104) ve (112)) tuzlarına aittir.

Hazırlanan LDH yapılarının FT-IR spektrumları KBr pellet hazırlanarak 4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹ aralığında alınmıştır. ZnCr-LDH'in FT-IR spektrumunda 3448 cm⁻¹'de gözlenen yayvan bir bant O-H gerilme titreşimini göstermektedir. 1646 cm⁻¹, 1646 cm⁻¹ ve 1389 cm⁻¹'de görülen pikler LDH ara katmanlarında bulunan NO³⁻ gerilme titreşimine aittir. ZnCr-DS-LDH'de ise 3448 cm⁻¹'de gözlenen yayvan band O-H gerilme titreşimlerine aittir. 1498 cm⁻¹, 1389 cm⁻¹, 1389 cm⁻¹ C-H bükülme titreşimlerini göstermektedir. 816 cm⁻¹, 597 cm⁻¹'de gözlenen pikler Zn-O ve Cr-O gerilme titreşimine aittir. 1218 cm⁻¹, 1064 cm⁻¹'de gözlenen gerilme titreşimleri dodesil sülfat yapısında bulunan S=O asimetric gerilme titreşimlerine aittir ve bu sonuç literatür ile de uyumludur (Zhu vd., 2008) . 2912 cm⁻¹ ve 2845 cm⁻¹ 'de gözlenen pikler sırasıyla alifatik C-H gruplarının asimetric ve simetric gerilme modlarına aittir. ZnCr-APTES-LDH'in FT-IR spektrumunda Si-OH ve O-H pikleri örtüşmüş ve 3472 cm⁻¹'de gözlenen yayvan bandın şiddetinde artış gözlenmiştir. APTES yapısında bulunan NH₂ grubuna ait gerilme titreşimleri 2914 cm⁻¹ ve 2832 cm⁻¹ 'de dublet olarak görülmektedir (Zhu vd., 2008). 2914 cm⁻¹ ve 2832 cm⁻¹'de görülmesi beklenen alifatik C-H gruplarına ait gerilme titreşimleri N-H titreşimleriyle örtüştüğü için gözlenememiştir.

Bu çalışmada sentezlenen tiyoüre türevleriyle fonksiyonelleştirilmiş ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH yapılarında Si-O-H ve O-H gerilme titreşimleri örtüşmektedir ve 3417cm⁻¹'de yayvan band olarak gözlenmektedir. 3000 cm⁻¹'de Ar-H'in gerilme titreşimi görülmüştür. 2097 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹ ve 1632 cm⁻¹ görülen şiddetli pikler C=O gerilme

titreşimine aittir. 2940 cm^{-1} ve 2843 cm^{-1} 'de gözlenen pikler alifatik C-H titreşimlerinin varlığını göstermektedir

ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'lerin yapısal karakterizasyonu için katı hal ^{13}C -NMR spektrumları da alınmıştır. ZnCr-BT-LDH'in ^{13}C -NMR spektrumunda 0-50 ppm arasında görülen üç pik alifatik karbon atomlarına (Al-C), 125,2 ppm arasında görülen yayvan pik aromatik halkadaki karbon atomlarına (Ar-C), 163,7 ppm'de görülen pik C=O grubunun, 176,4 ppm de görülen pik ise C=S grubunun karbon atomlarına aittir.

ZnCr-2-FT-LDH ^{13}C -NMR spektrumları 0-50 ppm aralığında görülen pikler alifatik karbon atomlarına (AL-C), 110,7-142,1-154,1 ppm'de görülen pikler aromatik halkadaki karbon atomlarına (Ar-C), 163,7 ppm'de görülen pik C=O grubunun, 175,4 ppm'de görülen pik ise C=S grubunun karbon atomlarına aittir.

Termal analiz ölçümleri 25-1000 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ve 50 mL/dk azot gazı akışında gerçekleştirilmiştir. TG eğrilerinden ZnCr-LDH dört, ZnCr-DS-LDH beş, ZnCr-APTES-LDH dört, ZnCr-BT-LDH beş, ZnCr-2-FT-LDH dört basamakta bozunmaya uğramıştır. Termal bozunma sonucu toplam kütle kayıpları ZnCr-LDH için % 36, ZnCr-DS-LDH için % 56,8, ZnCr-APTES-LDH için % 55,3, ZnCr-BT-LDH için % 55,9 ve ZnCr-2-FT-LDH için ise % 55,3 olarak hesaplanmıştır.

ZnCr-DS-LDH, ZnCr-APTES-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'lerin yüzey incelemeleri SEM görüntüleriyle yapılmıştır. Ortalama taneciklerin boyutlarının ZnCr-DS-LDH için 1,1-0,8 μm , ZnCr-APTES-LDH için 0,8-0,4 μm , ZnCr-BT-LDH için 0,3-0,5 μm ve ZnCr-2-FT-LDH için 0,4-0,6 μm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Türevlendirildikten sonra LDH'lerin yapılarında kümelenme ve topaklanma meydana geldiği görülmektedir. SEM görüntülerinde düzenli tanecik boyutu dağılımı gözlenmemiştir ve taneciklerin tabakalı yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

ZnCr-DS-LDH, ZnCr-APTES-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'lerin element dağılımı EDX tekniği ile incelenmiştir. C, O, N, Zn, N, Cr, Si elementlerinin gözlenmesi önerilen yapıların oluştuğunu göstermektedir.

ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in gözenek hacmi, gözenek çapı ve gözeneklerin yüzey alanı BET tekniği ile incelenmiştir. ZnCr-BT-LDH'in ortalama yüzey alanı 2,52 m^2/g , ortalama gözenek hacmi 0,009 cm^3/g , ortalama gözenek çapı 7,33 nm olarak ölçülmüştür. BJH adsorpsiyon ölçümlerinde yüzey alanı 3,77 m^2/g , gözenek hacmi 0,011 cm^3/g , gözenek çapı 2,47 nm olarak ölçülmüştür. BJH desorpsiyon ölçümlerinde yüzey alanı 5,60 m^2/g , gözenek hacmi 0,009 cm^3/g , gözenek çapı 2,07 nm olarak ölçülmüştür.

ZnCr-BT-LDH'in ortalama yüzey alanı 2,81 m²/g, ortalama gözenek hacmi 0,010 cm³/g, ortalama gözenek çapı 7,87 nm olarak ölçülmüştür. BJH adsorpsiyon ölçümlerinde yüzey alanı 5,08 m²/g, gözenek hacmi 0,014 cm³/g, gözenek çapı 1,67 nm olarak ölçülmüştür. BJH desorpsiyon ölçümlerinde yüzey alanı 4,10 m²/g, gözenek hacmi 0,010 cm³/g, gözenek çapı 2,22 nm olarak ölçülmüştür. ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in ortalama gözenek çapları ise mezogözenek aralığında (mikro<2-50 nm (mezo gözenek)<makro gözenek) tespit edilmiştir. ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH yapılarında makro ve mezo gözenekler mevcuttur. Makro gözenek sayısının fazla olması nedeniyle yüzey alanı küçük (2,52 ve 2,81 m²/g) bulunmuştur.

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in sorpsiyon çalışmaları 50 mg/L, 15 mL Cd(II) çözeltisi ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Sorbent miktarı, pH, derişim miktarı, zaman, akış hızı ve elüent derişiminin sorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir.

ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH için uygun miktar 0,5 g olarak belirlenmiştir. ZnCr-LDH'de ise 1 grama kadar sorpsiyon veriminde artış gözlemlenmiştir. ZnCr-LDH ve literatüre kazandırılan ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in verim kapasiteleri sırasıyla 96,1 mg.g⁻¹, 189,8 mg.g⁻¹ ve 171,8 mg.g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Literatürde Polisülfid interkele edilmiş (MgAl-LDH) ile yapılan ağır metal sorpsiyon çalışması için bildirilen koşullarla pH=3 koşullarında tabakalı çift hidroksit yapısının korunduğu belirtilmiştir (Ma vd., 2014). Tiyoüre türevi bileşiklerde pH =5~6 olduğunda N-H grubu protonunu vererek C-O- ve C-S- Fonksiyonel grupları üzerinden metal katyonlarıyla şelat oluşturmaktadır. Bu nedenle pH=6,3'de maksimum adsorpsiyon verimi ZnCr-BT-LDH % 99 ve ZnCr-2-FT-LDH için % 98 olarak belirlenmiştir. 1-100 mg/L aralığında derişimde 15 mL çözelti hazırlanarak çalışılmıştır. ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in sorpsiyon veriminde 50 mg/L'de sırasıyla % 81, % 97, % 95 olarak, 100 mg/L'de ise sorpsiyon verimi sırasıyla % 74, % 87, % 85 olarak belirlenmiştir. Deney parametreleri pH=6,3, sorbent miktarı 0,5 g ve Cd(II) 50 mg/L 15 mL olarak optimize edilmiştir.

Zamanın sorpsiyon verimi üzerindeki etkisi incelendiğinde ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in 30 dakikada sorpsiyon veriminin maksimuma ulaştığı görülmüştür. Sorpsiyon veriminin ZnCr-BT-LDH için % 98,9, ZnCr-2-FT-LDH'de % 95,89'a ulaştığı görülmüştür. ZnCr-LDH'de ise sorpsiyon veriminde sürekli artış göstererek 300 dakikada % 89,4 ulaştığı gözlemlenmiştir. Literatüre bakıldığında kükürt uçları ile türevlendirilen MgAl-LDH ağır metal çalışmasında 0,0035g Sx-MgAl-LDH, 10 ppm 30 mL Cd(II) çözeltisinde 3 saatte % 37 sorpsiyon verimine ulaştığı bildirilmiştir (Ma vd., 2014). ZnCr-LDH sadece OH⁻ uçları ile Cd(II) ile şelat oluşturken ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH

hem OH⁻ hemde aktif C-S⁻, C-O⁻ uçlarıyla Cd(II) ile şelat oluşturur. Bu nedenle ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in ZnCr-BT-LDH'e göre daha kısa sürede daha yüksek sorpsiyon verimi gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Akış hızının sorpsiyon verimine etkisi incelenmiş ve ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2FT-LDH sorbent melzemeleri kullanılarak Cd(II) metal çözeltisi ile kolon çalışması yapılmıştır. Çözelti akış hızı 3-0,25 mL/dk aralığında çalışılmıştır. Sorpsiyon verimi, akış hızı 3 mL/dk olarak ayarlandığında sorpsiyon verimi sırasıyla % 82, % 88, % 84, 0,25 mL/dk olarak çalışıldığında % 91, % 98, % 95 olarak görülmektedir. Akış hızı arttıkça beklendiği gibi sorpsiyon veriminde azalma gözlenmiştir. ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2FT-LDH için optimum akış hızı 0,25 mL/dk olarak tespit edilmiştir.

ZnCr-LDH, ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2FT-LDH sorbentlerinden Cd(II) iyonlarının geri kazanım çalışmaları EDTA ve HCl çözeltileri ile yapılmıştır. Geri kazanım için optimum elüent derişimleri EDTA için 1 M ve HCl için 1,5 M olarak belirlenmiştir. Daha yüksek derişimlerde HCl'nin LDH yapılarını bozmaya başladığı gözlemlenmiştir.

Her parametre için bakıldığında türevlendirilmemiş ZnCr-LDH'in türevlendirilmiş olan ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'e göre daha düşük sorpsiyon verimine sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise ZnCr-LDH'in yapısında bulunan OH⁻ ve NO₃⁻ ile Cd(II) sorpsiyonu gerçekleştirirken ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'in hem OH⁻ uçları ile Cd(II) iyonlarını bağlarken hem de aktif olan C-S⁻ ve C-O⁻ uçları ile Cd(II) iyonları şelat oluşturması nedeniyle daha kısa sürede daha yüksek sorpsiyon verimine ulaştığı görülmüştür. ZnCr-BT-LDH'in ZnCr-2-FT-LDH'e göre daha yüksek sorpsiyon veriminde olması ise ZnCr-2-FT-LDH'in yapısında bulunan furan halkasındaki elektronegatif oksijenin C=O ve C=S fonksiyonel gruplarındaki bağ elektronlarını çekmesi nedeniyle şelat oluşumunu zayıflatmasından kaynaklanmaktadır.

Tez çalışmasında ilk defa benzoiltiyöre ve 2-froiltiyöre ile türevlendirilmiş ZnCr tabakalı çift hidroksit yapıları hazırlanmış, karakterize edilmiş ve sorpsiyon çalışmalarında sorbent olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Literatürde özellikle kükürtlü gruplarla yapılan az sayıdaki sorpsiyon çalışmalarında yaklaşık 57 mg.g⁻¹ sorpsiyon kapasitesine ulaşırken ZnCr-BT-LDH için 189,8 mg.g⁻¹, ZnCr-2-FT-LDH için ise 171,8 mg.g⁻¹ kapasite değerleri elde edilmiştir.

Sorbent miktarı 0,5 g, pH=6,3 30 dakika etkileşme süresi 0,25 mL/dakika akış hızında en iyi sorpsiyon verimlerine ulaşıldığı tespit edilmiştir. 1 M EDTA çözeltisi ile adsorplanmış Cd(II) iyonlarının geri kazanım çalışmaları ZnCr-BT-LDH için % 93, ZnCr-2-FT-LDH için % 90 olarak tespit edilmiştir.

Tez çalışmasında hazırlanan ZnCr-BT-LDH ve ZnCr-2-FT-LDH'nin Cd(II) iyonları için sorbent malzeme olarak kullanılabileceği anlaşılmaktadır.

Daha ileriki çalışmalarda farklı ağır metal çözeltileriyle ve farklı geri kazanım çözeltileriyle de çalışılabilir.



KAYNAKÇA

- Abu-Eishah, S.I., 2008. Removal of Zn, Cd, and Pb Ions from water by Sarooj clay. *Applied Clay Science*. 42 (1–2), 201–205.
- Ahmad, A.L., Ooi, B.S., Wahab Mohammad, A. Choudhury, J.P., 2004. Development of a highly hydrophilic nanofiltration membrane for desalination and water treatment. *Desalination*. 168215–221.
- Amin, M.T., Alazba, A.A. Manzoor, U., 2014. Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterials. *Advances in Materials Science and Engineering*. 20141–24.
- Anirudhan, T., Suchithra, P., 2009. Adsorptive potential of 2-mercaptobenzimidazole-immobilized organophilic hydrotalcite for mercury (II) ions from aqueous phase and its kinetic and. *Water, air and soil pollution Springer*.
- Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., 2008. Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments. *Applied Clay Science*. 42 (1–2), 214–223.
- Arslan, H., Flörke, U., Külcü, N., 2003. Synthesis, characterization, and crystal structure of 1-(4-chloro-benzoyl)-3-naphthalen-1-yl-thiourea. *Journal of Chemical Crystallography*. 33 (12), 919–924.
- Aşçı, Y., Nurbaş, M., Açikel, Y.S., 2007. Sorption of Cd(II) onto kaolin as a soil component and desorption of Cd(II) from kaolin using rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Hazardous Materials*. 139 (1), 50–56.
- Avilino, Jr.S., 1994. Lubricant base oil and wax processing. Morcel Dekker, Inc., New York, p. 17-36.
- Babel, S., Chemosphere, T., 2004. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*. 54- 7, 951-967.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. 33 (11), 2469–2479.
- Benito, P., Herrero, M., Labajos, F.M., Rives, V., 2010. Effect of post-synthesis microwave–hydrothermal treatment on the properties of layered double hydroxides and related materials. *Applied Clay Science*. 48 (1–2), 218–227.
- Bi, B., Xu, L., Xu, B. Liu, X., 2011. Heteropoly blue-intercalated layered double hydroxides for cationic dye removal from aqueous media. *Applied Clay Science*. 54 (3–4), 242–247.
- Bisht, G.S., Canton, G., Mirsepassi, A., Kulinsky, L., Oh, S., Dunn-Rankin, D., Madou, M.J., 2011. Controlled Continuous Patterning of Polymeric Nanofibers on Three-Dimensional Substrates Using Low-Voltage Near-Field Electrospinning. *Nano Letters*. 11 (4), 1831–1837.

- Bocclair, J.W., Braterman, P.S., Brister, B.D., Wang, Z., Yarberr, F., 2001. Physical and Chemical Interactions between Mg:Al Layered Double Hydroxide and Hexacyanoferrate. *Journal of Solid State Chemistry*. 161 (2), 249–258.
- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T., 2009. Effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*. 239 (1–3), 229–246.
- Bose, P., Aparna Bose, M., Kumar, S., 2002. Critical evaluation of treatment strategies involving sorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide. *Advances in Environmental Research*. 7 (1), 179–195.
- Bottero, J.-Y., Rose, J., Wiesner, M.R., 2006. Nanotechnologies: tools for sustainability in a new wave of water treatment processes. *Integrated environmental assessment and management*. 2 (4), 391–5.
- Bravo-Suárez, J.J., Páez-Mozo, E.A., Oyama, S.T., 2004. Models for the estimation of thermodynamic properties of layered double hydroxides: application to the study of their anion exchange characteristics. *Química Nova*. 27 (4), 574–581.
- Budavari, S. 1989. The Merck Index: an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. *Drug Development Research*.
- Buu-Hoï, N.P., Xuong, N.D. Nam, N.H., 1955. NN'-Diarylthioureas and related compounds of potential biological interest. *J. Chem.* 1573–1581.
- Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*. 11 (2), 173–301.
- Chae, S., Wang, S., Hendren, Z. M.W.-J. of M., 2009. Effects of fullerene nanoparticles on Escherichia coli K12 respiratory activity in aqueous suspension and potential use for membrane biofouling control. *Journal of Membrane Science*. 329, 1–2, 5,68-74.
- Chen, H., Zhang, F., Fu, S., Duan, X., 2006. In Situ Microstructure Control of Oriented Layered Double Hydroxide Monolayer Films with Curved Hexagonal Crystals as Superhydrophobic Materials. *Advanced Materials*. 18 (23), 3089–3093.
- Cho, S., Jung, S.-H., Jang, J.-W., Oh, E., Lee, K.-H., 2008. Simultaneous Synthesis of Al-Doped ZnO Nanoneedles and Zinc Aluminum Hydroxides through Use of a Seed Layer. *Crystal Growth & Design*. 8 (12), 4553–4558.
- Colella, C., 1999. 'Environmental Applications of Natural Zeolitic Materials Based on Their Ion Exchange Properties', in *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*. 207–224.
- Crane, R.A., Scott, T.B., 2012. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*. 211–212 112–125.
- Crepaldi, E.L., Pavan, P.C., Tronto, J. Valim, J.B., 2002. Chemical, structural, and thermal properties of Zn(II)-Cr(III) layered double hydroxides intercalated with sulfated and sulfonated surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. 248 (2), 429–442.

- Crepaldi, E.L., Pavan, P.C., Valim, J.B., 2000. Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt formation. *Journal of Materials Chemistry*. 10 (6), 1337–1343.
- Custelcean, R., Gorbunova, M.G., Bonnesen, P. V., 2005. Steric Control over Hydrogen Bonding in Crystalline Organic Solids: A Structural Study of N,N-Dialkylthioureas. *Chemistry - A European Journal*. 11 (5), 1459–1466.
- Déchamps-Olivier, I., Guillon, E., Mohamadou, A., Barbier, J.-P., 1996. Coordination of nickel and cobalt with n-morpholine or n,n-diethyl, n'-monosubstituted benzoyl thioureas. *Polyhedron*. 15 (20), 3617–3622.
- Deng, L., Shi, Z., Wang, L., Zhou, S., 2017. Fabrication of a novel NiFe₂O₄/Zn-Al layered double hydroxide intercalated with EDTA composite and its sorption behavior for Cr(VI) from aqueous solution. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 104 , 79–90.
- Deng, L., Zeng, H., Shi, Z., Zhang, W., 2018. Sodium dodecyl sulfate intercalated and acrylamide anchored layered double hydroxides: A multifunctional adsorbent for highly efficient removal of Congo red. *Journal of Colloid and Interface Science*, 172-182.
- Dimotakis, E.D., Pinnavaia, T.J., 1990. New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives. *Inorganic Chemistry*. 29 (13), 2393–2394.
- Donohue, M. D., Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs sorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76–77, 137–152.
- Doula, M.K., 2009. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. *Water Research*. 43 (15), 3659–3672.
- Du, Y., Hu, G. O'Hare, D., 2009. Nucleation and growth of oriented layered hydroxides on polymer resin beads. *Journal of Materials Chemistry*. 19 (8), 1160.
- Egashira, R., Tanabe, S., Habaki, H. 2012. Sorption of heavy metals in mine wastewater by Mongolian natural zeolite. *Procedia Engineering*. 4249–57.
- Evans, D.G. Slade, R.C.T., 2005. *Structural Aspects of Layered Double Hydroxides*, Berlin 1–87.
- Fang, Q. Chen, B. 2014. Self-assembly of graphene oxide aerogels by layered double hydroxides cross-linking and their application in water purification. *Journal of Materials Chemistry A*. 2 (23), 8941–8951.
- Febrianto, J., Kosasih, A., Sunarso, J., 2009. Equilibrium and kinetic studies in sorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials Volume 162, Issues 2–3*, 15 ,616-645.
- Ford, R., Sparks, D., 2001. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. *Advances in Agronomy*, 74, 41-62.

- Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 92 (3), 407–418.
- Fujii, S., Sugie, Y., M.K.-N., 1992. Uptakes Of Cu^{2+} , Pb^{2+} And Zn^{2+} On Synthetic Hydrotalcite In Aqueous-Solution. *Chemical Soc, Japan* 1-5.
- Ganellin, C.R., Hosseini, S.K., Khalaf, Y.S., Tertiuk, W., Arrang, J.-M., Garbarg, M., Ligneau, X., Schwartz, J.-C. 1995 Design of Potent Non-Thiourea H₃-Receptor Histamine Antagonists. *Journal of Medicinal Chemistry*. 38 (17), 3342–3350.
- Ghassabzadeh, H., Mohadespour, A., Torab-Mostaedi, M., Zaheri, P., Maragheh, M.G., Taheri, H., (2010). Sorption of Ag, Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*. 177 (1–3), 950–955.
- G.Hu., O'Hare, D., 2005. Unique Layered Double Hydroxide Morphologies Using Reverse Microemulsion Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (50), pp 17808–17813.
- Godt, J., F.S.-J., 2006. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*. 1-22.
- Goh, K.-H., Lim, T.-T., Banas, A., Dong, Z. 2010 Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 179 (1–3), 818–827.
- Goh, K.-H., Lim, T.-T., Dong, Z., 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*. 42 (6–7), 1343–1368.
- Gong, J., Liu, T., Wang, X., Hu, X., Zhang, L. 2011. Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Systems with the Assembly of Anisotropic Layered Double Hydroxide Nanocrystals@Carbon Nanosphere. *Environmental Science & Technology*. 45 (14), 6181–6187.
- González, M.A., Pavlovic, I., Barriga, C., 2015. Cu(II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors. *Chemical Engineering Journal*. 269221–228.
- Gopalakrishnan, A., Krishnan, R., Thangavel, S., Venugopal, G., Kim, S.-J., 2015. Removal of heavy metal ions from pharma-effluents using graphene-oxide nanosorbents and study of their sorption kinetics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 3014–19.
- Gumus, I., Solmaz, U., Binzet, G., Keskin, E., Arslan, B., Arslan, H., 2018. Hirshfeld surface analyses and crystal structures of supramolecular self-assembly thiourea derivatives directed by non-covalent interactions. *Journal of Molecular Structure*. 115778–88.
- Gunawan, P., Xu, R., 2008. Synthesis of unusual coral-like layered double hydroxide microspheres in a nonaqueous polar solvent/surfactant system. *Journal of Materials Chemistry*. 18 (18), 2112.
- Guo, L., Zhang, X., Chen, Q., Ruan, C., Leng, Y., 2016. Enhanced removal performance

- by the core-shell zeolites/MgFe-layered double hydroxides (LDHs) for municipal wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*. 23 (7), 6749–6757.
- Guo, X., Xu, S., Zhao, L., Lu, W., Zhang, F., Evans, D.G., Duan, X., 2009. One-Step Hydrothermal Crystallization of a Layered Double Hydroxide/Alumina Bilayer Film on Aluminum and Its Corrosion Resistance Properties. *Langmuir*. 25 (17), 9894–9897.
- Guo, X., Zhang, F., Peng, Q., Xu, S., Lei, X., Evans, D.G., Duan, X., 2011. Layered double hydroxide/eggshell membrane: An inorganic biocomposite membrane as an efficient adsorbent for Cr(VI) removal. *Chemical Engineering Journal*. 166 (1), 81–87.
- Guo, X., Zhang, F., Xu, S., Evans, D.G., Duan, X., 2009. Preparation of layered double hydroxide films with different orientations on the opposite sides of a glass substrate by in situ hydrothermal crystallization. *Chemical Communications*. 0 (44), 6836.
- Heinisch, G., Matuszczak, B., Rakowitz, D., Tantisira, B., 1997. Synthesis of N-Aryl-N'-heteroaryl-Substituted Urea and Thiourea Derivatives and Evaluation of Their Anticonvulsant Activity. *Archiv der Pharmazie*. 330 (7), 207–210.
- Hibino, T., Ohya, H., 2009. Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions. *Applied Clay Science*. 45 (3), 123–132.
- Hossein Beyki, M., Alijani, H. & Fazli, Y., 2016. Poly o-phenylenediamine–MgAl@CaFe₂O₄ nanohybrid for effective removing of lead(II), chromium(III) and anionic azo dye. *Process Safety and Environmental Protection*. 102687–699.
- Huang, G., Wang, D., Ma, S., Chen, J., Jiang, L., Wang, P., 2015. A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and sorption behavior of Pb(II) and Cu(II). *Journal of Colloid and Interface Science*. 445294–302.
- Iyi, N., Kurashima, K., Fujita, T., 2002. Orientation of an Organic Anion and Second-Staging Structure in Layered Double-Hydroxide Intercalates. *Chemistry of Materials*. 14 (2), 583–589.
- Jaishankar, M., Tseten, T., N.A.-I., 2014. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72.
- Jan, A. T., Azam, M., Siddiqui, K., Ali, A., & Choi, I., 2015. Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System of Antioxidants. *Heavy Metals and Human Health* .29592–29630.
- Jenne, E., 1998. *Sorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanisms, and Model Applications*.0-12-384245-X
- Jennifer A. Gursky, Sandra D. Blough, Cesar Luna, Clarissa Gomez, Amber N. Luevano, and Gardner, E.A., 2006. *Particle–Particle Interactions between Layered Double Hydroxide Nanoparticles*. 128 (26), sayfa 8376-8377

- Jiang, M., Wang, Q., Jin, X., 2009. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *-J. of H.Elsevier.* 170, 1, 332-339.
- Joseph Smith, Jennifer L. Liras, Stephen E. Schneider, and & Anslyn, E. V. (1996). Solid and Solution Phase Organic Syntheses of Oligomeric Thioureas. *J. Org. Chem.* 61 (25), pp 8811–8818.
- Jusoh, A., Su Shiung, L., Ali, N. Noor, M.J.M.M., 2007. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination.* 206 (1–3), 9–16.
- Kameda, T., Metal, T.Y., 2011. Hybrid inorganic/organic composites of layered double hydroxides intercalated with organic acid anions for the uptake of hazardous substances from. *intechopen.com.*
- Kameda, T., Saito, S., Umetsu, Y., 2005. Mg-Al layered double hydroxide intercalated with ethylene-diaminetetraacetate anion: Synthesis and application to the uptake of heavy metal ions from an aqueous solution. *Separation and Purification Technology.* 47 (1–2), 20–26.
- Kameda, T., Takeuchi, H., Yoshioka, T., 2010. Kinetics of uptake of Cu²⁺ and Cd²⁺ by Mg–Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 355 (1–3), 172–177.
- Kameda, T., Takeuchi, H., Yoshioka, T., 2008. Uptake of heavy metal ions from aqueous solution using Mg–Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate. *Separation and Purification Technology.* 62 (2), 330–336.
- Kang, K.C., Kim, S.S., Choi, J.W. Kwon, S.H., 2008. Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 14 (1), 131–135.
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A. Yürüm, Y., 2000. Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. *Separation and Purification Technology.* 18 (3), 177–184.
- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C.R., Perry, R., 1994. Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 59 (2), 121–126.
- Khan, A.I., O'Hare, D., 2002. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J. Mater. Chem.* 12 (11), 3191–3198.
- Khan, A.I., Ragavan, A., Fong, B., Markland, C., O'Brien, M., Dunbar, T.G., Williams, G.R. & O'Hare, D., 2009. Recent Developments in the Use of Layered Double Hydroxides as Host Materials for the Storage and Triggered Release of Functional Anions. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 48 (23), 10196–10205.
- Kim, S.H., Kwak, S.-Y., Sohn, B.-H., Park, T.H., 2003. Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. *Journal of Membrane Science.* 211 (1), 157–165.

- Kiso, Y., Kon, T., Kitao, T., Nishimura, K., 2001. Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 182 (1–2), 205–214.
- Koch, K.R., Miller, J.D.S., Seidelmann, O., 2002. Determination of the nucleophilic reactivity constants for a series of N-(n-propyl)-N'-(para-R-benzoyl)thioureas towards trans-[Pt(pyridine)₂Cl₂]. *Inorganica Chimica Acta*. 331 (1), 136–142.
- Koch, K.R., Sacht, C., Bourne, S., 1995. Hydrophilic platinum complexes of N-2-hydroxyethyl- and N,N-di(2-hydroxyethyl)-N'-benzoylthiourea ligands. Crystal and molecular structure of N,N-di(2-hydroxyethyl)-N'-benzoylthiourea. *Inorganica Chimica Acta*. 232 (1–2), 109–115.
- Kosobucki, P., Kruk, M., Buszewski, B., 2008. Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites. *Bioresource Technology*. 99 (13), 5972–5976.
- Krikorian, N. & Martin, D.F., 2005. Extraction of Selected Heavy Metals Using Modified Clays. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 40 (3), 601–608.
- Kuang, Y., Zhao, L., Zhang, S., Zhang, F., Dong, M., Xu, S., Kuang, Y., Zhao, L., Zhang, S., Zhang, F., Dong, M., Xu, S. 2010. Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-/Nanostructures. *Materials*. 3 (12), 5220–5235.
- Kubota, S., Horie, K., Misra, H., Toyooka, K., Uda, M., Shibuya, M. & Terada, H., 1985. Synthesis And Uncoupling Activities Of Hydrophobic Thioureas. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*. 33 (2), 662–666.
- Kulyukhin, S.A., Krasavina, E.P., Gredina, I. V., Rumer, I.A., Mizina, L. V., 2008. Sorption of cesium, strontium, and yttrium radionuclides from the aqueous phase on layered double hydroxides. *Radiochemistry*. 50 (5), 493–501.
- Lazaridis, N. K., Pandi, T. A., Matis, K. A., 2004. Chromium(VI) Removal from Aqueous Solutions by Mg–Al–CO₃ Hydrotalcite: Sorption–Desorption Kinetic and Equilibrium Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(9), 2209–2215.
- Lee, B., Kim, Y., Lee, H., Yi, J., 2001. Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*. 50 (1), 77–90.
- Lee, E.J., Schwab, K.J., 2005. Deficiencies in drinking water distribution systems in developing countries. *Journal of Water and Health*. 3 (2), 109–127.
- Leppert, D., 1990. Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water. *En.journals.sid.ir* 604 - 608.
- Li, B., He, J., 2008. Multiple Effects of Dodecanesulfonate in the Crystal Growth Control and Morphosynthesis of Layered Double Hydroxides. *The Journal of Physical Chemistry C*. 112 (29), 10909–10917.
- Li, L., Feng, Y., Li, Y., Zhao, W., Shi, J., 2009. Fe₃O₄ Core/Layered Double Hydroxide Shell Nanocomposite: Versatile Magnetic Matrix for Anionic Functional Materials.

- Li, R., Wang, J.J., Zhou, B., Awasthi, M.K., Ali, A., Zhang, Z., Gaston, L.A., Lahori, A.H., Mahar, A., 2016. Enhancing phosphate sorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Science of The Total Environment*. 559121–129.
- Li, S., Bai, H., Wang, J., Jing, X., Liu, Q., Zhang, M., Chen, R., Liu, L. Jiao, C. 2012. In situ grown of nano-hydroxyapatite on magnetic CaAl-layered double hydroxides and its application in uranium removal. *Chemical Engineering Journal*. 193–194372–380.
- Li, Y., Bi, H.-Y., Jin, Y.-S., 2017. Facile preparation of rhamnolipid-layered double hydroxide nanocomposite for simultaneous sorption of p-cresol and copper ions from water. *Chemical Engineering Journal*. 30878–88.
- Li Y., Megha D., Zoya S., Mayur O., Paul K. T. Liu, Muhammad Sahimi, and Theodore T. T., 2006. Sorption of Arsenic on Layered Double Hydroxides: Effect of the Particle Size. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (13), pp 4742–4751
- Liang, D., Yue, W., Sun, G., Zheng, D., Ooi, K., Yang, X., 2015. Direct Synthesis of Unilamellar MgAl-LDH Nanosheets and Stacking in Aqueous Solution. *Langmuir*. 31 (45), 12464–12471.
- Liang, X., Hou, W., Xu, J., 2009. Sorption of Pb(II) on Mg-Fe Layered Double Hydroxide. *Chinese Journal of Chemistry*. 27 (10), 1981–1988.
- Liang, X., Hou, W., Xu, Y., Sun, G., Wang, L., Sun, Y., Qin, X., 2010. Sorption of lead ion by layered double hydroxide intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 366 (1–3), 50–57.
- Liang, X., Zang, Y., Xu, Y., Tan, X., Hou, W., Wang, L., Sun, Y., 2013. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 433122–131.
- Lim, T. T., Goh, K. H., Goei, R., Dong, Z. L., 2009. Mechanistic and thermodynamic studies of oxyanion sorption by various synthetic Mg/Al layered double hydroxides. *Water Science and Technology*, 59(5), 1011–1017.
- Limousin, J.P Gaudet, L. Charlet, S.Szenknect, V. Barthès, M. K., 2007. A Review On Physical Bases, Modeling And Measurement. *Sciencedirect*, 8(3), 217–224.
- Liu, J., Li, Y., Huang, X., Li, G., Li, Z., 2008. Layered Double Hydroxide Nano- and Microstructures Grown Directly on Metal Substrates and Their Calcined Products for Application as Li-Ion Battery Electrodes. *Advanced Functional Materials*. 18 (9), 1448–1458.
- Liu, J., Song, J., Xiao, H., Zhang, L., Qin, Y., Liu, D., Hou, W., Du, N., 2014. Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. *Powder Technology*. 25341–45.
- Liu, S., Liu, S.-L., Long, Y.-Z., Liu, L.-Z., Zhang, H.-D., Zhang, J.-C., Han, W.-P., Liu,

- Y.-C., 2014. Fabrication of p-type ZnO nanofibers by electrospinning for field-effect and rectifying devices. *Applied Physics Letters*. 104 (4), 042105.
- Lu, T., Chen, X., Shi, Q., Wang, Y., Zhang, P., Jing, X., 2008. The immobilization of proteins on biodegradable fibers via biotin–streptavidin bridges. *Acta Biomaterialia*. 4 (6), 1770–1777.
- Lützenkirchen, J., 2015. Surface Complexation Models of Sorption', in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Third Edition*. 7000–7014.
- Ma, L., Wang, Q., Islam, S.M., Liu, Y., Ma, S., Kanatzidis, M.G., 2016. Highly Selective And Efficient Removal Of Heavy Metals by Layered Double Hydroxide Intercalated With The MoS_4^{2-} Ion. *Journal of the American Chemical Society*. 138 (8), 2858–2866.
- Ma, S., Chen, Q., Li, H., Wang, P., Islam, S., Q.G.-J. of M., 2014. Highly selective and efficient heavy metal capture with polysulfide intercalated layered double hydroxides. *J. Mater. Chem. A*, 2014,2, 10280-10289
- Ma, S., Chen, Q., Li, H., Wang, P., Islam, S.M., Gu, Q., Yang, X. Kanatzidis, M.G. ,2014. Highly selective and efficient heavy metal capture with polysulfide intercalated layered double hydroxides. *J. Mater. Chem. A*. 2 (26), 10280–10289.
- Manzi-Nshuti, C., Wang, D., Hossenlopp, J.M., Wilkie, C.A., 2008. Aluminum-containing layered double hydroxides: the thermal, mechanical, and fire properties of (nano)composites of poly(methyl methacrylate). *Journal of Materials Chemistry*. 18 (26), 3091.
- Manzoor, U., Islam, M., Tabassam, L., Rahman, S. U. 2009. Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitate method. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 41(9), 1669–1672.
- Martínez-Ortiz, M. de J., Lima, E., Lara, V. Vivar, J.M., 2008. Structural and Textural Evolution during Folding of Layers of Layered Double Hydroxides. *Langmuir*. 24 (16), 8904–8911.
- Meng, Z., Wu, M., Yu, Y., Meng, F., Liu, A., Komarneni, S., & Zhang, Q., 2018. Selective removal of methyl orange and Cr anionic contaminants from mixed wastewater by in-situ formation of Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 161, 1–5.
- Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H., 2009. Sorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*. 92 (1–2), 42–48.
- Mustafa, A. Z. 2015. Report on Immobilization Method Introduction, (February), 0–29.
- Nakayama, H., Hirami, S., Tshukako, M., 2007. Selective sorption of mercury ion by mercaptocarboxylic acid intercalated Mg–Al layered double hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 315 (1), 177–183.
- Nencki, M., 1873. Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 6 (1), 598–600.

- Obare, S.O., Meyer, G.J., 2004. Nanostructured Materials for Environmental Remediation of Organic Contaminants in Water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 39 (10), 2549–2582.
- Ogawa, M., Saito, F., 2004. Easily Oxidizable Polysulfide Anion Occluded in the Interlayer Space of Mg/Al Layered Double Hydroxide. *Chemistry Letters*. 33 (8), 1030–1031.
- Oh, J.-M., Hwang, S.-H., Choy, J.-H., 2002. The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. *Solid State Ionics*. 151 (1–4), 285–291.
- Ostroski, I.C., Barros, M.A.S.D., Silva, E.A., Dantas, J.H., Arroyo, P.A., Lima, O.C.M., 2009. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY. *Journal of Hazardous Materials*. 161 (2–3), 1404–1412.
- Othman, M.R., Helwani, Z., Martunus, Fernando, W.J.N., 2009. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review. *Applied Organometallic Chemistry*. 23 (9), 335–346.
- Palmer, S.J., Frost, R.L., 2009. The Effect of Synthesis Temperature on the Formation of Hydrotalcites in Bayer Liquor: A Vibrational Spectroscopic Analysis. *Applied Spectroscopy*. 63 (7), 748–752.
- Palmer, S.J., Frost, R.L. 2010. Use of Hydrotalcites for the Removal of Toxic Anions from Aqueous Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49 (19), 8969–8976.
- Park, A.-Y., Kwon, H., Woo, A.J., Kim, S.-J., 2005. Layered Double Hydroxide Surface Modified with (3-aminopropyl)triethoxysilane by Covalent Bonding. *Advanced Materials*. 17 (1), 106–109.
- Park, M., Choi, C.L., Seo, Y.J., Yeo, S.K., Choi, J., Komarneni, S., Lee, J.H., 2007. Reactions of Cu²⁺ and Pb²⁺ with Mg/Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*. 37 (1–2), 143–148.
- Pavlovic, I., Pérez, M., Barriga, C., Science, M.U.-A.C., 2009. Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2, 3. *Applied Clay Science Elsevier*. 1, 125–129
- Pérez, M., Pavlovic, I., Barriga, C., J.C.-A.C., 2006. Uptake of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on Zn–Al layered double hydroxide intercalated with edta. *Applied Clay Science Elsevier*. 32, (3–4), 245–251.
- Qin, J. J., Oo, M. H., Kekre, K. A., 2007. Nanofiltration for recovering wastewater from a specific dyeing facility. *Separation and Purification Technology*, 56(2), 199–203.
- Qu, X., Alvarez, P.J.J., Li, Q. 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*. 47 (12), 3931–3946.
- Rao, M.M., Reddy, B.R., Jayalakshmi, M., Jaya, V.S. & Sridhar, B., 2005. Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *Materials Research Bulletin*. 40

(2), 347–359.

- Yılmaz, U., 2007. 4-Amino-3,5-Dimetil Pirazol'den Türeyen Bazı Tiyoüre Bileşiklerinin İn Vivo Metabolizması, Yüksek Lisans Tezi. Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimler Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Renu, Agarwal, M. & Singh, K., 2017. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination*. 7 (4), 387–419.
- Richardson, M.C., Braterman, P.S., 2009. Cation exchange by anion-exchanging clays: the effects of particle aging. *Journal of Materials Chemistry*. 19 (42), 7965.
- Rickerby, D.G., Morrison, M., 2007. Nanotechnology and the environment: A European perspective. *Science and Technology of Advanced Materials*. 8 (1–2), 19–24.
- Rida, S.M., Labouta, I.M., Salama, H.M., Ghany, Y.S., el-Ghazzau, E., Kader, O. 1986. Syntheses and in vitro antimicrobial evaluation of some benzimidazol-2-ylmethylthioureas, benzimidazol-2-ylacetylthiosemicarbazides and products of their condensation with monochloroacetic acid. *Die Pharmazie*. 41 (7), 475–8.
- Rojas, R., Perez, M.R., Erro, E.M., Ortiz, P.I., Ulibarri, M.A. & Giacomelli, C.E., 2009. EDTA modified LDHs as Cu²⁺ scavengers: Removal kinetics and sorbent stability. *Journal of Colloid and Interface Science*. 331 (2), 425–431.
- Rollas, S., Büyüktimkin, S., Çevikbas, A., 1991. N-[4-(3H-1,3,4-Oxadiazoline-2-thion-5-yl)phenyl]-N'-substituted Thioureas: Synthesis and Antimicrobiological Activities. *Archiv der Pharmazie*. 324 (3), 189–190.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., 2013. *Sorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*.
- Saeed, A., Flörke, U., IUCr., 2007. 1-(3-Methylbenzoyl)-3-(2-methylphenyl)thiourea. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*. 63 (3), 1390–1392.
- Saeed, A., Iqbal, M., materials, W.H., 2009. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cd²⁺ removal from aqueous solution by mungbean husk. *J. of hazardous & Elsevier*. 168,(2–3),1467-1475.
- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., Materials, M.S.-J. of H., 2007. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of sorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*. 149,(2, 22),283-291
- Sarıbıyık O.Y., 2008. Oksim İçeren Tiyoüre Bileşiklerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.
- Savage, N., Diallo, M.S., 2005. Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges. *Journal of Nanoparticle Research*. 7 (4–5), 331–342.
- Science, S.D.-C., 1999. Immobilized enzymes in bioprocess. *JSTOR*.

- Seida, Y., Nakano, Y., 2000. Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron. *Water Research*. 34 (5), 1487–1494.
- Serencam, H., Ozdes, D., Duran, C., Senturk, H.B., 2014. Assessment of kinetics, thermodynamics, and equilibrium parameters of Cu(II) sorption onto *Rosa canina* seeds. *Desalination and Water Treatment*. 52 (16–18), 3226–3236.
- Shan, R., Yan, L., Yang, K., Yu, S., Hao, Y., Yu, H., Du, B., 2014. Magnetic Fe₃O₄/MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 25238–46.
- Shan, R., Yan, L., Yang, Y., Yang, K., Yu, S., Yu, H., Zhu, B., Du, B., 2015. Highly efficient removal of three red dyes by sorption onto Mg–Al-layered double hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21561–568.
- Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., Shariatmadari, H., 2013. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. *Geoderma*. 192249–253.
- Shen, Y., Zhao, X., Zhang, X., Li, S., Liu, D., Fan, L., 2016. Removal of Pb²⁺ from the aqueous solution by tartrate intercalated layered double hydroxides. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 33 (1), 159–169.
- Shou, J., Jiang, C., Wang, F., Qiu, M., Xu, Q., 2015. Fabrication of Fe₃O₄/MgAl-layered double hydroxide magnetic composites for the effective decontamination of Co(II) from synthetic wastewater. *Journal of Molecular Liquids*. 207216–223.
- Sing, K., 2001. The use of nitrogen sorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 187–1883–9.
- Singh, S.P., Ma, L.Q., Harris, W.G., 2001. Heavy Metal Interactions with Phosphatic Clay. *Journal of Environment Quality*. 30 (6), 1961.
- Sparks, D. L., 2003. Sorption Phenomena on Soils. In *Environmental Soil Chemistry*. 133–186.
- Su, B.-Q., (2007), Synthesis, characterization, and crystal structure of N-p-nitrobenzoyl-N'-p-chlorophenylthiourea. *Journal of Chemical Crystallography*. 37 (2), 87–90.
- Tao, Q., Zhang, Y., Zhang, X., Yuan, P., He, H., 2006. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. *Journal of Solid State Chemistry*. 179 (3), 708–715.
- Todoulou, O., Papadaki-Valiraki, A., Filippatos, E., Ikeda, S., De Clercq, E., 1994. Synthesis and anti-myxovirus activity of some novel N,N'-disubstituted thioureas. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 29 (2), 127–131.
- Tripathi, A., Biodeg, M.R.-J.B., 2015. Heavy metal removal from wastewater using low cost adsorbents. *Bioremediation & Biodegradation*, 2155-6199, 6:6
- Tronto, J., Cludia, A., Naal, Z. Barros Valim, J., 2013. Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites', in *Materials Science - Advanced*

Topics.

- Ulibarri, M., Pavlovic, I., Barriga, C., M.H.-A.C., 2001. Sorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity. *Applied Clay Science*. 18, (1–2), 17–27.
- Vengris, T., Binkien, R. & Sveikauskait, A., 2001. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science*. 18 (3–4), 183–190.
- Wang, H., Zhou, A., Peng, F., Yu, H., Yang, J., 2007. Mechanism study on sorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II). *Journal of Colloid and Interface Science*. 316 (2), 277–283.
- Wang, Y., H.G.-J., 2006. Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs) *Journal of Colloid and Interface Science*, 301,(1,1),19-26.
- Weber, W.J., 2006. Distributed optimal technology networks: an integrated concept for water reuse. *Desalination*. 188 (1–3), 163–168.
- Weiqun, Z., Wen, Y. Lihua, Q., 2005. Structure and stability of thiourea with water, DFT and MP2 calculations. *Journal Of Molecular Structure: Theochem*. 730 (1–3), 133–141.
- Williams, G.R., Khan, A.I., O’Hare, D. 2005. Mechanistic and Kinetic Studies of Guest Ion Intercalation into Layered Double Hydroxides Using Time-resolved, In-situ X-ray Powder Diffraction', in *Layered Double Hydroxides*. [Online]. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. pp. 161–192.
- Wu, X.-L., Wang, L., Chen, C.-L., Xu, A.-W., Wang, X.-K., 2011. Water-dispersible magnetite-graphene-LDH composites for efficient arsenate removal. *Journal of Materials Chemistry*. 21 (43), 17353.
- Xu, S., Chen, Z., Zhang, B., Yu, J., Zhang, F., Evans, D.G., 2009. Facile preparation of pure CaAl-layered double hydroxides and their application as a hardening accelerator in concrete. *Chemical Engineering Journal*. 155 (3), 881–885.
- Xu, Z.P., Braterman, P.S., Yu, K., Xu, H., Wang, Y., Brinker, C.J., 2004. Unusual Hydrocarbon Chain Packing Mode and Modification of Crystallite Growth Habit in the Self-Assembled Nanocomposites Zinc–Aluminum-Hydroxide Oleate and Elaidate (*cis* - and *trans* - $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^-)]$) and Magnesium Analogues. *Chemistry of Materials*. 16 (14), 2750–2756.
- Y. F. Gao, M. Nagai, Y. Masuda, F. Sato, W. S. Seo, and Koumoto, K., 2006. *Surface Precipitation of Highly Porous Hydrotalcite-like Film on Al from a Zinc Aqueous Solution*.
- Yang, Z., Ji, S., Gao, W., Zhang, C., Ren, L., Tjiu, W.W., Zhang, Z., Pan, J., Liu, T. 2013. Magnetic nanomaterial derived from graphene oxide/layered double hydroxide hybrid for efficient removal of methyl orange from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 40825–32.

- Yang, Z., Wang, F., Zhang, C., Zeng, G., Tan, X., Yu, Z., Zhong, Y., Wang, H., Cui, F., 2016. Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review. *RSC Advances*. 6 (83), 79415–79436.
- Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Wert, E.C., 2006. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science*. 270 (1–2), 88–100.
- Yoon, Y., Westerhoff, P., Yoon, J., Snyder, S.A., 2004. Removal of 17 β Estradiol and Fluoranthene by Nanofiltration and Ultrafiltration. *Journal of Environmental Engineering*. 130 (12), 1460–1467.
- Yue, X., Liu, W., Chen, Z., Lin, Z., 2017. Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) by Mg–Al–Cl layered double hydroxide and mechanism insight. *Journal of Environmental Sciences*. 5316–26.
- Zeng, H.-Y., Deng, X., Wang, Y.-J., Liao, K.-B., 2009. Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification. *AIChE Journal*. 55 (5), 1229–1235.
- Zhang, B., Dong, Z., Sun, D., Wu, T., Li, Y.Y.Y., Zhang, X.X., Guo, L., Huang, H., Jiang, Y., Li, M., Leng, Y., Zhang, F.F., Song, Y.Y.F., Song, S., Zhang, R., Hou, W., Zhang, X.X., Wang, J.J.J.J., Li, R.R., 2016. Highly Selective and Efficient Removal of Heavy Metals by Layered Double Hydroxide Intercalated with the MoS₂-Ion. *Chemical Engineering Journal*. 5 (ii), 687–699.
- Zhang, F., Song, Y., Song, S., Zhang, R., Hou, W. 2015. Synthesis of Magnetite–Graphene Oxide-Layered Double Hydroxide Composites and Applications for the Removal of Pb(II) and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solutions. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 7 (13), 7251–7263.
- Zhang, H., Huang, F., Liu, D.-L., Shi, P., 2015. Highly efficient removal of Cr(VI) from wastewater via sorption with novel magnetic Fe₃O₄@C@MgAl-layered double-hydroxide. *Chinese Chemical Letters*. 26 (9), 1137–1143.
- Zhang, M., Yao, Q., Lu, C., Li, Z., Wang, W., 2014. Layered Double Hydroxide–Carbon Dot Composite: High-Performance Adsorbent for Removal of Anionic Organic Dye. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 6 (22), 20225–20233.
- Zhang, S.-Q., Hou, W.-G., 2007. Sorption Removal Of Pb(II) From Solution By Uncalcined And Calcined MgAl-Layered Double Hydroxides. *Chinese Journal Of Chemistry*. 25 (10), 1455–1460.
- Zhang, Y., Cui, X., Shi, F., Deng, Y., 2012. Nano-Gold Catalysis in Fine Chemical Synthesis. *Chemical Reviews*. 112 (4), 2467–2505.
- Zhao, N., Weng, L., Zhang, X., Xie, Q., Zhang, X., Xu, J., 2006. A Lotus-Leaf-Like Superhydrophobic Surface Prepared by Solvent-Induced Crystallization. *ChemPhysChem*. 7 (4), 824–827.
- Zhaoping Liu, Renzhi Ma, Minoru Osada, Nobuo Iyi, Yasuo Ebina, Kazunori Takada, and

Sasaki, T., 2006. *Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co–Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies.*

Zhi Ping Xu, Gregory S. Stevenson, , Chao-Qing Lu, Gao Qing (Max) Lu, Perry F. Bartlett, and Gray P.P., 2005. *Stable Suspension of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solution.*

Zhu, J., Yuan, P., He, H., Frost, R., Tao, Q., Shen, W., Bostrom, T., 2008. In situ synthesis of surfactant/silane-modified hydrotalcites. *Journal of Colloid and Interface Science.* 319 (2), 498–504.

Zia, S., Amin, · M, Manzoor, U., Bhatti, A.S., 2014. Ultra-long multicolor belts and unique morphologies of tin-doped zinc oxide nanostructures. *Appl Phys A.* 115275–281.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Zeynep YILDIRIM

Doğum Yeri ve Yılı : Soma-22.01.1995



<u>Eğitim Durumu</u>	<u>Yıl</u>
Lise : 14 Eylül Anadolu Lisesi	2008-2012
Lisans :Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi/Eğitim Fakültesi/Fen Bilgisi Öğretmenliği	2012-2016
Yüksek Lisans : Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi/Kimya	2016-

Bildiriler

- 1- Zeynep YILDIRIM, Fatih Mehmet EMEN, Ali İhsan KARACOLAK, Ruken Esra DEMİRDÖĞEN, Derya KILIÇ, Tuncay YEŞİLKAYNAK, Göktürk AVŞAR (2017). Synthesis, Characterization and Investigation of Luminescence Properties of CaMO₄:Eu@MCM-41Composites. CEEC-TAC 4th Central and Eastern European Conference on Therl Analysis and Calorimetry Synthesis (Özet bildiri-poster sunumu)
- 2- Zeynep YILDIRIM, Fatih Mehmet EMEN, Ruken Esra DEMİRDÖĞEN, Ali İhsan KARACOLAK, Derya KILIÇ, Hale SEÇİLMİŞ CANBAY (2018). Characterization and Removal of Some Heavy Metals from Sulfuric Acid by Thiourea Derivatives Preparation, Characterization of Modified-Layered Double Hydroxide Composites. International Chemistry & Biology Conference (Özet bildiri, Sözlü sunum)
- 3- Zeynep YILDIRIM, Fatih Mehmet EMEN, Ruken Esra DEMİRDÖĞEN, Derya KILIÇ, Ali İhsan KARACOLAK, Hale SEÇİLMİŞ CANBAY (2018). Synthesis and Characterization of Cellulose Acetate-DPC-MgAl-LDH Microfibrils and Removal of Metal From Aqueous Solutions. International Chemistry & Biology Conference (Özet bildiri, Poster sunumu)