

**POLİAKRİLAMİT-BENTONİT/ZEOLİT  
KOMPOZİTLERİNE  $Ti^+$  VE  $Ti^{3+}$   
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**ZEYNEP MİNE ŞENOL  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**2008**

**CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİAKRİLAMİT-BENTONİT/ZEOLİT KOMPOZİTLERİNE  $Ti^+$  VE  $Ti^{3+}$   
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**ZEYNEP MİNE ŞENOL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİMDALI  
SİVAS-2008**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE**

Bu çalışma, Jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Ulvi ULUSOY .....

Üye : Doç. Dr. Ali BOZTUĞ .....

Üye : Doç. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ .....

**ONAY**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2008

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ**

Prof.Dr. H. Hüseyin BAŞIBÜYÜK

**POLİAKRİLAMİT-BENTONİT/ZEOLİT  
KOMPOZİTLERİNE  $Ti^+$  VE  $Ti^{3+}$   
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**ZEYNEP MİNE ŞENOL**

*YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİMDALI  
SİVAS-2008*

Danışman  
Ulvi ULUSOY

Bölümü-Ünvanı  
Fizikokimya-Doç.

İmza  
.....

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Anneme...

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
EKLER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Adsorpsiyon	3
1.1.1 Adsorpsiyon Türleri	4
1.1.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	5
1.1.3 Adsorpsiyon İzotermeleri	7
1.2 Kompozitler ve Bileşenleri	9
1.2.1 Mikro/Nano Kompozit Malzemeler	9
1.2.2 Kil Mineralleri ile Bentonitin Yapısı ve Özellikleri	10
1.2.3 Zeolit Mineralleri ile Klinoptilolit Yapısı ve Özellikleri	13
1.2.4 Poliakrilamid Hidrojeli	15
1.3 Talyum	17
1.3.1 Talyumun Kullanım Alanları	18
1.3.2 Çevrede Talyum	18
1.3.3 Radyoizotop; $^{201}\text{Tl}$	20
2. DENEYSEL TEKNİK	21
2.1 Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih	21
2.2 Kullanılan Maddeler	21
2.3 PAA Hazırlanması	22
2.4 PAA-B ve PAA-Z Hazırlanması	22
2.5 FT-IR Analizleri	22
2.6 SEM Analizleri	22
2.7 Gama Sayım Sistemi	22
2.8 $\text{Tl}^{+}$ 'nın $\text{Tl}^{3+}$ 'ya Yükseltgenmesi	23
2.9 Adsorpsiyonun pH ile Değişimi	23
2.10 $\text{Tl}^{+}$ ve $\text{Tl}^{3+}$ Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi	23
2.11 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi	24

2.12 Adsorpsiyon Zamanla Değişimi	24
2.13 Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon)	24
2.14 Adsorbanların $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Seçiciliği	24
2.15 $Tl^+$ Adsorpsiyonuna İyonik Şiddet Etkisi	24
2.16 Adsorbanların $Fe^{3+}$ , $Pb^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ Varlığında $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Seçiciliği	25
2.17 Adsorbanların $Fe^{3+}$ , $Pb^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ Varlığında Derişime Bağlı $Tl^+$ Seçiciliği	25
2.18 Deniz Suyundan $Tl^+$ Adsorpsiyonu	25
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	26
3.1 Verilerin Değerlendirilmesi	26
3.1.1 Adsorpsiyon İzotermelerinin Değerlendirilmesi	26
3.1.2 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin Değerlendirilmesi	28
3.1.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin Değerlendirilmesi	29
3.2 B, Z, PAA, PAA-B ve PAA-Z' nin Yapısal Karakterizasyonu	30
3.2.1 B, PAA ve PAA-B'nin Yapısal Karakterizasyonu	30
3.2.2 Z, PAA ve PAA-Z'nin Yapısal Karakterizasyonu	33
3.2.3 PAA-B ve PAA-Z'nin Şişme Özellikleri	36
3.3 PAA-B ve PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Adsorpsiyonu	36
3.3.1 PAA-B ve PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi	36
3.3.2 PAA-B ve PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi	38
3.3.3 PAA-B ve PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Adsorpsiyonunun Sıcaklıkla Değişimi	47
3.3.4 PAA-B ve PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Adsorpsiyonunun Kinetik İncelenmesi	50
3.3.5 PAA-B ve PAA-Z'nin Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	52
3.3.6 PAA-B ve PAA-Z'nin $Tl^+/Tl^{3+}$ Seçiciliğinin İncelenmesi	54
3.3.7 PAA-B ve PAA-Z'e $Tl^+$ Adsorpsiyonuna İyonik Şiddet Etkisi	55
3.3.8 PAA-B ve PAA-Z'nin $Fe^{3+}$ , $Pb^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ Varlığında $Tl^+/Tl^{3+}$ Seçiciliğinin İncelenmesi	56
3.3.9 PAA-B ve PAA-Z'nin $Fe^{3+}$ , $Pb^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ Varlığında Derişime Bağlı $Tl^+$ Seçiciliği	56
3.3.10 Deniz Suyundan PAA-B ve PAA-Z'e $Tl^+$ Adsorpsiyonunun İncelenmesi	57



4. SONUÇLAR	58
5. KAYNAKLAR	62
6. ÖZGEÇMİŞ	66
7. EKLER	67

**ÖZET**

Yüksek Lisans

**Poliakrilamit-Bentonit/Zeolit Kompozitlerine Tl<sup>+</sup> Ve Tl<sup>3+</sup> Adsorpsiyonunun İncelenmesi**

Zeynep Mine ŞENOL

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı SİVAS

Danışman: Doç. Dr. Ulvi ULUSOY

Talyum (Tl), genellikle sülfür mineralleri ile birlikte bulunan doğal bolluğu oldukça düşük ( $3 \times 10^{-5}$ ), optik malzemeler, nükleer sayım dedektörleri ve fotosel hücrelerin üretiminde kullanılan değerli bir metaldir. Canlılara toksin etkisi olup, insan için ölümcül dozu 15-20 mg kg<sup>-1</sup>'dir. Akut Tl zehirlenmeleri %6-15 ölümle sonuçlanırken, kurtulanların %50'ye yakınında kalıcı görme bozuklukları ve nörolojik hasarlar bilinmektedir. Bu nedenlerle, Tl iyonları içeren çözeltilerden Tl geri kazanımı hem çevresel hem de ekonomik olarak önem taşımaktadır.

Adsorpsiyon (katı faza özütleme) yöntemi sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılmasında/geri kazanımında pratik ve ekonomik oluşu nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. İdeal bir adsorban, metallere kimyasal ilgisi, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon hızı yüksek, ekonomik ve tekrar kullanılabilir olmalıdır.

Kil ve zeolitler (alüminasilikatlar) doğadaki bollukları (ekonomik) ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeni ile potansiyel adsorbanlardandır. Ancak, sulu çözeltilerde koagülasyon/agregasyona uğramaları nedeni ile geçirgen özelliklerini yitirmeleri bunların pratik kullanılabilmesi açısından bir dezavantajdır. Bu durum adsorpsiyon ortamının hidrodinamik özelliklerini olumsuz etkilerler. Bentonit (B) veya zeolit (Z)'nin bu olumsuz özellikleri bir hidrojel ile kompozit yapıda adsorban olarak kullanılması ile aşılabilir. Bu hidrojel örneğin poliakrilamitte olduğu gibi yüksek su tutma kapasiteli ve asal (inert) özelliklerde olmalıdır. Bu araştırmanın amacı biri faz farklı mikro diğeri

tabakalı nanokompozit özellikte olan Poliakrilamit-Zeolit (PAA-Z) ve PAA-Bentonit (PAA-B)'in  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  için adsorban özelliklerinin  $^{201}Tl$  izotopunun izleyici olarak kullanıldığı izotop seyreltme yöntemiyle araştırmaktır.

Kompozitler ve bileşenlerinin yapısal karakterizasyonunda FT-IR, XRD ve SEM, adsorpsiyon araştırmalarında ise  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  ölçümleri için NaI(Tl) detektör, çok kanallı analizör bununla kombine bilgisayar donanım ve yazılım sisteminde ölçülen  $^{201}Tl$   $\gamma$ -aktivite değerlerinden yararlanılmıştır. Adsorban özellikler pH, iyon derişimi, sıcaklık ve zamana bağlı değişimler ile incelenmiş, adsorban özelliğın tekrarlanabilirliğı ise ardışık kullanımlar araştırması ile saptanmıştır. Bunlara ek olarak, adsorpsiyona ortam iyon şiddeti, sülfürlü mineral kökenli Fe, Pb ve Zn iyonları ve deniz suyu ortamının etkileri de araştırılmıştır. İzotermlerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) modellerine uyumundan adsorpsiyon parametreleri türetilmiş, adsorpsiyonun termodinamik ve kinetik değerlendirmelerinde van't Hoff, yalancı ikinci derece hız denklemi ve Weber-Morris parçacık içine difüzyon (intra-particle diffusion) denklemleri kullanılmıştır.

Yapısal analizler kompozit yapıların oluşumunu gösteren kanıtlar sunmuş, adsorpsiyonun derişimle değişiminden elde edilen deneysel izotermlerin Langmuir ve Freundlich modellerine uyumundan türetilen parametreler PAA-Z'nin her iki tür Tl iyonuna da PAA-B'den daha yüksek ilgisinin olduğunu göstermiştir. Her iki adsorban ve her iki iyon için de D-R modelinden türetilen adsorpsiyon enerji değerleri adsorpsiyonun kimyasal nitelikte olduğunu ( $E > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), kinetik araştırmalar adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik denklemine uyduğunu ve adsorpsiyonun yaklaşık 60-90 dk içinde tamamlandığını, termodinamik değerlendirme sonuçları ise adsorpsiyonun endotermik ( $\Delta H > 0$ ), kendiliğinden ( $\Delta G < 0$ ) ve entropi artışlı ( $\Delta S > 0$ ) olduğunu kanıtlamıştır.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında araştırılan kompozit yapılardan özellikle PAA-Z olmak üzere  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  iyonları için yüksek kapasiteli ve tekrar kullanılabilir adsorbanlar olduğu sonucuna varılmış, PAA-Z'nin  $Tl^+$  adsorpsiyonu için ortam iyon şiddetinden etkilenmeksizin kullanılabilir bir adsorban olduğu kanıtlanmıştır.

**Anahtar Sözcükler:** bentonit, zeolit, kompozit, polimer, poliakrilamit, talyum

## SUMMARY

MSc Thesis

### **Investigations of Tl<sup>+</sup> and Tl<sup>3+</sup> Adsorption on to Polyacrylamide-Bentonite/Zeolite Composites**

by

Zeynep Mine ŞENOL

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Ulvi ULUSOY

Thallium (Tl) I is a precious metallic element with a very low natural abundance and usually found in the sulfur minerals at trace levels. It has a great industrial importance and used in the production of optical materials, detectors in nuclear counting systems and photocells. Tl is also toxic for the biotic systems with a lethal dose for humans are 15-20 mg kg<sup>-1</sup>. It has been reported that the 6-15% of the acute Tl poisonings were resulted in lethality, whilst %50 of survivors suffered from permanent neurological and visual disorders. That's why, the recovery of Tl from aquatic environment is immensely important in view of both environmental and economical concerns.

Adsorption (solid phase extraction; SPE) is a preferable method for removal/recovery of metal ions from aquatic environment because of its useful economical and practicality features. An ideal adsorbent should be economic besides it should have chemical affinity to metal ions, high sorption capacity, high sorption rate and capable of regeneration (re-usable).

Naturally high abundant materials are potential adsorbents; bentonite and zeolite like minerals are amongst the favorites. The coagulation/aggregation of these minerals in aquatic environment caused of the lost of their permeable features is of drawbacks for their practical use, since it has inverse effect on hydrodynamic features of adsorption

medium. These drawbacks can be solved by the use of Bentonit (B) or Zeolite (Z) as its composites with a hydrogel. This hydrogel as in Ployacrylamide (PAA) should have high water imbibing capacity and inert adsorptive features for metal ions. The aim of this thesis is that to investigate adsorptive features of the one with phase separated micro-composite of PAA and Z (PAA-Z) and the other with laminated nano-composite of PAA and B (PAA-B) for  $Tl^+$  and  $Tl^{3+}$  by employing the isotope dilution technique for  $^{201}Tl$  as the tracer.

FT-IR, XRD and SEM analysis were used for the structural characterizations of the composites and gamma measurements system including NaI(Tl), multi channel analyzer and related software was employed for determination of the adsorptions of  $Tl^+$  and  $Tl^{3+}$ . The adsorptions were determined by isotope dilution analysis of  $^{201}Tl$ , the adsorbed amounts were calculated with reference to the counts measured under the characteristic gammas of  $^{201}Tl$  at 76, 135 and 176 keV. The adsorptive features were investigated in view of the dependency of adsorption to ion concentrations, temperature and time, and the nature adsorptions were evaluated with reference to the obtained profiles of adsorption isotherms, thermodynamic and kinetics parameters. Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich were the models for the experimental isotherms, van't Hoff equation was for the thermodynamic, and pseudo second order and Weber-Morris intra-particle diffusion models were for the kinetics evaluations, from these the parameters related to the nature of adsorption were obtained. The continuity of adsorptive features was tested by reusability experiments.

Structural analysis showed evidences for the formation of composite; the parameters obtained from Langmuir and Freundlich models indicated that PAA-Z had higher affinity to the both types of ionic species of Tl than PAA-B. For both adsorbents and for both species, the adsorption energies derived from D-R suggested that the nature of adsorptions were chemical ( $E > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), the kinetics of sorption was well compatible to the pseudo second order kinetics model and the overall adsorption was completed within 60-90 min, whilst thermodynamics evaluations signifying that the sorption process had endothermic ( $\Delta H > 0$ ), spontaneous ( $\Delta G < 0$ ) and increasing entropy ( $\Delta S > 0$ ) features.

In consequence, the results obtained for the composites studied in the context of this thesis showed that both adsorbents, PAA-Z in particular had high sorption capacities for both  $Tl^+$  and  $Tl^{3+}$  and re-usable features. It was proved that PAA-Z could be used for  $Tl^+$  sorption without effecting from the ionic intensity of the adsorption medium.

**Keywords:** bentonite, zeolite, thalium, composite, polymer, polyacrylamide

## TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarımı ynlendiren, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Hocam Doç. Dr. Ulvi ULUSOY'a sonsuz teŐekkürlerimi sunarım. Kendisine, benim üzerimdeki emeklerine, tezimin her aŐamasında yaptığı olumlu eleŐtirilere ve değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tez süresince gösterdikleri anlayıŐ ve yardımlarından dolayı değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Selçuk ŞİMŞEK ve ArŐ. Gör. Demet BAYBAŐ'a teşekkür ederim.

Tüm ğrenim hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans çalıŐmam sırasında da bana çok güvenen, bana en önemli desteği veren, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen annem'e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Tez projemi destekleyerek bana maddi olarak sağlayan CÜBAP'a teşekkür ederim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri	3
Şekil 1.2: IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermeleri	7
Şekil 1.3: L, H ve C tip Giles izotermeleri	8
Şekil 1.4: Farklı tip kompozitlerin oluşumu	10
Şekil 1.5: Tetrahedral birim, Silikat tabakası	11
Şekil 1.6: Oktahedral birim, Alümina tabakası	11
Şekil 1.7: Montmorillonitin yapısının şematik görünümü	12
Şekil 1.8: Zeolit yapısı ile ilgili farklı görünümeler	14
Şekil 1.9: Radyoizotop $^{201}\text{Tl}$ 'in radyoaktif bozunma süreçleri	20
Şekil 3.1: B, PAA ve PAA-B yapılarının FT-IR spektrumları	30
Şekil 3.2: B ve PAA-B'e ait XRD spektrumu	31
Şekil 3.3: B, PAA ve PAA-B'nin SEM görüntüleri	32
Şekil 3.4: Z, PAA ve PAA-Z yapılarının FT-IR spektrumları	33
Şekil 3.5: Z ve PAA-Z'e ait XRD spektrumu	34
Şekil 3.6: Z, PAA ve PAA-Z'nin SEM görüntüleri	35
Şekil 3.7: PAA-B'ye $\text{Tl}^+$ ve $\text{Tl}^{3+}$ adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği	37
Şekil 3.8: PAA-Z'ye $\text{Tl}^+$ ve $\text{Tl}^{3+}$ adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği	37
Şekil 3.9: Zeolit'e $\text{Tl}^+$ ve $\text{Tl}^{3+}$ adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmiur ve Freundlich modellerine uyumu	39
Şekil 3.10: Zeolit'e $\text{Tl}^+$ ve $\text{Tl}^{3+}$ adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	39
Şekil 3.11: PAA-Z'ye $\text{Tl}^+$ ve $\text{Tl}^{3+}$ adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmiur ve Freundlich modellerine uyumu	40
Şekil 3.12: PAA-Z'ye $\text{Tl}^+$ ve $\text{Tl}^{3+}$ adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	40
Şekil 3.13: PAA-B'ye $\text{Tl}^+$ ve $\text{Tl}^{3+}$ adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmiur ve Freundlich modellerine uyumu	41
Şekil 3.14: PAA-B'ye $\text{Tl}^+$ ve $\text{Tl}^{3+}$ adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu	41
Şekil 3.15: PAA-B ve PAA-Z'ye $\text{Tl}^+$ adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR ve gama spektrumları	45
Şekil 3.16: PAA-B ve PAA-Z'ye $\text{Tl}^{3+}$ adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR ve gama spektrumları	46

Şekil 3.17: PAA-B'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	47
Şekil 3.18: PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu	48
Şekil 3.19: PAA-B'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece ve parçacık içine difüzyon modeline uyumu	50
Şekil 3.20: PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece ve parçacık içine difüzyon modeline uyumu	50
Şekil 3.21: PAA-B'nin $Tl^+$ adsorpsiyonu için kullanım öncesi ve 5 kullanım sonrası elde edilen FT-IR spektrumları	53
Şekil 3.22: PAA-Z'nin $Tl^+$ adsorpsiyonu için kullanım öncesi ve 5 kullanım sonrası elde edilen FT-IR spektrumları	54



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1: Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri	4
Çizelge 1.2: Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	5
Çizelge 1.3: Talyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri	17
Çizelge 1.4: Çevrede Talyum	19
Çizelge 1.5: Talyum için çevre standartları	19
Çizelge 3.1: PAA-B'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi	36
Çizelge 3.2: PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi	37
Çizelge 3.3: Z, PAA-Z ve PAA-B'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinden türetilen Langmiur, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich parametreleri	42
Çizelge 3.4: Langmuir parametreleri kullanılarak hesaplanan boyutsuzluk ayırma faktörü R (500 ve 1500 ppm başlangıç derişimi için) ve 1 L 1000, 100 ve 10 ppm Tl iyonu içeren çözeltilerden tek basamaklı olarak %50 ve 95 oranda katı faza özütleme için gerekli adsorban kütleleri	44
Çizelge 3.5: PAA-B ve PAA-Z yapılarına $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler	48
Çizelge 3.6: PAA-B ve PAA-Z yapılarına $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ve parçacık içerisine difüzyon hız parametreleri	51
Çizelge 3.7: PAA-B ve PAA-Z'nin tekrar kullanılabilirliği	52
Çizelge 3.8: PAA-B ve PAA-Z'nin $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Seçiciliği	54
Çizelge 3.9: PAA-B ve PAA-Z'e $Tl^+$ adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi	55
Çizelge 3.10: Eş derişimlerde $Fe^{3+}$ , $Pb^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ ile $Tl^+$ veya $Tl^{3+}$ iyonlarını içeren çözeltiden olası kombinasyonlardaki Tl adsorpsiyonu	56
Çizelge 3.11: PAA-B ve PAA-Z'e eşderişimli ( $4.9 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$ ) $Fe^{3+}$ , $Pb^{2+}$ , $Zn^{2+}$ çözeltilerinin 1/20, 1/200 ve 1/2000 oranlarında (1000, 100 ve 10 ppm) $Tl^+$ içermesi koullarında %Tl adsorpsiyonu	57
Çizelge 3.12: PAA-B ve PAA-Z'e deniz suyunun farklı derişimlerde İçermesi durumlarında $Tl^+$ adsorpsiyonu	57

**EKLER DİZİNİ**

Ek 1: Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	67
Ek 2: PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	67
Ek 3: PAA-B'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar	67
Ek 4: PAA-B ve PAA-Z yapılarına $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçlar	68
Ek 5: PAA-B'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar	68
Ek 6: PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar	68

**KISALTMALAR DİZİNİ**

<b>B</b>	Bentonit
<b>Z</b>	Zeolit
<b>PAA</b>	Poliakrilamit
<b>PAA-B</b>	Poliakrilamit- Bentonit
<b>PAA-Z</b>	Poliakrilamit- Zeolit

## 1. GİRİŞ

Endüstriyel atıklar çevre kirliliği açısından ciddi sorun yaratmaktadır. Sorunun çözümü ile ilgili atık arıtımı kullanımı sona eren ürünlerin zararlı/kirletici maddeler yaymaksızın belirli proseslerle geri dönüşümlerinin sağlanması temeline dayanır. Metal kirleticiler arasında endüstriyel üretimde başlıca sülfürlü maden cevherleri çinko, bakır, kurşun ve kömürde de bulunan talyum, ilk kez keşfedildiği 1861'den beri insan ve hayvanlar için toksisitesi bilinen bir ağır metaldir. Halk sağlığı için toksik olması nedeniyle çevredeki Tl seviyelerinin minimum olması gereklidir. Bunun yanı sıra talyum nadir bulunan bir elementtir ve elektrik iletkenlik özelliklerinin uygunluğu nedeniyle, gama detektör ve fotosellerin yapımında, yüksek kırılma indisine sahip olması nedeniyle de infrared optik materyal ve talyum oksit içeren cam üretiminde kullanılır (Ramsden, 2002; Arzate ve Santamaria, 1998). Sonuç olarak bu metalin atıklardan geri kazanımı hem çevre açısından (toksikite) hem de tekrar kullanılabilirlik (ekonomiklik) açısından önemlidir.

Metallerin geri kazanımları veya uzaklaştırılmasında en yaygın olarak kullanılan yöntemler kimyasal çöktürme, zardan süzme (membran filtrasyonu), çözücü özütlemesi (solvent extraction), iyon değişimi ve adsorpsiyondur (katı faza ekstraksiyon). Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, kullanım kolaylığı ve maliyet avantajı nedeniyle en tercih edilen yöntemlerden biri olmuştur (Wang ve Ark., 2003, Guo ve Ark. 2007).

Adsorpsiyon için uygun bir adsorban yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek adsorpsiyon hızı, ekonomiklik ve tekrar kullanılabilirlik özelliklerine sahip olmalıdır. Aktif karbon, kil, zeolit ve bazı polimerler yaygın olarak kullanılan adsorbanlar arasında anılmaktadır.

Kil ve zeolitler (alüminasilikatlar) doğadaki bollukları (ekonomik) ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeni ile yıllardır kullanılan doğal adsorbanlardandır. Ancak, su tutma özellikleri nedeni ile geçirgen özelliklerini yitirmeleri bunların pratik kullanılabilirlikleri açısından bir dezavantajdır. Bentonit (Na-Bentonit) ve zeolitin (klinoptilolit) ekonomik olmasına karşın pratik kullanımı ile ilgili sorun, bu yapıların inert (asal) ancak suya ilgisi yüksek olan bir polimer ile kompozitleri (PAA-B ve PAA-Z) olarak kullanımıyla aşılabilir. Bunun için poliakrilamid hidrojelini uygun koşulları sağlamaktadır.

Bu çalışmanın amaçları;

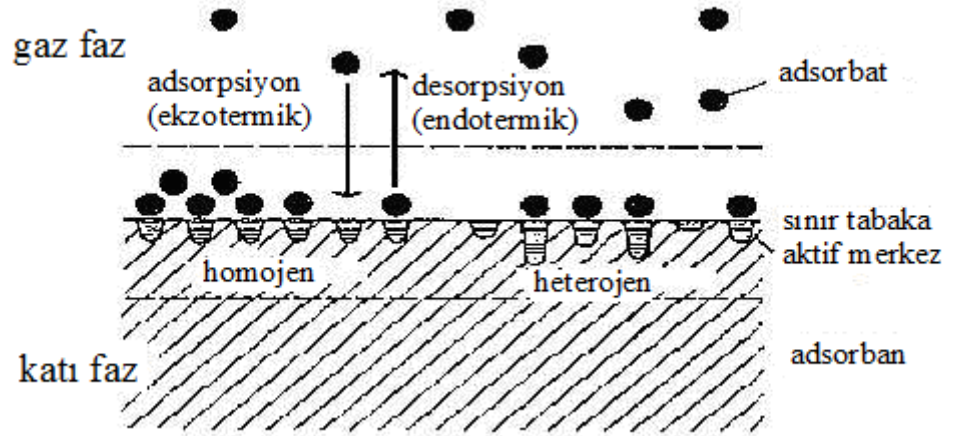
1. Bentonit (Na-Bentonit) ve zeolitin (klinoptilolit) inert (asal) ancak suya ilgisi yüksek olan bir polimer olan poliakrilamid ile oluşturdukları, adsorban özellikleri Pb, UO<sub>2</sub>, Zn ve Fe için daha önceki araştırmalarla kanıtlanmış olan PAA-B ve PAA-Z kompozitlerinin hazırlanması,
2. PAA-B ve PAA-Z'nin adsorban özelliklerinin Tl<sup>+</sup> ve Tl<sup>3+</sup> için araştırılmasıdır.

Materyallerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları için FT-IR, XRD ve SEM analizleri kullanılmıştır. Adsorban özelliklerin araştırılmasında ise ölçme ve değerlendirmeler için radyoaktif <sup>201</sup>Tl izleyicinin kullanıldığı izotop seyreltme yöntemi uygulanmıştır. Örneklerin aktiviteleri Na(I)Tl dedektör ile kombine EG&G ORTEC çok kanallı analizör ve ilgili bilgisayar programından oluşan gama sayım sisteminde sayılmıştır. Adsorban özellikler pH, iyon değişimi, sıcaklık ve zamana bağlı değişimler ile incelenmiş, adsorban özelliğın tekrarlanabilirliği ise ardışık kullanımlar araştırması ile denetlenmiştir. Bunlara ek olarak, adsorpsiyona ortam iyon şiddeti, sülfürlü mineral kökenli Fe, Pb ve Zn iyonları ve deniz suyu ortamının etkileri de araştırılmıştır.

Tez kapsamında adsorban olarak sunulan yapılardan PAA-B ve PAA-Z kompozitleri dışındaki tüm bu çalışma ile ilk kez sunulmuş olup, araştırma sonucu elde edilen verilerin tamamı orijinaldir. Orijinal olmayıp tez kapsamında kullanılmış bilgi ve şekiller bilimsel etik kuralları içinde kalınarak kaynakçasıyla verilmiştir.

### 1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir fazdaki bir tür (iyonlar, atomlar, moleküller) derişiminin diğer bir fazda veya iki faz arasındaki ara yüzeyde (sıvı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-katı gibi heterojen veya homojen fazlar) artması ya da yoğunlaşması olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutulan maddeye *adsorbat* (*adsorplanan*), bu yüzeye sahip faza *adsorban* (*adsorplayıcı*) denir. Adsorbatın adsorpsiyon gerçekleşmiş bu yüzeyden başka faza alınması/geçmesi adsorpsiyonun tersi bir süreç olan desorpsiyon olarak adlandırılır. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur. Bu süreçler termodinamik açıdan adsorpsiyon için ekzotermik desorpsiyon için ise endotermiktir. Adsorpsiyon/desorpsiyon süreçleri Şekil 1.1’de şematik olarak özetlenmiştir.



Şekil 1.1 : Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri (www.kimyaevi.org)

Adsorpsiyonun yürütücü gücü sürecin fiziksel veya kimyasal olmasıyla ilgilidir. Örneğin, bir katı yüzeye fiziksel adsorpsiyonda katı fazı oluşturan ve örgü içinde yer alan atom, molekül veya iyonlar (örgü elementleri) çekim kuvvetlerince dengelenirken bu faz yüzeyindeki örgü elementleri dengelenmemiş kuvvetlere sahiptir. Bu yüzeylerde de dengenin sağlanması yüzeye temas halindeki diğer fazda (katı, sıvı veya gaz) bulunan örneğin bir çözeltideki çözünmüş türü katı yüzeyine çekerler ve bunun sonucu olarak yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur (Metcalf ve Eddy, 1972; Webber, 1972). Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorban kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir.

Bu araştırmanın kapsamında yer alan az ya da çok adsorplama gücüne sahip katı adsorbanlar için metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar örnek gösterilebilir. Adsorplama gücü yüksek olan bazı katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde, yapay katılar ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silika jeller ve metal oksitleri şeklinde sıralanabilir.

Adsorpsiyon işlemlerinin birçok alanda büyük önemi vardır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar Gregg'den (1965) alınan Çizelge 1.1'de görülmektedir.

**Çizelge 1.1:** Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri (Gegg, 1965)

Ara yüzey	Ara yüzeyde oluşan olaylar
Katı-gaz	Gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katılarla gazların kimyasal tepkimesi, katılarda çekme dayanıklılığı, toz, duman, kataliz
Katı-sıvı	Çözünmüşlerin adsorpsiyonu, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, suya karşı korunma, minerallerin yüzdürülmesi, kataliz ve katı sollar
Katı-katı	Katılar arası tepkimeler, adezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme
Sıvı-gaz	Buharlaştırma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis.
Sıvı-sıvı	Emülsiyonlar

### 1.1.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorplanacak maddenin, çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek adsorpsiyon ilgisi (afinite) nedenlidir. Bu ilgi fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözünmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

**i.Fiziksel adsorpsiyon:** Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve adsorbanın rejenerasyonu kolaydır (Metcalfand ve Eddy, 1972).

**ii. Kimyasal adsorpsiyon:** Yüzeğe tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez ve adsorbanın rejenerasyonu güçtür (Harward ve Ark., 1964).

**iii. İyon değişim (Exchange) adsorpsiyon:** Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Yüzeğe tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir (Oğuz, 1986).

Çoğu adsorpsiyon sürecinde özelliklerinin Çizelge 1.2’de özetlendiği bu üç adsorpsiyon türü birlikte veya ardı ardına görülür.

**Çizelge 1.2:** Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek sıcaklıklarda
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan arasında yürüeyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerektirir.

### 1.1.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler genellikle 11 başlık altında toplanabilir (Kayacan, 2007).

**1. Adsorbanın yüzey alanı:** Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söylenebilir. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla adsorbanın yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

**2. Adsorbanın gözenek büyüklüğü:** Adsorpsiyondaki temel mantık adsorbatı, adsorban üzerine almaktır. Adsorbanın gözenek büyüklüğünün artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.



**3. Adsorbatın çözünürlüğü:** Bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa, adsorbatı çözeltilden ayırmak zorlaşacağından (Lundelius kuralı) adsorpsiyon o kadar düşük olur.

**4. Adsorbatın molekül büyüklüğü:** Adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrollü bir süreçte, adsorpsiyon adsorbatın molekül kütlesi küçüldüğü oranda artan hızda gerçekleşir.

**5. Adsorbatın iyon yükü:** Yükü adsorpsiyon yüzey yükü ile aynı olan iyonların adsorplanma miktarı elektrostatik etkileşim nedeniyle iyon yükü arttıkça azalır. Eğer aynı bir çözeltilde birden fazla türün adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azdır demektir.

**6. Çözeltinin pH değeri:** Genel olarak, adsorbatın nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda hidronyum ve hidroksit iyonlarının varlığında bu iyonlar adsorbata rakip iyonlar olacaktır ve bunu sonucu olarak adsorbatın yüzeye adsorpsiyon olasılığı azalacaktır.

**7. Ortam sıcaklığı:** Adsorpsiyon tepkimeleri genelde ekzotermiktir, yani tepkime sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer tepkime endotermik yani ortamdan ısı alan bir tepkime ise, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

**8. Çözelti karışımları:** Çözelti bileşiminin birden fazla türde olası adsorbat içermesi durumunda ilgilenilen adsorbata adsorpsiyon rekabeti nedeniyle bu adsorbatın saf olarak bulunduğu çözeltildeki duruma göre daha az adsorpsiyon gerçekleşir. Sonuç olarak, çözeltildeki tür artışı adsorpsiyonu olumsuz etkileyen bir faktördür.

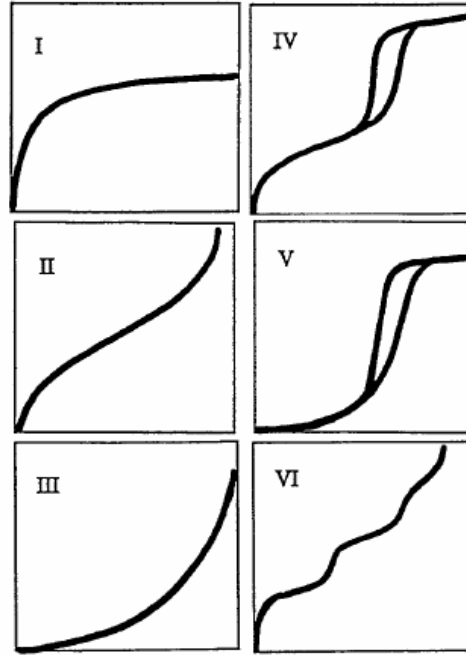
**9. Yüzey gerilimi:** Adsorpsiyon, yüzey tepkimeleri ve bunlarla ilgili kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimi azaltabildiği ölçüde bu tip kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey geriliminin azaltılmasıyla adsorpsiyon genişletmiş olacaktır. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır.

**10. Adsorbatın diğer özellikleri:** Adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Buna ek olarak, çözeltildeki moleküllerin hidrofobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler.

**11. Basınç:** Gazların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon miktarı artan basınçla doğru orantılı olarak artar. Çözeltilerden adsorpsiyonda da gazlardaki kadar etkin olmamasına karşın aynı kural geçerlidir.

### 1.1.3 Adsorpsiyon İzotermi

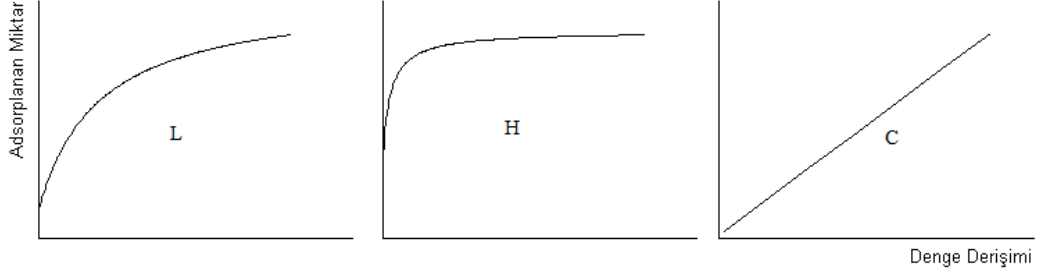
Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzetilebilir. Bir çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltideki adsorplanan maddenin derişimi bir adsorpsiyon dengesi kuruluncaya kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz (Oğuz, 1986). Adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişim ile değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Bir sıvı fazdan katı faza adsorpsiyon için denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerinin IUPAC sınıflandırması Şekil 1.2’de sunulmuştur.



**Şekil 1.2:** IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi (Aranovich ve ark., 1998)

**I.** Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi, Tip I ve Tip II eğrilere benzemektedir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi Tip I eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise Tip II eğrisine benzemektedir. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümü ile dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır.

Tip I ve II sınıflandırmaları Giles ve arkadaşları (Giles ve ark., 1973) tarafından yapılan sınıflandırmada yer alan L, H ve C tiplerine göre de değerlendirilebilir (Şekil 1.3).



**Şekil 1.3:** L, H ve C tip Giles izotermi (Giles ve Ark., 1973)

L tip eğride görülen ilk bükülme (plato bölgesi), adsorplayıcıda bulunan aktif merkezlerin dolu olduğunu ve sonradan gelen çözünenlerin boş merkezler bulmasının güç olduğunu göstermektedir. H tip eğriyi veren sistemlerde, çözünen yüksek adsorplanma özelliğine sahiptir ve seyreltik çözeltilerden ya tamamen adsorlanır ya da çözeltide geriye kalan miktar ölçülemeyecek kadar azdır. C eğrileri (sabit dağılım) doğrusaldırlar. Bu tip adsorpsiyon “çözücü adsorpsiyon” terimi ile ifade edilmektedir. Farklı derecelerde kristallığe sahip bölgeler içeren ve moleküller için uygun gözenekli yapıya sahip bir adsorplayıcı varlığında adsorplayıcı için çözücüye göre daha yüksek çekiciliğe sahip bir çözünen bulunduğunda ve çözünen çok girici olduğunda bu tip görülmektedir.

**II.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

**III.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

**IV.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekil 1.2’de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalması olarak açıklanabilir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

**V.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

Adsorplama gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tip eğriler benzemektedir.

**VI.** Basamaklı olan bu tip izotermi az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi de bu tip eğrilere benzemektedir.

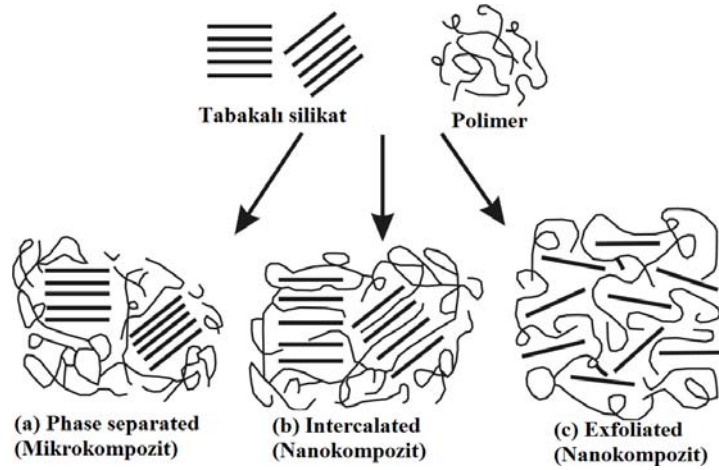
## **1.2 Kompozitler ve Bileşenleri**

İki veya daha fazla malzemenin, iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak için, mikro veya makro seviyede heterojen karışımıyla oluşan malzemeye birleşik veya kompozit malzeme denir. Yorulma, aşınma, korozyon, yüksek sıcaklık ve kırılma dayanıklılık, elektrik, ısı ve akustik iletkenlik, ağırlık, rijitlik, estetik görünüm kompozit yapı oluşturarak geliştirilmesi istenen özelliklerdendir (Ulçay ve Ark., 2002). Bu tez kapsamında yer alan mikro/nano kompozitler ve bunların bileşenleri olan killer, zeolitler ve poliakrilamid ile ilgili özet bilgiler aşağıda sunulmuştur.

### **1.2.1 Mikro/Nano Kompozit Malzemeler**

Bir polimer içerisine tutuklanmış ve üç boyutundan en az biri nano ölçekte ifade edilen parçacık içeren kompozitler nanokompozit olarak tanımlanan yapılardır. Nanokompozitler, içerdikleri parçacıkların boyutlarının ya da boyut değişiminin her üçünün, ikisinin veya birisinin nano ölçekte olma durumuna göre sırasıyla eş boyutlu (isodimensional), nanotüp (nanotubes and whiskers) ve tabakalı (parçacığın tabakalı yapıda olduğu ve tabakalar arası uzaklığın nano ölçekte değiştiği 'Polymer Layered') nanokompozitler olmak üzere 3 tipe sınıflandırılmaktadır (Alexandre ve Dubois, 2000). In situ sol-gel yöntemle elde edilen küresel silika nano parçacıklar ve karbon nanotüpler ilk iki tipe örnek nanokompozitlerdir. Bu araştırmanın da ilgisini oluşturan tabakalı nanokompozitler ise tabakalar arası değişimin niceliğine göre üç alt grupta incelenir. Bunlar; faz farklı (Phase separated), tabakalar arası açılmış (intercalated) ve tabakaları dağılmış (exfoliated) nanokompozitlerdir. Bunlardan ilkinde tabakalı bir yapıda olan örneğin bentonit gibi bir yapı tabakalar arası uzaklıkta değişim olmaksızın polimer matriksi içerisinde dağılmış bir şekilde bulunur. Bentonit, yapısal bir değişime uğramadığından ve kil parçacıkları mikro boyutta ifade edildiğinden bu tip kompozitler faz farklı veya mikrokompozitler olarak da adlandırılırlar. Bir polimer içerisinde tuzaklanmış zeolit parçacıkları da zeolitin tabakalı bir yapı göstermemesine bu grup kompozitlerden sayılabilir. Tabakalı nanokompozitlerde polimerin tabakalar arasında

girmesi nedeni ile tabakalar arası açılmadaki değişim nanometre düzeyindedir ve bu açılmanın büyüklüğü XRD analizleri ile saptanır. Tabakaları dağılmış kompozitlerde ise yine tabakalar arasına giren polimer nedeni ile tabakalar tümüyle açılarak dağılır, bu değişim de XRD spektrumlarında görülen tabaka ile ilgili kristal örgü piklerinin yok olması ile tanımlanır (Alexandre ve Dubois, 2000, Ray ve Okamoto, 2003). Her üç tip nanokompozitin şematik gösterimi Şekil 1.4’de verilmiştir.



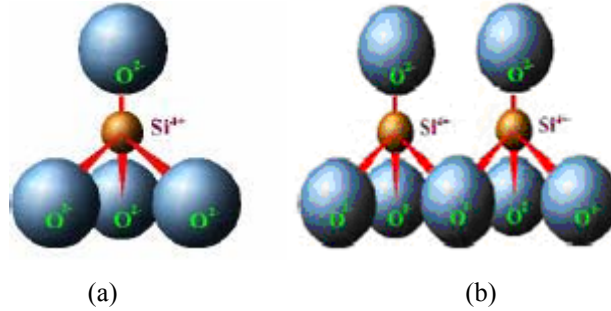
Şekil 1.4: Farklı tip kompozitlerin oluşumu (Alexandre ve Dubois, 2000)

### 1.2.2 Kil Mineralleri ile Bentonitin Yapısı ve Özellikleri

Aşağıda sunulan kil mineralleri ve montmorilonit ile ilgili bilgiler Yıldız (2004)’den alınarak özetlenmiştir.

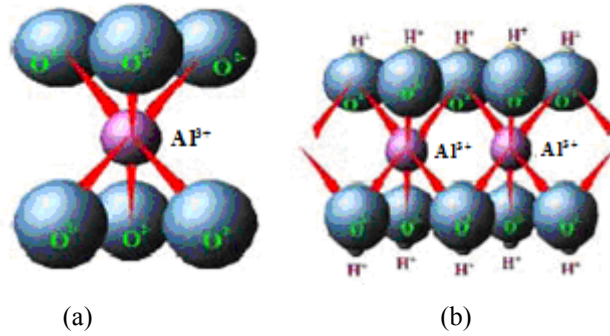
Kil minerallerinin tabakaları tetrahedral birim ve oktahedral birim olmak üzere iki değişik yapı biriminin birleşmesinden oluşmaktadır.

Tetrahedral birim; geometrik şekli düzgün dört yüzlü, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer almasıyla oluşan birimdir. Tetrahedral dizilim sonucunda oksijen atomlarının ortasında 0.55 Å çapında bir boşluk oluşur. Çapı 0.5 Å olan Si atomu için bu boşluk çok uygun bir büyüklüktedir. Tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasından silikat yapıları oluşur (Grimm, 1968, Şekil 1.5).



Şekil 1.5: (a) Tetrahedral birim, (b) Silikat tabakası (www.soils.agri.umn.edu.com)

Oktahedral birim; geometrik şekli düzgün sekiz yüzlü, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen ya da hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir. Oktahedrallerin diğer oktahedral birimler tarafından paylaşılması sonucu alümina tabakaları oluşur (Şekil 1.6).

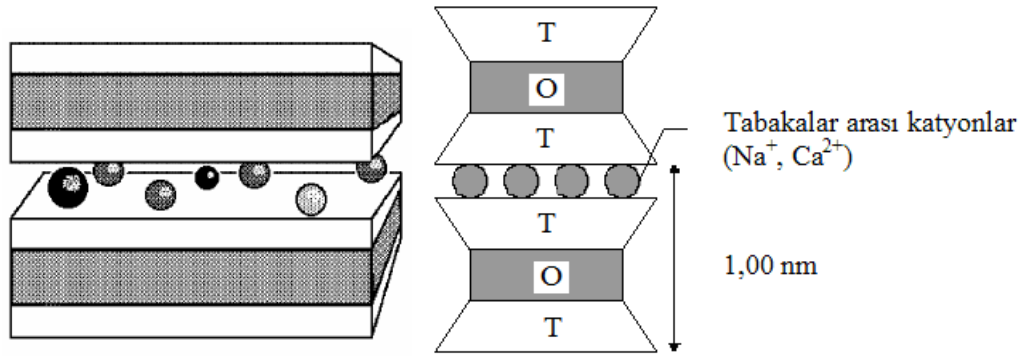


Şekil 1.6: (a) Oktahedral birim, (b) Alümina tabakası (www.soils.agri.umn.edu.com)

Genel yapısı bu şekilde olan kil mineralleri tabaka ve zincir yapılarına, boyutlarına ve genişleme özelliklerine göre sınıflandırılmıştır (Grim, 1968 ve Meunier, 2005). Bunlar; illite, kaolinit, klorit ve smektit grubu killerdir. Bu çalışmanın kapsamında olan smektit grubu killerin bir alt türü olan montmorillonitlerin ideal formülleri ' $M_y^+ nH_2O(Al_2yMg_y)Si_4O_{10}(OH)_2$ ' şeklindedir.  $M^+$  değişebilir katyondur ve  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  gibi toprak alkali metaller ya da  $Na^+$  gibi alkali metaller olabilir, n katmanlar arası suyun mol olarak miktarıdır. Montmorillonit minerali; iki Si tetrahedralinin arasına Al oktahedralinin girmesiyle oluşan üç tabakalı bir mineraldir. Birim hücreler birbirlerini Van der Waals bağlarıyla tutarlar. Bu bağların çok zayıf olması sonucu kolay ayrılabilir ve elde sabun gibi kaygan bir his bırakırlar. Montmorillonit içeren killer yüksek plastiklik özeliği taşır. Montmorillonit mineralinin diğer önemli bir özeliği de su ile şişmesidir.

Şişme, suyun tabakalar arasında adsorplanmasından ileri gelir. Montmorillonit grubu mineralleri,  $0.05\mu\text{m}$ 'den daha küçük tane büyüklüğüne sahiptir.

İki silisyum tetrahedralin arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu montmorillonit minerali birim katmanı oluşur ve bu yapı kısaca TOT şeklinde simgelenir (Şekil 1.7). Çok sayıda montmorillonit birim katmanlarının üst üste yerleşmesi sonucunda ise montmorillonit tanecikleri oluşur.



**Şekil 1.7:** Montmorillonitin yapısının şematik görünümü

Montmorillonitin Na<sup>+</sup> formu bentonit olarak bilinir ve formülü ' $\text{Na}_{0,33}[(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})(\text{O}(\text{OH}))_2(\text{SiO}_2)_4]$ ' şeklindedir. Na-montmorillonit partikülleri oldukça küçük taneciklerdir, genellikle tek kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık 1 nm'dir. Na-montmorillonit şişme özeliği gösterir.

Bentonit, büyük ölçüde montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile türemiş olan hektorit, nontronit ve saponit gibi mineralleri içeren bir kil çeşididir. Kuvvetli koloidal özeliği olan ve plastikliği yüksek bentonitler, fazla miktarlarda montmorillonit minerali içerdiğinden montmorillonit olarak da ifade edilmektedir. Ana minerali sodyum montmorillonit olan killere sodyum bentonit (Na-B), kalsiyum montmorillonit olan killere ise kalsiyum bentonit (Ca-B) denir. Na-B ve Ca-B karışımı olan bentonitlere de 'Ara bentonit' olarak adlandırılır. Bentonitler; asit, baz, tuz ve çeşitli organik maddelerle etkileştirilerek özellikleri daha da geliştirilebilirler. Bentonitlerin organik maddelerle etkileşimi sonucunda mineral katmanları arasına büyük organik moleküller girmekte; katmanlar arasındaki uzaklık artmakta ve bentonitin adsorplama ve reolojik özellikleri büyük ölçüde değişmektedir (Yıldız, 2004).

Bentonitleri diğer kil minerallerinden ayıran en önemli özellik şişme özeliğidir. Şişme, bentonitin bünyesine fiziksel suyu alarak kristal yapısının genişlemesi olayıdır. Bentonit yaklaşık olarak kendi kütesinin beş katı kadar suyu adsorbe edebilir ve bu suyu

100-150 °C gibi düşük sıcaklıklarda kaybeder. Bentonitler, kurutulduğu zaman ilk hacmine geri döner. Bentonitin bünyesindeki fiziksel su, kilin fiziksel ve kimyasal özeliğini kontrol eden en önemli faktördür.

Kilin su içeriğindeki değişim ile kazandığı özellik plastiklik özeliğidir. Kildeki su miktarının azalması kilin katılaşması, kildeki su miktarının artması ise kile akıcılık özeliği kazandırır. Bentonitler akma noktası, akış tipi, viskozite gibi reolojik özelliğe sahiptir. Bu özellik kilin su içeriği ile değişir. Bentonitlerin birçok kullanımının temelinde, katkı maddelerinin eklenmesi ile viskozite ve tiksotropi (görünür viskozitenin belli bir kayma hızında zamanla değişmesi) özelliklerindeki değişim gelmektedir.

Kil minerallerinin katmanları arasında  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  gibi inorganik ve organik katyonlarla yer değiştirebilen katyonlar vardır. Bu inorganik katyonlara 'değişebilen katyonlar' denir. Montmorillonit mineralinin ve diğer kil minerallerinin 100 gramında bulunan değişebilir inorganik katyonların mili eşdeğer molar kütle sayısına 'katyon değişim kapasitesi' denir.

Montmorillonit kil minerali diğer kil minerallerine göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir ( $\approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Yüzey alanının büyük kısmını mikro ve mezo gözenek duvarları oluşturmaktadır. Bu özeliğinden dolayı adsorplama kapasitesi oldukça yüksektir.

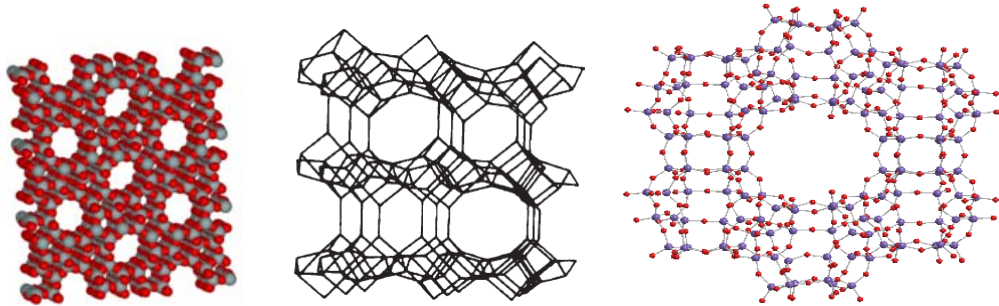
### 1.2.3 Zeolit Mineralleri ile Klinoptilolit Yapısı ve Özellikleri

Zeolit mineralleri ilk kez İsveçli mineralojist B. Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Cronstedt, çeşitli mineral kristallerini ısıttığında bunların toz haline geldiğini ve bu tozların da kaynayan sıvı molekülleri gibi hareket ettiğini gördü. Buradan, Yunanca kaynamak anlamına gelen *zeo* ile taş anlamına gelen *lithos* sözcüklerini birleştirerek kaynayan taş anlamındaki *zeolit* ismini koydu. Daha sonra, zeolit minerallerinin çeşitli tuzların sulu çözeltilerinden metal katyonlarını değiştirdiği gözlemlendi ve diğer doğal ve yapay katyon değiştiricilere de genel olarak zeolit adı takıldı (Erdik ve Sarıkaya, 1984). Ayvazoğlu (2006)'dan özetlenen zeolitlerin yapısı ve özellikleri ile ilgili bilgi aşağıdadır.

Zeolitler volkanik küllerin su ortamında değişime uğraması sonucunda oluşurlar. Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. Zeolitler ' $(\text{M}^+, \text{M}^{2+})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ' genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada  $\text{M}^+$  bir alkali katyon olup genellikle  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  veya nadiren de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{M}^{2+}$  ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  dir.



Herhengi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $\text{SiO}_4$  veya  $\text{AlO}_4$  tetraederleridir. Si ve Al tetraederlerinin oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetridirli parametreler meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler, mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur (Şekil 1.8). Boşluk miktarı, toplam hacmin % 20'si ile % 50'si arasındadır. Zeolit mineralinin en önemli özelliği; bu boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen 'moleküler elek' olmalarıdır. Polieder ve ikincil yapı ünitelerinin farklı olması veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerinin ortaya çıkmasına neden olur. Bu şekilde aynı kimyasal bileşime sahip olan zeolit minerallerinin fizikokimyasal özellikleri değişik olabilmektedir.



**Şekil 1.8:** Zeolit yapısı ile ilgili farklı görünüm (Kırmızı renkli semboller  $\text{SiO}_4$  tetraederlerindeki oksijen atomlarını simgelemektedir)

Klinoptilolit, doğal zeolitlerin başlıca tüketilen, ticari önem taşıyan ve en yaygın olanıdır. Klinoptilolitin yapısal formülü ' $(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$ ' şeklindedir. Klinoptilolit, dünyadaki zeolit türleri arasında en yaygın olan ve yüksek oranda silis içeren bir mineraldir. Yüksek adsorpsiyon, iyon değişimi, kataliz ve dehidrasyon özelliklerine sahiptir.

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan, iyon değişikliği yapabilme, adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanda kullanılmalarına neden olmuştur. Doğal zeolitlerin önemli derecede nem çekme eğilimi de bulunmaktadır. Bu nedenle, kolaylıkla su adsorbe

edebilmektedirler. Ayrıca, kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan adsorpladıkları suyu geri verebilmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle, aktive edilmiş doğal zeolitler, desikant (nem çekici) olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca; zeolitlerin düşük bağıl nemlerde bile nem çekme özelliklerini yitirmemeleri, zeolitlere özgü çok önemli bir özellik olarak ön plana çıkmaktadır. Son yıllarda zeolit minerali iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır (Ayvazoğlu, 2006).

Zeolitlerin metal adsorpsiyonunda kullanılmaları ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Zeolitler doğadaki bollukları (ekonomik) ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeni ile adsorban olarak kullanılmıştır. Ancak, su tutma özelliği nedeni ile geçirgen özellikliğini yitirmesi bunların pratik kullanılabilmesi açısından bir dezavantajdır. Bu durum zeolitlerin kullanım öncesi çeşitli modifikasyon işlemleri ile daha uygun bir adsorbana dönüştürülmesini zorunlu kılmıştır. Bu amaçla yapılan işlemlerden biri zeolitin uygun polimerler kullanılarak hibrit yapılar oluşturulmasıdır (Ulusoy ve Simşek, 2005).

#### **1.2.4 Poliakrilamid Hidrojeli**

Büyük moleküller oluşturmaya yatkın fonksiyonel gruplar bulunduran basit moleküllerin tepkimesi ile oluşan bileşikler polimer olarak tanımlanır. Polimerler zincir yapılarına göre doğrusal polimerler, dallanmış ya da az sayıda çapraz bağlanmış polimerler ve yüksek oranda çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç grupta toplanır. Bu gruplar içerisinde çapraz bağlı polimerler uygun çözücülerde bekletildiğinde şişme özelliği gösterirler. Bu özelliğiyle çapraz bağlı ağ yapılı polimerler 'jel' olarak tanımlanır.

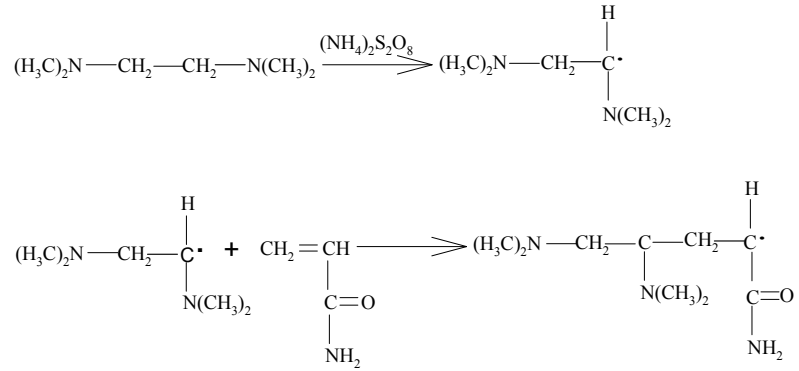
Polimerler içerisinde üç boyutlu çapraz bağlı ve su sever gruplar içeren ağ yapılı polimerler hidrojel olarak tanımlanır. Hidrojeller yapılarına kütlelerinin en az % 20'si kadar su alabilirler. Çapraz bağlı ağ yapıdaki bağlar kovalent ya da iyonik bağlardır. Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral, iyonik hidrojeller ve iç içe girmiş ağ yapılar olmak üzere üç tip hidrojel vardır.

Hidrojel özelliği gösteren bir polimerde su sever gruplar olan hidroksil, karboksil ve karboksilamin ve amit gibi grupların ana zincir ya da yan dallarının bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlanan su, jelin kütlelerini ve hacmini artırır ve jel şişmeye başlar. Bu grupların sayısı arttıkça jelin şişmesi de artar.

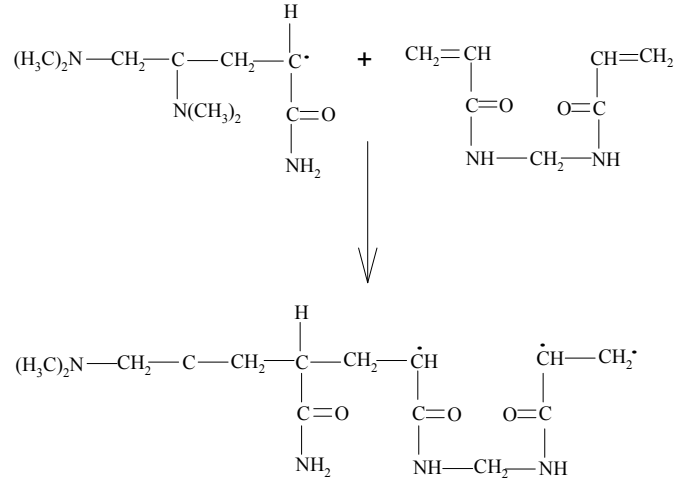
Şişmiş bir jelde polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan bağlı su, polimerin su sevmez grupları çevresinde toplanan ve sıkı bağlı olmayan ara yüzey suyu

ve polimerin gözeneklerini dolduran serbest ya da kütle suyu olmak üzere üç tür su bulunmaktadır.

Bu özellikleri ile artan kullanım alanı bulan polimerlerin içerisinde en yaygın olanlarından biri de poliakrilamid hidrojelidir. Akrilamid'in N,N metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcı ile olası tepkimenin başlama basamağı aşağıda gösterilmiştir (Çaldıran, 1997).



Büyüme basamağında akrilamid radikali çok sayıda çarpışmalarla monomere katılır ve zincir aşağıdaki gibi büyür.



### 1.3 Talyum

Talyum metali 1861 yılında İngiliz kimyager William Crookes tarafından keşfedildi. Metalik talyum ilk kez 1862 yılında Fransız bilim adamı C.Lamny tarafından hazırlandı (Schoer, 1984) ve Talyum, adıyla özdeş olan yayımladığı yeşil spektral çizgi ile tanımlanmış bir element oldu.

Saf talyum dövülerek rulo yapıp levha haline getirilebilecek kadar yumuşak, mavimsi-beyaz bir metaldir ve yer kabuğunda eser miktarda bulunur. Saf halinde renksiz, kokusuz ve tatsız özellik gösteren Talyumun yüksek çözünürlüğe sahip inorganik tuzları toksik özellik gösterir (Moeschilin, 1980). Brom, klor, flor ve iyot ile yaptığı bileşikler reksiz-beyaz veya sarı görünümündedir (EnviroTools, 2002). Talyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.3’de sunulmuştur.

**Çizelge 1.3:** Talyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri (Nriagu, 1998)

Özellik	Değer		
Atom numarası	81	<u>İyonlaşma enerjisi</u>	
Kütle numarası	204.37	1. İyonlaşma enerjisi: 589.4 kJmol <sup>-1</sup>	
Elektronik konfigürasyon	[Xe].4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	2. İyonlaşma enerjisi: 1971 kJmol <sup>-1</sup>	
Elektron ilgisi	20 kJmol <sup>-1</sup>	3. İyonlaşma enerjisi: 2878 kJmol <sup>-1</sup>	
Erime noktası	577 K	<u>İzotopları</u>	<u>Yarılanma süresi</u>
Kaynama noktası	1446 K	<sup>200</sup> Tl	1.087 gün
Yoğunluk	11.85 gcm <sup>-3</sup>	<sup>201</sup> Tl	3.040 gün
Molar hacmi	17.22 mL/mol	<sup>202</sup> Tl	12.23 gün
Özgül ısı	0.129 Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	<sup>203</sup> Tl	Kararlı (% 29.5)
Mineral sertliği	1.2	<sup>204</sup> Tl	3.78 yıl
Isı iletkenliği	0.461 Wcm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	<sup>205</sup> Tl	Kararlı (%70.5)
Buharlaşma entalpisi	65 kJmol <sup>-1</sup>		
Yoğunlaşma entalpisi	182 kJmol <sup>-1</sup>		
Elektronegatiflik	1.62 (Pauling birimine göre)		
	2.25 (Sanderson elektronegativitesine göre)		
Atomik yarıçap	190 pm (Hesaplanan: 156 pm)		
Yükseltgenme basamağı	+3, +1		

Talyum oldukça toksik bir metal olmasına rağmen diğer toksik elementlerden, örneğin kurşun, kadminyum ya da civadan daha az araştırılmıştır. Bunun başlıca nedeni Tl’un doğada eser düzeyde bulunması ve klasik analitik metotlarla ölçülemeyişidir.

Ekonomik olarak talyum diğer eser metaller Pb, Hg, Cr, Ni ve Zn kadar önemli değildir. Talyum nadiren metal-temelli madencilik, cevherleştirme süreçleri ve eritme işlemlerinde nadiren elde edilmekte olup genellikle cevher atıklarıyla birlikte doğaya atılmaktadır (Cheam ve Ark., 1995). Talyumun ekotoksik etkisi Pb ve Hg ile kıyaslanabilir niteliktedir. Kullanım alanları ve ekonomik değeri içinde bulunduğumuz yıllarda baskın olmamasına karşın yüksek teknoloji ve gelecek teknolojilerindeki önemi nedeni ile artan bir Tl talebi vardır (Nriagu, 2003). Örneğin, yüksek sıcaklıkta süper iletken özellik gösteren (Tl-Ca-Ba-Cu-O) gibi bileşimlerin keşfi gibi teknolojik değişimler, Tl'un gelecekte büyük ölçekte potansiyel kirlilik kaynağı olacağını göstermektedir (Asami ve Ark., 1996). Talyum toksikliği şimdilerde büyük önem taşıyabilir ancak belirli madencilik alanlarında ölümcül derecede toksik olduğu bilinen Tl'nin çevredeki düzeylerinin halk sağlığı açısından minimum düzeylerde olması bir zorunluluktur.

### 1.3.1 Talyumun Kullanım Alanları

Talyum ilk kez keşfedildiği 1861'den beri insan ve hayvanlar için toksisitesi bilinen bir ağır metaldir (Grandeau, 1964). Talyum 19. yüzyılda cinsel yolla bulaşan frengi benzeri hastalıklar, sıtma ve tüberküloz tedavisinde kullanılmış, ancak yol açtığı yüksek ölüm ve ağır hastalıklara neden olması sebebiyle 20. yüzyılın başlarından itibaren tedavi amaçlı kullanımı sonlandırılmıştır (Bank ve Ark, 1972; Kazantzis, 2000).

Talyumun ve tuzlarının diğer kullanım alanları imitasyon mücevher üretimi, düşük sıcaklık termometreleri, fare zehri, seramik yarı iletken malzemeler, radyoaktivite ölçümlerinde kullanılan NaI(Tl) gibi sintilasyon dedektörler ve yüksek kırılma indisi katkısı nedeniyle optik lens üretimlerinde kullanılmaktadır (Ramsden, 2002; Arzate ve Santamaria, 1998). Talyum bileşikleri infrared spektrometrelerinde kullanılan cam kristal ve benzeri optik sistemlerde, fotosellerin yapımında ve cam renklendirmede kullanılır. Tl, hidrokarbonlar ve olefinlerin yükseltgenerek polimerleştirilmesi ve epoksi bileşiklerinin elde edilmesinde önemli rol oynar (Zitko, 1975; Kazantzis, 1986).

### 1.3.2 Çevrede Talyum

Nadir bir element olan Talyum, kıtasal kabukta 0.49 ppm ve su kürede 0.013 ppm ortalama derişimlerde bulunur (Delvalls ve Ark., 1999). Kıtasal kabuktaki derişim 0.1-1.7 ppm aralığında olup zenginleşmesi başlıca sülfürlü çinko, bakır ve kurşun cevherleri ile kömürde görülür. Jurasik döneme ait kömür gibi organikçe zengin bileşimlerde 1000 ppm'e ulaşan derişimlere bulunabilir (Smith ve Carson, 1977).

Talyum iki yükseltgenme değerliğine sahiptir;  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$ . Kararlı bileşiklerinin hemen tümünde  $Tl^+$  hali görülür (Shand ve Ark., 1998), bu durum  $Tl^+$ 'ya ait  $E_h$  ve pH değerleri ile tanımlıdır (Vink, 1993).  $Tl^+$ ,  $K^+$  ile benzer özelliklere sahip olup oldukça mobil bir iyondur,  $Tl^{3+}$  ise  $Al^{3+}$ 'ya benzer kimyasal özellik gösteren güçlü bir yükseltgen olarak davranır ve yavaş bir süreçle  $Tl^+$ 'ya indirgenir (Delvalls ve Ark., 1999).  $Tl^{3+}$  asit derişimine bağılı olarak asidik ortamlarda daha kararlı davranır ve genellikle  $Tl^+$ 'ya indirgenir. Örneğin % 1'lik  $HNO_3$  içinde 1 ppb  $Tl^{3+}$  bulunması durumunda indirgenme süreci 48 saatte tamamlanmaktadır. Işığın da  $Tl^{3+}$ - $Tl^+$  indirgenmesinde önemli olduğu gösterilmiştir (Karlsson ve Ark., 2005). Çevrede farklı bileşik ve ortamlar kökenli Tl dağılımı Çizelge 1.4'de, çevre için standartlar ise Çizelge 1.5'de sunulmuştur.

**Çizelge 1.4:** Çevrede Talyum (Twidwell ve Beam, 2002)

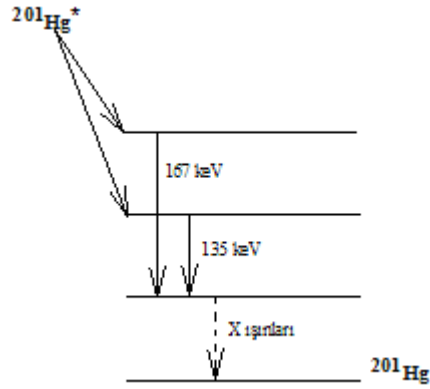
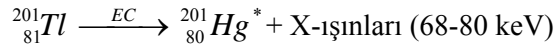
Kaynak	$\mu g/L$ (ppb)	$\mu g/kg$ (ppb)
İçme suyu;	7.2	
Yer altı suyu, nehir suyu	20-24	
Deniz dibi sedimentleri		200-5700
Deniz dibi manganez nodülleri		$\approx 100.000$
Dünyada Termik santraller nedenli çevresel katkı, kg/yıl		599.000
Lanmuchang Tl cevherleri ve çevresel suları	0.4-2.7	720.000-3.800.000
Nanhua Tl cevherleri ve çevresel suları	0.1-16.5	960-1.900
Sülfürlü mineraller: kalkopirit		$\approx 5$
Galen (PbS)		1400-20.000
Sfalerit (ZnS)		8000-45.000
Pirit ( $FeS_2$ )		5000-23.000
Dünyada sülfürlerden üretilen, kg/yıl		15.5000 (1998'de)
Dünyada maden eritme madenciliğinden (Pb, Zn ve Cu) katkı, kg/yıl		>160.000
ABD'de Fe eritme madenciliğinden katkı, kg/yıl		>140.000
Dünya geneli yıllık döngü, kg/yıl		>2.000.000

**Çizelge 1.5:** Talyum için çevre standartları (John Peter ve Viraraghavan, 2004)

Kaynak	Standart, $\mu g/L$ (ppb)
İçme suyu	2
Deniz suyunda insan sağlığına etki	4
İnsan sağlığı için sınır değer	1.7
Toprak için sınır değer	1 mg/kg

### 1.3.3 Radyoizotop; $^{201}\text{Tl}$

Araştırmada kullanılan radyoizotop  $^{201}\text{Tl}$ , siklotronda üretilen  $^{201}\text{Pb}$  radyonüklidinin bozunması sonucu oluşur.  $^{201}\text{Pb}$  siklotronda  $^{203}\text{Tl}$  izotopunun protonlarla bombardımanı sonucu  $^{203}\text{Tl}(p,3n)^{201}\text{Pb}$  nükleer tepkimesi ile elde edilir. 9.4 saat yarılanma süresine sahip olan  $^{201}\text{Pb}$  elektron yakalama (EC) veya  $\beta^+$  bozunma süreci ile  $^{201}\text{Tl}$ 'e dönüşür.  $^{201}\text{Tl}$  ise Şekil 1.9'de gösterilen şematik bozunma ile X ve gama ışınları yayımlayarak kararlı  $^{201}\text{Hg}$ 'ya dönüşür. Yayımlanan  $\gamma$  ışınlarının (135 ve 167 keV) bolluğunun az olması nedeni ile nükleer tıp uygulamalarında tümör görüntülemeye  $^{201}\text{Hg}$ 'in karakteristik X ışınlarından (68-80 keV) yararlanır.



Şekil 1.9: Radyoizotop  $^{201}\text{Tl}$ 'in radyoaktif bozunma süreçleri

## 2. DENEYSEL TEKNİK

### 2.1 DeneYlerin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu araştırma alışmaları Cumhuriyet Üniversitesi (Sivas) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarlarında Ekim 2006-Őubat 2008 tarihleri arasında yapılmıştır. Materyallerin fiziksel özelliklerinin saptanması amaçlı SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri için TÜBİTAK MAM (Gebze/Kocaeli) olanaklarından yararlanılmıştır.

### 2.2 Kullanılan Maddeler

Bu alışmada Na-Bentonit (Sigma, Germany) ve Zeolit ( $\text{SiO}_2$ :%71.89,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :15.16,  $\text{CaO}$ :%6.51,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :%1.80,  $\text{Na}_2\text{O}$ :%1.06 bileşiminde olup TR-ETK007 GmbH tarafından setifikalandırılmıştır, Rota Madencilik/Türkiye) kullanılmıştır. Poliakrilamit (PAA), poliakrilamit-bentonit (PAA-B) ve poliakrilamit-zeolit (PAA-Z) yapılarının hazırlanmasında; akrilamit monomer, başlatıcı amonyum persülfat (Merck), apraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamit, polimerleşme hızlandırıcısı olarak N,N,N',N' tetrametiletilediamin ve Thallium (I) klorür (Sigma) kullanılmıştır.  $\text{Tl}^{3+}$  iyonunun spektrofotometrik tanımlanmasında kompleksleştirici madde olarak 4-(2-pridilazo) resorkinol, PAR (Merck) tercih edilmiştir. Araştırmada kullanılan tüm kimyasalların eser element analizleri için uygun analitik saflıkta olmasına zen gösterilmiştir.

$\text{Tl}^+$  ve  $\text{Tl}^{3+}$  iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında izleyici olarak radyoaktif  $^{201}\text{Tl}$  izotopu kullanılmıştır.  $^{201}\text{Tl}$  zeltisi, Monrol Nükleer rnler A.Ő. (Tübitak MAM Teknoparkı, Gebze/KOCAELİ) tarafından nükleer tıp uygulamaları için  $^{201}\text{Tl}$  enjeksiyonluk zelti olarak hazırlanarak satılmaktadır. Bu rn Cumhuriyet Üniversitesi Tıp Fakültesi Nükleer Tıp Anabilim Dalı'nda da klinik amaçlı kullanılmaktadır, bu araştırmada kullanılan  $^{201}\text{Tl}$  izleyici bu anabilim dalında kullanım sonrası kalan boş Őiřelerden yıkama ile elde edilmiştir. Elde edilen yıkama  $^{201}\text{Tl}$  zeltisi 2500 kat seyreltilmiş izleyicinin üretim tarihini izleyen 10 günlük bir sonrasında 1 mL'lik kısımlar halinde izleyici olarak kullanılmıştır. Elde edilen seyreltik izleyici aktivitesinin 100 Bq'i aşmamasına zen gösterilmiştir. İzleyicinin kullanıldığı tüm işlemlerde radyasyondan korunma ile ilgili kurallara uyulmuş ve zeltiler kurşun blokla çevrili olarak üzerinde radyasyon uyarı etiketi bulunan elik dolapta saklanmıştır.



### 2.3 PAA'nın Hazırlanması

Yaklaşık 3 g PAA hazırlanması için 3 g akrilamid ve 0.3 g çapraz bağlayıcı (N,N'-metilenbisakrilamid) 10 mL suda çözülmüş, üzerine 1 mL amonyum persülfat (20 mgmL<sup>-1</sup>) ve 200 µL hızlandırıcı (N,N,N',N'-tetrametiletilediamin) eklenmiştir. Oluşan jel yıkama suyunun iletkenliği saf su iletkenliğine ulaşana kadar saf su ile yıkanmıştır. Kurutulan örnekler tanecik boyutu 50 mesh olacak şekilde öğütülmüş ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır. Yapısal analizi IR spektrumu ile değerlendirilmiştir.

### 2.4 PAA-B ve PAA-Z'nin Hazırlanması

1.5 g bentonit veya zeolit 20 mL su içerisine alınarak homojenleşene kadar magnetik karıştırıcıda karıştırılmış ve (bentonit veya zeolit/PAA) kütle oranı 1/3 olacak şekilde PAA'nın hazırlanmasında kullanılan maddeler bu karışıma eklenerek PAA-B veya PAA-Z oluşturulmuştur. Jelleşen örnekler alınarak iletkenliğin saf su iletkenliğine ulaşmasına kadar birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Kurutulan örnekler tanecik boyutu 50 mesh olacak şekilde öğütülmüş ve daha sonra kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır. Yapısal analizleri IR spektrumu ile değerlendirilmiştir.

### 2.5 FT-IR Analizleri

B, Z, PAA, PAA-B ve PAA-Z peletleri ilgili örneklerin 5 mg'ı ile 95 mg KBr homojen olacak şekilde öğütülüp mekanik bir presleyicide 10 ton.cm<sup>-2</sup> basınç altında preslenerek hazırlanmıştır. Örneklerin FT-IR spektrumları, saf KBr'nin IR spektrumunun referans seçildiği 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında FT-IR spektrometrede (Mattson 1000, UK) alınmıştır.

### 2.6 SEM Analizleri

Örneklerin SEM görüntüleri TÜBİTAK-MAM'da bulunan JEOL/JSM-6335-F model Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak alınmıştır.

### 2.7 Gama Sayım Sistemi

Yapılan tüm adsorpsiyon araştırmalarında ölçme ve değerlendirmeler radyoaktif <sup>201</sup>Tl izleyicininin 76, 167 ve 135 keV'de gözlenen karakteristik gama ışımalarına ait pik alanlarından yararlanılarak yapılmıştır. Örneklerin aktiviteleri Na(I)Tl dedektör ile

kombine EG&G ORTEC çok kanallı analizör ve ilgili bilgisayar programından (MAESTRO 32, MCA Emulator, ABD) oluşan gama sayım sisteminde sayılmıştır.

### 2.8 $Tl^{+}$ 'nın $Tl^{3+}$ 'ya Yükseltgenmesi

50 mL  $4.9 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (1000 ppm)  $Tl^{3+}$  çözeltisinin hazırlanması için gerekli miktardaki TlCl üzerine 1.5 mL derişik HNO<sub>3</sub> eklenerek ısıtılmış ve beyaz kristal görümlü katı oluşuncaya kadar buharlaştırılmıştır. Oluşan katı 50 mL damıtık suda çözülmüş ve  $Tl^{3+}$  kararlılığını korumak için 50 µL derişik HNO<sub>3</sub> eklenmiştir. Araştırma için sağlanan radyoaktif izleyici  $^{201}Tl^{+}$  değerlikte olduğundan  $Tl^{3+}$  ile ilgili çalışmalar için gerekli izleyicilerin hazırlanmasında da  $^{201}Tl^{+}$ 'ya yukarıda açıklanan yükseltgeme işlemi yapılmıştır.

PAR +2 ve +3 değerlikli metal iyonları ile kompleks oluşturan bir şelattır, bu nedenle  $Tl^{+}$  ile kompleks oluşturmaz. Bu özellikten yararlanarak,  $Tl^{+}$ - $Tl^{3+}$  yükseltgenme dönüşümünün gerçekleştiği PAR testi ile teyit edilmiştir. 50 µL  $Tl^{3+}$  alınarak 3 mL  $6.9 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> PAR (pH=8.5 Tris-HCl tamponu) ile karıştırılmış (Thompson ve Byrne, 1988) oluşan renkli kompleksin soğurum değerleri spektrofotometrik yöntemle (UV-VIS spektrofotometre, SHIMADZU, 160 A model) 510 nm'de okunmuştur.

### 2.9 Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl veya NaOH kullanılarak hazırlanan başlangıç pH aralığı 1-5 olan 10 mL hacimli  $^{201}Tl$  izleyici içeren  $4.9 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (1000 ppm)  $Tl^{+}$  veya  $Tl^{3+}$  çözeltilerine 0.1 g PAA-B veya PAA-Z eklenmiş, 25 °C'a ayarlı su banyosunda 24 saatlik etkileşim sonrasındaki denge çözeltilerinin pH değerleri ölçülmüş ve ilgili iyon adsorpsiyon miktarları gama spektrometrik yöntemle saptanmıştır.

### 2.10 $Tl^{+}$ ve $Tl^{3+}$ Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi

Tüm adsorpsiyon çalışmalarında 0.1 g adsorban 10 mL ilgilenilen iyonların  $^{201}Tl$  izleyici ile etiketli değişen derişimlerdeki [ $9.8 \times 10^{-6}$  ve  $9.8 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (2-2000 ppm)] çözeltileriyle 24 saat etkileştirilmiş ve denge çözeltisindeki iyon derişimi gama spektrometrik yöntemle ölçülmüştür. Araştırmalarda belirli pH ayarlaması yapılmamış, Tl çözeltilerinin kendi ortam pH'lerinde çalışılmıştır.

### 2.11 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimi

Adsorbanların 0.1 g miktarları  $^{201}\text{Tl}$  ile etiketli  $4.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (1000 ppm)  $\text{Tl}^+$  veya  $\text{Tl}^{3+}$  içeren 10 mL çözeltiler ile 5, 25 ve  $40^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda 24 saat etkileştirilmiş ve denge çözeltilerindeki iyon derişimleri gama spektrometrik yöntemle saptanmıştır.

### 2.12 Adsorpsiyon Zamanla Değişimi

0.4 g adsorban örnekleri üzerine  $^{201}\text{Tl}$  ile etiketli 40 mL  $4.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (1000 ppm)  $\text{Tl}^+$  veya  $\text{Tl}^{3+}$  çözeltileri eklenmiş ve zaman aralıkları ile 500  $\mu\text{L}$ 'lik örneklemeler yapılarak denge çözeltilerindeki iyon derişimlerinin zamanla değişimi 4 saat boyunca izlenmiştir. Bu süreyi izleyen süreçteki adsorpsiyon değişiminin anlamlı olmaması nedeni ile 4 saatten uzun ölçümlere gerek duyulmamıştır.

### 2.13 Tekrar Kullanılabilirlik (Rejenerasyon)

0.1 g adsorbanlara (PAA-B ve PAA-Z)  $^{201}\text{Tl}$  ile etiketli 10 mL  $4.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (1000 ppm)  $\text{Tl}^+$  çözeltisinden 24 saat etkileşim süresi ile  $\text{Tl}^+$  adsorpsiyonu sağlanmıştır.  $\text{Tl}^+$  adsorplamış katı fazlar 30 mL  $0.25 \text{ mol L}^{-1}$  HCl ile rejenere edilmiştir. Adsorbanların tekrar kullanılabilirliklerinin araştırılması amacıyla HCl ile işleme tabi tutulan katı fazlar su ile nötralleşinceye kadar yıkanarak tekrar kullanıma hazır hale getirilmişlerdir. Bu işlem her bir adsorbana 5 kullanım için tekrarlanmış, iyon derişimleri gama spektrometrik yöntemle saptanmıştır.

### 2.14 Adsorbanların $\text{Tl}^+$ ve $\text{Tl}^{3+}$ Seçiciliği

0.1 g PAA-B veya PAA-Z,  $\text{Tl}^+$  seçiciliğini araştırmak için  $^{201}\text{Tl}$  ile etiketli 5 mL  $4.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (1000 ppm)  $\text{Tl}^+$  ile etiketsiz eş molar 5 mL  $\text{Tl}^{3+}$  içeren toplam 10 mL çözelti ile etkileştirilmiş ve  $\text{Tl}^+$  adsorpsiyonu gama spektrometrik yöntemle saptanmıştır. Bu işlem  $\text{Tl}^{3+}$  seçiciliği için yine eş molar derişim ve hacimlerde ancak bu kez  $^{201}\text{Tl}$  ile etiketlenmiş  $\text{Tl}^{3+}$  ( $\text{Tl}^+$  etiketsiz) kullanılarak yinelenmiştir.

### 2.15 $\text{Tl}^+$ Adsorpsiyonuna İyonik Şiddet Etkisi

0.1 g PAA-B veya PAA-Z, izleyici ile etiketlenmiş  $4.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (1000 ppm)  $\text{Tl}^+$  ve  $0.01\text{-}0.1 \text{ mol L}^{-1}$  derişim aralığında  $\text{CaCl}_2$  içeren toplam 10 mL'lik çözeltiler ile laboratuvar sıcaklığında karıştırılarak 24 saat etkileştirilmiştir. Denge derişimleri gama spektrometrik yöntemle saptanarak  $\text{Tl}^+$  adsorpsiyonunun iyonik şiddetle değişimi araştırılmıştır.

### 2.16 Adsorbanların $Fe^{3+}$ , $Pb^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ Varlığında $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Seçiciliği

Tl doğada en bol olarak sülfürlü minerallerle birlikte bulunmaktadır; bu minerallerin en yaygın görülme şekli  $FeS_2$  (pirit),  $PbS$  (galen) ve  $ZnS$  (sfalerit) yapıları olduğundan adsorbanların bu iyonlar varlığındaki  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  seçiciliği de araştırma kapsamında değerlendirilmiştir.

0.1 g PAA-B veya PAA-Z  $36.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} Tl^+$  (7500 ppm) ile eş derişimde  $Fe^{3+}$  (2050 ppm),  $Zn^{2+}$  (2400 ppm) veya  $Pb^{2+}$  (7600 ppm) iyonlarından biri, ikisi veya üçünü de içeren izleyici ile etiketli toplam 10 mL hacimdeki çözeltiler ile laboratuvar sıcaklığında 24 saat etkileştirilmiş ve denge çözeltilerindeki  $Tl^+$  gama spektrometrik yöntemle saptanmıştır. Bu işlemler seçiciliğin  $Tl^{3+}$  için de araştırılması amacıyla da yinelenmiştir.

### 2.17 Adsorbanların $Fe^{3+}$ , $Pb^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ Varlığında Derişime Bağlı $Tl^+$ Seçiciliği

0.1 g PAA-B veya PAA-Z'e eşderişimdeki ( $4.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ )  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  çözeltilerinin 1/20, 1/200 ve 1/2000 oranlarında (1000, 100 ve 10 ppm)  $Tl^+$  içermesi koşullarında izleyici etiketli toplam 10 mL hacimdeki çözeltiler ile laboratuvar sıcaklığında 24 saat etkileştirilmiş ve denge çözeltilerindeki  $Tl^+$  gama spektrometrik yöntemle saptanmıştır.

### 2.18 Deniz Suyundan $Tl^+$ Adsorpsiyonu

$Tl^{3+}$  asidik ortamda sınırlı süre kararlı özellik gösterirken pH aralığı 7-8 olan deniz suyu gibi ortamlarda kararsız olup hemen  $Tl^+$ 'ya indirgenerek doyunluk derişiminden yüksek olduğu durumlarda çökme özelliği gösterir. Bu nedenle deniz suyundan adsorpsiyon yalnızca  $Tl^+$  için araştırılmıştır.

0.1 g PAA-B ve PAA-Z izleyici ile etiketli 1, 10, 50, 100 ppm  $Tl^+$  içeren toplam 10 mL deniz suyuyla laboratuvar sıcaklığında karıştırılarak 24 saat etkileştirilmiş ve bu çözeltilerle ilgili denge derişimleri gama spektrometrik yöntemle saptanmıştır.

### 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

#### 3.1 Verilerin Değerlendirilmesi

##### 3.1.1 Adsorpsiyon İzotermelerinin Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon çalışmalarında ölçülen denge derişimleri kullanılarak, adsorplanan Q miktarları (mol kg<sup>-1</sup>),

$$Q = \left[ \frac{C_i - C_d}{g} \right] \times V$$

denkliği ile hesaplanmıştır. Burada C<sub>i</sub>; adsorplananın başlangıç derişimini (mol L<sup>-1</sup>), C<sub>d</sub>; denge derişimini (mol L<sup>-1</sup>), g; adsorplayıcının kütlesini (kg), V ise çözelti hacmini (L) tanımlamaktadır. PAA metal iyonları için adsorban özellik göstermediğinden tüm Q değeri hesaplamalarında adsorban kütlesi (g) kompozitin içerdiği saf B veya Z'nin kütlesi olarak seçilmiştir.

Araştırmada, deneysel yolla elde edilen Q-C<sub>d</sub> izotermelerinin değerlendirilmesinde Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri kullanılmıştır.

Bunlardan Langmuir modelinde adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif merkezler adsorban yüzeyinde homojen dağılmış olup, adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi bu merkezlerin dolması anlamına gelen adsorbana özgü şiddet özellikli bir büyüklüktür. Denklik

$$Q = \frac{K_L C_d X_L}{1 + K_L C_d}$$

ile verilir. Burada Q (mol kg<sup>-1</sup>) her bir denge derişimine (C<sub>d</sub>; mol L<sup>-1</sup>) karşı gelen miktarı, X<sub>L</sub>, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini (mol kg<sup>-1</sup>) ve K<sub>L</sub> (L mol<sup>-1</sup>) ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili olup denge ifade eden parametredir (dağılım katsayısı). Langmuir denkliği boyutsuzluk ayırma faktörü veya denge parametresinin (R) hesaplanması şeklinde de değerlendirilmektedir.

$$R = \frac{1}{1 + K_L C_d}$$

R değerinin; R>1, R=1, 0<R<1.0 ve R=0 olması durumları sırasıyla adsorbanın adsorpsiyon için uygun olmaması (aleyhte), doğrusal olması, uygun olması (lehte) ve tersinmez olması durumlarını öngörür (Doğan, 2003).

Freundlich modelinde adsorpsiyon, adsorban yüzeyinin heterojen özelliği ile değişir ve denklem

$$Q = X_F C_d^\beta$$

ile verilir. Burada adsorplanan madde miktarı ( $Q/\text{mol kg}^{-1}$ ), adsorpsiyon kapasitesi ( $X_F$ ) ve yüzey heterojenliği ( $1/\beta$ ,  $0 < \beta < 1$ ) olarak tanımlanan Freundlich sabitleri ile orantılıdır.

Dubinin-Radushkevich (DR), adsorpsiyonun yüzey gözenekliliği ve gözenek hacmi ile ilgili olduğu varsayımını esas alan bir modeldir. Bu model, adsorpsiyonu enerjetik açıdan da değerlendirir. Adsorplanan miktar ( $Q$ ;  $\text{mol kg}^{-1}$ )

$$Q = X_{DR} e^{-(K_{DR} \varepsilon^2)}$$

maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $X_{DR}$ ;  $\text{mol kg}^{-1}$ ), ortalama adsorpsiyon enerjisi ( $E$ ) ile ilgili aktivite katsayısı ( $K_{DR}$ ;  $\text{mol}^2 \text{J}^2$ ) ve Polanyi potansiyelinin ( $\varepsilon$ ) fonksiyonudur. Polanyi potansiyeli ise

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_d}\right)$$

denkleğinden hesaplanır;  $R$ , ideal gaz sabiti ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ve  $T$  ise mutlak sıcaklıktır. Modelin deneysel verilere uygulanması ile çizilen ( $Q - \varepsilon^2$ ) grafiğinden elde edilen  $K_{DR}$  değeri kullanılarak, bir mol iyonun sonsuz uzaklıktan katı yüzeyine getirebilmek için gerekli olan enerji olarak tanımlanan ortalama adsorpsiyon enerjisi ( $E$ );

$$E = (-2 K)^{-0,5}$$

eşitliğinden hesaplanır (Krishna ve Ark., 2000).

Oluşturulan  $Q-C_d$  izotermelerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyumu SigmaPlot grafik ve istatistik programı kullanılarak bulunan uyumluluk (regresyon) katsayısı 'r' ile denetlenmiştir. Bulunan 'r' değerlerine aşağıdaki t-regresyon testi uygulanmış (Miller ve Miller, 1988) ve anlamlılık için  $p < 0.01$  eşiği seçilmiştir.

$$t = \frac{|r| \sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}}$$

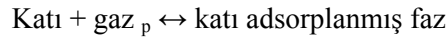
Adsorpsiyon izotermeleri, tek basamaklı adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında da kullanılmaktadır. Örneğin Langmuir denkleğinin kullanıldığı bir tasarım için yazılabilecek denklik

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_d}{\left( \frac{K_L X_L C_d}{1 + K_L C_d} \right)}$$

şeklindedir. Bu denklik kullanılarak V (L) hacmindeki bir atıktaki bulunan  $C_0$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) başlangıç derişimindeki bir metalin,  $C_d$  adsorpsiyon sonrası ulaşılması tasarlanan derişime düşürülmesi için gerekli adsorban kütlesi (W) hesaplanabilir (Doğan, 2003). Denkliğin sağ yanında paydada yer alan ifade Langmuir denklemi olup, denklik diğer modeller için de düzenlenebilir.

### 3.1.2 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişiminin (Termodinamik) Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon sırasında entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi



şeklinde yazılabilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli ' $\mu$ ', gazın  $\mu = \mu^0 + RT \ln(p/p^0)$  kimyasal potansiyeline eşit olacağından

$$\ln(p/p^0) = (\mu - \mu^0)/RT = \Delta G/RT$$

$$\Delta G = RT \ln(p/p^0) = -RT \ln K$$

eşitliği yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında,  $K = 1/(p/p^0)$  ilişkisi vardır. Burada  $\Delta G$  adsorpsiyon serbest entalpisini göstermektedir. Yukarıdaki bağıntılar kullanılarak ve seyreltik çözeltiler için basınç yerine derişim (C) alınarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile van't Hoff eşitliği bulunur.

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_n = - \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_n = - \left( \frac{\partial \ln C}{\partial T} \right)_n = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{q_i}{RT^2}$$

Buradaki  $\Delta H$  adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısısı ( $q_i$ ) adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Adsorpsiyon serbest entalpsi ( $\Delta G$ ), adsorpsiyon entalpsi ( $\Delta H$ ) ve adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S$ ) arasındaki

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ilişkinin van't Hoff eşitliği ile birleştirilerek düzenlenmesinden ise,

$$\ln K = - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

denkliği elde edilir. Bu araştırmada, ilgilenilen adsorbana sabit bir derişimden 3 farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon çalışmasından adsorplanan miktar ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) ile denge derişimi ( $\text{mol L}^{-1}$ ) arasındaki orandan K değerleri (dağılım katsayısı,  $\text{L kg}^{-1}$ ) hesaplanmış ve bunların  $\ln K - 1/T$  doğrusal ilişkisinden yararlanılarak; doğrunun eğim ve kesiminden

$\Delta H$  ve  $\Delta S$  hesaplanmıştır.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ilişkisinden de  $T=298$  K için  $\Delta G$  hesaplanmıştır (Cestari ve Ark., 2006).

### 3.1.3 Adsorpsiyonun Zamanla Değişiminin (Kinetik) Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamaya yönelik araştırmalar bir sulu fazdan katı faza adsorpsiyonun ikinci dereceden bir kinetik ifade ile açıklanabileceğini kanıtlamıştır (Ho ve McKay, 1999; Smiciklas ve Ark., 2006). Bir adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden olması, adsorpsiyonun derişime bağımlı olduğunu ve hız belirleyen basamağın kimyasal bir süreçle (iyon değişimi veya kompleks oluşumu) ilgili olduğunu kanıtlar (Smiciklas ve Ark., 2006). İkinci derece ifadesi yalancı ikinci derece adsorpsiyon denklemi olarak da bilinen

$$\frac{t}{Q_d} = \frac{1}{kQ_k^2} + \frac{t}{Q_k}$$

eşitliğidir. Burada  $Q_d$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) herhangi bir  $t$  süre (dk) sonunda deneysel hesaplanmış adsorplanan miktarı,  $k$  ( $\text{mol}^{-1} \text{kg dk}^{-1}$ ) ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini ve  $Q_k$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) ise deneylerden bulunan verilerden elde edilen  $(t/Q_d - t)$  grafiğinin yalancı ikinci derece denkleme uyumundan bulunan adsorpsiyonun sona erdiği durumdaki adsorplanan miktarın kuramsal değerini tanımlamaktadır. Bir adsorpsiyon kinetiğinin araştırılmasında adsorpsiyonun izlenme süresinin yeterli olduğunun kanıtı araştırma sonucunda ulaşılan  $Q_d$  değerlerinin  $Q_k$  değerine ne kadar yakın bulunmuş olduğudur. Adsorpsiyonun başlangıç hızının 'H' ( $\text{mol kg}^{-1} \text{dk}^{-1}$ ) hesaplanmasında ise

$$H = kQ_k^2$$

denklemini kullanılır.

Weber ve Morris'e (1963) göre hız belirleyen basamağın adsorban parçacıkları içindeki taşınım (intraparticle diffusion) olması durumunda 'k<sub>i</sub>' parçacık içindeki taşınım hız sabiti olmak üzere

$$Q_d = k_i t^{0.5}$$

denkliğine göre çizilen  $(Q_d - t^{0.5})$  grafiğinin orijinden geçen bir doğru vermesi gerekir, aksi takdirde elde edilen grafik iki doğrusal bileşenden oluşur. Smiciklas ve arkadaşlarına (2006) göre bunlardan ilki yüksek eğime sahip ve adsorban-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen adsorban yüzeyine adsorplanan türün hızlı taşınımını (derişime bağı kimyasal



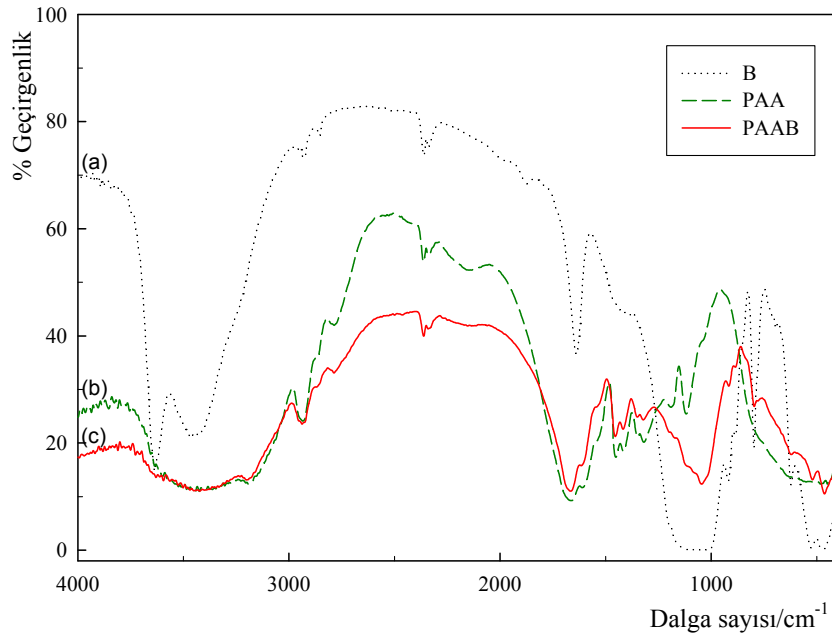
adsorpsiyon süreci) gösterir. İkincisi ise ilk sürecin tamamlanmasını (yüzeyin dolmasını) izleyen oldukça düşük eğimli (yataylaşan) ve parçacık içi taşınım hızını tanımlayan doğrusaldır (eğimi parçacık içi taşınım hız sabitini tanımlar). Bu çalışmada deneysel verilerden yararlanarak ' $t/Q_d - t$ ' ve ' $Q_d - t^{0.5}$ ' grafikleri çizilmiş ve bunların değerlendirilmesinden de yukarıda açıklanan kinetik parametreler bulunarak tartışılmıştır.

Grafikler grafik ve istatistik programı kullanılarak değerlendirilmiş ve ilgilenilen kinetik modellere uyumluluk (regresyon) katsayısı ' $r$ ' ile denetlenmiştir. Bulunan ' $r$ ' değerlerine bölüm 3.1.1'de açıklanan t-regresyon testi uygulanmış ve anlamlılık için  $p < 0.01$  eşiği seçilmiştir (Miller ve Miller, 1989).

### 3.2 B, Z, PAA, PAA-B ve PAA-Z'nin Yapısal Karakterizasyonu

#### 3.2.1 B, PAA ve PAA-B'nin Yapısal Karakterizasyonu

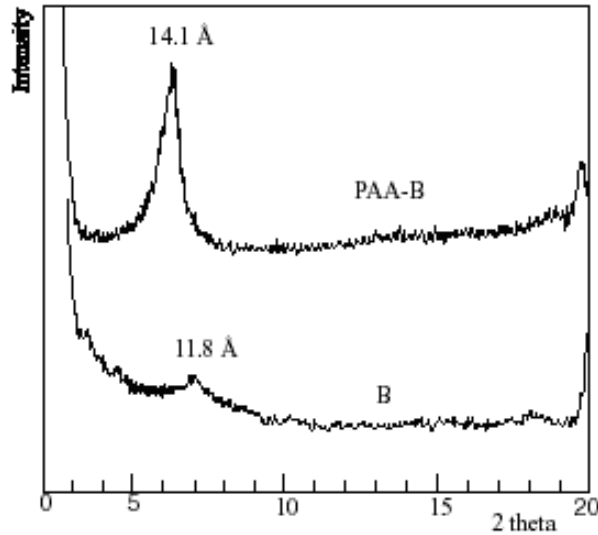
Bu kısımda B, PAA ve PAA-B Mineral/Polimer/Kompozit yapılarının tanımlanmasında kullanılan FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır. B, PAA ve PAA-B'e ait FT-IR spektrumları Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: B, PAA ve PAA-B'nin FT-IR spektrumları (Pelet içerikleri B için %2 iken PAA ve PAA-B için %5'dir.)

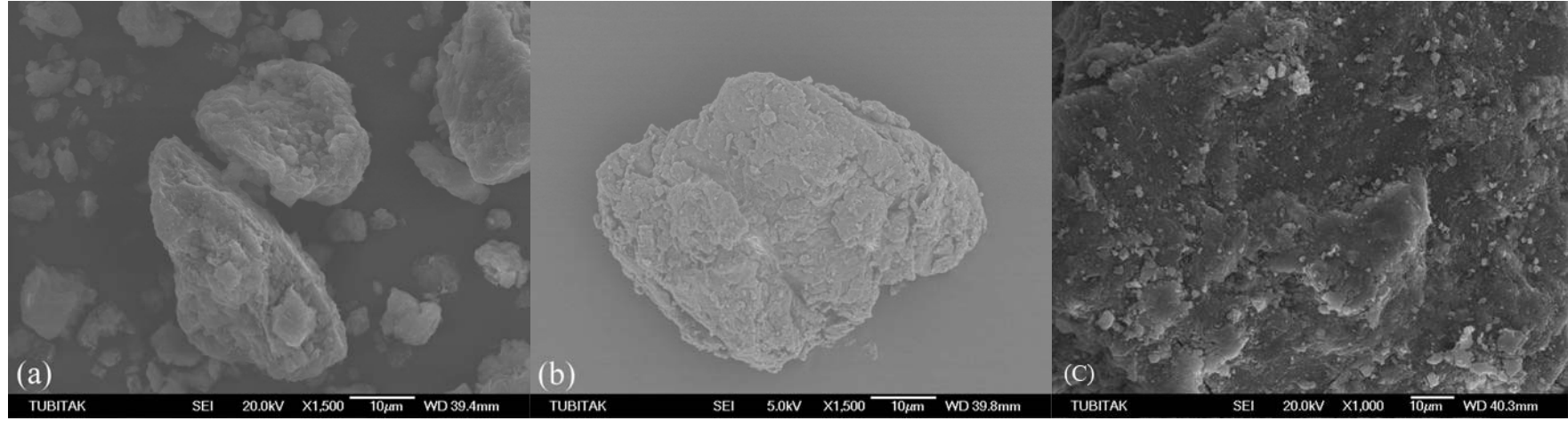
(a)'da bentoniti karakterize eden  $3650$  ve  $808\text{ cm}^{-1}$  piklerinin (Mg, Al)..O..H;  $1650$  ve  $3300-3450\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin O-H;  $460$  ve  $1060\text{ cm}^{-1}$  merkezli piklerin Si-O; yaklaşık  $530\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin ise Si-O-Al gerilme titreşimine ait pikler olduğu saptanmıştır (Ulusoy ve Ark., 2002; Eren ve Afşin, 2007). (b)'de  $1655$ ,  $1620$ ,  $1570$   $1250\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar amit gruplarına ait  $\text{NH}_2$ ,  $2930\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik güçlü C-H,  $1680\text{ cm}^{-1}$ 'deki güçlü bant amit grubundaki karbonile ( $-\text{C}=\text{O}$ ) ve  $1400-1425\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki güçlü bant C-N'e ait titreşim frekanslarını tanımlamaktadır (Madejova ve Ark., 2001; Chiem ve Ark., 2005; Adhikary ve Ark., 2005). PAA-B (c) spektrumunda B'ye  $3650$ ,  $1650$ ,  $3300-3450$ ,  $460$  ve  $808\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ile PAA'ya ait  $1250$ ,  $1400-1425$ ,  $1680$  ve  $2930\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin görülmesi PAA-B kompozitinin B ve PAA bileşiminde olduğunun kanıtı olarak gösterilebilir.

Bentonitin tabakalar arası uzaklık değişimi Ulusoy ve ark. (2002)'den alınan Şekil 3.2'de görülmektedir. B yapısına PAA'nın katılması ile B tabakaları arası uzaklığı  $2.3\text{ \AA}$  ( $0.23\text{ nm}$ ) açılmıştır ( $11.8\text{ \AA}$ ' den  $14.1\text{ \AA}$ 'e). Bu sonuç PAA-B yapısının tabakalı bir nano-kompozit olduğunun kanıtıdır (Alexandre ve Dubois, 2000).



Şekil 3.2: B ve PAA-B'e ait XRD spektrumu (Ulusoy ve ark., 2002)

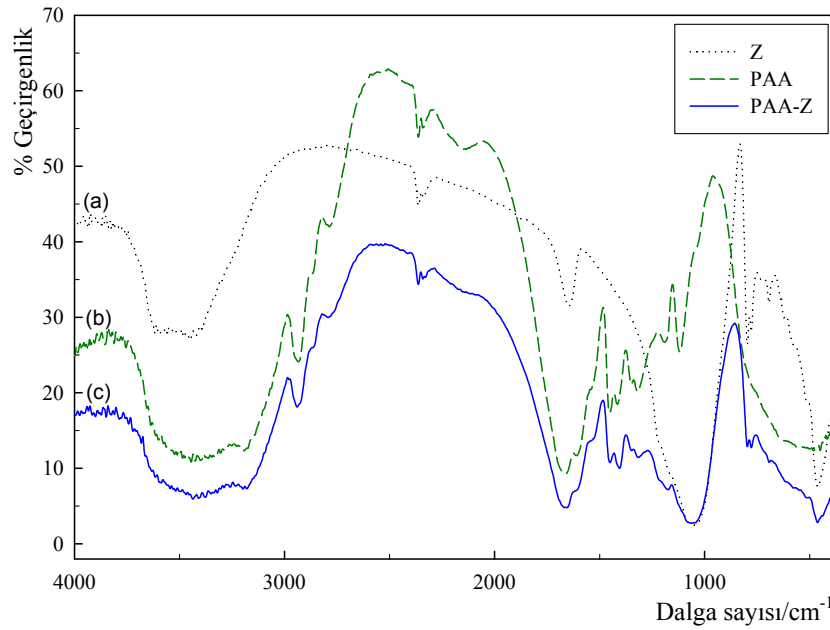
B, PAA ve PAA-B'nin SEM görüntüleri kıyaslandığında (Şekil 3.3) PAA-B yüzey morfolojisinin kendi bileşeni olan her iki yapıdan da farklı olduğu net bir şekilde görülmektedir. PAA-B'nin SEM görüntüsündeki zemin PAA ile ilgili amorf yapıyı gösterirken, bu yapı üstüne dağılmış şekilde görülen mineral kristalleri B'yi temsil eden görüntülerdir.



Şekil 3.3: B (a), PAA (b) ve PAA-B'nin (c) SEM görüntüleri

### 3.2.2 Z, PAA ve PAA-Z'nin Yapısal Karakterizasyonu

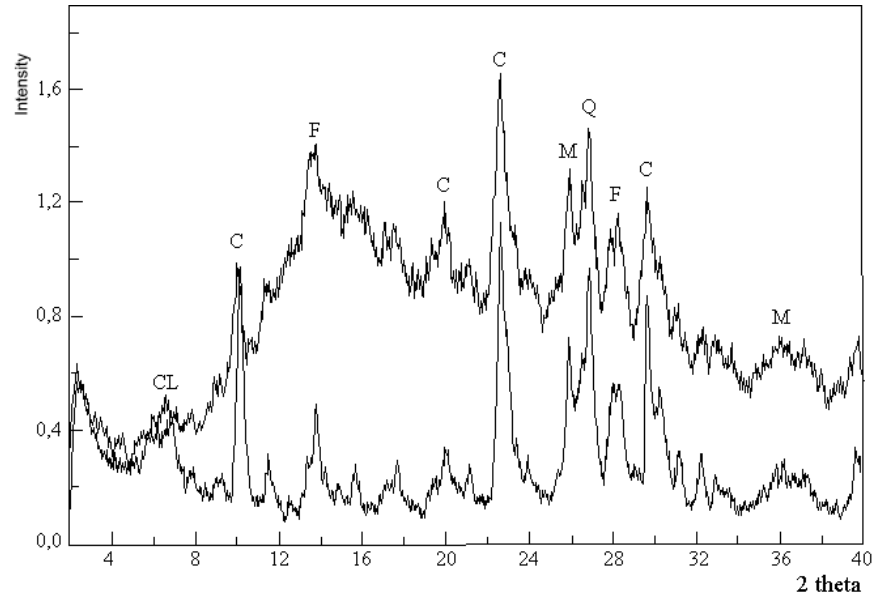
Bu kısımda Z, PAA ve PAA-Z Mineral/Polimer/Kompozit yapılarının tanımlanmasında kullanılan FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır. Z, PAA ve PAA-Z'e ait FT-IR spektrumları Şekil 3.4'de verilmiştir.



**Şekil 3.4:** Z, PAA ve PAA-Z'nin FT-IR spektrumları (Pelet içerikleri Z için %2 iken PAA ve PAA-Z için %5'dir.)

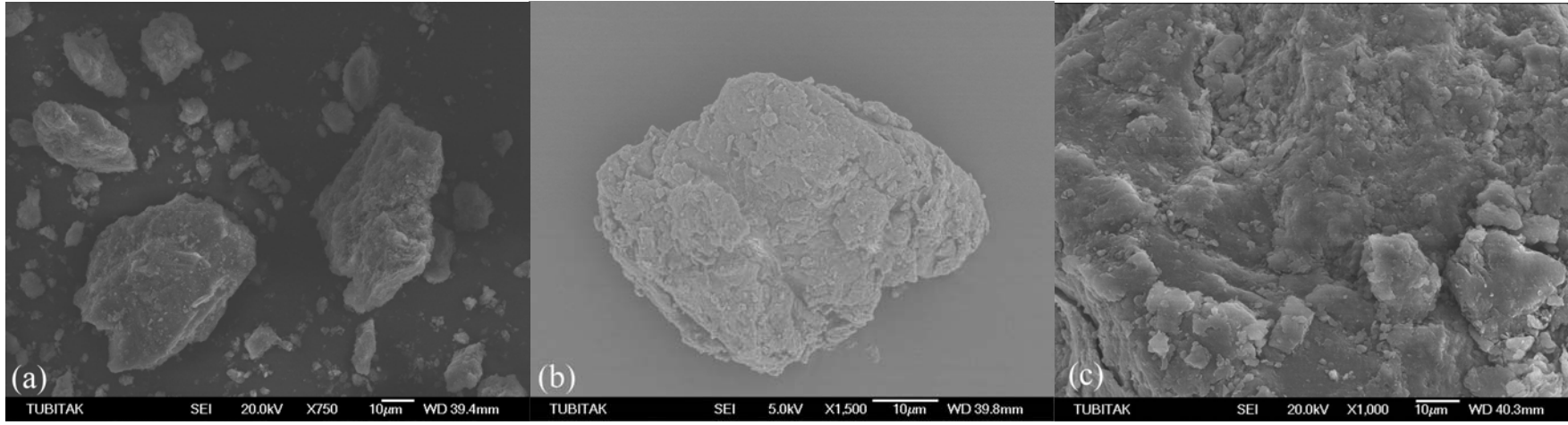
(a)'da  $3100-3700\text{ cm}^{-1}$ 'de aralığında görülen geniş bant ve  $1620\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik zeolit ağı içerisine tutuklanmış su moleküllerine ait O-H; yaklaşık  $1130\text{ cm}^{-1}$ 'deki tek pik ile parmak izi bölgede görülen  $400-800\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise Si-O-Al asimetrik gerilimlerle ilgilidir. (Lee ve Ark., 2002; Ulusoy ve Şimşek., 2005; Linares ve Brikgi., 2006). (b)'de  $1655, 1620, 1570, 1250\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar amit gruplarına ait  $\text{NH}_2$ ,  $2930\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik güçlü C-H,  $1680\text{ cm}^{-1}$ 'deki güçlü bant amit grubundaki karbonile ( $\text{-C=O}$ ) ve  $1400-1425\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki güçlü bant C-N'e ait titreşim frekanslarını tanımlamaktadır (Madejova ve Ark., 2001; Chiem ve Ark., 2005; Adhikary ve Ark., 2005). Z ve PAA için yukarıda tanımlı piklerin PAA-Z spektrumunda da (c) görülmesi PAA-Z'nin bileşenlerinin PAA ve Z olduğunun kanıtıdır.

Ulusoy ve Şimşek (2005) tarafından yayınlanan zeolite ait XRD spektrumları da oluşan kompozitin Z ve PAA'dan oluştuğunu kanıtlamaktadır (Şekil 3.5); Z yapısına PAA'nın katılmasıyla piklerde kayma olmamış ancak zemin şiddetinde bir artış olmuştur. Bu artış zeolitin kristal yapısını kaplayan amorf yapıdaki PAA nedenlidir. Pik yerlerindeki değişmezlik kompozit bünyesindeki Z'nin yapısal olarak değişmediğini ve Z'nin kristal halde PAA içine dağılmış bir şekilde bulunduğunu göstermektedir. Bu tip bir yapılanma Alexandre ve Dubois (2000) tarafından yapılan kompozit sınıflandırmasına göre faz farklı mikro-kompozit olarak değerlendirilmiştir.



**Şekil 3.5:** Z (düşük spektrum) ve PAA-Z'e ait XRD spektrumu [Ulusoy ve Şimşek, 2005 (CL: kil, C: klinoptolit, F:feldispat, M: mordenit, Q: kuartz)]

Z, PAA ve PAA-Z'nin SEM görüntüleri kıyaslandığında da (Şekil 3.6) PAA-Z yüzey morfolojisinin kendi bileşeni olan her iki yapıdan da farklı olduğu görülmektedir. PAA-Z'nin SEM görüntüsündeki zemin PAA ile ilgili amorf yapıyı, bu yapı üstüne dağılmış şekilde görülen mineral kristalleri ise Z'nin görüntüleridir.



Şekil 3.6: Z (a), PAA (b) ve PAA-Z'nin (c) SEM görüntüleri

### 3.2.3 PAA-B ve PAA-Z'nin Şişme Özellikleri

Her iki kompozit adsorbanın da ortak bileşeni olan PAA bir hidrojel olması nedeni ile yüksek miktarda su tutma kapasitesine sahiptir. Bu özellik PAA bünyesine adsorban olarak hapsedilen B ve Z için sulu çözeltilerden iyon taşınması için bir köprü ortam sağlar. Kompozit ve bileşenleri için % su tutma kapasiteleri B için şişme değerleri B için %1150, Z için %200, PAA ve PAA-Z için %1400, PAA-B için ise %1700 olarak rapor edilmiştir (Ulusoy ve Şimşek, 2005).

### 3.3 PAA-B ve PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Adsorpsiyonu

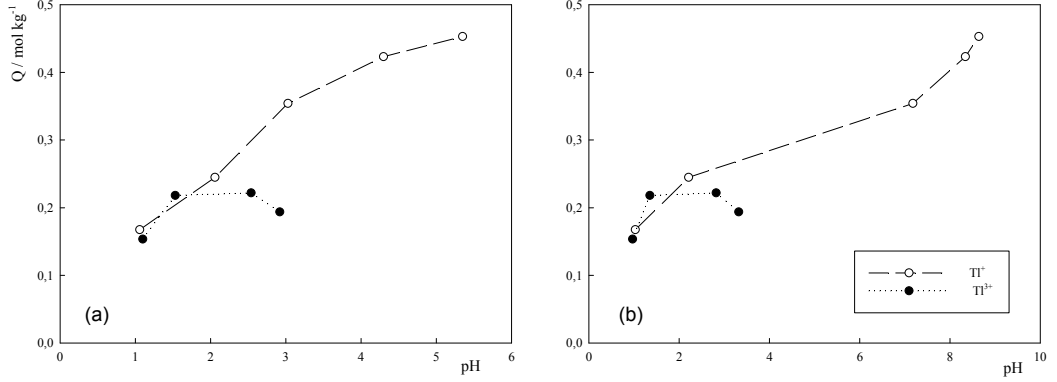
Bu bölümde PAA-B ve PAA-Z'nin  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  iyonlarını adsorplama özelliklerinin pH ve derişim ile değişimi, izleyen bölümlerde ise PAA-B ve PAA-Z'nin  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  iyonlarını adsorplama özellikleri sıcaklık (termodinamik), zamana bağlı (kinetik) değişimleri, adsorbanların tekrar kullanılabilirlik özellikleri ve bunlara ek olarak adsorpsiyona ortam iyon şiddeti, sülfürlü mineral kökenli Fe, Pb ve Zn iyonları ve deniz suyu ortamının etkileri de bulguları sunularak tartışılmıştır.

#### 3.3.1 PAA-B ve PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Adsorpsiyonunun pH ile Değişimi

Farklı başlangıç pH değerlerine ayarlanmış ve sabit derişimde (1000 ppm)  $Tl^+$  veya  $Tl^{3+}$  içeren çözeltilerden adsorplanan miktarların başlangıç ve adsorpsiyon sonrası pH değerleri ile değişimi PAA-B için ve PAA-Z için Çizelge 3.1-3.2 ve Şekil 3.7-3.8'de sunulmuştur.  $Tl^+$ , pH≈6'da çökme,  $Tl^{3+}$  ise pH>3 değerlerinde  $Tl^+$ 'ya indirgenme eğilimindedir. Bu nedenle başlangıç pH değerleri  $Tl^+$  için 1.0-5.4  $Tl^{3+}$  için ise 1.0-3.0 aralığında seçilmiştir.

**Çizelge 3.1:** PAA-B'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi

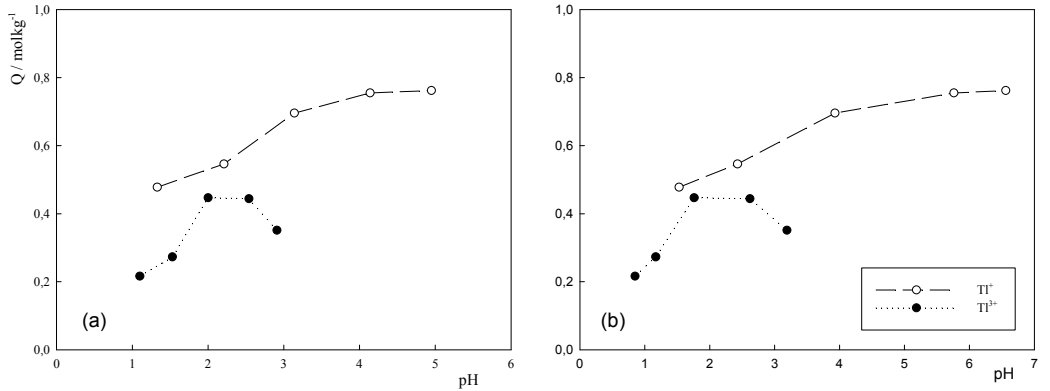
$Tl^+$			$Tl^{3+}$		
Başlangıç pH	Denge pH	Q(mol kg <sup>-1</sup> )	Başlangıç pH	Denge pH	Q(molkg <sup>1</sup> )
1.0	1.0	0.18	1.1	1.0	0.15
2.1	2.2	0.24	1.5	1.3	0.22
3.0	7.2	0.36	2.5	2.8	0.22
4.3	8.3	0.42	2.9	3.3	0.20
5.4	8.6	0.45			



**Şekil 3.7:** PAA-B'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği (a) Q-başlangıç pH' ı (b) Q-adsorpsiyon sonrası denge pH

**Çizelge 3.2:** PAA-Z'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi

$Tl^+$			$Tl^{3+}$		
Başlangıç pH	Denge pH	Q(mol $kg^{-1}$ )	Başlangıç pH	Denge pH	Q(mol $kg^{-1}$ )
1.3	1.5	0.48	1.1	0.9	0.22
2.2	2.4	0.54	1.5	1.2	0.27
3.1	3.9	0.69	2.0	1.8	0.45
4.1	5.8	0.75	2.5	2.6	0.44
4.9	6.7	0.78	2.9	3.2	0.35



**Şekil 3.8:** PAA-Z'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği (a) Q-başlangıç pH' ı (b) Q-adsorpsiyon sonrası denge pH



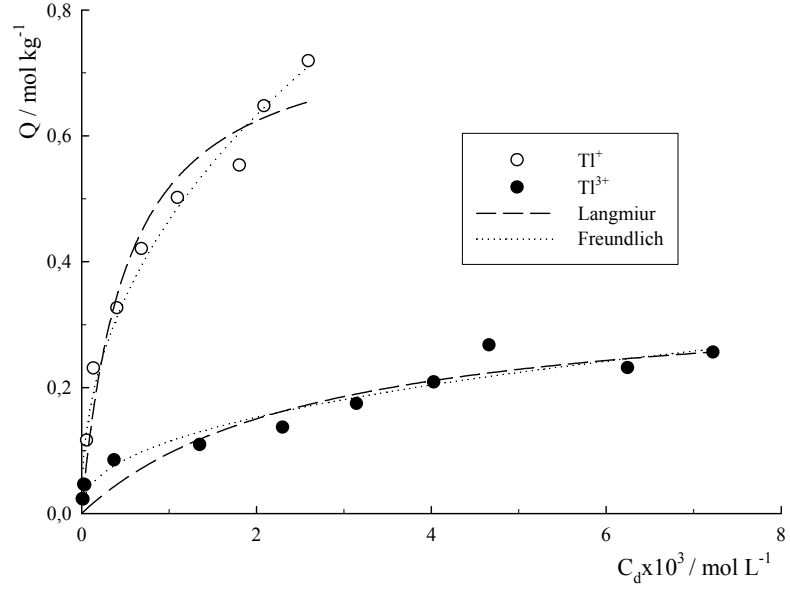
Metal tuzlarının sulu çözeltileri genellikle asidik özellik gösterir. Bu özellik sulu ortamdaki metal iyonlarının hidratize olması yani metal iyonlarının oksijen üzerindeki elektronların daha çok metal iyonuna yönelmesi ve bunun sonucu olarak hidrasyona neden olan su moleküllerinin çözelti ortamına  $H^+$  iyonu verme eğiliminin artması ile açıklanır. Nitekim, örneğin 1000 ppm  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  iyonlarını içeren çözeltilerinin pH değerleri sırasıyla 5.5 ve 2.5 civarındadır.

$Tl^+$  iyonu için her iki adsorbanda da görülen ortak özellik başlangıç pH'larına kıyasla adsorpsiyon sonrası denge pH'larının artmış olmasıdır. Bu durum  $Tl^+$  iyonunun katıya tutunma eğiliminin katıdaki değişebilir metal katyonlarından fazla olmasıyla açıklanabilir.  $Tl^{3+}$  iyonları için de benzer eğilim görülmüş ancak pH artışı  $Tl^+$  için gözlenenden daha azdır, yani  $Tl^{3+}$  iyonunun çözeltide kalma isteği daha fazladır. Sonuç olarak her iki adsorban için de  $Q_{PAA-Z} > Q_{PAA-B}$  olmak üzere  $Tl^+$  adsorpsiyonu  $Tl^{3+}$ 'dan daha büyük olarak gözlenmiştir.

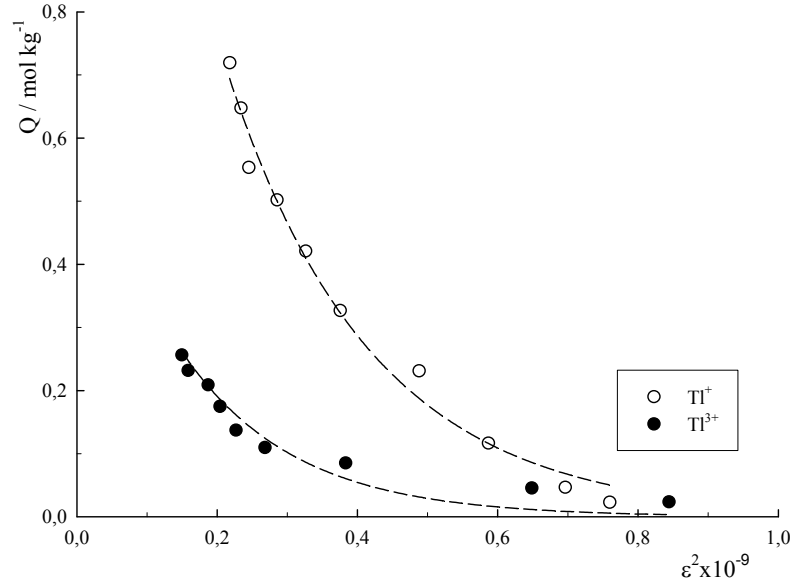
### 3.3.2 Z, PAA-Z ve PAA-B'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Adsorpsiyonunun Derişimle Değişimi

İlgilenilen adsorbanlara  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunu çalışmalarından elde edilen adsorpsiyon denge derişimleri ve bunlar için hesaplanan Q değerleri ise Ek 1-3'de verilmiştir. Bu verilerden elde edilen (Q-C<sub>d</sub>) deneysel izotermi ve bu izotermilerin Langmiur, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine Z için Şekil 3.9 ve 3.10, PAA-Z için Şekil 3.11 ve 3.12, PAA-B için ise Şekil 3.13 ve 3.14'de verilmiştir. Çizelge 3.3 tüm adsorbanlar için uyumu denetlenen modellerden türetilen parametreleri içermektedir.

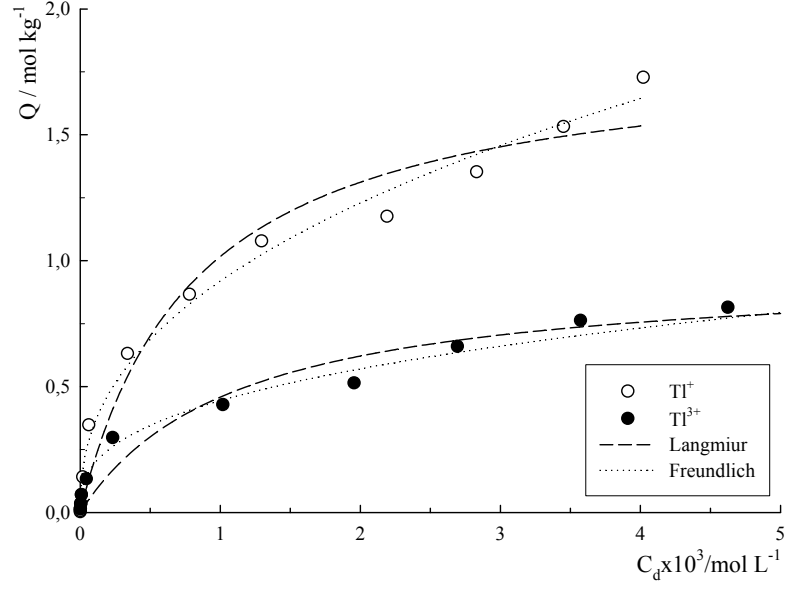
Elde edilen izoterm görünümlerinin, her iki adsorbanın da  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  iyonlarına yüksek ilgisi olduğu ve adsorpsiyonun kimyasal nitelik gösterdiği anlamını taşıyan Giles sınıflandırmasına göre L tipde olduğu bulunmuştur (Giles, 1973). Adsorplanan miktarlar artan derişimle birlikte başlangıçta hiperbolik olarak artmakta, bu artışı izleyen süreçte ise bir platoya ulaşmaktadır. Bu plato Langmiur modeline göre adsorbanın 'tek tabaka kapasitesinin,  $X_L$ ' dolduğunu tanımlamaktadır. Bu durum, adsorban yüzeyinin gözenekliliği ve bunların dağılımını esas alan Freundlich modeli için  $X_F$ , adsorpsiyonu daha çok enerjetik açıdan değerlendiren Dubinin-Raduskevich modeli için ise  $X_{DR}$  değerine ulaşılması anlamındadır. D-R modelinden türetilen adsorpsiyon serbest enerjisi bu kısımda sunulmamış, konunun uygunluğu düşünülerek adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi (termodinamik) kapsamında değerlendirilmiştir.



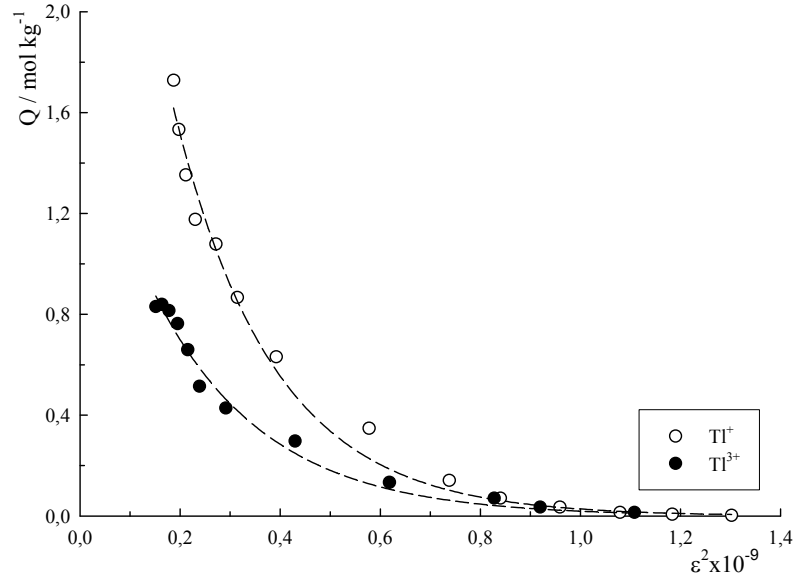
Şekil 3.9: Zeolit'e  $\text{TI}^+$  ve  $\text{TI}^{3+}$  adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmiur ve Freundlich modellerine uyumu



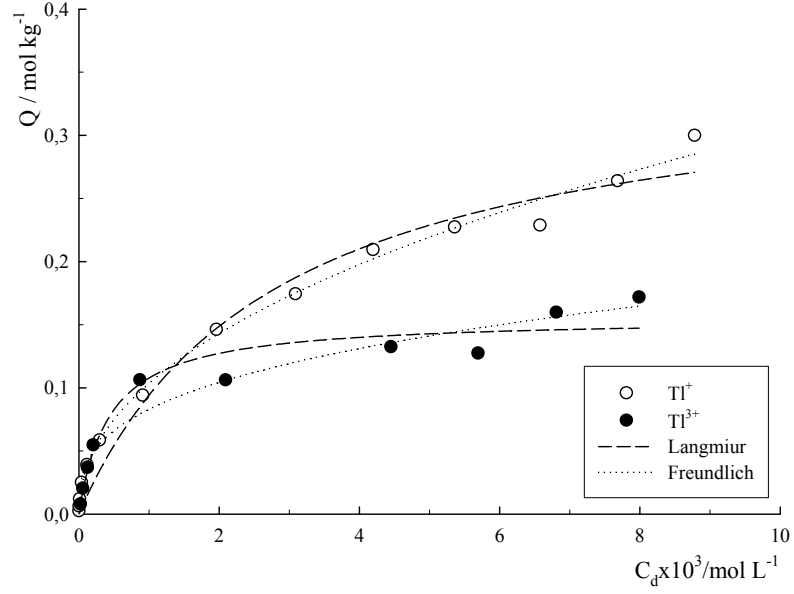
Şekil 3.10: Zeolit'e  $\text{TI}^+$  ve  $\text{TI}^{3+}$  adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu



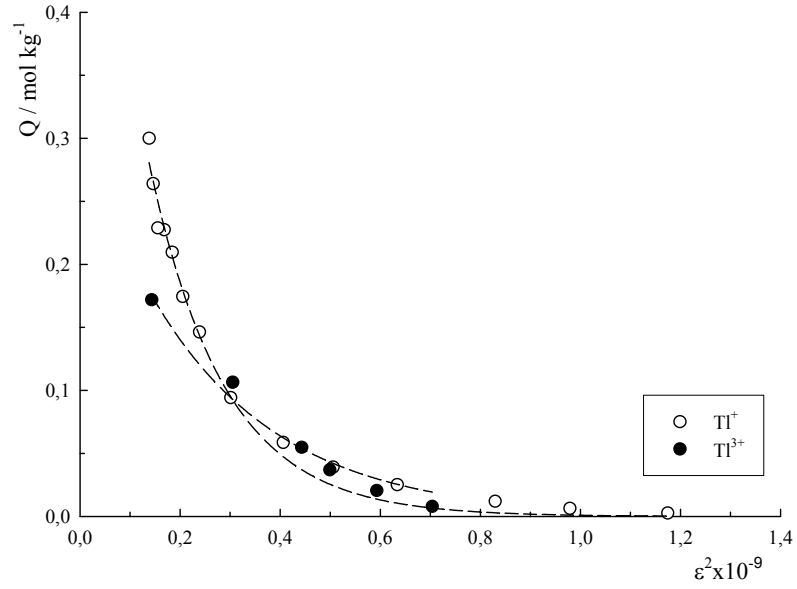
Şekil 3.11: PAA-Z'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmiur ve Freundlich modellerine uyumu



Şekil 3.12: PAA-Z'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu



Şekil 3.13: PAA-B'ye  $\text{Tl}^+$  ve  $\text{Tl}^{3+}$  adsorpsiyonunun derişimle değişimi ve bunların Langmiur ve Freundlich modellerine uyumu



Şekil 3.14: PAA-B'ye  $\text{Tl}^+$  ve  $\text{Tl}^{3+}$  adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich modeline uyumu

**Çizelge 3.3:** Z, PAA-Z ve PAA-B'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  iyonlarının adsorpsiyon izotermlerinden türetilen Langmiur, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich parametreleri

	Langmiur			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	$X_L/mol\ kg^{-1}$	$K_L/Lmol^{-1}$	* $R^2$	$X_F$	$\beta$	* $R^2$	$X_{DR}$	$-K_{DR} \times 10^9$	* $R^2$
<u><math>Tl^+</math></u>									
Z	0.78	1947	0.971	9.94	0.44	0.982	1.99	4.85	0.988
PAA-Z	1.85	1220	0.972	16.71	0.42	0.992	4.14	5.02	0.990
PAA-B	0.36	357	0.977	2.60	0.47	0.995	0.70	6.65	0.989
<u><math>Tl^{3+}</math></u>									
Z	0.35	131	0.896	2.05	0.42	0.937	0.64	6.27	0.946
PAA-Z	0.97	903	0.962	5.39	0.36	0.986	1.73	4.52	0.986
PAA-B	0.16	2258	0.945	0.81	0.33	0.947	0.31	3.94	0.978

\*İstatiksel olarak anlamlı korelasyon,  $p < 0.01$

Langmiur modelinden bulunan ‘tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri,  $X_L$ ’ kıyaslandığında sıralamanın  $Tl^+ > Tl^{3+}$  olarak PAA-Z>Z>PAA-B özellik gösterdiği görülür. Freundlich ve D-R modellerinden bulunan  $X_F$  ve  $X_{DR}$  değerleri de aynı eğilimi teyit etmektedir.

Adsorpsiyonun istemliliğinin ölçüsü olan  $K_L$  değerleri kıyaslanmasından  $Tl^+$  için PAA-Z>Z>PAA-B sıralamasında,  $Tl^{3+}$  için ise PAA-B>PAA-Z>Z sıralamasında olduğu bulunmuştur. Bu sıralama Freundlich modelindeki heterojenlik ölçüsü  $\beta$  (azalan değer artan ilgi) ve D-R modelindeki  $K_{DR}$  değerleri sıralamasıyla uyum içerisinde.

Sonuç olarak adsorpsiyon kapasiteleri ve istemlilik değerleri ortak olarak değerlendirildiğinde zeolitın PAA ile kompozit olarak kullanımının adsorpsiyon istemliliğini çok fazla etkilemediği ancak kapasiteyi anlamlı bir şekilde arttırdığı görülmektedir. Bu tartışma, bentonitin sulu çözeltilerde koagülasyon/agregasyon nedenli olarak pratik kullanımı mümkün olmadığından kompozit halinde sağladığı pratiklik üstünlüğü ile bir avantaj sağlamasından dolayı yapılmamıştır. Hem B, hemde Z’nin kompozit olarak kullanımının kazandırdığı avantaj nedeni ile bu bölüm sonrası çalışmaların tümü yalnızca PAA-B ve PAA-Z ile ilgilidir.

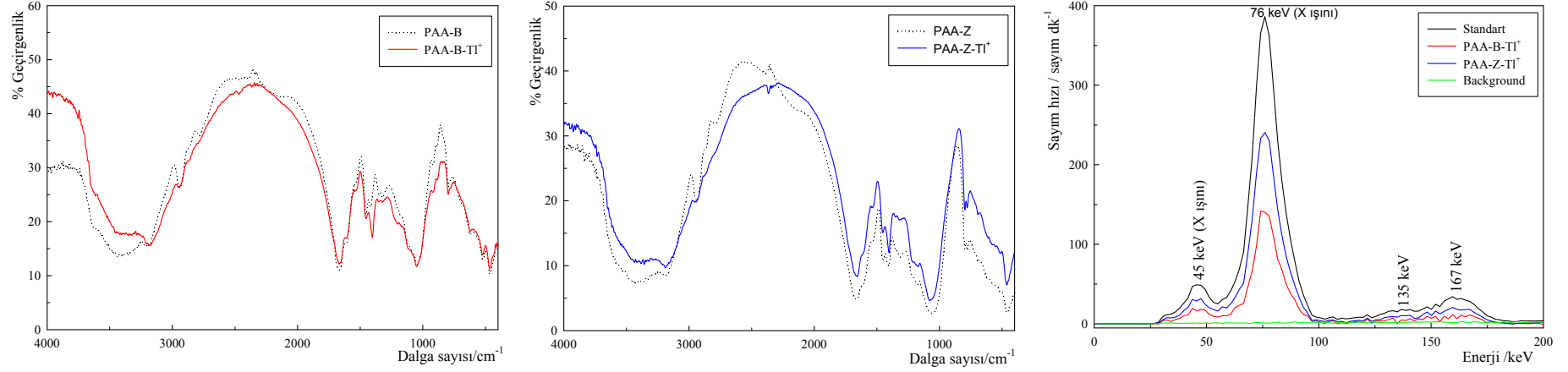
Adsorbanlar için türetilen Langmuir parametreleri kullanılarak hesaplanan 500 ve 1500 ppm başlangıç derişimi için boyutsuzluk ayırma faktörü veya denge parametreleri (R) Çizelge 3.4’de sunulmuştur. Aynı çizelge 1 L 1000, 100 ve 10 ppm Tl iyonu içeren çözeltilerden tek basamaklı olarak %50 ve 95 oranda katı faza özütleme için gerekli adsorban kütlelerini de içermektedir.

**Çizelge 3.4:** Langmuir parametreleri kullanılarak hesaplanan boyutsuzluk ayırma faktörü R (500 ve 1500 ppm başlangıç derişimi için) ve 1 L 1000, 100 ve 10 ppm Tl iyonu içeren çözeltilerden tek basamaklı olarak %50 ve 95 oranda katı faza özütleme için gerekli adsorban kütleleri

	R		Wx10 <sup>3</sup> /kg					
	500	1500	1000		100		10	
<u>Tl<sup>+</sup></u>			% 50	% 95	% 50	% 95	% 50	% 95
Z	0.79	0.22	3.8	18	1.0	13	0.8	13
PAA-Z	0.71	0.22	1.8	11	0.6	8.7	0.5	8.4
PAA-B	0.59	0.29	15	161	8.5	149	7.9	148
<u>Tl<sup>3+</sup></u>								
Z	0.85	0.62	29	428	22	416	22	415
PAA-Z	0.52	0.19	3.7	26	1.4	22	1.2	22
PAA-B	0.17	0.06	18	82	4.3	55	3.0	53

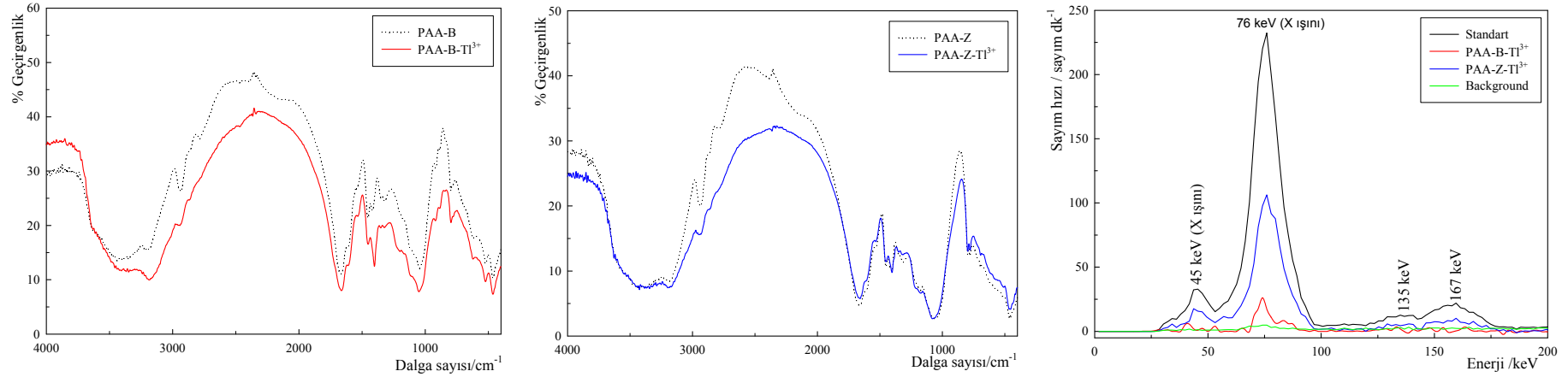
Bulunan tüm R değerleri  $0 < R < 1$  özellikte olup tüm adsorbanların adsorpsiyon için kullanılabilir olduğunu ancak bunlardan  $R=0$  değerine daha yakın değerlere sahip olanların adsorban özelliklerinin Tl iyonları için tek yönlü (tersinmez) adsorpsiyon tanımına yakınlığı gösterdiği (Doğan ve Alkan, 2003) görülmektedir. Bu yaklaşıma göre  $Tl^+$  için PAA-Z,  $Tl^{3+}$  için ise PAA-B daha ideal adsorbanlardır. Adsorban kütleleri (W) ve R değerleri birlikte değerlendirildiğinde ise PAA-Z'nin tüm % adsorpsiyon bazındaki değerlerinin PAA-Z lehine (minimum adsorbanla maksimum adsorpsiyon verimi; ekonomiklik) olduğu görülmektedir.

PAA'nın Tl iyonları için asal özellik gösterdiği 1000 ppm sabit derişimde deneysel olarak kanıtlanmış olduğundan adsorpsiyonun derişimle değişimi Z, PAA-Z ve PAA-B için araştırılmıştır. Bu sabit derişimden PAA-B ve PAA-Z'ye  $Tl^+/Tl^{3+}$  adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR ve gama spektrumları Şekil 3.15 ve 3.16'da sunulmuştur. Her iki adsorban ve iyon türü için de FT-IR spektrumlarında gözlenen pik deformasyonları adsorpsiyon için kanıt olarak değerlendirilmiştir. Adsorbanlara ait gama spektrumları da adsorpsiyonun gerçekleştiğini açık bir şekilde desteklemektedir.



**Şekil 3.15:** PAA-B ve PAA-Z'ye  $Ti^+$  adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR ve gama spektrumları [Gama spektrumları adsorbanlardaki  $Ti^+$  aktiviteyi (1000 ppm  $Ti^+$  çözeltisinden PAA-B için %25 PAA-Z için ise %60 adsorplanmış) ile adsorpsiyon çözeltisi olan standart ve zemine (Background) ait aktiviteyi karşılaştırmaktadır]

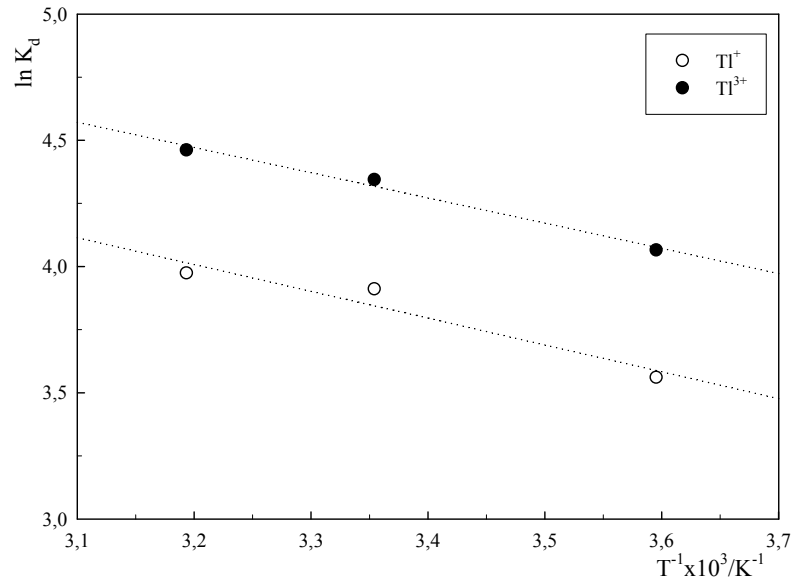




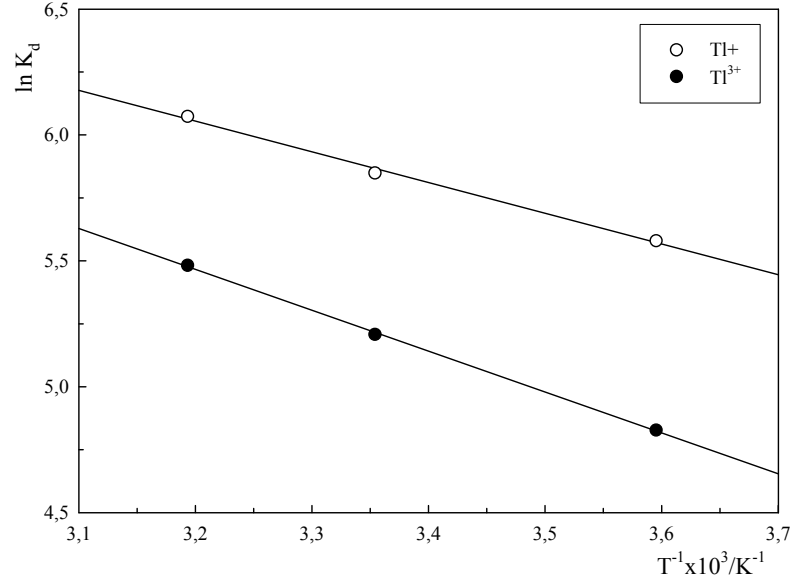
**Şekil 3.16:** PAA-B ve PAA-Z'ye  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonu öncesi/sonrası elde edilen FT-IR ve gama spektrumları [Gama spektrumları adsorbanlardaki  $Tl^{3+}$  aktiviteleri (1000 ppm  $Tl^{3+}$  çözeltisinden PAA-B için %10 PAA-Z için ise %45 adsorplanmış) ile adsorpsiyon çözeltisi olan standart ve zemine (Background) ait aktiviteleri karşılaştırmaktadır]

### 3.3.3 PAA-B ve PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Adsorpsiyonunun Sıcaklıkla Değişimi

PAA-B ve PAA-Z 'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimini izlemek için deney verilerinden türetilen denge derişimleri ve bunlar için hesaplanan Q değerlerinden (Ek 4) yararlanarak çizilen ' $\ln K_d-1/T$ ' grafikleri Şekil 3.17-3.18'de gösterilmiştir. Elde edilen deneysel değerlerin doğrusallık denklemlerinden yararlanarak hesaplanan  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta G$  değerleri ile doğrusallığa uyum katsayıları Çizelge 3.5'de sunulmuştur. Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir parametre olan ve DR modelinden türetilen  $E_{DR}$  de tartışmaya uygunluğu açısından aynı çizelgede yer almıştır.



Şekil 3.17: PAA-B'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu



Şekil 3.18: PAA-Z'ye Tl<sup>+</sup> ve Tl<sup>3+</sup> adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ve doğrusallığa uyumu

Çizelge 3.5: PAA-B ve PAA-Z yapılarına Tl<sup>+</sup> ve Tl<sup>3+</sup> adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler

	Termodinamik parametreler				Serbest Enerji (DR modeli)	
	$\Delta H/kJmol^{-1}$	$\Delta S/Jmol^{-1}K^{-1}$	$\Delta G/kJmol^{-1}$	$R^2$	$E_{DR}/kJmol^{-1}$	$R^2$
<b>Tl<sup>+</sup></b>						
PAA-B	8.9	62.1	-9.6	0.937	8.70	0.989
PAA-Z	10.1	82.7	-14.5	0.996	10.0	0.990
<b>Tl<sup>3+</sup></b>						
PAA-B	8.4	63.9	-10.6	0.988	11.3	0.978
PAA-Z	13.5	88.6	-12.9	0.999	10.5	0.986

Çizelge'deki entalpi değişim değerleri bu araştırma için adsorpsiyonu ısı alan,  $\Delta H > 0$  (Endotermik) süreç olarak tanımlamaktadır. Ancak, bu ısı gereksinimi PAA-B' de ve PAA-Z'e kıyasla daha azdır. Bir katı faza adsorpsiyonun termodinamik açıdan ısı salan (ekzotermik) bir süreç olması beklenirken bunun tersinin gözlenmesi şu şekilde açıklanmıştır. Tl<sup>+</sup> ve Tl<sup>3+</sup> iyonları sulu çözeltide ısı salan bir süreçle hidratize olurlar, hidratize iyonların adsorpsiyon sürecinde katı faza katılımı ise bunların ısı almayı gerektiren bir dehidratasyonu ile mümkündür. İyonların katı faza adsorpsiyonu sürecinde açığa çıkması beklenen ısı iyonların dehidratasyon enerjisinden küçüktür ve bunun sonucu olarak da adsorpsiyon endotermik bir süreç olarak gözlemlenmiştir. İdeal

adsorpsiyon modelinde gazların katı faza adsorplanması sonucu gaz moleküllerinin katı fazdaki durumunun gaz faza göre daha düzenli bir yapıya (gaz → katı) geçişi ve yukarıda açıklanan hidratasyon gibi dönüşümlerden bağımsız olması nedeni ile genellikle ekzotermik bir süreci tanımlar. Bu araştırmanın konusu olan iyonların PAA-B ve PAA-Z'ye adsorplanan miktarının artan sıcaklıkla artması, sonuç olarak bu adsorpsiyonun entalpi kontrollü bir süreç olduğunu göstermiştir (Atun ve ark., 1998; Şimşek, 2007).

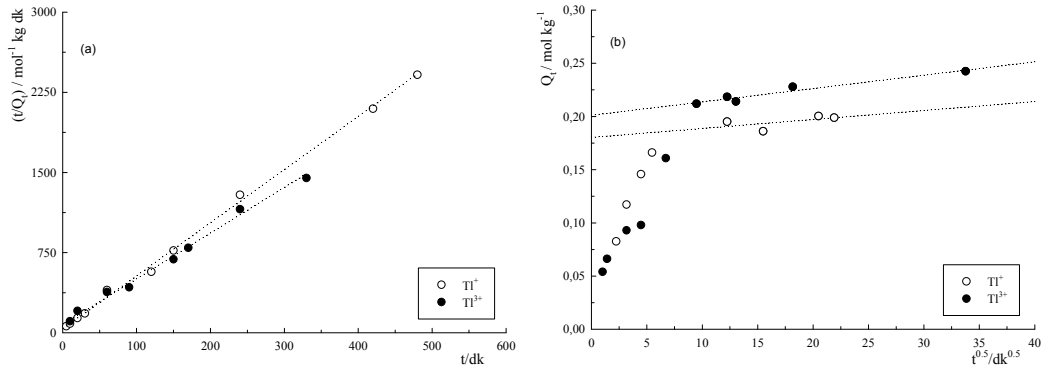
Entropi değişimi de entalpide olduğu gibi beklenen dışında pozitif değerli,  $\Delta S > 0$  olarak bulunmuştur. Bu değişim entalpidekine benzer şekilde nicelik olarak her iki iyon için de PAA-Z'de en büyük değeri göstermektedir. İdeal gaz adsorpsiyonunda gaz moleküllerinin katı faz yüzeyinde daha düzenli bir yapıya geçişi nedenli entropi değişimi negatif ( $\Delta S < 0$ ) değerlidir. Şimşek (2007)  $\Delta S > 0$  bulgusunu; iyonların katı fazda daha düzenli bir yapıya geçiyor olmasına rağmen, bir bütün olarak adsorpsiyon süreci sonucu katı-çözelti ara yüzeyindeki entropi değişimi olarak açıklamıştır (örneğin altılı koordinasyonda hidratize olan bir iyonun adsorpsiyon sürecinde dehidratize olması, buradaki 6 mol H<sub>2</sub>O'nun daha düzensiz çözelti fazına katılması ile sonuçlanır).

Adsorpsiyon serbest entalpi değişimi ( $\Delta G$ ) beklenildiği gibi sürecin kendiliğinden olduğunu tanımlayan negatif değerlidir. Olayın adsorbanlara göre istemlilik derecesi PAA-B için  $Tl^{3+} > Tl^+$ , PAA-Z için ise  $Tl^+ > Tl^{3+}$  olarak bulunmuştur. Bu sonuç, PAA-B'nin  $Tl^{3+}$ 'ya, PAA-Z'nin ise  $Tl^+$ 'ya daha fazla ilgisinin olduğunu göstermektedir. Enerjetik olarak istemliliğin ölçüsü olan  $K_L$  değerlerindeki değişim de bu durumu desteklemektedir.

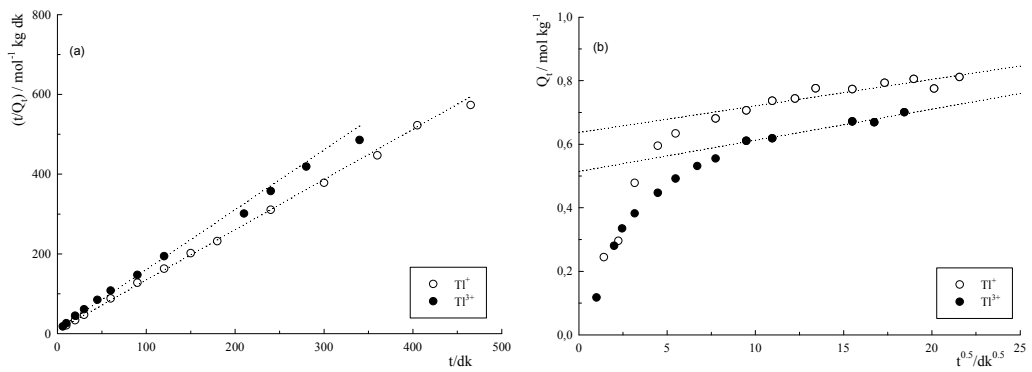
Çizelgedeki DR modelinden bulunan serbest enerji ( $E_{DR}$ ) değerleri iyonlar ve adsorbanlar arası kıyaslandığında da yukarıdaki sonuçlarla uyumlu olarak adsorpsiyon istemliliğinin PAA-B için  $Tl^{3+}$  lehine, PAA-Z için ise  $Tl^+$  lehine olduğu görülür. Konuyla ilgili son yıllardaki tartışmalara göre  $E_{DR} = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  değeri bir adsorpsiyon olayının fiziksel veya kimyasal nitelikte olmasını ayırtlayan eşik değer olarak tanımlanmaktadır;  $E_{DR} < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ise süreç fiziksel ve  $E_{DR} \geq 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ise kimyasaldır (Krishna ve ark., 2000 ve Cestari ve ark., 2006). Bu yaklaşıma göre bulunan sonuçlar değerlendirildiğinde de ilgilenilen iyonların adsorpsiyonunun serbest enerji açısından tüm adsorbanlar için kimyasal olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon, kimyasal bir süreç olan iyon değişimi ile gerçekleşmektedir.

### 3.3.4 PAA-B ve PAA-Z'ye $Tl^+$ ve $Tl^{3+}$ Adsorpsiyonunun Kinetik İncelenmesi

PAA-B ve PAA-Z'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun sabit sıcaklıkta (298 K) ve sabit derişimde zamanla değişimi araştırması verilerinden türetilen  $t$  ve  $Q$  değerleri Ek 5-6'da verilmiş, bu değerlerden yararlanarak çizilen yalancı ikinci derece ' $t-Q_t$ ' ve parçacık içine ' $Q_t-t^{0.5}$ ' grafikleri ise Şekil 3.19-3.20'de sunulmuştur. Deneysel olarak bulunan noktaların doğrusal ilişki beklenen yalancı ikinci derece (Hoa ve Ofomaja, 2006) ve Weber-Morris (1963) modellerine uyumundan hesaplanan  $k$ ,  $Q_k$ ,  $H$  ve  $k_i$  ile  $Q_k$  değerleriyle kıyaslamak üzere  $Q_d$  değerleri Çizelge 3.6'da özetlenmiştir.



Şekil 3.19: PAA-B'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece (a) ve parçacık içine difüzyon modeline (b) uyumu



Şekil 3.20: PAA-Z'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece (a) ve parçacık içine difüzyon modeline (b) uyumu

**Çizelge 3.6:** PAA-B ve PAA-Z yapılarına  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik ve parçacık içerisine difüzyon hız parametreleri

	<u>Yalancı ikinci derece kinetik</u>					<u>Parçacık içerisine difüzyon</u>	
	<u><math>k/mol^{-1} kg min^{-1}</math></u>	<u><math>Q_k/mol kg^{-1}</math></u>	<u><math>Q_d/mol kg^{-1}</math></u>	<u><math>H/mol kg^{-1} min</math></u>	<u><math>R^2</math></u>	<u><math>k_i \times 10^3/mol kg^{-1} min^{0.5}</math></u>	<u><math>R^2</math></u>
<u><math>Tl^+</math></u>							
PAA-B	0.685	0.195	0.201	0.03	0.992	0.8	0.341
PAA-Z	0.183	0.797	0.794	0.11	0.999	8.6	0.854
<u><math>Tl^{3+}</math></u>							
PAA-B	0.237	0.226	0.234	0.01	0.978	1.3	0.942
PAA-Z	0.213	0.680	0.666	0.09	0.992	9.8	0.972

Çizelgeden de görüldüğü gibi deneysel veriler yalancı ikinci derece modellerine uyumu istatistiksel olarak oldukça anlamlıdır ( $p < 0.01$ ), bu uyum deneysel olarak ulaşılan  $Q_d$  ile modelden hesaplanan  $Q_k$  değerlerinin yaklaşık aynı değeri veriyor olması ile de sabittir. Weber-Morris modelinden hesaplanan parçacık içerisine difüzyon hızları değişiminin ikinci derece kinetik parametrelerden  $Q_d$  ile doğru, adsorpsiyon hız sabiti 'k' ile ters orantılı özellikte değiştiği bulunmuştur. Sonuç olarak, ikinci derece hız denkleminde mükemmel uyum ve Weber-Morris modelinden iki doğrusal bileşen elde edilmesi (birincisi adsorban yüzeyine hızlı taşınım, ikincisi ise parçacık içine taşınım ile ilgili) adsorpsiyonun derişime bağlı, kimyasal olduğunu ve hız belirleyen basamağın iyon değişimi/kompleks oluşumu olduğunu göstermiştir (Smiciklas ve ark., 2006).

Her iki iyon içinde hız sabitleri PAA-B>PAA-Z sıralamasında iken bunlardan hesaplanan başlangıç hızları tersi sıralamada bulunmuştur. Sonuçlar, adsorpsiyonun yaklaşık 60-90 dk içerisinde tamamlandığını göstermiştir.

### 3.3.5 PAA-B ve PAA-Z'nin Tekrar Kullanılabilirliğinin (Rejenerasyon) İncelenmesi

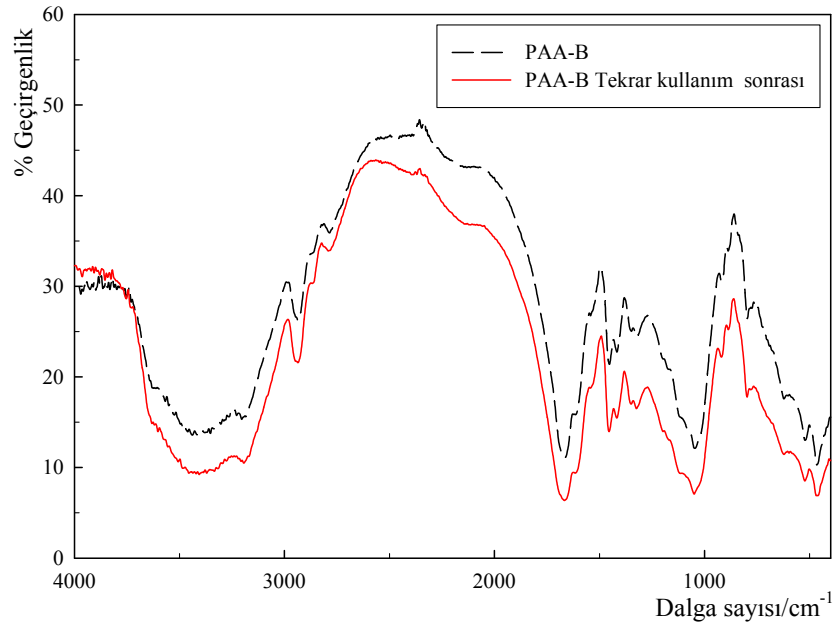
PAA-B ve PAA-Z'nin  $4.9 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (1000 ppm) TI<sup>+</sup> çözeltilisinden TI<sup>+</sup> adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirliği 4'ü rejenerasyon olmak üzere toplam 5 kullanım için araştırılmıştır. Adsorbanların rejenerasyonunda 25 mL 0.25 mol L<sup>-1</sup> HCl kullanılmıştır. Beş ardıl kullanım sonucu elde edilen % adsorpsiyon değerleri ve bunların ortalamaları Çizelge 3.7'de sunulmuştur.

**Çizelge 3.7:** PAA-B ve PAA-Z'nin tekrar kullanılabilirliği

Kullanım No	PAA-B	PAA-Z
	Adsorpsiyon/ %	Adsorpsiyon/ %
	TI <sup>+</sup>	TI <sup>+</sup>
1	27.6	51.2
2	36.1	45.4
3	20.7	37.2
4	28.2	38.8
5	27.0	38.8
Ortalama±SH	27.9±2.5	42.3±2.6 (40.2±1.8; n=4)

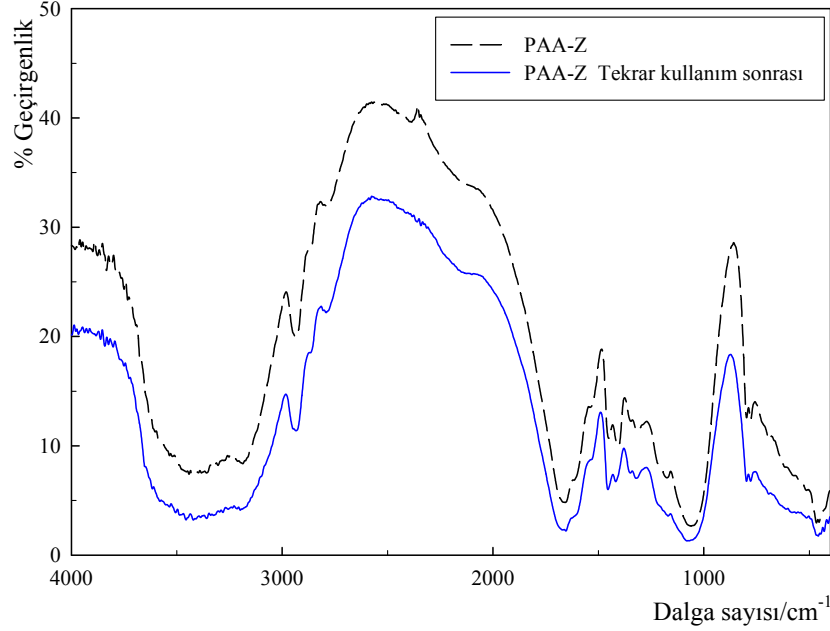
Beş ardıl kullanım ortalaması ve standart hatası PAA-B için %27.9±2.5, PAA-Z için ise %44.3±4.4 olarak bulunmuştur. PAA-B için adsorpsiyon verimi %27.0-%36.1

aralığında yaklaşık sabit bir değerde seyrediyorken, bu durum PAA-Z için ilk adsorpsiyon değerine (%51.2) göre anlamlı bir azalmadan sonra gerçekleşmektedir. Bu farklı davranış tabakalı bir yapı gösteren PAA-B içindeki B'nin iyon değişim kapasitesinin değişmediği ancak kanallı bir yapı gösteren PAA-Z içindeki Z'nin kanallarla ilgili kapasitesinin tekrar kullanılmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Adsorpsiyonun aynı verimle gerçekleşmesinin ( $40.2 \pm 1.8$ ;  $n=4$ ) Z parçacıkları yüzeyindeki değişebilir iyonlarla ilgili olduğu sonucuna varılmıştır. Her iki adsorbanın da 5 kullanım sonrasında hala yapısal kararlılığını koruduğu kullanım öncesi ve son kullanım sonrası alınan FT-IR spektrumlarının aynılığından saptanmıştır (Şekil 3.21 ve 3.22). Her iki adsorbanın FT-IR spektrumlarında da gözlenen kullanım öncesine göre sonrası durumdaki % Geçirgenlikte görülen azalma rejenerasyonda kullanılan asitin aktivasyon etkisi olarak değerlendirilmiştir.



**Şekil 3.21:** PAA-B'nin  $Tl^+$  adsorpsiyonu için kullanım öncesi ve 5 kullanım sonrası elde edilen FT-IR spektrumları





**Şekil 3.22:** PAA-Z'nin  $Tl^+$  adsorpsiyonu için kullanım öncesi ve 5 kullanım sonrası elde edilen FT-IR spektrumları

### 3.3.6 PAA-B ve PAA-Z'nin $Tl^+/Tl^{3+}$ Seçiciliği

PAA-B ve PAA-Z'nin  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  iyonlarının eş derişimde [ $2.5 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  (500 ppm)] birlikte olduğu ortamdan iyon seçiciliği araştırmasından bulunan % adsorpsiyon değerleri Çizelge 3.8'de sunulmuştur.

**Çizelge 3.8:** PAA-B ve PAA-Z'nin  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  Seçiciliği

Adsorban	%Adsorpsiyon	
	$Tl^+$	$Tl^{3+}$
PAA-B	12.7	22.5
PAA-Z	54.4	38.4

PAA-Z  $Tl^+$ 'ya daha yüksek ilgi olmak üzere her iki iyon içinde PAA-B'ye kıyasla daha yüksek adsorpsiyon gösterirken, PAA-B  $Tl^{3+}$  için seçici davranmaktadır. PAA-B toplam iyon miktarının %17.6'sını PAA-Z ise %46.4'ünü adsorplamıştır. Bu durum tekrar kullanılabilirlikten elde edilen % adsorpsiyon sonuçlarıyla kıyaslandığında (PAA-B ve PAA-Z için sırasıyla %27.9 ve 42.3) ortam iyon şiddetinin ve/veya yarışmacı iyon

varlığının PAA-B için toplam adsorpsiyonu azaltan ancak PAA-Z için etkileyici bir faktör olmadığı şeklinde yorumlanmıştır.

### 3.3.7 PAA-B ve PAA-Z'e $Tl^+$ Adsorpsiyonuna İyonik Şiddet Etkisi

PAA-B ve PAA-Z'e  $Tl^+$  adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi 0.01-0.1 mol L<sup>-1</sup> derişim aralığında CaCl<sub>2</sub> ve 4.9x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>  $Tl^+$  içeren çözeltilerden % adsorpsiyon ölçümleriyle araştırılmış ve bulunan sonuçlar Çizelge 3.9'de verilmiştir.

**Çizelge 3.9:** PAA-B ve PAA-Z'e  $Tl^+$  adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi

Derişim/ mol L <sup>-1</sup>	%Adsorpsiyon	
	PAA-B	PAA-Z
0	*27.9±2.5	*42.3±2.6
0.01	15.8	48.1
0.02	13.6	44.7
0.03	13.4	45.2
0.04	12.6	41.5
0.05	11.4	41.1
0.06	13.0	41.2
0.08	18.0	42.5
0.1	16.8	43.4
Ortalama±SH	14.3±0.8	43.5±0.9

\* Tekrar kullanılabilirlik çalışmasından bulunan ortalama adsorpsiyon değerleri

Bulunan değerlerdeki her iki adsorban için de görülen derişim ile iyonik şiddet derişimi bir anlamlılık içermemekte olup bulunan ortalamalar yaklaşık %5 veya daha düşük değerde sapmalar (PAA-B ve PAA-Z için sırasıyla 14.3±0.8 ve 43.5±0.9) göstermektedir. Bu sonuç ortam iyon şiddetindeki derişimin adsorpsiyonu CaCl<sub>2</sub> için etkilemediği şeklinde yorumlanmıştır. Sonuçlar tekrar kullanılabilirlikten bulunan ortalama ile kıyaslandığında ise CaCl<sub>2</sub> varlığında adsorpsiyonun PAA-B için azaldığı ancak PAA-Z için derişmediği açıkça görülmektedir. Bu durum bir önceki kısımda ( $Tl^+/Tl^{3+}$  seçiciliği) bulunan sonuçla paralellik göstermektedir.

### 3.3.8 PAA-B ve PAA-Z'nin $Fe^{3+}$ , $Pb^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ Varlığında $Tl^+/Tl^{3+}$ Seçiciliği

PAA-B ve PAA-Z'e eşderişimlerde  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ile  $Tl^+$  veya  $Tl^{3+}$  ( $4.9 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ ) iyonlarını içeren çözeltilerden olası kombinasyonlardaki % adsorpsiyon verileri Çizelge 3.10'da sunulmuştur.

**Çizelge 3.10:** Eş derişimlerde  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  ile  $Tl^+$  veya  $Tl^{3+}$  iyonlarını içeren çözeltilerden olası kombinasyonlardaki Tl adsorpsiyonu

İyon	%Adsorpsiyon			
	$Tl^+$		$Tl^{3+}$	
	PAA-B	PAA-Z	PAA-B	PAA-Z
$Tl^{Z+}, Fe^{3+}$	10.3	44.5	6.7	25.7
$Tl^{Z+}, Pb^{2+}$	15.6	38.8	21.3	20.5
$Tl^{Z+}, Zn^{2+}$	17.5	49.7	17.1	29.9
$Tl^{Z+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}$	12.9	42.4	9.9	24.2
$Tl^{Z+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}$	10.9	43.6	8.8	22.5
$Tl^{Z+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}$	13.1	42.8	18.1	25.0
$Tl^{Z+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}$	7.7	43.7	11.9	26.7

Önceki bölümlerde de varılan sonuçlara uygun olarak yine tipik bir şekilde yüksek adsorpsiyon  $Tl^+ > Tl^{3+}$  sıralamada olmak üzere PAA-Z için gerçekleşmiştir. Bu adsorban için ortamdaki diğer yarışmacı iyonların varlığı etkili olmazken, PAA-B için  $Fe^{3+}$  içeren kombinasyonların adsorpsiyonu azaltıcı yönde etkiliyor olduğu görülmektedir. Bu durum da PAA-B'nin  $Tl^+/Tl^{3+}$  seçicilik çalışmasında gözlenen değişim ile paralellik göstermekte yani PAA-B'nin +3 yükseltgenme sayısına sahip iyonlara daha ilgili olduğunu kanıtlamaktadır.

### 3.3.9 PAA-B ve PAA-Z'nin $Fe^{3+}$ , $Pb^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ Varlığında Derişime Bağlı $Tl^+$ Seçiciliği

PAA-B ve PAA-Z'e eşderişimdeki ( $4.9 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ )  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  çözeltilerinin 1/20, 1/200 ve 1/2000 oranlarında (1000, 100 ve 10 ppm)  $Tl^+$  içermesi koşullarında % adsorpsiyon verileri Çizelge 3.11'de sunulmuştur.

Çizelgeden de görüldüğü gibi % adsorpsiyon değerleri PAA-Z > PAA-B olmak üzere azalan Tl derişim ile anlamlı bir şekilde artıyor görünümündedir, ancak adsorpsiyonlardaki mutlak değişim azalan derişimle azalmaktadır. Bu durum artan Tl

derişiminin diğer iyonlarla rekabet etme şansının artması şeklinde yorumlanmıştır. Sonuç olarak düşük derişimlerde Tl içeren sülfür minerallerindeki Tl'un PAA-B veya özellikle PAA-Z kullanılarak katı faza özütlenebileceği kanıtlanmıştır.

**Çizelge 3.11:** PAA-B ve PAA-Z'e eşderişimli ( $4.9 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) Fe<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> çözeltilerinin 1/20, 1/200 ve 1/2000 oranlarında (1000, 100 ve 10 ppm) Tl<sup>+</sup> içermesi koşullarında % Tl adsorpsiyonu

İyon	%Adsorpsiyon					
	1000 ppm		100 ppm		10 ppm	
	PAA-B	PAA-Z	PAA-B	PAA-Z	PAA-B	PAA-Z
Tl <sup>+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	5.5	46.0	13.4	80.4	27.2	88.7
Tl <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	6.4	44.3	14.0	80.2	21.3	90.2
Tl <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	8.1	53.1	20.1	93.7	52.2	97.7
Tl <sup>+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	3.1	50.5	16.2	80.1	13.7	87.8

### 3.3.10 Deniz Suyundan PAA-B ve PAA-Z'e Tl<sup>+</sup> Adsorpsiyonu

Deniz suyunun 1, 10, 50 ve 100 ppm derişimlerde Tl<sup>+</sup> içermesi durumları için adsorpsiyonun değişimi çalışması sonucu Çizelge 3.12'deki adsorpsiyon verileri elde edilmiştir.

**Çizelge 3.12:** PAA-B ve PAA-Z'e deniz suyunun farklı derişimlerde Tl<sup>+</sup> içermesi durumlarında Tl<sup>+</sup> adsorpsiyonu

Derişim/ppm	%Adsorpsiyon	
	PAA-B	PAA-Z
1	7.7	13.1
10	10.3	14.4
50	14.3	23.5
100	14.9	23.1

Çizelgeden de görüldüğü gibi % adsorpsiyon değerleri daha önceki bölümlerde bulunan Tl<sup>+</sup> % adsorpsiyon değerlerine kıyasla daha az adsorpsiyonun gerçekleşmiş olduğu göstermektedir. Bunun nedeni deniz suyunda bulunan Tl<sup>+</sup> ile eşdeğer yüke sahip ve talyuma göre (1-100ppm) oldukça derişik miktarda bulunan ( $\approx 35000$  ppm) Na<sup>+</sup> iyonlarının Tl iyonları ile yarışmaya girmesi şeklinde yorumlanmıştır.

Elde edilen sonuçlar yine PAA-Z'nin adsorpsiyon ilgisinin PAA-B'den yüksek olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyondaki iyon derişiminin artışına bağlı artış, adsorpsiyon sürecinin kinetik çalışmasında da yorumlandığı gibi derişim kontrollü yani iyon değişimi ile gerçekleştiğini göstermektedir.

#### 4. SONUÇLAR

1.B, Z ve PAA bileşenleri ile oluşturulan PAA-B ve PAA-Z'nin FT-IR, XRD spektrumları ve SEM görüntülerinin kıyaslanmaları sonucu PAA'nın B ve Z yapılarına katılarak melez yapılar oluşturdukları görülmüştür. XRD spektrumu B'de tabakalar arası açılmayı kanıtlarken Z'de bir değişim gözlenmemiştir. Sonuç olarak her iki kompozit tipi de faz farklı mikro kompozit olarak tanımlanmıştır. SEM görüntülerindeki morfolojik değişim izleri ise bunun kanıtı olarak değerlendirilmiştir.

2. PAA-B ve PAA-Z yapılarına  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi incelenmiş ve bunun sonucu olarak  $Tl^+$  için adsorpsiyonun pH=1-5.5,  $Tl^{3+}$  için ise adsorpsiyonun pH=1-3.0 aralığında artan pH ile arttığı saptanmıştır.  $Tl^+$ 'nin pH≈6'da çökme,  $Tl^{3+}$ 'nin ise pH>3 değerlerinde  $Tl^+$ 'ya indirgendiği bulunmuştur. Bu da araştırma sürecinde izlenen iyonların çözeltilerindeki kendi pH değerlerinde çalışmanın doğruluğunu göstermiştir.

3. Z, PAA-Z ve PAA-B yapılarına  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyon çalışmaları sonucunda oluşturulan izotermelerin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyumu gösterilmiş, Langmuir modelinden bulunan 'tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri,  $X_L$ ' kıyaslandığında sıralamanın  $Tl^+>Tl^{3+}$  olarak PAA-Z>Z>PAA-B özellik gösterdiği görülmüştür. Freundlich ve D-R modellerinden bulunan  $X_F$  ve  $X_{DR}$  değerleri de aynı eğilimi teyit etmiştir. Adsorpsiyonun istemliliğinin ölçüsü olan  $K_L$  değerleri kıyaslanmasından  $Tl^+$  için PAA-Z>Z>PAA-B sıralamasında,  $Tl^{3+}$  için ise PAA-B>PAA-Z>Z sıralamasında olduğu bulunmuştur. Bu sıralama Freundlich modelindeki heterojenlik ölçüsü  $\beta$  (azalan değer artan ilgi) ve D-R modelindeki  $K_{DR}$  değerleri sıralamasıyla uyum içerisinde olduğu bulunmuştur.

4. Adsorbanlar için türetilen Langmuir parametreleri kullanılarak hesaplanan boyutsuzluk ayırma faktörü (R) ve Tl iyonu içeren çözeltilerden tek basamaklı olarak %50 ve 95 oranda katı faza özütleme için gerekli adsorban kütleleri hesaplanmıştır. Bulunan tüm R değerleri  $0<R<1$  özellikte olup tüm adsorbanların adsorpsiyon için kullanılabilir olduğunu ancak bunlardan R=0 değerine daha yakın değerlere sahip olanların adsorban özelliklerinin Tl iyonları için tek yönlü (tersinmez) adsorpsiyon tanımına yakınlık

gösterdiği bulunmuştur. Bu yaklaşıma göre  $Tl^+$  için PAA-Z'nin,  $Tl^{3+}$  için ise PAA-B'nin daha ideal adsorbanlar olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorban kütleleri (W) ve R değerleri birlikte değerlendirildiğinde ise PAA-Z'nin tüm % adsorpsiyon bazındaki değerlerinin PAA-Z lehine (minimum adsorbanla maksimum adsorpsiyon verimi; ekonomiklik) olduğu saptanmıştır. Bir litre 10-1000 ppm  $Tl^+$  içeren bir çözeltideki  $Tl^+$ 'nin %50 oranda katı faza özütlenmesi için gerekli miktarlar PAA-Z için 0.5-1.8 g, PAA-B için ise 7.9-15 g olarak hesaplanmıştır.

5. PAA-B ve PAA-Z'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi araştırılmasından, adsorpsiyon serbest entalpi değişiminin ( $\Delta G$ ) beklenildiği gibi sürecin kendiliğinden olduğunu tanımlayan negatif değerli olduğu, olayın adsorbanlara göre istemlilik derecesi PAA-B için  $Tl^{3+} > Tl^+$ , PAA-Z için ise  $Tl^+ > Tl^{3+}$  olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, PAA-B'nin  $Tl^{3+}$ 'ya, PAA-Z'nin ise  $Tl^+$ 'ya daha fazla ilgisinin olduğunu göstermiştir. Enerjetik olarak istemliliğin ölçüsü olan  $K_L$  değerlerindeki değişim de bu durumu desteklemiştir. DR modelinden bulunan serbest enerji ( $E_{DR}$ ) değerleri iyonlar ve adsorbanlar arası kıyaslandığında da yukarıdaki sonuçlarla uyumlu olarak adsorpsiyon istemliliğinin PAA-B için  $Tl^{3+}$  lehine, PAA-Z için ise  $Tl^+$  lehine olduğu görülmüştür. Özetle, bir bütün olarak adsorpsiyon sürecinin endotermik (ısı alan) ve artan entropi özelliklerini taşıdığı ancak negatif değerli serbest entalpi değerleri ile kendiliğinden yürüdüğü sonuçları bulunmuştur. DR modelinden bulunan  $E_{DR}$  değerleri her iki iyon adsorpsiyonunun da serbest enerji açısından tüm adsorbanlar için kimyasal olduğunu göstermiştir.

6. PAA-B ve PAA-Z'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonu kinetiğinin araştırılması sonuçları adsorpsiyon sürecinin ikinci derece hız denkleminde uyduğunu göstermiştir. Weber-Morris modelinden (parçacık içerisine difüzyon) iki doğrusal bileşen elde edilmesi (birincisi adsorban yüzeyine hızlı taşınım, ikincisi ise parçacık içine taşınım ilgili) adsorpsiyonun derişime bağlı yani kimyasal olduğunu; hız belirleyen basamağın iyon değişimi/kompleks oluşumu süreci olduğunu göstermiştir. Bulunan hız sabitlerinin her iki iyon için de PAA-B > PAA-Z sıralamasında olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon 60-90 dk içerisinde tamamlanmaktadır.

7. PAA-B ve PAA-Z'ye  $Tl^+$  adsorpsiyonu için 5 ardıl kullanılabilirlikleri (rejenerasyon) araştırmasından ortalama adsorpsiyonun PAA-B için  $\%27.9\pm2.5$ , PAA-Z için ise  $\%42.3\pm2.6$  olduğu görülmüş ve sonuç olarak her iki adsorbanında verimli bir şekilde tekrar kullanılabilirliği görülmüştür. Her iki adsorbanın da 5 kullanım sonrasında hala yapısal kararlılığını koruduğu kullanım öncesi ve son kullanım sonrası alınan FT-IR spektrumlarının aynılığından saptanmıştır.

8. PAA-B ve PAA-Z'nin  $Tl^+/Tl^{3+}$  seçiciliği araştırılmış ve bunun sonucu olarak PAA-Z  $Tl^+$ 'ya daha yüksek ilgi olmak üzere her iki iyon içinde PAA-B'ye kıyasla daha yüksek adsorpsiyon gösterdiği (PAA-Z için  $\%54.4/38.4$  ve PAA-B için  $\%12.7/22.5$ ), PAA-B'nin  $Tl^{3+}$  için seçici davrandığı saptanmıştır.

9. PAA-B ve PAA-Z'e  $Tl^+$  adsorpsiyonuna iyonik şiddet etkisinin araştırılmasından her iki adsorban için de ortam iyon şiddetindeki değişimin ( $CaCl_2$  için) adsorpsiyonu etkilemediği görülmüştür (8 farklı iyonik şiddet ortamından ortalama adsorpsiyon PAA-B ve PAA-Z için sırasıyla  $14.3\pm0.8$  ve  $43.5\pm0.9$ ). Sonuçlar adsorpsiyon tekrar kullanılabilirlikten bulunan ortalama ile kıyaslandığında ise adsorpsiyonun PAA-B için azaldığı ancak PAA-Z için değişmediği açıkça görülmüştür. Bu durum bir önceki kısımda ( $Tl^+/Tl^{3+}$  seçiciliği) bulunan sonuçla paralellik göstermiştir.

10. PAA-B ve PAA-Z'nin  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  varlığında  $Tl^+/Tl^{3+}$  seçiciliği araştırılmasından önceki bölümlerde de varılan sonuçlara uygun olarak yine tipik bir şekilde yüksek adsorpsiyon  $Tl^+ > Tl^{3+}$  sıralamada olmak üzere PAA-Z için gerçekleştiği, bu adsorban için ortamdaki diğer yarışmacı iyonların varlığı etkili olmazken, PAA-B için  $Fe^{3+}$  içeren kombinasyonların adsorpsiyonu azaltıcı yönde etkiliyor olduğu görülmüştür. Bu durum da PAA-B'nin  $Tl^+/Tl^{3+}$  seçicilik çalışmasında gözlenen değişim ile paralellik göstermekte olup PAA-B'nin +3 yükseltgenme sayısına sahip iyonlara daha ilgili olduğunu kanıtlamıştır.

11. PAA-B ve PAA-Z'nin  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  varlığında derişime bağlı  $Tl^+$  seçiciliği araştırması sonuçları  $\%$  adsorpsiyon değerlerinin PAA-Z>PAA-B olmak üzere azalan Tl derişim ile anlamlı bir şekilde artıyor olduğunu, ancak adsorpsiyonlardaki mutlak derişimin azalan derişimle azaldığını göstermiştir. Bulunan değerler, düşük derişimlerde

Tl içeren sülfür minerallerinden Tl'un PAA-B veya özellikle PAA-Z kullanılarak katı faza ztlenebileceği kanıtlanmıştır.

**12.** Deniz suyundan PAA-B ve PAA-Z'e Tl<sup>+</sup> adsorpsiyonu araştırılmasının sonuçları yine PAA-Z'nin adsorpsiyon ilgisinin PAA-B'den daha yüksek olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyondaki iyon deşişiminin artışına bağlı artış, adsorpsiyon sürecinin kinetik çalışmasında da yorumlandığı gibi deşişim kontrollü yani iyon değişimi ile gerçekleştiğini kanıtlamıştır.



## 5. KAYNAKLAR

- Adhikary, P., Tiwari, K.N., Singh R.P., 2005. Synthesis, Characterization and Flocculation Characteristics of Polyacrylamide-Glycogen, *J. Appl. Pol. Sci.*; 103: 773-778
- Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of new class materials, *Mat. Sci and Eng.*; 28: 1-63
- Atun, G., Hisarlı, G.; Tunçay, M., 1998. Adsorption of safranin-O on hydrophilic and hydrophobic glass surfaces, *Coll Surf.*; 143: 27-33
- Aranovich, G. and Donohue, M., 1998. Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-Solid Equilibria and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior. *J. Coll. Interface Sci.*; 200: 273-290
- Arzate, S.G., Santamaria, A., 1998. Thallium toxicity. *Toxicol Lett*; 99: 1-13
- Asami, T., Mizui, C., Shimada, T., Kubota, M., 1996. Determination of thallium in soils by flame atomic absorption spectrometry. *Fresenius' J. Anal Chem*; 356: 348-51
- Ayvazoğlu, C., 2006. Su ve Çevre Teknolojileri Dergisi, Mayıs-Haziran, Sayı:8; [http://www.dogayayin.com/dergi\\_detay.asp?dergiID=122&yaziID=919](http://www.dogayayin.com/dergi_detay.asp?dergiID=122&yaziID=919)
- Bank, W. J., Pleasure, D.E., Suzuki, K., 1972. Thallium poisoning. *Arch Neurol.*; 26: 456
- Cestari, A.R., Eunice V.F., Mottos, C.R.S., 2006. Thermodynamics of the Cu (II) adsorption on thin vanillin-modified chitosan membranes, *J. Chem. Thermodyn.*; 38: 1092-1099
- Cheam, V., Lechner, J., Desrosiers, R., Sekerka, I., Lawson, G., Mudroch, A., 1995. Dissolved and total thallium in Great Lakes waters. *J Great Lakes Res*; 21(3):384- 94
- Chiem, L.T., Huynh, L., Ralston, J., Beattie, D.A., 2005. An in situ ATR-FTIR study of polyacrylamide adsorption at the talc surface, *J. Coll. Interface Sci.*; 297: 54-61
- Çaldıran, Y., 1997. Hidroksamik Asit Hidrojellerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uranyum Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi (C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas)
- Delvalls, T.A., Saenz, V., Arias, A.M., Blasco, J., 1999. Thallium in the marine environment: first ecotoxicological assessments in the Guadalquivir estuary and its potential adverse effect on the Doñana European natural reserve after the Aznalcollar mining spill. *Cienc Mar*; 25: 161-75
- Doğan, M., Alkan, M., 2003. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite,

- J. Coll. Interface Sci.; 267: 32-41
- Enişci, A., 2003. Polimer esaslı kompozit malzemeler ve ürün tasarımında kullanımları, *Designophy Endüstriyel Tasarım Dergisi* (<http://designophy.wiliw.com/sayi02/elkitabi/kompozit.php>)
- EnviroTools, 2002. Factsheets on Thallium (<http://www.envirottools.org/factsheets/contaminants/thallium.shtml>)
- Eren, E., Afşin B., 2007. An investigation of Cu (II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study, *J. Hazard. Mat.*; 151: 682-691
- Erdik, E., ve Sarıkaya, Y., 1984. *Temel Üniversite Kimyası* (Hacettepe Taş Kitapçılık Ltd. Şti., Ankara)
- Giles, C., D'Silva, A.P., Easton, I.A., 1973. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms, *J. Colloid and Inter. Sci.*; 47: 766-778
- Grandeau, L., 1864. Experiences sur l'action physiologique des sels de potassium, de sodium et de rubidium injectes dans les veines. *J Anat Physiol Norm Path*; 1:378-385
- Grim, R.E., 1968. *Clay Minerology*. 2nd ed. McGraw-Hill, 596p., New York
- Gregg, S.J., 1965. *The Surface Chemistry of Solids*, London
- Gou, X., Zhang, S., Shan, X.Q., 2008, Adsorption of metal ions on lignin, *J. Hazard. Mat.*; 151: 134-142
- Harward, D.O. and Trapnel, B. M. W. 1964. *Chemisorption*, Butter worths, 2nd ed., 67-159, 226-257, USA
- Hoa, Y.S., Ofomaja A.E., 2006. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber, *J. Hazard. Mat.*; B129: 137-142
- John, A.L., Viraraghavan, P.T., 2004. Thallium: a review of public health and environmental concerns, *Science Direct Environ. Internat.*; 31: 493- 501
- Kayacan, S., 2007. Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi (A.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, Ankara)
- Karlsson, U., Düker, A., Karlsson, S., 2006. Separation and quantification of Tl(I) and Tl(III) in fresh water samples, *J. Env. Sci. Health.*; Part A, 41: 1155-1167
- Kazantzis, G., 2000. Thallium in the environment and health effects. *Env. Geochem. Health*; 22: 275- 80
- Krishna, B.S., Murty, D.S.R., Jai Prakash, B.S., 2000. Thermodynamics of

- Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay, *J. Coll. Interface Sci.*, 229, 230–236
- Lee, H.C., Woo H.C., Chung S., Kim H.J., Lee K.H., Lee J.S., 2002. Effects of etal cation on the skeletal isomerization of 1-butene over cliniptilolite, *J. Catalysis.*; 211: 216-225
- Linares, C.F., Brikgi M., 2006. Interaction between antimicrobial drugs and antacid based on cancrinite-type zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*; 96: 141-148
- Madejova, J., Janek M., Komadel P., Herbert J., Moog H.C., 2001. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems, *Appl. Clay Sci.*; 20: 255-271
- Metcalf, L. and Eddy, H.P., 1972. *Waste Water Engineering*. Mc. Graw Hill, 346-353, USA
- Meunier, A., 2005. *Clays*, Springer, Newyork
- Miller, C.J., Miller, J.N, 1988. *Statistics For Analytical Chemistry 2*. Edition, Ellis Horwood Limited, England
- Moeschilin, S., 1980. Thallium poisoning. *Clin Toxicol.*; 17: 133-146
- Nriagu, JO., 1998. Thallium in the environment. *Wiley Series in Advances in Environmental Science and Technology*, vol. 29
- Nriagu, JO., 2003. Thallium in 'The periodic table'. *Chem. Eng. News*; 81: 27+ (<http://pubs.acs.org/cen/80th/thallium.html>)
- Oğuz, M., 1986. Fizikokimyasal Arıtım, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizini, 13, 188-201
- Ramsden, D., 2002. Thallium. *Mol Death*; 304–11
- Ray, S.S., Okamoto M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*; 28: 1539–1641
- Schoer, J., 1984. Thallium. In: Hutzinger O, editor. *Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 3 (c). New York 7 Springer-Verlag; p. 143– 214
- Shand, P., Edmunds, W.M., Ellis, J., 1998. The hydrogeochemistry of thallium in natural waters. *Water–rock interaction: proceedings of the 9th Internationalsymposium on water–rock interaction*. New Zealand 7 Taupo; p. 75– 8
- Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I., Mitric, M., 2006. Removal of  $\text{Co}^{2+}$  from aqueous by Hydroxyapatite. *Water Res.*; 40: 2267-2274
- Smith, I.C., Carson, B.L., 1977. *Trace metals in the environment*. Thallium, vol. 1. Ann Arbor, Michigan 7 Ann Arbor Science Publishers

- Thompson, S.W., Byrne, R.H., 1988. İndicator ligands in metal complexation studies: role of 4-(2-pyriylazo) resocinol in europium carbonate equilibrium investigations, *Anal. Chem.*; 60: 19-22
- Twidwell, L.G., 2002. Beam CW. Potential technologies for removing thallium from mine and process wastewater: an abbreviated annotation of literature. *Eur J Miner Process Environ Prot.*; 2: 1–10
- Ulcay, Y., Akyol M., Gemci R., 2002, Polimer esaslı lif takviyeli kompozit malzemelerin arabirim mukavemeti üzerine farklı kür metotlarının etkisinin incelenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık fakültesi*, Cilt 7, Sayı 1
- Ulusoy, U., Şimşek S. ve Ceyhan Ö., 2002. Investigations for modification of polyacrylamide-bentonite by phytic acid and its usability in  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $UO^{2+}$  adsorption. *Adsorption*; 9: 165-175
- Ulusoy, U., Şimşek, S., 2005. Lead removal by polyacrylamide-bentonite and zeolite composites: Effect of phytic acid immobilization, *J. Hazard. Mat.*; 127: 163-171
- Van der Maas, J.H., 1969. *Basic Infrared Spectroscopy*, 2., Heyden & Son Ltd., London
- Vink, B.W., 1993. The behavior of thallium in the (sub) surface environment in terms of Eh and pH. *Chem Geol.*; 109: 119– 23.
- Wang, Y.H., Lin, S.H., Juang, R.S., 2003. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low cost adsorbents, *J. Hazard. Mat.*; B102: 291-302
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*; 89: 31–60
- Yıldız, N., 2004. Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu T.C. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu
- Zitko, V., 1975. Toxicity and pollution potential of thallium. *Sci. Total Environ.*; 4: 185–

**6. ÖZGEÇMİŞ**

24.10.1981'de Sivas'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sivas'da tamamladı. 2000 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne kaydoldu ve bu bölümden 2004 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu.

2005 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans programına başladı.

## 7. EKLER

**Ek 1:** Z'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

$Tl^+$		$Tl^{3+}$	
$C_d$ (molL <sup>-1</sup> x10 <sup>3</sup> )	Q (molkg <sup>-1</sup> )	$C_d$ (molL <sup>-1</sup> x10 <sup>3</sup> )	Q (molkg <sup>-1</sup> )
0.01	0.02	0.01	0.02
0.02	0.05	0.03	0.05
0.06	0.11	0.37	0.08
0.13	0.23	1.35	0.10
0.40	0.32	2.30	0.13
0.68	0.42	3.14	0.17
1.09	0.50	4.03	0.21
1.80	0.55	4.66	0.27
2.08	0.64	6.24	0.23
2.59	0.72	7.22	0.26

**Ek 2:** PAA-Z'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

$Tl^+$		$Tl^{3+}$	
$C_d$ (molL <sup>-1</sup> x10 <sup>3</sup> )	Q (molkg <sup>-1</sup> )	$C_d$ (molL <sup>-1</sup> x10 <sup>3</sup> )	Q (molkg <sup>-1</sup> )
0.00	0.00	0.00	0.01
0.00	0.01	0.00	0.04
0.00	0.02	0.01	0.07
0.00	0.04	0.04	0.13
0.01	0.07	0.23	0.30
0.02	0.14	1.02	0.43
0.06	0.35	1.96	0.51
0.38	0.63	2.69	0.66
0.78	0.87	3.57	0.76
1.30	1.08	4.62	0.81
2.19	1.18	5.77	0.84
2.83	1.35	7.02	0.83
3.45	1.53		
4.02	1.73		

**Ek 3:** PAA-B'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyon çalışması ile ilgili sonuçlar

$Tl^+$		$Tl^{3+}$	
$C_d$ (molL <sup>-1</sup> x10 <sup>3</sup> )	Q (molkg <sup>-1</sup> )	$C_d$ (molL <sup>-1</sup> x10 <sup>3</sup> )	Q (molkg <sup>-1</sup> )
0.00	0.00	0.02	0.00
0.00	0.00	0.05	0.02
0.00	0.01	0.12	0.04
0.03	0.03	0.20	0.05
0.11	0.04	0.86	0.11
0.29	0.06	2.09	0.11
0.91	0.09	7.99	0.17
1.96	0.15	5.69	0.13
3.09	0.17	6.81	0.16
4.19	0.21	4.45	0.13
5.36	0.22		
6.58	0.23		
7.68	0.26		
8.78	0.30		

**Ek 4:** PAA-B ve PAA-Z yapılarına  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi ile ilgili sonuçlar

	$Tl^+$			$Tl^{3+}$	
	$T(K)$	$C_d(molL^{-1} \times 10^3)$	$Q(molkg^{-1})$	$C_d(molL^{-1} \times 10^3)$	$Q(molkg^{-1})$
PAA-B	278	4.42	0,15	4.09	0.24
	298	4.36	0,18	3.89	0.30
	313	4.21	0,22	3.77	0.33
PAA-Z	283	2.71	0,72	3.45	0.42
	298	2.39	0,84	3.04	0.57
	313	2.11	0,93	2.72	0.66

**Ek 5:** PAA-B'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar

$Tl^+$		$Tl^{3+}$	
$t(dk)$	$Q(molkg^{-1})$	$t(dk)$	$Q(molkg^{-1})$
5	0.08	10	0.09
10	0.12	20	0.10
20	0.15	60	0.16
30	0.17	90	0.21
150	0.20	150	0.22
240	0.19	170	0.21
420	0.20	240	0.21
480	0.20	330	0.23

**Ek 6:** PAA-Z'ye  $Tl^+$  ve  $Tl^{3+}$  adsorpsiyonunun kinetik incelenmesi ile ilgili sonuçlar

$Tl^+$		$Tl^{3+}$	
$t(dk)$	$Q(molkg^{-1})$	$t(dk)$	$Q(molkg^{-1})$
2	0.24	6	0.33
5	0.30	10	0.38
10	0.48	20	0.45
20	0.60	30	0.49
30	0.63	45	0.53
60	0.68	60	0.55
90	0.71	90	0.61
120	0.74	120	0.62
150	0.74	210	0.70
180	0.78	240	0.67
240	0.77	280	0.67
300	0.79	340	0.70
360	0.81		
405	0.76		
465	0.81		