

HAM VE ÖN-İŞLEM GÖRMÜŞ SEPIYOLİT NUMUNELERİNİN  
Cu(II) VE Pb(II) ALIKOYMA DAVRANIŞLARININ  
XRD, XRF, FTIR, TERMİK ANALİZ (TG-DTA), ATOMİK ABSORPSİYON  
TEKNİKLERİYLE İNCELENMESİ

Hüseyin GÜMÜŞ

Dumlupınar Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca  
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Doç. Dr. Erdal EREN

Ağustos-2010

**KABUL VE ONAY SAYFASI**

Hüseyin GÜMÜŞ'ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Ham ve Ön-İşlem Görmüş Sepiyolit Numunelerinin Cu(II) ve Pb(II) Alıkoyma Davranışlarının XRD, XRF, FTIR, Termik Analiz (TG-DTA), Atomik Absorpsiyon Teknikleriyle İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisanüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

27.08.2010

Başkan : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Üye : Prof. Dr. İsmail KOCAÇALIŞKAN

Üye : Doç. Dr. Erdal EREN

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun / / gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**HAM VE ÖN-İŞLEM GÖRMÜŞ SEPIYOLİT NUMUNELERİNİN Cu(II) VE Pb(II)  
ALIKOYMA DAVRANIŞLARININ XRD, XRF, FTIR, TERMİK ANALİZ (TG-DTA),  
ATOMİK ABSORPSİYON TEKNİKLERİYLE İNCELENMESİ**

Hüseyin GÜMÜŞ

Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Erdal EREN

**ÖZET**

Bu çalışmada Eskişehir yöresinden elde edilen sepiyolit numunesi demiroksitle muamele edilerek elde edilen ürünün Cu(II) ve Pb(II) tutma kapasitesi sıcaklık, pH, iyonik şiddet, iyon konsantrasyonu ve inorganik ligant varlığında incelendi. Katyon tutturma işlemi batch yöntemiyle dört saatlik muamele süresince uygulandı. Veriler Langmuir ve Freundlich tutunma izotermelerine, yalancı birinci-ikinci derece eşitliklerine de uygulandı. Langmuir modelinin en elverişli model olduğu belirlendi.

Artan sıcaklığın HS ve DKS numunlerinde Cu(II) tutunma oranını arttırdığı sonucuna varıldı. 298 K'den 328 K'e değişen sıcaklıkla birlikte HS numunesinde tutulan Cu(II) oranı 14,96 mg/g'dan 39,83'e, DKS numunesinde 21,56'dan 44,52 mg/g olarak değişti. Tutunmaya iyonik şiddet etkisi 0,1, 0,05 ve 0,01 NaNO<sub>3</sub> ortamında incelendi.

Tutunmaya inorganik ligant etkisi 0,01 M Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> varlığında incelendi. HS numunesinde tutunma inorganik ligant varlığında azaldı. DKS numunesinde pH 5,3'de 0,01 M SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> varlığında tutulan Cu(II) yüzdeleri sırasıyla 92 ve 33 olarak bulundu. Aynı pH'da fakat bu iyonların yokluğunda tutunma yüzdeleri 33 ve 29'dur.

Bu çalışmalardan demiroksit kaplaması, artan sıcaklık ve seçimli olarak inorganik ligant varlığının tutunmayı olumlu yönde etkilediği sonucuna varıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonu, Kil Karakterizasyonu, Kil Modifikasyonu, Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Ayırılması.

**THE INVESTIGATION OF Cu(II) AND Pb(II) ADSORPTION BEHAVIORS OF RAW AND PRE-TREATED SEPIOLITE SAMPLES USING XRD, XRF, FTIR, THERMAL ANALYSIS (TG-DTA), ATOMIC ABSORPTION TECHNIQUES**

Hüseyin GÜMÜŞ

Chemistry Department, M.S. Thesis, 2010

Thesis Supervisor: Associate Prof. Dr. Erdal EREN

**SUMMARY**

In this study the sepiolite sample which obtained from Eskişehir region was coated by iron oxide then for this product the removing of Cu(II) and Pb(II) capacity was investigated as a function of temperature, pH, ionic strength, ion concentration and at the presence of inorganic ligand. For the cation adsorption process batch technique was applied throughout four hours. Results were fitted to Langmuir and Freundlich adsorption isotherms, also pseudo-first and second order kinetic models. Langmuir isotherm was found to be an optimum isotherm for this process.

It is concluded that for RS and ICS sample increasing temperature increased adsorption rate of the Cu(II) and Pb(II) ions. The amount of retained Cu(II) on to RS increased from 14,96 mg/g to 39,83 and for DKS from 21,56 mg/g to 44,52 with the increasing temperature from 298 K to 328. The effect of ionic strength on the adsorption process was investigated at the presence of 0,1, 0,05 and 0,01 M NaNO<sub>3</sub>.

The effect of inorganic ligand on the adsorption was studied at the presence of 0,01 M Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. On the RS sample the adsorption decreased at the presence of inorganic ligand. On the ICS sample at 5,3 pH and presence of 0,01 M SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ligands the adsorbed Cu(II) percentages were 92 % and 33 % respectively. At the identical pH but absence of those ligands percentages are 33 and 29 respectively.

It was decided that the coating of iron oxides, increasing temperature and specifically presence of inorganic ligand make a positive effect on to adsorption process.

**Keywords:** Adsorption, Heavy Metal Adsorption on Clays, Clay Characterisation, Clay Modification, Heavy Metal Separation From Aque.

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın baőlangıcından tamamlanmasına kadar her zaman kendi tecrübeleriyle beni sabırla yönlendiren danışman hocam sayın Do. Dr. Erdal EREN'e, desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a teőekkürlerimi sunarım.

Teknik desteklerinden dolayı Doç. Dr. Ahmet TABAK'a, Hamza KARACA'ya, Mehmet AKKAŐ'a ve yardımlarından dolayı uygulamalarımı yaptığım Bilecik Üniversitesi Laboratuvarı alıőanları adına teknisyen Öznur DURSUN'a teőekkürü borç bilirim.

Maddi ve manevi destekleriyle her zaman bana olan güvenleriyle beni destekleyen aileme ve çalışma arkadaşlarım adına Arő. Gör. Adem SARIHAN'a teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY .....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Kil Minerali .....	3
2.1.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması .....	3
2.1.2. Kil minerallerinde bulunan su türleri .....	5
2.1.3. Sepiyolit kil mineralinin özellikleri.....	5
2.1.4. Sepiyolit mineralinin fiziksel özellikleri .....	7
2.2. Zeta Potansiyeli .....	9
2.2.1. Zeta potansiyeli ölçümü .....	11
2.2.2. Zeta potansiyeline etki eden etmenler .....	12
2.2.3. Elektroforez .....	13
2.3. X-Işını Kırınım Tekniği .....	13
2.3.1. X-Işınlarının eldesi .....	14
2.3.2. X-Işınları karakteristik spektrumu .....	15
2.3.3. Bragg kanunu .....	15
2.4. İnfraret Spektroskopisi (IR) .....	16
2.4.1. IR ışın kaynakları .....	19
2.5. Termal Analiz Yöntemleri .....	20
2.5.1. Termogravimetrik analiz (TGA) .....	21
2.5.2. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	21
2.5.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) .....	22
2.6. Tutunma .....	23
2.6.1. Langmuir denklemi .....	24
2.6.2. Freundlich denklemi .....	26

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.6.3. B.E.T denklemi .....	27
2.7. Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar .....	28
3. MATERYAL VE METOD .....	30
3.1. Materyal .....	30
3.2. Metodlar .....	30
3.2.1. Elektroknetik ölçümler .....	30
3.2.2. Termogravimetrik ölçümler .....	31
3.3. Cu(II) Tutunması Çalışmaları.....	31
3.3.1. Tutunmaya inorganik ligant ve pH etkisi .....	31
3.4. Pb(II) Tutunması Çalışması .....	32
3.4.1. Tutunmaya inorganik ligant ve pH etkisi .....	32
3.4.2. Deneysel verilerin değerlendirilmesi .....	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	35
4.1. Cu(II) Tutunması Çalışmaları .....	35
4.1.1. Kullanılan numunelerin yüzey özelliklerinin çeşitli tekniklerle incelenmesi	35
4.1.2. HS-DKS numunelerinin Cu(II) tutma eş-sıcaklık çalışmaları .....	41
4.1.3. Tutunmaya iyonik şiddet ve inorganik ligant etkisi .....	47
4.1.4. Termodinamik çalışmalar .....	52
4.1.5. Kinetik çalışmalar .....	53
4.2. Pb(II) Tutunması Çalışmaları.....	54
4.2.1. Kullanılan numunelerin yüzey özelliklerinin tanımlanması .....	54
4.2.2. HS-DKS numunelerinin Pb(II) tutma eş-sıcaklık çalışmaları .....	61
4.2.3. Tutunmaya iyonik şiddet ve inorganik ligant etkisi .....	66
4.2.4. Tutunma termodinamik çalışmaları .....	69
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	72
KAYNAKLAR .....	73

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Sepiyolit kristal yapısının gösterimi .....	4
2.2 Sepiyolit kanallı yapısının gösterimi .....	6
2.3 Zeta potansiyelinin ve parçacık yükünün şekilsel gösterimi .....	9
2.4 Çift tabaka gösterimi .....	10
2.5 Bragg kanununun şematik açıklaması .....	16
2.6 Fonksiyonel grup ve parmak izi bölgesinin IR absorpsiyon bandında gösterimi .....	18
4.1 Sepiyolit numunelerinin X-ışını kırınım desenleri .....	36
4.2 Sepiyolite demir aktivasyonu sonucu oluşan bağlanma .....	38
4.3 Sepiyolit numunelerinin infrared spektrumları .....	39
4.4 HS numunesine ait zeta potansiyeli grafiği .....	40
4.5 DKS numunesine ait zeta potansiyeli grafiği .....	41
4.6 DKS'in farklı sıcaklıklarda Cu(II) tutunmasına ait Langmuir grafiği .....	43
4.7 HS'in farklı sıcaklıklarda Cu(II) tutunmasına ait Langmuir grafiği .....	44
4.8 DKS'in farklı sıcaklıklarda Cu(II) tutunmasına ait Freundlich grafiği .....	45
4.9 HS'in farklı sıcaklıklarda Cu(II) tutunmasına ait Freundlich grafiği .....	46
4.10 HS numunesinde Cu(II) tutunmasına pH etkisi .....	47
4.11 DKS numunesinde Cu(II) tutunmasına pH etkisi .....	48
4.12 HS numunesinin Cu(II) tutmasına inorganik ligant etkisi .....	50
4.13 DKS numunesinin Cu(II) tutmasına inorganik ligant etkisi .....	51
4.14 Sepiyolit numunelerinin IR spektrumları .....	55
4.15 Kurşun tutturulmuş sepiyolit numunelerinin IR spektrumları .....	56
4.16 HS numunesine ait termal analiz eğrisi .....	57
4.17 HS-Pb(II) numunesine ait termal analiz eğrisi .....	57
4.18 DKS numunesine ait termal analiz eğrisi .....	58
4.19 DKS-Pb(II) numunesine ait termal analiz eğrisi .....	58
4.20 HS'in farklı sıcaklıklarda Pb(II) tutunmasına ait Langmuir grafiği .....	62
4.21 DKS'in farklı sıcaklıklarda Pb(II) tutunmasına ait Langmuir grafiği.....	63
4.22 HS'in farklı sıcaklıklarda Pb(II) tutunmasına ait Freundlich grafiği .....	64
4.23 DKS'in farklı sıcaklıklarda Pb(II) tutunmasına ait Freundlich grafiği .....	65
4.24 HS numunesinde Pb(II) tutunmasına pH etkisi .....	66



**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
4.25 DKS numunesinde Pb(II) tutunmasına pH etkisi .....	67
4.26 HS numunesinin Pb(II) tutmasına inorganik ligant etkisi .....	68
4.27 DKS numunesinin Pb(II) tutmasına inorganik ligant etkisi .....	69

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması .....	4
2.2 Parçacıkların zeta potansiyeline karşı davranışları .....	10
2.3 IR Bölgesi aralığı .....	17
4.1 Sepiyolit numunelerinin kimyasal bileşimleri .....	35
4.2 Sepiyolit numuneleri üzerinde Cu(II) tutunmasına ait Langmuir ve Freundlich verileri .....	42
4.3 Sepiyolit numuneleri üzerinde Cu(II) tutunmasının termodinamik parametreleri .....	52
4.4 Sepiyolit numuneleri üzerinde Cu(II) tutunması için kinetik parametreler .....	53
4.5 Sepiyolit numunelerinin termal analiz sonuçları .....	60
4.6 Sepiyolit numuneleri üzerinde Pb(II) tutunmasının Langmuir ve Freundlich izotermi .....	61
4.7 Sepiyolit numuneleri üzerinde Pb(II) tutunmasının termodinamik parametreleri .....	70

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
Å	Angström
atm	Atmosfer (basınç)
C	Derişim
°C	Santigrad Derece
cm	Santimetre
cm <sup>2</sup>	Santimetrekare
e <sup>-</sup>	Elektron
g	Gram
J	Joule
K	Kelvin (sıcaklık)
kg	Kilogram
L	Litre
µ	Mikron
M	Molar Konsantrasyon
m	Metre
m <sup>2</sup>	Metrekare
mL	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
P	Basınç
pH	-log[H <sup>+</sup> ] (H <sup>+</sup> =Hidrojen İyonu)

**Kısaltmalar**      **Açıklama**

HS (RS)	Ham Sepiyolit
DKS (ICS)	Demiroksit Kaplı Sepiyolit
Eş.	Eşitlik
KB	Kızdırma Kaybı

## 1. GİRİŞ

Killer jeoloji, inşaat, mühendislik, işleme endüstrisi ve çevresel uygulamalar gibi pek çok alanda kullanılan önemli endüstriyel maddelerdir. Killerin kullanım alanlarından seramik, kâğıt, boya, sondaj çamuru, döküm, kimyasal taşıyıcılar, sıvı engelleyiciler, renk gidericiler ve kataliz en önemli olanlarıdır.

Günümüzde çevrede bulunan ağır-metal kirliliği ekosistemde yaşayan canlılar için kabul edilebilir değerlerin çok ötesinde biyo-yığılmalar nedeniyle dünya çapında ciddi sıkıntılar oluşturmaktadır. Toprak ve yeraltısularındaki ağır-metal kirlenmesinin ana kaynağı zemin dolgu atık merkezleri, endüstriyel, şehir ve zirai faaliyetlerdir. Killer alıkoyma işlemiyle ya da yeni yüzey fazları oluşturarak çevredeki ağır-metallerin serbest kalmalarını önleyebilirler ve sahip oldukları yüksek yoğunluktaki yapısal yükler ve geniş yüzey alanları nedeniyle atık ağır-metallerin alıkonması için uygun zemin dolgu maddesi olarak kullanılabilirler. Bu yüzden kirliliklerin giderilmesinde bilinmesi gereken mineral fazların ve tutma mekanizmalarının belirlenmesi çevresel uygulamalar için büyük önem arz etmektedir.

Tutunma ve kataliz uygulamalarında kil esaslı malzemelerin üretilmesi için çalışmalar mevcuttur. Killerin kullanımı genellikle kilin aktif olarak kabul edilen kendine has gözeneklilik ve yüzey alanı üzerine odaklanmıştır. Özellikle sepiyolit gibi tabakalı yapıya sahip kil mineralleri pek çok kimyasal reaksiyonda istenilen molokülün sentezi için elverişli çıkış maddesi sağlarlar. Minik ve orta gözenekleri, Lewis-Brønsted asit merkezleri ve tutma kapasiteleri gibi uygun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sağladığı düşük stokiyometrik miktarları, artan seçicilik, azalan ayırma kimyasalları ve işlemler, daha az zararlı madde kullanımı gibi nedenlerden dolayı tutma ve kataliz uygulamalarında tercih edilirler.

Başlıca ağır metal tutma metodları: kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değişimi ve tutunmadır. Tutunma diğer tutma tekniklerine göre daha cazibeli alternatif uygulama seçenekleri sağlar. Çünkü tutunma daha ekonomik ve kolay elde edilebilirdir. Ağır metal çöktürmede kil mineralleri, biyometaryeller ve endüstriyel katı atıklar gibi birçok alışılmış, düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir adsorbentler denendi.

Sepiyolit, tipik bileşimi  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$  olan kompleks magnezyum silikatlı bir kil mineralidir. Konuyla ilgili olarak modifiye edilmiş sepiyolit kullanılarak yapılan tutunma çalışmaları oldukça azdır. Tutunma sepiyolit yüzeyindeki aktif tutunma merkezleri sayesinde gerçekleşmektedir. Geniş yüzey alanına sahip olan sepiyolit metal oksitler için etkili bir yüzey

sağlamaktadır. Aynı zamanda, metal oksitler Cu(II) iyonu tutma kapasitesini arttırabilirler. Elde edilen bileşimli adsorbent sulu çözeltilerden Cu(II) iyonu tutmada etkili bir yöntem oldu. Edinilen bilgilere göre şu ana kadar literatürde Cu(II) ile demir oksit kaplı sepiyolit etkileşimi çalışmasına rastlanmadı.

Bu çalışmanın amacı, sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) alkonulmasında demir oksit kaplı sepiyolit (DKS) etkinliğinin araştırılması ve Cu(II) ve Pb(II)'nin DKS üzerindeki tutunma karakteristliğinin tanımlanmasıdır. Demir oksitin suda ve atık sulardaki uygulamaları ile ilgili olarak birkaç araştırmacı önerilerde bulunmuş olmalarında rağmen, sepiyolit demir oksit destekleyicisi olarak hiçbir zaman sulardan ağır metal uzaklaştırmada kullanılmadı. Bu nedenle, DKS bu araştırmada çalışıldı. Bu amaçla, HS ve DKS'in batch deneyleri ile sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonu tutma kapasiteleri, bu ayırma tekniğinin sepiyolit Cu(II) ve Pb(II) tutma kapasitesini arttırıp arttırmadığını açıklamak için denendi. Tutunmanın doğasını daha iyi anlamak için Cu(II) ve Pb(II) iyonunun HS ve DKS tarafından tutunmasına pH, iyonik şiddet, inorganik ligantlar ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $PO_4^{3-}$ ) ve sıcaklığın etkisi araştırıldı. Malzemeler infrared spektroskopisi (IR), X-ışını difraksiyonu (XRD), XRF, zeta potansiyometre ve termal analiz (TA) teknikleri ile karakterize edildi.

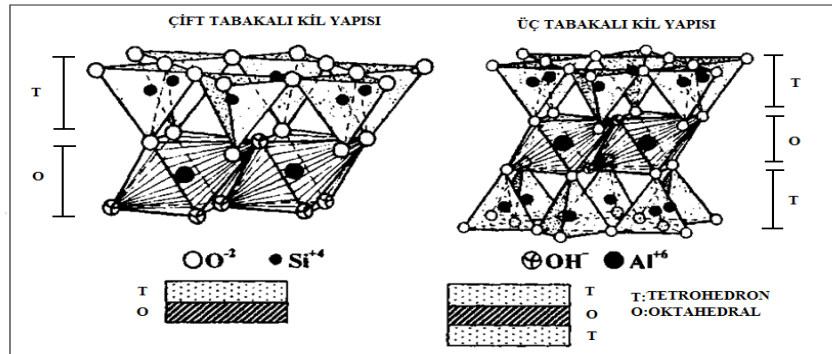
## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1. Kil Minerali**

Kil mineralleri, yer altı ve yüzey sularının etkisiyle ayrıışmış olan magmatik kayaçlar, kil taşı, killi şist gibi kayaçların aşınma ve taşınması ile havzalarda birikmesi sonucunda oluşur. Killer ayrıışmaya maruz kalmış ana kayaç ve maddeye göre ve birikme sırasındaki kimyasal şartlara göre farklılıklar gösterir [1]. Düşük basınç ve sıcaklıkta oluşan kil mineralleri tabakalar halindedirler. Basıncın ve sıcaklığın düşüklüğü iri kristalli kil minerallerinin gelişimini önlemektedir. Kil mineralleri 2, 3 veya 4 tabakalı olabilirler. Tabaka sayısına göre kil minerallerinin iç yüzeyi değişir. Tabakalı yapıdan dolayı kil mineralleri su alınca şişerler ve tabakalar birbirinden belirli mesafeye kadar uzaklaşır. Böylece kil minerallerinin yüzeyleri (iç yüzey) artmış olur [2].

#### **2.1.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması**

Çeşitli bilimsel çalışmalar sonucu killerin kristal yapılarına ve mineralojik bileşimlerine göre üç ya da dört ana grupta sınıflandırılabilceği ön görülmektedir. Bunlar kaolinit, montmorillonit-simektit, illit ve klorit'tir. Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine ve buldukları gruplara göre de sınıflandırılırlar. Kristal yapılarına ve buldukları gruplara göre sınıflandırma Çizelge 2.1.'de gösterilmiştir [3]. Ancak literatürde tabakalı yapılardan oluşan killerin tetrahedral ve oktahedral tabakalarının "TO-TO" şeklinde 1:1 killer veya "T-O-T/T-O-T" şeklinde 2:1 killer olarak süreklilik gösteren katmanlardan oluşumlarına göre de sınıflandırmalara rastlanmaktadır.



Şekil 2.1 Sepiyolit kristal yapısının gösterimi

Kil mineralleri katmanlı bir yapıya sahiptirler. Bu yapılar suya maruz kaldıklarında şişerek tabakalar arasındaki mesafeler genişler ve yüzey artmış olur. İki tabakalı killerin yapısında yer alan tetrahedronların oksijenleri tabakanın üst yüzeyinde bir oksijen tabakası oluşturur. Oktahedronların alt yüzeyindeki oksijenler ise açıkta kalan "-" (eksi) yükleri (elektronlar) ile hidrojenle birleşerek bir OH<sup>-</sup> tabakası oluştururlar (Şekil 2.1). Böyle iki tabakalı bir kil tabakasının diğer bir kil tabakası ile üst üste gelmesi sonucunda tetrahedronların oksijen tabakası ile oktahedronların hidroksit tabakası karşı karşıya gelmiş olur. İki tabakanın arasında yer alan H<sup>+</sup> iyonları bir "OH-O" bağlantısının kurulmasını sağlarlar. Böylece iki tabakalı kil minerallerinin tabakaları arasında elektriksel bir çekim gücü meydana gelir. Bu nedenle iki tabakalı kil minerallerinin tabakalarının arasına su molekülleri giremez ve tabakalar birbirinden pek fazla uzaklaşamaz. Tabakaların su almadan önce aralarındaki 2.7Å olan mesafe su alma ile değişmez.

Çizelge 2.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması

Tabaka	Grup
Amorf	Allofen
İki tabakalı olanlar	Kaolinit grubu a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar
Üç tabakalı olanlar	Smektit grubu İllit grubu Vermikülit grubu
Dört tabakalı olanlar	Klorit grubu
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit grubu

### 2.1.2. Kil minerallerinde bulunan su türleri

Killerde başlıca 7 çeşit sudan söz edilebilir [4].

- (1) Birleşik su: Birleşik su kil kristal kafesinin bir parçasıdır ve sadece yüksek sıcaklıklarda mineral bozduğunda uzaklaşır.
- (2) Kristal suyu: Birleşik sudan daha düşük sıcaklıklarda kristal yapıdan uzaklaşır ve madde tekrar hidrate edildiğinde yapıya dahil olabilir. Çoğu hidratlarda katyonlarla iyonik etkileşime girer ve miktarı katyonun kordinasyon sayısına bağlıdır.
- (3) Kırık-bağ suyu: Aluminosilikatların öğütülmesi esnasında meydana gelen kristalin kırık köşelerindeki yük denksizliği sebebiyle tutunan sudur. Havadan kuvvetlice tutunan su molekülleri ile köşeler arasında yer alır ve yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılabilir.
- (4) Kolloidal su: Kırık-bağ suyunun aşırısı olarak düşünülebilir.
- (5) Absorbe su: Nemli havaya maruz bırakılmış kilin kristal kafesi içerisine emilen sudur. Kafes boşluklarına yerleşen su molekülleri tabakalar arasını açarlar. Basit bir yüzey suyundan daha yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılırlar ve mineralde herhangi bir bozulma olmaz.
- (6) Tutunmuş su: Kristal kafesi içine nüfuz eden sudur ve miktarı mineralin yüzey alanı ile orantılıdır.
- (7) Serbest su: Çoğu zaman bu suya gözenek suyu da denir. Gözenek suyu miktarı bazen nem kapasitesi olarak ifade edilir.

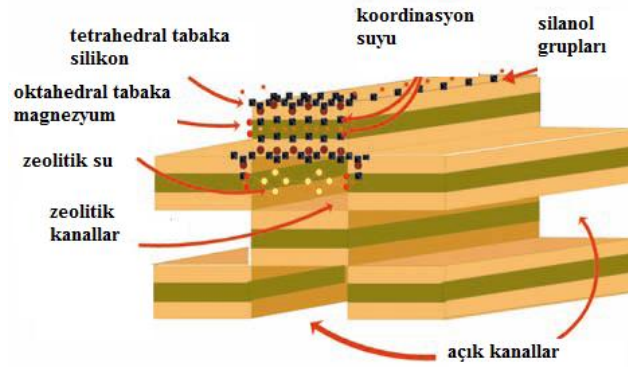
### 2.1.3. Sepiyolit kil mineralinin özellikleri

Sepiyolit, magnezyum ve silisyum içerikli kayaların yerin farklı derinliklerinde hidrotermal etkilerle hidratlaşması sonucu meydana gelmiştir. Dolayısıyla tipik bileşimi  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$  olan 2:1 polisilikat kil grubuna mensup magnezyum silikat karışımı bir kildir [5]. Yapısında bulunan kristal suyu 2'den 12 moloküle kadar değişebilir. Sepiyolit mikro gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu özelliği sayesinde iyi bir su emme özelliği gösterir. Aynı zamanda ihtiva ettiği poroziteler sayesinde metal, boyar madde tutmadaki etkinliğinden dolayı adsorbant madde olarak kullanılmaktadır.

Sepiyolit diğer kil mineralleri içinde en büyük yüzey alanına sahiptir ki bu yaklaşık olarak  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.  $3,6 \text{ \AA} \times 10,6 \text{ \AA}$  çaplı açık kanallar  $1\mu\text{m}$ 'den  $2\mu\text{m}$ 'ye uzayan sepiyolit parçacıkları tarafından oluşturulmuştur. Yüksek yüzey alanı ve porozitesi sepiyolit



kaydadeğer adsorptif özelliğidir. Sepiyolit yapısı diğer killere karşılaştırıldığında, beş diktörtgen ya da kare yapının dördü kenarlarda biri merkezde durması ile oluşmuş bir yapı ile karşılaşılr. Bu zincir yapısı bir örgü oluşturmaktadır (Şekil 2.2). Sepiyolit yapısında bulunan çok miktardaki silanol (SiOH) grupları bu kilin yüksek hidrofilliğini göstermektedir.



**Şekil 2.2** Sepiyolit'in kanallı yapısının gösterimi

Yapısal özellikleri ve kimyasal bileşimleri açısından sepilyolit iki kısımda sınıflandırılmaktadır. Bu ayırma işlemi elektromikroskopik çalışmalar sonucu yapılmıştır. Buna göre 4-5 mikron uzunlukta 0,2 mikron kalınlıkta liflerden oluşan sepilyolit  $\alpha$ -sepilyolit, daha az lifsel görünümlü pulcuklar şeklindeki tabakalı yapıya sahip sepilyolit  $\beta$ -sepilyolit olarak adlandırılır. Alfa sepilyolit katı, homojen olup kesicilerle işlenebilecek şekildedir. İşlenebilen bu çeşit sepilyolit lüle taşı olarak adlandırılmaktadır ve çeşitli süs eşyası yapımında kullanılmaktadır.  $\beta$ -sepilyolit ise magnezyum oksitin magnezyum hidrosilikata dönüşerek tabakalı bir şekilde çökmesi sonucu oluşur.  $\beta$ -sepilyolit aynı zamanda sepilyolitik kil olarak da adlandırılır. Alfa sepilyolit yarı kıymetli taş iken, beta sepilyolit sanayi madenidir. Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepilyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir. Organik madde içeriğine bağlı olarak koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilirler. Sedimanter oluşumlu, uzun lif demetleri şeklinde bulunan  $\beta$ -sepilyolit'in (tabakalı sepilyolit) lif genişliği 100-300 Å ve kalınlığı 50-100 Å arasında değişebilmektedir.

Gözenekli bir yapıya sahip olan sepiyolit mikrapor çapı 15 Å, mezapor çapı 15-45 Å arasında değişmektedir. Sepiyolit yoğunluğu 2-2,5 g/cm<sup>3</sup> arasındadır fakat gözenek miktarı çok fazla türlerde bu değer 1'in altına düşebilmektedir [6].

Ülkemizde Eskişehir ve Konya yöresinde lületaşı yatakları uzun zamandan beri işletilmektedir. Akarsularla yıllarca taşınmış olan magnezitler yer altı sularının etkileriyle zamanla sepiyolite dönüşmüşlerdir. Taşınan bu manyezit parçaları lületaşının kalitesinde önemli rol oynamaktadır. Hidrotermal etkiler de oluşum sürecinde önemli paya sahiptirler.

#### 2.1.4. Sepiyolit mineralinin fiziksel özellikleri

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflandırmaya göre sepiyolit, kristal killerin zincir yapıları grubuna dahildir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi mevcuttur. Bunlar:

- Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.
- Yapıdaki molokülün kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molokülleri (her Mg<sup>2+</sup> iyonu için iki H<sub>2</sub>O molokülü). Bunlar, sorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir.
- Lif ekseni boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötrleştirir. Bu gruplar lif ekseni boyunca 5Å aralıklarla dizilim gösterirler ve bunların sıklığı kristalin doğal yapısı ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolit dış yüzeyinde adsorplanan moloküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktiflerle kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.

Sepiyolit yüksek bir alıkoyma özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. 300°C'nin üzerine ısıtıldığında meydana gelen yapısal bozulmalarla sorpsiyon kapasitesi azalır. Sepiyolit genleşme özelliği yoktur.

Sepiyolit parçacıksal davranışlarını belirleyebilmek için % 1 oranında süspansiyon çözeltisi ile doğal, asidik ve bazik pH'larda zamana bağlı olarak yapılan ölçümlerde sepiyolit kendi tabii denge pH'sına (pH=8,5) yaklaşık 18 dakikada ulaştığı; buna karşın başlangıç pH'sı

3'e ayarlanan sepiyolit süspansiyonunun 14 dakika içinde, başlangıç pH 'sı 11' e ayarlanan süspansiyonun ise 3-5 saat içinde tabii denge pH'ına ulaştığı belirlenmiştir. Buradan sepiyolit süspansiyonlarının her ortamda pH=8,5 civarında tampon oluşturdıkları anlaşılmaktadır [6].

Sepiyolitın tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların 3,6-10,6 Å'luk bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak 800-900 m<sup>2</sup>/g'dır. Teorik olarak bulunan 400 m<sup>2</sup>/g'ı dış yüzey, 500 m<sup>2</sup>/g'ı da iç yüzey alanıdır [7]. Yüzey alanı ölçümleri, kullanılan tutunan molokülün kristal içi kanallara nüfuz edebilme kapasitesine bağlıdır. Diğer killerde olduğu gibi, sepiyolitın yüzey alanı ve gözenekliliği ısı aktivasyon, asit aktivasyon, baz aktivasyon işlemleri ile değiştirilebilmektedir.

Sepiyolit ve paligorskit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil mineralidir. Bunlar diğer killere nazaran nispi olarak düşük derişimlerde, su veya yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile yüksek viskoziteli ve duyarlı süspansiyonlar oluşturabilirler. Sepiyolit, polar olmayan çözücülerle de duyarlı süspansiyonlar oluşturabilir; ancak, daha önceden sepiyolitın hidrofil yüzeyinin yüzey aktif bir madde ile değiştirilmesi gereklidir.

Elektron mikroskopunda yapılan incelemelerde, sepiyolitın iğne şeklindeki parçacıklarının aglomera yapıda olduğu ve bunların çalı-ot yığınlarına benzer geniş lif kümeleri oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu lif yığınları, suda veya yüksek-düşük polariteli diğer çözücülerde kolayca dağılarak sıvıyı bünyelerine hapseder ve bu yolla süspansiyonun viskozitesini artırır. Bu tür sepiyolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan (Non-Newtonian) davranış biçimi gösterirler. Bu durum süspansiyonun miktarına, pH 'sına, çekme gerilimi ve elektrolitin bileşimi gibi birçok etmene bağlıdır [7].

Doğal sepiyolit, fiziksel adsorplanmış, hidroskopik su, kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite uygulanan ısı işlemlere paralel olarak sepiyolitın yapısında bazı termal değişmeler meydana gelmektedir. Difransiyel Termik Analiz (DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak eş zamanlı olarak elde edilen değişim grafikleri verilmektedir (Bölüm 4.2.1).

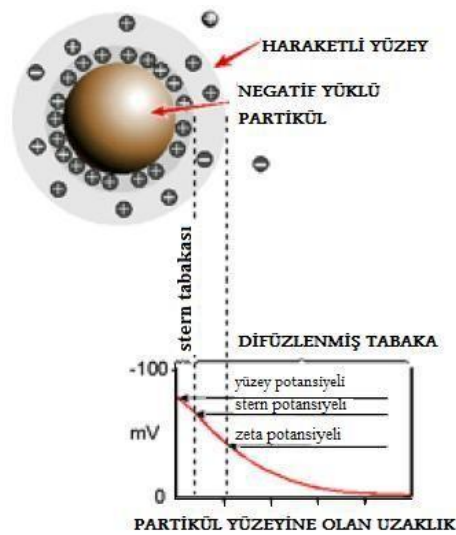
Kil minerallerinin katalitik aktivitesi bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Heterojen katalizörlerin etkinlik, seçicilik, büyük yüzey alanı, mekanik sağlamlık ve termal duyarlılık gibi önemli özellikleri, katalizör taşıyıcının gözenekli yapısı ile yakından ilgilidir. Bu ve buna benzer özelliklerinden dolayı sepiyolit minerali, son zamanlarda katalizör taşıyıcı olarak simektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Sepiyolit parçacıklarının

yüzeyinde lif eksenine boyunca 5 Å aralıklarla sıralanan Si-OH grupları, belirli derecede asidik özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilirler. Doğal sepiyolitte SiO<sub>2</sub> mol oranının daha yüksek olması asidik özelliğin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Isıl aktivasyon sıcaklığı ile sepiyolit asidik karakteri daha da artmakta ve buna paralel olarak asit katalizli reaksiyonlardaki katalizör etkinliğinde fazlalaşmaktadır. Katalizör etkinliğinin en fazla olduğu ısıl aktivasyon sıcaklığı 500-600°C'dir. Sepiyolit hem asidik hem de bazik merkeze sahip olması nedeniyle asit-baz çift fonksiyonlu bir katalizördür [6].

## 2.2. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli kolloidal sistemlerdeki elektroknetik potansiyelin kısaltmasıdır. Çift tabakalarda elektriksel yük değerinin bulunmasında yaygın olarak kullanılır.

Bir çözeltide dağılmış koloidal parçalar iyonik karakterlerinden ve dipolar özelliklerinden dolayı elektrikle yüklüdürler. Her bir parçacık çözeltide bulunan zıt yükle çevrilir. Parçacık etrafında bir tabaka oluşur buna sabit tabaka denir. Bu sabit tabakanın dışında buluta benzeyen zıt potansiyelli iyon bileşimlerinin oluşturduğu alan vardır. Bu alan diffüze double layer (yayılmış çift tabaka) olarak adlandırılır ve tüm alan elektriksel olarak yüksüzdür (Şekil 2.3).



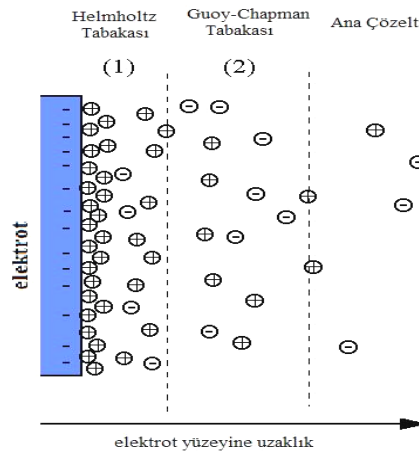
Şekil 2.3 Zeta potansiyelinin ve parçacık yükünün şekilsel gösterimi

Zeta potansiyeli, hareketli yüzey olarak düşünülen iç kısmın elektrik potansiyeli olarak düşünülür ve bir çözeltide dağılmış yüklü parçacıkların birbirine olan tepkilerini gösterir. Bu elektrik potansiyeli sıfıra yaklaştıkça parçacıklar toplanma ve pıhtılaşma eğilimindedir. Yüksek zeta potansiyelli tanecikler durgundur [8]. Bazı zeta potansiyel değerleri ve kolloid davranışları Çizelge (2.2) verilmiştir.

**Çizelge 2.2** Parçacıkların zeta potansiyeline karşı davranışları

Zeta Potansiyeli (mV)	Kolloidal Davranışı
0-5 arası	hızlı toplanma veya pıhtılaşma
10-30 arası	yeni başlayan hareketlilik
30-40 arası	orta durgunluk
40-60 arası	iyi durgunluk

Çözeltide bulunan iyonlar çözeltiliye daldırılan elektrot yüzeyine seçimli seçimsiz olarak adsorbe olurlar. İyon doğrudan adsorbe olmuşsa buna seçimli tutunma denir. Bu iyonlar elektrot çevresinde güçlü bir şekilde tutunmuşlardır. Bunun dışında ortamda bulunan hidrate olmuş diğer iyonlarda yüzeye yaklaşırlar ancak seçimli iyonlar kadar tutunamazlar. İkinci bir tabaka halinde duran bir tabaka oluştururlar. Bu yapının tamamı elektriksiz çift tabaka olarak (veya yayınımlı çift tabaka) adlandırılır. Seçimli olarak adsorbe olmuş iyonların tabakası yoğun tabaka, Helmholtz tabakası veya Stern tabakası olarak adlandırılır. Seçimli olarak adsorbe olmamış iyonların tabakası ise dış Helmholtz düzlemi veya Guoy düzlemi olarak adlandırılır (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4** Çift tabaka gösterimi

Elektriksel çift tabaka iki plaka üzerinde zıt yükler taşıyabilen, vakum veya bir dielektrik ortamla birbirinden ayrılan bir çift iletken plakadan oluşan bir kondansatör gibi düşünülebilir. Elektrik çift tabakanın kapasite değerleri santimetre kare başına 10'dan 40 mikrofarada kadar değişebilir.

### 2.2.1. Zeta potansiyeli ölçümü

Zeta potansiyeli dağımık çözeltiye karşı elektrik alan uygulayarak ölçülür. Çözeltideki parçacıklar zıt yüklü elektrotlara göç ederler. Parçacıkların hızı Laser Doppler Anemometre ile ölçülür. Lazer kirişinin kırılma sıklığı veya faz sıklığı bu hareketli parçacıklardan kaynaklanan parçacık mobilitesidir. Deneysel olarak belirlenen bu mobilite, parçacık hızı ve dielektrik sabitinin Smoluchowski denkleminde uygulanması ile zeta potansiyeli hesaplanır [9].

Smoluckhowski denklemi:

$$\zeta = \frac{4\eta\pi}{\varepsilon} \times U \quad (2-1) \quad U = \frac{v}{V/l}$$

l=elektroda olan uzaklık

$\zeta$ =zeta potansiyeli

v =partikül hızı

$\eta$  = vizkosite

V =voltaj

U=elektroforetik mobilite

$\pi$  =sabit

$\varepsilon$  =dielektrik sabiti

Elektroforetik mobilite net yük ile doğru; molekül büyüklüğü ve elektroforetik ortamın viskozitesi ile ters orantılıdır. Elektroforezde kullanılan güç Kaynağı:

- Elektrotlar arasında elektrik akımı sağlar.
- Elektrik akımı ısı üretimine
- Göç hızının artmasına
- Separe edilen moleküllerin buharlaşmasına
- Su kaybına
- İyon miktarının artmasına
- Tampon viskozitesinde azalmaya direncin düşmesine sebep olur. Bu problemleri en aza indirmek için sabit akımlı güç kaynağı kullanılmalıdır.

Smoluchowski teorisi orijinal olarak elektroforezden geliştirilmiştir. Sulu bir çözelti içinde, çökmüş ya da çözünmüş küçük elektrik yüklü parçacıkların, uygulanan bir elektrik alanın etkisi ile göç etmesi surecine elektroforez denir. Bu teori dağılmış herhangi şekilli tüm parçacıklar için geçerli olduğundan çok elverişlidir. Fakat detaylı teorik analiz sonucunda Smoluchowski teoreminin yalnızca ince debye boyutunda, debye uzunluğunun parçacık yarıçapı "a"dan oldukça küçük olduğunda geçerli oluşu bu teorinin kısıtlamasıdır.

### 2.2.2. Zeta potansiyeline etki eden etmenler

**pH etkisi:** Sulu çözeltide pH, zeta potansiyelini etkileyen önemli etmenlerden biridir. Çözelti şartlarından bahsetmeden yalnızca zeta potansiyeli değeri kendi başına anlamsızdır. Negatif zeta potansiyelli bir parçacık hayal edelim. Alkali (daha bazik) eklendiğinde parçacıklar daha negatif yük alma eğiliminde olacaktır. Buna asit eklenince yüklerin nötr olduğu noktaya ulaşılacaktır asit fazlası pozitif yük oluşturacaktır. Bu nedenle zeta potansiyeline karşı pH grafiğinde düşük pH'da pozitif zeta potansiyeli veya yüksek pH'da negatif zeta potansiyeli olacaktır. Burada uzantının "0" zeta potansiyelinden geçtiği bir nokta olacaktır. Bu izoelektrik noktadır ve çok önemlidir. Normal olarak bu nokta koloidal sistemin en az sabit olduğu noktadır. Yaklaşık izoelektrik pH'nın 5,5 olduğu pH-zeta potansiyeli grafiği etkili pozitif yükün olduğu pH 4'ün altında ve etkili negatif yükün olduğu pH 7,5'in üstünde numune çözeltisinin kararlılığının tahmin edilmesinde de kullanılabilir. Dağılım kararlılığı için pH değerlerinin 4 ve 7,5 arasında olduğu +30 mV ve -30 mV zeta potansiyeli değerlerindeki kararlılık durumu öngörülebilir. Kararlılık, zeta potansiyeli pozitif ve negatif yönde arttıkça artar.

**İletkenlik:** Elektriksel çift tabakanın kalınlığı ( $K^{-1}$  debye uzunluğu) çözeltideki iyonlara bağlıdır ve ortamın iyonik şiddetinden hesaplanabilir. İyonik şiddet ne kadar artarsa daha çok sıkışmış çift tabaka oluşur. İyonların değerliği de elektriksel tabakanın kalınlığını etkiler.  $Al^{3+}$  gibi 3 değerlikli iyonun  $Na^{+}$  gibi tek değerlikli iyonla göre etkisi daha fazladır. İnorganik iyonlar iki ayrı yoldan birini izleyerek yüklü yüzeye etkileşime girerler.

- i- İzelektrik noktada bir etkilerinin olmadığı kendine has olmayan iyon tutunması
- ii- İzelektrik noktada değişime sebep olan kendine has iyon tutunması ile

Düşük miktarlarla bile iyonların parçacık yüzeyinde kendine has olarak tutunmaları zeta potansiyeline çarpıcı bir etki eder. Bazı durumlarda kendine has iyon tutunması yüzeyin ters yüklenmesine sebep olabilir.

**Bileşiminin miktarı:** Kullanılan maddenin bileşimi, maksimum hareketsizliği sağlamak için gerekli ürünü elde etmede yardımcı olabilir. Örneğin bilinen bileşimlerin zeta potansiyeli üzerine etkileri flokulasyonu önleyici (toplanma) ürün geliştirmeyi kolaylaştırır.

**Elektrokinetik etkiler:** Uygulanan elektriksel alanla etkileşime giren parçacık yüzeyindeki elektriksel yüklerin varlığı önemli bir etkidir. Duruma göre dört farklı etki vardır:

- Elektroforez: uygulanan elektrik alanın etkisi ile yüklü bir parçacığın içinde askıda bulunduğu sıvıda hareketidir.
- Elektrozmoz: elektrik alanının etkisi ile sıvının sabit, yüklü yüzeye hareketidir.
- Streaming potansiyel: bir sıvı, yüklü sabit bir yüzeyi akarak geçmeye zorlandığında oluşan elektrik alanıdır.
- Çökme potansiyeli: yüklü parçacıklar çöktüğünde oluşan elektriksel alanıdır [10].

### 2.2.3. Elektroforez

Karşılıklı elektrotlara elektrik alanı uygulandığında elektrolit çözeltisinde asılı olan yüklü parçacıklar farklı kutuplu elektrotlara tutunurlar. Viskozite gücü parçacıkların bu hareketine karşıt kuvvet uygular. Bu iki karşıt güçler arasında bir eşitliğe ulaşıldığında parçacıklar sabit hızla hareket ederler.

Hız; elektrik alan şiddetine, voltaja, ortamın dielektrik sabitine, viskositeye ve zeta potansiyeline bağlıdır. Bir birim elektrik alanındaki parçacık hızı onun elektroforetik mobilitesi olarak görülür. Debye uzunluğundan çevrilen  $K$  birimi,  $K^{-1}$  elektriksel çift tabaka kalınlığı olarak alınır [10,12].

### 2.3. X-Işını Kırınım Tekniği

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Normal ışıktan farklı olarak görünmez olup doğru çizgiler boyunca dağılır, elektrik ve manyetik alandan etkilenmezler. Elektromanyetik çizelgede X-ışınları ya da Röntgen ışınları, 0,125 ile 125 keV enerji aralığında veya buna karşılık, dalgaboyu 10 ile 0,01 nm aralığında olan elektromanyetik dalgalar veya foton demetidir. 30 ile 30.000 PHz ( $10^{15}$  hertz) aralığındaki titreşim sayısı aralığına eşdeğerdir. Elektromanyetik spektrumda  $\gamma$  (gama) ışınları ile mor ötesi ışınları arasında yer alırlar. Elektronların yavaşlama süresi çok küçük



olduğundan enerjileri yüksektir ( $E = hv$ ). X-ışınları ışık hızında yayılan, dalga ve parçacık özelliği gösteren elektromanyetik ışınlardır.

X-ışını tarama tekniği yıkıcı olmayan, ince filmlerin ve materyallerin fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimleri hakkında bilgi sağlayan analitik tekniklerdendir. Bu teknikler geliş ve yansıma açısının, polarizasyonun, dalga boyu veya enerjinin bir fonksiyonu olarak bir örneğe çarpıp saçılan X-ışınlarının yoğunluğu ile ilgilidir. X-ışını taramasında X-ışını kullanılarak molokülün geometrisi veya şekli bulunur.

Tek kristal kırınım tekniği ile inorganik katılardan protein gibi karmaşık moloküllere kadar geniş bir aralıkta kristal maddenin yapısının aydınlatılması mümkündür. Toz kırınımı tekniği (XRD) kristal yapının karakterizasyonunda kullanılır. Kristal boyutta ya da toz haldeki katıların yoğunluk değerleri “Uluslararası Kırınım Verileri” ile karşılaştırılarak bilinmeyen maddelerin yapılarının belirlenmesi sağlanmış olur [11].

### 2.3.1. X-ışınlarının eldesi

X-ışınları boşlukta metal hedeflerin hızlı elektronlar tarafından dövülmesi yoluyla elde edilirler. Hızlı elektronların metal atomları tarafından yavaşlatılması ve kor elektronlarının uyarılması ile ortaya çıkarlar. X-ışını eldesi için en basit haliyle, X-ışını tüpü, elektron kaynağı, elektronu hızlandırmak için yüksek gerilim voltajı ve bir metal hedef olmalıdır. Elektron kaynağı olarak flamanlı tüp yöntemi ya da gazlı tüp yöntemi kullanılabilir. Flamanlı tüp yönteminde havası boşaltılmış tüpün bir ucunda anot olarak bakır, katot olarak flaman kullanılır. Flamanın yaklaşık 3 amperlik akımla ısıtılması sonucu oluşan elektron bulutu, flamanın etrafında aynı yüksek voltajda tutulan kutu tarafından anoda doğru itilir ve elektronların bir noktada toplanması sağlanır. Elektronlara 30-50 keV oranında hızlandırıcı gerilim uygulanır. Elektronlar katot uç olarak kullanılan elektron kaynağından hızlanarak çıkarlar ve anot olarak kullanılan metale çarparlar.

Elektronların yavaşlatılması ile ortaya çıkan spektruma sürekli spektrum, kor elektronlarının uyarılması ile ortaya çıkan spektruma da karakteristik spektrum adı verilir. Karakteristik spektrum hedef metalin kimliğini ortaya koyacak şekilde keskin pik verir. Metal hedefe çok hızlı bir şekilde çarpan elektron çok kısa bir sürede yavaşlar ve X-ışınlarının her doğrultuda yayılması sağlanmış olur. “ $e$ ” elektronun yükü, “ $V$ ” elektrotlar arasındaki potansiyel fark, “ $m$ ” elektronun kütlesi, “ $v$ ” elektronun çarpışmadan önceki hızı olmak üzere:

$$E_k = eV = 1/2mv^2 \quad (2.2)$$

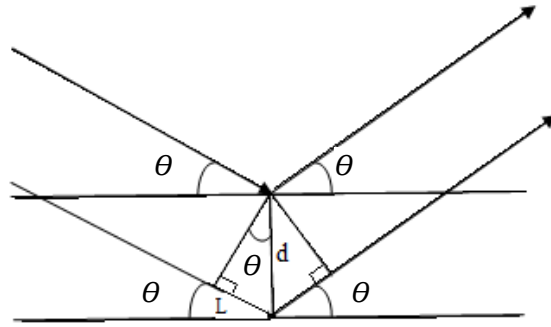
Şeklinde metal hedefe çarpan elektronun kinetik enerjisi yazılabilir. Hedeften gelen ışınlar analiz edildiğinde ışınların farklı dalga boylarında meydana geldiği görülür. Metale çarpan elektronlardan bazıları hemen yavaşlarlar ve bütün enerjilerini kaybederler bazıları ise değişik yönlerde saçılarak enerjilerini yavaş yavaş kaybederler. İlk çarpışmada durdurulan elektronlar minimum dalga boylu X-ışınlarının oluşmasını sağlarlar. Böyle elektronlar tüm enerjisini foton enerjisine dönüştürürler. Yayılan ışık farklı dalga boyunda ışınım içerdiğinden heterokromiktir ve beyaz radyasyon olarak adlandırılır.

### 2.3.2. X-Işınları karakteristik spektrumu

X-ışını tüpünde voltajın yükseltilmesi ile belirli dalga boylarında keskin piklere rastlanır. Bunlar hedef metalin karakteristikliğini belirten ışınımlardır. Bu pikler hedef atomun K, L, M kabuklarından uyarılmış elektronların sökülmesi esnasında üst kabuklardan alt kabuklara elektron geçişi sırasında meydana gelirler ve bu ışınların hepsi birden karakteristik spektrumu oluştururlar. Hedefin yeterli derecede kinetik enerjiye sahip elektronlar tarafından bombardıman edilmesiyle K kabuğundan bir elektron sökülebilir ve atom uyarılmış duruma geçer. Daha dıştaki elektronların K kabuğunu doldurması ile de enerji açığa çıkar. Böylece atom normal enerji seviyesine döner. Açığa çıkan enerji belli dalga boyunda ışınım yayılmasına sebep olur ki bu karakteristik K ışınmasıdır. X-ışını karakteristik pikleri Bragg tarafından keşfedilmiş Moseley tarafından sistematik hale getirilmiştir. Karakteristik piklerin şiddeti, uygulanan potansiyel farkının artırılmasıyla birlikte sürekli spektruma göre artar ancak dalga boyunda herhangi değişme olmaz.

### 2.3.3. Bragg kanunu

X-ışını ile maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kristal örgülerinin belirlenmesinin esas noktası Bragg tarafından düzenlenen eşitliktir. Kristal üzerine gönderilen X-ışınları demeti kristal düzlemler tarafından çeşitli yönlerde yansıtılacaktır (Şekil 2.5). Gelen dalga demeti ile kırınıma uğramış yansıyan dalga demeti arasındaki açı birbirine eşitse X-ışınları demeti birbirini güçlendireceğinden bir kırınım deseni gözlemlenir. Diğer tüm açılarda X-ışınları birbirinin etkisini azaltacağından kırınım deseni gözlemlenmez.



Şekil 2.5 Bragg kanununun şematik açıklaması

Yukarıdaki şekilden şu eşitliği yazabiliriz:

$$L = d \sin \theta \quad (2.3)$$

Gelen dalga demeti ile kırınıma uğramış dalga demeti aynı fazda olduklarından toplam yol farkı bize Bragg eşitliğini verecektir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.4)$$

Burada  $d$  düzlemler arası mesafe, " $\lambda$ ", X-ışınlarının dalga boyu, " $n$ "  $\lambda$ 'nın tam katları olan yansıma derecesidir. Bragg kanunu incelendiğinde şartın gerçekleşmesi için

$$\lambda \leq 2d \text{ olması gerekir.} \quad (2.5)$$

Bragg kanunu prensibine göre bilinmeyen kristalden yansıyan X-ışınları ile elde edilen  $d$  (düzlemler arası mesafe),  $\theta$  (kırınım açıları) değerleri "Uluslar Arası Kırınım Verileri Merkezi" tarafından sağlanan kırınım verileri ile karşılaştırılarak malzeme karakterizasyonu yapılır. Günümüzde kullanılan X-ışınları cihazları yazılım programları ile doğrudan karşılaştırma yapabilmekte ve bileşim olarak sonuç vermektedir [13].

#### 2.4. İnfrared Spektroskopisi (IR)

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun

düzenli olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların düzenli olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar. Moleküllerde ortaya çıkan titreşimler, gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur.

Bir molokülün IR ışınını adsorplayabilmesi için, molokülün titreşim veya dönme hareketinde bir değişme meydana gelmelidir. Uygulanılan ışının frekansı molokülün doğal titreşim frekansına uyarsa moloküler titreşim genliğinde bir değişmeye sebep olan net bir enerji alış verişi meydana gelir [14].

$V=0$  titreşim düzeyinde bulunan ve “ $v$ ” frekansı ile titreşmekte olan bir molekülü  $v=1$  ile belirlenen titreşim düzeyine çıkarmak için, yani titreşim enerjisini arttırmak için bu molekülü titreşim frekansına eşit frekansa sahip bir foton ile etkileştirmek gerekir.

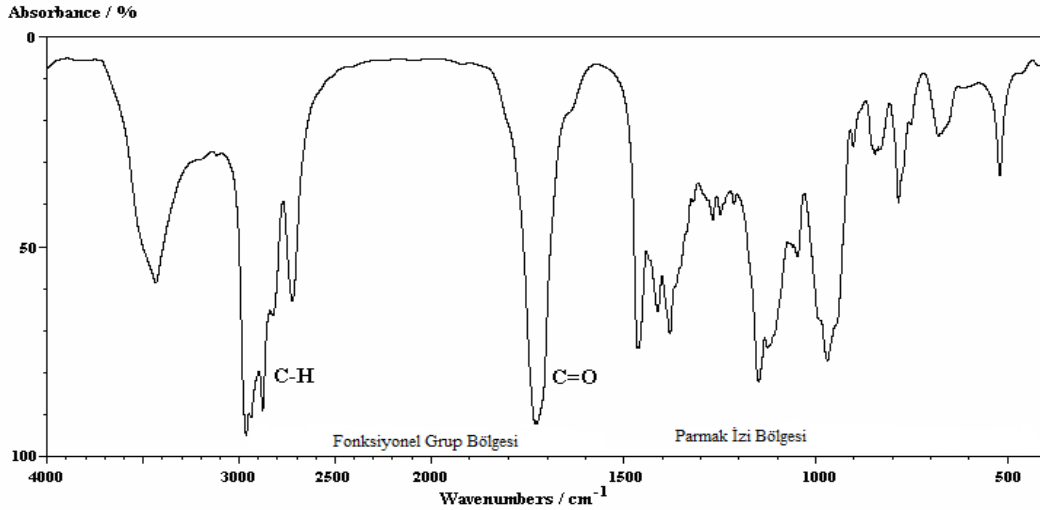
Moleküllerde titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri gerçekleştirecek fotonlar, elektromanyetik ışımının infrared bölgesinde yer alırlar.

İnfrared spektrum bölgesi elektromanyetik spektrumda dalga sıklığı 12800’den  $10\text{ cm}^{-1}$  ya da dalgaboyu 0,78’den 1000  $\mu\text{m}$  arasını kapsar. IR bölgesi benzer uygulamalarından dolayı üç bölgeye bölünmüştür. Yakın, orta ve uzak IR bölgesi şeklidir (Çizelge 2.3).

**Çizelge 2.3** IR Bölgesi aralığı

Bölge	Dalga boyu ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Dalga aralığı, $\text{cm}^{-1}$	Frekans ( $\nu$ ), Hz
Yakın	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$
En uzak	2,5-15	4000-670	$1,2 \times 10^{14}$ - $2,0 \times 10^{13}$

Moleküllerin infrared absorpsiyon bandlarında iki bölge tanımlanır (Şekil 2.6). İnfrared bölgesinin 4000-1000  $\text{cm}^{-1}$  arasında kalan kısmı fonksiyonel grup bölgesidir; < 1000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi parmak izi bölgesidir [15].



**Şekil 2.6** Fonksiyonel grup ve parmak izi bölgesinin IR absorpsiyon bandında gösterimi

İnfrared bölgesinin parmak izi bölgesinde gözlenen bandların tümü incelenen moleküle özgüdür. Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları, şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya katologlarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Bunun için kullanılan cihazlar, infrared absorpsiyon spektrofotometreleridir [15].

IR absorbansı alınacak numuneler için NaCl veya KBr den yapılmış örnek hücreler kullanılır. Kuvars ve silika hücreler düşük enerjili kırmızı ötesi ışınmayı soğurarak ışımının geçişini engeller. Spektrum alırken maddenin fiziksel haline göre (katı, sıvı) moloküller arası etkileşimler değişeceğinden alınan spektrumda maddenin fiziksel hali belirtilmelidir. Sıvıların spektrumu ince film ya da çözeltiler halinde alınır. En basit ifade ile bir tuz diski üzerine (NaCl genellikle) birkaç damla sıvı damlatılır bunun üzerine aynı diskten konulması ile analiz için hazırlanabilir.

Katıların spektrumu KBr tabletidir. Bunun için yaklaşık 1 mg madde yaklaşık 100 mg havanda dövülerek karıştırılır bir hidrolik preste aynı zamanda bir vakum pompası ile havası

boşaltılarak ince bir KBr tableti hazırlanır. Tablet özel bölmeye yerleştirilir. Pasta ve çözelti hazırlama da numune hazırlamada kullanılan diğer tekniklerdendir.

Bu tür cihazlarda geçirgenlik veya absorpsiyon elde edebilmek için, öncelikle bir referansın (genellikle hava) 20-30 defa taranıp kodlanması ve bilgisayar hafızasına kaydedilmesi gerekir. Sonra örnek kabına numune konur ve işlem tekrarlanır.

Piyasada farklı özelliklerde IR cihazları mevcuttur. 7800-350  $\text{cm}^{-1}$  aralığında 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte olanlar mevcuttur. Bu performansa yaklaşık bir saniye tarama süresinde ulaşılabilir. Yer değiştirebilir dalga ayırıcı kaynaklı uyumlu cihazlar artan sıklık ve yüksek çözünürlük seçenekleri sunmaktadırlar. Örnek ve referansın spektral verilerinin oranı geçirgenlik vermek üzere farklı sıklıklarda hesaplanır. Bu orandan dalga sayısının fonksiyonu olarak absorpsiyon hesaplanır. IR spektrumlarında dalga sıklığı ve enerji arasındaki miktar oranı, dalga sayısı sıklığı olarak ifade edilir. Absorpsiyonda moleküler titreşim sıklığı etkilidir. IR absorpsiyon ölçümlerinde üç tip ölçüm cihazı mevcuttur:

- 1- Hızı frekansla değiştiren parmaklıklılı monokromotörlü kalitatif analiz uygulamalarda yaygın olarak kullanılan (dispersive) tip spektrofotometreler
- 2- Girişim ölçmeye yarayan Fourier transform tip spektrofotometreler
- 3- Kendine has dalga boylarında atmosferik gazların analizi için bir filtre ya da absorplayıcı gaz kullanan non-dispersive tip fotometrelerdir.

1980'e kadar en yaygın olarak kullanılan IR ölçüm cihazı dispersive tip spektrofotometrelerdir. Günümüzde hızlarından, güvenilirliklerinden, gürültüye karşı sinyal özelliklerinden dolayı Fourier transform spektrofotometreler yaygın kullanım kazanmışlardır. FT spektrofotometrede kod, kaynağın yol uzunluğu düzenli olarak değişen iki kirişe yarılmaması ile elde edilirken, hadamart transform spektrofotometrelerde, spektral verinin kodlanması için monokromatörün odak noktasında hareketli bir filtre kullanıldığı dispersive çeşit fotometrelerdir.

#### **2.4.1. IR Işın kaynakları**

IR kaynakları elektrik ile 1500-2200 K'e kadar ısıtılan inert katılardır. Bu kaynaklar sürekli bir radyasyon meydana getirirler. Bu sıcaklıkta oluşan maksimum radyasyon 5000-5900

$\text{cm}^{-1}$  arasındadır. Daha uzun dalga boylarında yoğunluk maksimum değerinin % 1'ine kadar düşer.

**Nernst glower:** 1-3 mm yarıçaplı, 2-5 cm uzunluğunda silindire konulan nadir toprak elementlerinden oluşur. Elektrik akımı geçişini sağlamak için platinyumlu kurşun ile silindirin uçları kaplanır. Akım geçtiğinde sıcaklık 1200-2200 K'e çıkar. Nernst Glower negatif sıcaklık direnç katsayısına sahip olduğundan ani ısınmayı engellemek için dışarıdan ısıtma yapılmalıdır.

**Globar:** Globar genellikle 5 cm uzunluğunda 5 mm yarıçapında silikon karpit çubuktur. Bu da elektrik ile ısıtılır (1300-1500 K) ve pozitif direnç katsayısına sahiptir. Diğer yandan elektrik atlamasını önlemek için su soğutması gerektirir. 5 mikrometre bölgenin altındaki kısım dışında, globar ile nernstin spektral enerjileri karşılaştırıldığında Globarın daha avantajlı olduğu görülür.

**Akkor tel kaynakları:** Nikrom telin sıkıca dolanması ile elde edilen 1100 K'e elektrik akımı ile ısıtılan kaynak, nernst veya globara göre daha uzun ömürlüdür fakat daha az yoğunluktadır. Seramik silindire sabitlenmiş rodyum teli benzer özelliğe sahiptir fakat daha pahalıdır. NiCr IR kaynakları birçok kaynağa göre daha az yoğundur. Fakat akkor lambaları soğutma ve bakım gerektirmezler. Bu nedenle NiCr kaynakları güvenilirliğin ön planda olduğu analiz işlemlerinde sıklıkla kullanılırlar.

**Civa arklar:** Uzak IR bölgesi için ( $\lambda > 50\mu\text{m}$ ) belirtilen termal kaynaklardan hiçbiri uygun radyasyon üretmezler. Burada yüksek basınçlı civa arkı kullanılır. Bu cihaz 1 atm'den fazla basınçlı quartz ile kaplı tüpe civa buharının konulması ile elde edilmiştir. Elektriğin civa buharının içinden geçmesi uzak IR'de sürekli radyasyon sağlayan, iç plazma kaynağı oluşturur.

**Tungsten filament lambaları:** Yakın bölge için ( $4000-12800 \text{ cm}^{-1}$ ) rutin olarak kullanılan güvenilir bir kaynaktır.

**Karbondioksit lazer kaynakları:** Ayarlanabilir karbondioksit lazer sulu çözeltilerdeki kirleticileri ve absorblanan türlerin miktarlarını belirlemede kullanılan IR kaynağıdır. Bir karbondioksit lazer  $900-1100 \text{ cm}^{-1}$  değerler arasında radyasyon üretir.

## 2.5. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analizde bir maddenin sıcaklığın fonksiyonu olarak fiziksel özelliğinin ölçümü yapılır. Fiziksel ölçüm sonuçlarından maddenin yapısında meydana gelen kimyasal değişimler

de gözlemlenebilir. Termogravimetrik ölçümler polimerlerde, ilaç üretiminde kalite kontrol amaçlı, killerde, minerallerde metal ve alaşımlarda kalite kontrol ve araştırma uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

### **2.5.1. Termogravimetrik analiz (TGA)**

TGA (termogravimetrik analiz) işleminde bir örneğin kütlesi, kontrollü atmosfer altında, örneğin sıcaklığı sürekli artarken (genellikle zamana karşı doğrusal artış) sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Zamana karşı kütle veya kütle yüzdesi grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır [14].

TGA cihazı termobalans olarak adlandırılan hassas mikrobalans, fırın, bazen inert bazen de reaktif gaz atmosferi sağlayan temiz gaz sistemi, cihazın kontrolü, veri alma ve işleme işlemleri için bilgisayar sisteminden oluşur. 1 mg'dan 100 g'a kadar değişen örnek tutma hazneli termobalanslar mevcuttur. Genellikle 1-100 mg arası kullanılır. Balanslar kütledeki 0,1µg değişimleri kaydedebilir. Fırınlara 1000°C sıcaklığa kadar çıkabilirler. Isıtma seçenekleri 0,1°C/dk'dan 100 °C /dk aralığında değişebilir. İzolasyon ve soğutma iç bölgesinin balansla ısı alışverişinin olmamasını sağlar. Ar ve N<sub>2</sub> gazları örneğin oksidasyonunu önlemek için kullanılan temizleme gazlarıdır.

Örnekler genellikle platin, alüminyum veya alümine kaplara konur. Platin kolay temizlenebilmesi ve inertliğinden dolayı yaygın olarak kullanılır. Kap hacimleri değişik boyutlarda olabilir. TGA sıcaklıkla değişen analitin kütlesi hesaplanabildiğinden kantitatif fakat dekompozisyon, oksidasyon, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon verileri hakkında sınırlıdır. TGA'nın en önemli uygulamaları çok bileşimli sistemlerin bileşimsel analiz bozunma örnekleridir.

### **2.5.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)**

Örnek ve referans maddenin kontrollü sıcaklık programında iken, sıcaklığın fonksiyonu olarak örnek ve referans arasındaki ölçülen sıcaklık farkıdır. Genellikle sıcaklık programı, örneğin sıcaklığının zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, örneğin ve referansın ısıtılmasını gerektirir. Örnek ve referans arasındaki  $\Delta T$  sıcaklık farkı,  $\Delta T = T_S - T_R$  ölçülür ve örneğin sıcaklığına karşı,  $\Delta T$  olarak grafiğe geçirilir.



Birkaç mg örnek ve inert referans küçük alüminyum tabaklara konur. Referans olarak kullanılan malzeme alümina, silikonkarbit veya cam gibi inert malzemelerdir. Örnekten elde edilen voltaj bilgisayara gönderilir. Bilgisayar fırına giren akımı, örnek sıcaklığı doğrusal olarak artacak şekilde kontrol eder. Örnek termokapılından gelen sinyal diferansiyel termogramda x eksenini olarak kullanılan  $T_s$  sıcaklığına çevrilir.

DTA'daki termogramlarda görülen iki maksimum pikler yani yukarı yönlü pikler, örneğin ısı açığa çıkarttığı ekzotermik değişimi, aşağı yönlüler ısı adsorpladığı anlamındadır. DTA pikleri fiziksel değişimler ve kimyasal reaksiyonlar hakkında önermelerde bulunmayı sağlar. Kimyasal reaksiyonlar endotermik ya da ekzotermik olabilir.

DTA çeşitli değişimlerin meydana geldiği sıcaklıkları ölçebilen kalitatif bir teknik olarak bilinmesine rağmen, her bir olaya eşlik eden sıcaklık farkını ölçemez.

Diferansiyel termal analiz polimer karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılır. Seramik metal endüstrisinde geniş yere sahiptir. Bu gibi malzemelerde bozunma sıcaklığının, faz geçişinin, erime ve kristallenme noktalarının ve termal kararlılığın tesbiti için kullanılır.

### 2.5.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Uygulamanın basitliğinden dolayı DSC yaygın olarak kullanılan bir termal analiz metodudur. DSC de örnek ve referans, bloklara konur, sıcaklık belli oranda yükseltilir ( $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ) veya belli değerde tutulur.

Cihaz örnek ve referans arasındaki ısı akışını ölçer. DSC ve DTA arasındaki temel fark; DSC enerji farkını ölçen kalorimetrik metoddur, DTA ise sıcaklık farkını ölçmektedir. İki sistemdeki sıcaklık programı benzerdir. DSC, DTA'ya göre kantitatif metod olarak düşünülür.

Üç farklı tip DSC cihazı mevcuttur, bunlar:

1. Tip DSC cihazında örneğin ve referansın sıcaklıkları sürekli artarken aynı değerde tutulur. Bu sayede örneğin sıcaklığını referansın sıcaklığına eşit noktada tutmak için gerekli enerji ölçülür (Power-Compensated DSC).
2. Tip DSC cihazında örneğin sıcaklığı sürekli olarak sabit oranda değişirken örnek ve referans arasındaki ısı akışı ölçülür. Hem örnek hem referans tek ısıtma ünitesinde ısıtılır (Heat flux DSC).

3. Tip DSC cihazı da 2. Tip ile aynı ısıtma ve hücre düzenine sahiptir. Tüm sıcaklık sürekli olarak artarken ya da azalırken mikro ısıtma ya da soğutma yapmasıdır (Modulated DSC).

Kristal maddeler için kantitatif uygulamalar füsyon ısısının tanımlanmasını ve kristal genişlemesini içerir. Ayrıca polimerlerin kristal özellikleri DSC ile belirlenebilir. Termal metodlar kalite kontrol uygulamalarında çok sık kullanılırlar.

## 2.6. Tutunma

Atom iyon ya da moloküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutulan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutulan maddeye de adsorplanan denir. Sabit basınçta ve sabit sıcaklıkta tutunma kendiliğinden gerçekleştiğinden tutunma serbest enerjisi  $\Delta G$  daima eksi işaretlidir. Gaz ya da sıvı ortamında düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde düzenli hale geldiklerinden  $\Delta S$  tutunma entropisi de negatif işaretlidir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.6)$$

Eşitlik (2-6)'dan  $\Delta H$  tutunma entalpisinin de negatif işaretli olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda tutunma olayı ısı salan ekzotermik bir olaydır. Tutunma ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden kaynaklanmaktadır.

Reaksiyon ısısı  $-20 \text{ kJmol}^{-1}$  civarındaki tutunmalara fiziksel,  $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarındaki tutunma ısısının açığa çıktığı tutunmalara kimyasal tutunma denir. Fiziksel tutunmada adsorplanan madde ve yüzey arasında zayıf van der Waals kuvvetleri etkin olduğu halde, kimyasal tutunmada tanecikler ve yüzey arasında kovalent bağ meydana gelir. Kimyasal tutunma monomoloküler yani tek tabakalı olurken, fiziksel tutunma çok tabakalı olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel tutunmalar tersinirdir ancak kimyasal tutunmalar tersinmez özelliktedir [16].

Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı, kütle, mol ya da gazlarda indirgenmiş hacim olarak alınabilir. Adsorplanan madde miktarı için  $x/m$  ifadesi kullanılır. Burada  $m$ , kullanılan adsorbansın kütlesi,  $x$  ise adsorplanan maddenin kütlesini ifade etmektedir.

Uygulamalarda, adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklıkta sabit tutulduğunda gaz fazından tutunma yalnızca basınçla, çözültiden tutunma ise yalnızca derişime bağıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere tutunma izotermi denir. Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında basınç sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağı olmaktadır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere tutunma izobarı denir. Aynı şekilde hacim sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağı olduğu ve adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere tutunma izokoru denir.

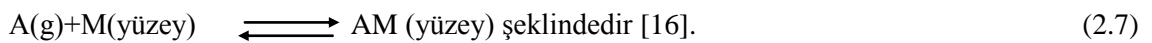
Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molokül tabakası ile yani monomoloküler olarak kapanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve  $n_m/\text{mol g}^{-1}$  ya da  $V_m/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  olarak verilir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğu alana eşit alınır. Adsorplanan bir molokülün kapladığı alan  $a_m$  olduğuna göre tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram katının sahip olduğu yüzeyin alanı:

$A=(v_m/22400)L$   $a_m=n_M L a_M$  eşitliğinden bulunur. Bulunan değere özgül yüzey alanı denir.

Doğada bulunan tüm katılar, az ya da çok, yüzeylerinde bir atom, iyon ya da molokül tutma kapasitesine sahiptir. Killer, zeolitler, kömür, son zamanlarda çalışmalar sonucu keşfedilen bazı organik ve endüstriyel atıklar yüksek tutunma kapasitesine sahiptir. Adsorbans maddelerin yüzeyinde bulunan gözenekli yapılar maddelerin tutunmasının gerçekleştiği kısımlardır. Gözenek boyutları farklılık gösterebilir. 2 nm'den küçük gözenekler mikrogözenek, 2-50 nm boyutlular mezo, 50 nm'den büyük gözeneklere makro gözenek denir [4].

### 2.6.1. Langmuir denklemi

Tutunma tek tabakalı kaplamanın ötesine geçmez. Bütün tutunma yöreleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür. Belli bir yörede adsorplanacak molokülün tutunma yeteneği komşu yörelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır. Dinamik denge tutunma için hız sabiti  $k_a$ , bırakma için  $k_d$  olmak üzere:



Tutunmada gaz fazındaki moloküllerin yüzeyde tutunma hızı ile yüzeyde tutunan moloküllerin tekrar gaz fazına dönme hızları birbirine eşittir. Başlangıçta tutunma hızı çok büyüktür. Zamanla yüzeydeki örtülü alan kesri artar buna bağlı olarak tutunma hızı azalırken bırakma hızı artar. Adsorbanın yüzeyi bir birim alınır, herhangi bir zamanda moloküller tarafından örtülen yüzey kesride  $\theta$  ile gösterilirse, yüzeyin örtülmemiş kısmı  $(1-\theta)$  olur. Tutunma hızı için

$$V_{\text{tutunma}} = k_1(1-\theta)P \quad (2.8)$$

bağıntısı yazılır. Burada  $k_1$  tutunma hız sabitidir. Gazın basıncı  $P$  ve örtülmemiş alan  $(1-\theta)$  ne kadar büyükse yüzeyde o kadar çok tutunma olur. Bırakma hızı örtülü yüzey kesri  $(\theta)$  ile orantılıdır ve bırakma hız sabiti  $k_{-1}$  olmak üzere,

$$V_{\text{bırakma}} = k_{-1}\theta$$

(2.9)

İlişkisi yazılır. Tutunma dengesinde  $V_{\text{tutunma}} = V_{\text{bırakma}}$  olduğundan,  $k_1(1-\theta)P = k_{-1}\theta$  yazılabilir. Gerekli işlemler yapılırsa,

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = b = \frac{\theta}{(1-\theta)P} \quad (2.10)$$

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (2.11)$$

Bağıntıları elde edilir. Burada  $\frac{k_1}{k_{-1}} = K = b$  tutunma denge sabitini ifade etmektedir. Diğer taraftan adsorplanan madde miktarı  $(y=x/m)$  yüzeyin örtülü kesri ile orantılı olduğundan,  $x/m=y=k\theta$  yazılabilir. 2-10 ve 2-11 bağıntıları birleştirilirse,

$y = k \frac{bP}{1+bP}$  elde edilir.  $kb = a$  olarak alınır;

$$y = \frac{aP}{1+bP} \quad (2.12)$$

Şeklinde yazılabilir. Bu bağıntıya Langmuir tutunma izotermi denir, a ve b incelenen sistem için karakteristik olup deneysel olarak tayin edilirler. Son bağıntıda her iki tarafı P'ye bölünürse

$$\frac{y}{P} = \frac{a}{1+bP} \quad (2.13)$$

buradandan  $\frac{P}{y} = \frac{1}{a} + \frac{bP}{a}$  ve P yerine C koyarak  $\frac{C}{y} = \frac{1}{a} + \frac{bC}{a}$  olur. (2.14) ve (2.15)

P/y veya C/y ile sırasıyla P ve C arasında çizilen grafiklerin kayması 1/a eğimi ise b/a'ya eşittir. Bu değerlerden a ve b sabitleri hesaplanabilir. Diğer taraftan örtülü yüzey kesri  $\Theta = \frac{n}{n_m} = \frac{V}{V_m}$  'dir. Burada n ve V sırasıyla, bir gram katı adsorbanın denge halinde adsorpladığı gazın mol sayısı ve hacmi,  $n_m$  ve  $V_m$  ise sırasıyla bir gram katı adsorban yüzeyini tek tabaka olarak kaplamak için gerekli gazın mol sayısı ve hacmidir.  $\Theta$ 'nın bu yeni değerinin (2.11) bağıntısında kullanılması ile

$$\Theta = \frac{n}{n_m} = \frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1+bP} \quad (2.16)$$

elde edilir. Gerekli düzenlemelerle

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{bn_m} + \frac{P}{n_m} \quad (2.17)$$

Bağıntısı elde edilir. P/n ile P arasında çizilen grafikten b ve  $n_m$  değerleri hesaplanabilir [17].

### 2.6.2. Freundlich denklemleri

Tutunma için ilk olarak ortaya konan ve birçok tutunma izotermi ile uygunluk gösteren bağıntıda

$$\frac{x}{m} = y = kP^{1/n} \quad y = kC^{1/n} \quad (2.18)$$

şeklinde yazılan Freundlich denkleminde y, 1 g adsorbanın adsorbe ettiği katı miktarını, x adsorplanan madde miktarını, m adsorbanın miktarını, k ve n sabitleri, P ve C sırasıyla gazların basıncını ve derişimi ifade etmektedir. (2-18) bağıntısının logaritması alınırsa,

$$\log y = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (2.19)$$

bağıntısı elde edilir.  $\log y$  ile  $\log C$  arasında çizilen grafikte eğim  $\frac{1}{n}$ , kayma ise  $\log k$  değerine eşittir.

Freundlich denkleminde  $n$  değerinin büyük olması tutunmanın şiddetli olduğunu gösterir.  $n = 1$  olduğunda olduğunda bu bağıntı, gerçek çözeltiler için geçerli olan Henry denklemine dönüşür.

### 2.6.3. B.E.T. denklemi

Freundlich ve Langmuir denklemleri tek tabakalı tutunmalara (kimyasal tutunma) uygulanabilir. Çok tabakalı tutunma için, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından önerilmiş olan bağıntı (B.E.T. denklemi) aşağıda verilmektedir.

$$V = \frac{V_m k P}{(P_0 - P) [1 + (k-1) \frac{P}{P_0}]} \quad (2.20)$$

Burada  $P$  gazın basıncı,  $P_0$  deney şartlarında gazın doymunluk buhar basıncı;  $V$ ,  $0^\circ\text{C}$  ve 760 mm hg basınçtaki hacmi,  $k$  karakteristik bir sabittir. Bu bağıntı

$$\frac{1}{V} = \frac{(P_0 - P) [1 + (k-1) \frac{P}{P_0}]}{V_m k P} \quad (2.21)$$

Şeklinde de yazılabilir. Bu bağıntının her iki tarafı  $[\frac{P}{P_0}]$  ile çarpılırsa,

$$\frac{P}{P_0 - P} \frac{1}{V} = \frac{1}{V_m k} + \frac{k-1}{V_m k} \frac{P}{P_0} \quad (2.22)$$

Bağıntısı elde edilir.  $\frac{P}{P_0} = x$  (gazın bağıl basıncı) alınırsa yukarıdaki bağıntı

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m k} + \frac{(k-1)x}{V_m k} \quad (2.23)$$

şeklinde gösterilebilir.  $\frac{x}{V(1-x)} = y$  ile x arasında çizilen grafikten  $V_m$  ve k değerleri hesaplanabilir. Bulunan  $V_m$  ile de aşağıda verilen bağıntıdan adsorbanın yüzey alanı hesaplanabilir [18].

$$S = \frac{ANV_m}{22415} \quad (2.24)$$

## 2.7. Konuyla İlgili Olarak Yapılan Çalışmalar

Adsorban olarak kullanılan killerin tutma kapasitesini arttırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Killerin genel özelliği olan tabakalı yapıları ısı işlemler ve asit muamelesiyle genişletmek, fonksiyonel grup katmak ya da çeşitli metal oksitler oluşturmak suretiyle malzemenin negatif yüzey yüküyle yüklenmesini sağlamak bunlardan bazılarıdır. Elde edilen bu modifiye adsorbentler ve ham sepiyolit üzerinde ağır metal tutturulması ve malzeme karakterizasyonu konulu çalışmalar mevcuttur. Lazarević ve ark. [19] doğal ve ark. asit aktivasyon edilmiş sepiyolit üzerinde  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Sr^{2+}$  iyon tutturulmasını, Alkan ve ark. [20] bazı organo silanlarla muamele edilmiş sepiyolitlerin FT-IR ve zeta potansiyel ölçümlerini incelediler. Lemic J. ve ark. [21] quartarnary aminlerle sepiyolitinin yüzey modifikasyonunun incelenmesi konusunu, Akyüz ve ark. [23] Eskişehir sepiyoliti üzerinde benzidin tutunmasının FT-IR incelemesini, Casal B. ve ark. [24] pestisitlerin foto ve termal stabilizasyonu için sepiyolit bazlı malzemeler üzerinde çalıştılar. Hart ve ark. [25] asit aktivasyonu yapılmış killerin yüzey asiditesi ve katalitik aktivitesini çalıştılar.

Atık sularda bulunan ağır metaller aktif karbon, metal oksitler ve tarımsal ürünler kullanılarak adsorpsiyon tekniği ile tutulabilir. Aktif karbon yüksek tutma kapasitesinden dolayı büyük avantaj sağlamaktadır fakat yüksek maliyetinden dolayı kullanımı yaygın değildir. Son yıllarda inorganik oksitler yalnızca yüzey reaktivitelerinden dolayı değil, aynı zamanda yüzeylerinde organik madde konuşlandırmalarından dolayı büyük ilgi topladılar. Bir malzeme herhangi bir şekilde modifiye edildiğinde elde edilen ürün enzimatik reaksiyonlarda kataliz olarak, biyoteknolojik uygulamalarda, katyon tutmada kullanılabilir. Önemli olarak kabul gören beş farklı tip yüzey modifikasyon yöntemi vardır. Bunlar: (1) organik katyon veya katyonların tutunması, (2) organik asit gruplarına bağlı polivalent metal iyon tutturulması (metal sabunları), (3) yüzeyi SiOR ile örtmesi için alkollerle esterleşen silanol grupları ile, (4) çeşitli tiplerde polimerik organik kaplama ve (5) Si-O-SiR<sub>3</sub> yüzeyi oluşturmak üzere organosilikon arabileşikleri ile reaksiyon veren yüzey silanol gruplarıdır [20].

Asit aktivasyonu, sepiyolitın katalitik özelliklerini ve yüzey reaktivitesini arttırmak için oldukça yaygın bir şekilde kullanılan kimyasal uygulamadır. Bu sistem kilin asit çözeltisi ile özellikle de kil parçacıklarının düzenlenmesini bozan mineral kirlilikleri azaltan metal ve proton değişim katyonlarını tutan ve böylece kilin kimyasal bileşimini ve yapısını değiştiren hidroklorik asit ile (HCl) liç yapılmasından ibarettir. Sepiyollitin asit ile muamelesi kil yapısında bulunan oktahedral tabakaların bozulmasına ve silika oluşumuna sebep olur. Silika oluşumu için gerekli zaman önceki çalışmalara bakıldığında reaksiyon şartlarına (asit çeşidi, derişim, sıcaklık, parçacık büyüklüğü) bağlı olduğu görülmektedir [26].

Oksitler adsorban olarak kullanılabilir. Ancak oksit üzerinde metal tutturulmasından sonra oksitler genellikle koloidal yapıda olduklarında ayrılmaları zordur. Bundan dolayı modifiye edilmiş adsorbent bu soruna en uygun çözümdür. Manganez oksit kaplı zeolit, manganez oksit kaplı kum ve demir oksit kaplı killer bu çeşit adsorbentlerdendir. Eren [27] konuyla ilgili olarak mangan kaplı bentonit hazırlanmasını çalıştı.

Doğan ve ark. [28] sepiyolitın  $Cu^{2+}$  tutulmasını ve işlemin elektroknetik özelliklerini incelediler. Tutma ve salıvermeden kaynaklanan yük oluşumu, yoğunluğu ve yük değişimi kil minerallerinin elektroknetik özelliklerini yansıtır. Tüm elektroknetik özellikler parçacık yüzeyinde elektriksel çift tabakanın varlığı ile ilişkilidir. İzoelektrik nokta ve çözeltide potansiyel belirleyici iyonlar tutma mekanizmasının anlaşılmasında önemli bilgiler sağlar. Ara yüzeyde yük dağılımına ve dolayısıyla çift tabakanın oluşmasına sebep olan birkaç neden vardır. Oksitlerin elektroknetik özellikleri aktif hidroksil alanlarının olduğu köşelerden büyük ölçüde etkilenir. Elektrolit bir çözeltideki kolloid daima elektrik yüklüdür. Yüzey yüklenmesinin üç ana sebebi vardır: (1) iyon tutturulması, (2) yüzey ayrışması, (3) katı fazdaki iyonların diğer yüklü iyonlarla eş biçimsel yerdeğiştirmesi. Sulu çözeltinin pH'sında meydana gelen değişme, elektrostatik güçler tarafından kontrol edilen iyon değişim mekanizmasını etkiler. Elektriksel olarak yüklü parçacık yüzeyi zıt yüklü iyonla çekme yönünde, aynı yüklü iyon ile itme yönünde etkileşir. Bir oksit yüzeyinin elektriksel yük kazanımı genellikle Brønsted asit/baz tipi sistemi gereği meydana gelen kimyasal iyonlaşma ile gerçekleşir. Oksit üzerindeki hidroksil grupları tutma işlemi için çok önemli bir etkiye sahiptir. Oksit yüzeyindeki silisyum atomları oksijenle olan tetrahedral yapılarını devam ettirme eğilimindedirler [28].



### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  gibi tüm malzemeler analitik düzeydedir ve tüm çözeltiler iki kez destile edilmiş su ile hazırlandı. Deiyonize suyla 1,0 M Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri sırasıyla  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  kullanılarak hazırlandı. Stok çözelti çalışma çözeltisi hazırlamak için seyreltildi. Demir oksit kaplı sepiyolit (DKS) 20 g Siwing Mill HK40 marka öğütücüde 50-100 mikron boyutlarında öğütülmüş ham sepiyolit, 100 ml yeni hazırlanmış 1,0 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ve 180 ml 2,0 M NaOH çözeltisinin 2L polietilen balonda karıştırılmasıyla hazırlandı. Süspansiyon iki kez damıtılmış su ile 2 L ye seyreltildi ve 80 °C'de 48 saat karıştırılarak bekletildi. Elde edilen numune hafif yıkama ile süzülerek 600 °C'de nüve marka kül fırınında 4 saat bekletilerek kalsinasyon işlemi uygulandı.

Sepiyolit numunelerinin infrared spektrumu Mattson-1000 FTIR spektrometrede (4000'den 400  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesinde kaydedildi. HS ve DKS numunelerinin minerolojik bileşimi X ışını difraksiyonu ile Ni ile filtre edilmiş  $\text{CuK}_\alpha$  radyasyonunda Rigaku 2000 difraktometre kullanılarak alındı. Sepiyolit numunelerinin termal sıcaklık analizi TGA, Q500 model TGA cihazı kullanılarak incelendi.

Örnek çözeltilerinin pH ölçümleri Metler Toledo Seven Easy marka pH metre kullanılarak ölçüldü ve tartımlar 0,1 mg hassasiyetli Sartorius marka terazide yapıldı.

#### 3.2. Metodlar

##### 3.2.1. Elektroknetik ölçümler

Sepiyolit numunelerinin zeta potansiyelleri 20 °C'de mikroprokessör ile donanımlı Malver Nano RZS marka zetametre kullanılarak alınmıştır. Cihaz, parçacıkların elektroforetik mobilitelerini otomatik olarak hesaplandı. 0,1 g/L derişimlerinde hazırlanan seyreltik çözeltiler kullanıldı. Çözeltiler ikikez damıtılmış su ile hazırlanandı. Ölçümlere başlamadan önce süspansiyonda bulunan büyük parçacıkların çökmesi için 5 dk beklenildi. Sonuçlar sabit pH'da eVolarak kaydedildi.

### 3.2.2. Termogravimetrik ölçümler

Numunelerin DTA ölçümleri yavaş yavaş ısınan gaz fırını olan (TGA, Q500) termogravimetrik analiz cihazında alındı. Numunelerin termal analizleri kuru hava ortamında alındı. Toz haline getirilmiş numuneler platinyum örnek kabına konuldu, 1000 °C'ye yüksek çözünürlüklü 1 °C/dk'lık ısıtma oranında sürekli olarak ısıtılan fırına konuldu. Numunelerin kütlelerinde meydana gelen değişiklikler sıcaklık eksenine karşı grafiğe geçirildi. Toz numuneler kapalı alimüna kaba konuldu ve 500 °C'ye 1 °C/dk ısıtma oranında ısıtıldı. Referans olarak  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanıldı. Örnek ve referans arasında meydana gelen ısı akışı kaydedildi.

### 3.3. Cu(II) Tutunması Çalışmaları

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O'ın deiyonize suda çözünmesi ile 3,0 M Cu(II) çözeltisi hazırlandı. Stok çözelti deneylerde kullanılan derişimde Cu(II) çözeltisinin hazırlanması için seyreltildi. Ortamın elektrolit çözeltisi 0,1 M, 0,05 M ve 0,01 M NaNO<sub>3</sub> olarak ayarlandı. Çözelti pH değerleri denge çözeltisinin pH'sı 2,0-5,3 aralığında olması için 0,1 M HNO<sub>3</sub> ve 0,1 M NaOH ile ayarlandı. Başlangıçta kinetik çalışmalar Cu(II) tutulmasının hızlı başlayan sonrasında yavaş seyreden tutulma olarak karakterize edildi (1 saat içinde). 4 saatlik muamele süresi denge belirlemek için yeterli bulundu. Katı fazdan sıvı faza dağılım 2500 rpm 20 dk Centurion 4040 model santrifüjle sağlandı. Adsorplanan Cu(II) miktarı sisteme başlangıçta eklenen ve dengeden sonra çözeltide kalan Cu(II) miktarı arasındaki farktan GBC 933A model alev atomik absorpsiyon spektrometre ile bulundu. Adsorplanan Cu(II) miktarı hesaplanırken pH ayarlamalarının neden olduğu seyreltmeler hesaba katıldı. Cu(II) tutulması 0,05 g sepiyolit, 0,1 N NaNO<sub>3</sub> iyonik şiddetteki 0,001 Cu<sup>2+</sup> çözeltisinden 50 mL'lik polietilen kaplara 10, 20, 30, 40 ve 50 mL koyulup 0,1N (NaNO<sub>3</sub>) iyonik şiddetli çözelti ile 50 mL'ye tamamlanarak gerçekleştirildi. NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> çalışma çözeltileri (0,01 M Cl<sup>-</sup>, 0,01 M SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> veya 0,01 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> elde edilerek) 50 mL polietilen tüpüne eklenerek inorganik ligant etkisi çalışmaları yapıldı. Bu çalışmalar iki kez tekrarlandı.

#### 3.3.1. Tutunmaya inorganik ligant ve pH etkisi

0,01 M Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> varlığında Cu(II) tutulması 0,05 g sepiyolit 50 mL'lik polietilen kaplara konulması ve bu ligantların belirtilen derişimde yer aldığı ortamda 6x10<sup>-4</sup>M lık Cu(II) çözeltisinin hazırlanıp 50 mL polietilen kaplara eklenerek 4 saat bekletme yöntemiyle gerçekleştirildi. Cu(II) ve inorganik ligant bulunduran çözelti farklı pH değerlerine ayarlanarak 0,05 g sepiyolit üzerine polietilen kaplarda eklenmesi ile de pH'sının tutunma verimi üzerine etkisi incelendi.

### 3.4. Pb(II) Tutunması Çalışmaları

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>'ın deiyonize suda çözünmesi ile 3.0 M Pb(II) çözeltisi hazırlandı. Stok çözelti deneylerde kullanılan derişimde Pb(II) çözeltisinin hazırlanması için seyreltildi. Ortamın elektrolit çözeltisi 0,1 M, 0,05 M ve 0,01 M NaNO<sub>3</sub> olarak ayarlandı. Çözelti pH değerleri denge çözeltisinin pH'sı 2,0 -5,3 aralığında olması için 0,1 M HNO<sub>3</sub> ve 0,1 M NaOH ile ayarlandı. Başlangıçta kinetik çalışmalar Pb(II) tutulmasını hızlı başlayan sonrasında yavaş seyreden tutunma olarak karakterize edildi (1 saat içinde). 4 saatlik muamele süresi denge belirlemek için yeterli bulundu. Katı fazdan sıvı faza dağılım 2500 rpm de 20 dk Centurion 4040 Model santrifüjle sağlandı. Adsorplanan Pb(II) miktarı sisteme başlangıçta eklenen ve dengeden sonra çözeltide kalan Pb(II) miktarı arasındaki farktan GBC 933A model alev atomik absorpsiyon spektrometre ile bulundu. Adsorplanan Pb(II) miktarı hesaplanırken pH ayarlamalarının neden olduğu seyreltmeler hesaba katıldı. Cl<sup>-</sup> varlığında Pb(II) tutunması 0,05 g sepiyolit, 0,1 N NaNO<sub>3</sub> iyonik şiddetteki 0,001 Pb<sup>2+</sup> çözeltisinden 50 mL'lik polietilen kaplara 10, 20, 30, 40 ve 50 mL konulup 0,1 N (NaNO<sub>3</sub>) iyonik şiddetli çözelti ile 50 mL'ye tamamlanarak gerçekleştirildi.

#### 3.4.1. Tutunmaya inorganik ligant ve pH etkisi

0,01 M Cl<sup>-</sup> varlığında Pb(II) tutulması 0,05 g sepiyolit 50 mL'lik polietilen kaplara konulması ve belirtilen iyonların belirtilen miktarlarda yer aldıkları ortamda 6x10<sup>-4</sup> M'lık Pb(II) çözeltisinin hazırlanıp 50 mL polietilen kaplara eklenerek 4 saat bekletme yöntemiyle gerçekleştirildi. Pb(II) ve inorganik ligant bulunduran çözelti farklı pH değerlerine ayarlanarak 0,05 g sepiyolit üzerine polietilen kaplarda eklenmesi ile de pH'sının tutunma verimi üzerine etkisi incelendi. Pb(II) iyonları ile SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ve PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iyonları tuz oluşturup çöktüklerinden, bu iyonların tutunmaya olan etkileri çalışmaları yapılmadı.

#### 3.4.2. Deneysel verilerin değerlendirilmesi

Cu(II) tutunma yüzdesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak başlangıç miktarı ile son andaki miktarı arasındaki farktan hesaplandı.

$$R=(C_0-C_e) \times 100 / C_0 \quad (3.1)$$

Burada  $C_0$ , Cu(II) çözeltilisinin başlangıç derişimi (mg/L),  $C_e$ , Cu(II) çözeltilisinin denge derişimi (mg/L),  $R$  eklenen miktardan tutulan Cu(II) yüzdesidir.

Denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak analiz edildi ve parametreler her bir izoterm için tanımlandı [29,30]. Eşitlikler ve uygulamalarıyla ilgili daha ayrıntılı bilgi literatürde mevcuttur [31]. Langmuir modelinin lineer formuna uyan veriler (Eş. 3.2) aşağıda açıklanmıştır [29].

$$C_e / q_e = C_e / q_m + 1 / K_L q_m \quad (3.2)$$

Burada  $C_e$ , Cu(II) denge derişimi (mg/L) ve  $q_e$  sepiyolit (g) her bir birimi için adsorplanan  $Cu^{2+}$  miktarı,  $q_m$  ve  $K_L$ , Langmuir sabiti ile ilişkili olarak, sırasıyla tutunma kapasitesi (mg/g) ve denge sabitidir (L/g). Freundlich modeline uygulanan tutunma dengesi verileri (Eş.3-3) aşağıda verilmiştir [30].

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (3.3)$$

Burada  $K_f$  ve  $n$  sırasıyla Freundlich tutunma kapasitesi ve Freundlich tutunma şiddetidir. Freundlich parametreleri ( $K_f$  ve  $n$ ) tutunma doğasının uygun olup olmadığını göstermektedir.

Tutunmanın termodinamik parametreleri daha önce belirtildiği gibi deneysel verilerden belirlenebilir [32]. Tutunma sisteminin termodinamik parametrelerini elde etmek için 298, 308, 318 ve 328 K farklı sıcaklıklarda dengede adsorplanmış Cu(II) iyonu miktarı hesaplandı.

$$\ln K_d = \Delta S / R - \Delta H / RT \quad (3.4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.5)$$

$$K_d = q_e / C_e \quad (3.6)$$

Burada  $K_d$  tutunma dağılım sabiti,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  sırasıyla entropi, entalpi ve gibbs enerji değişimi,  $T(K)$  sıcaklık,  $R$  ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) gaz sabiti.  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri  $\ln K_d$ 'ye  $1/T$  grafiğinin kesim noktasından ve eğiminden bulundu. Lagergren'in yalancı-birinci derece modeli şu şekilde ifade edilmektedir [33]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303) t \quad (3.7)$$

Burada  $q_e$ , t sürede sepiyolit üzerinde adsorplanan Cu(II) miktarı (mg/g) ve  $k_1$  oran sabiti (1/dk). Oran sabiti  $k_1$ , çizilen  $\log(q_e - qt)$ 'ye karşı t grafiğinin eğiminden hesaplanır.

Sorpsiyon verileri Ho ve McKay tarafından önerilen yalancı-ikinci derece modelden de hesaplanabilir [34].

$$t/q_t = (1/h) + (1/q_e)t \quad (3.8)$$

Ve tutunmanın başlangıç oranı h:

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{denkleminininden hesaplanır.} \quad (3.9)$$

Burada  $k_2$  yalancı-ikinci derece modelinin oran sabiti (g/mg dk), h tutunmanın başlangıç oranı (mg/g dk). Yalancı ikinci derece kinetiğinin uygulanabilir olması için  $t/q_t$ 'ye karşı t grafiğinin (Eş. 3-8) doğrusal olması ve  $q_e$ , h ve  $k_2$  sabitlerinin buradan hesaplanabilmesi gerekir.

Tabakalar arası difüzyonun hız belirleyici adım olma ihtimali olan tutunma sistemlerinde tabakalar arası difüzyon Weber ve Morris [35] tarafından belirtilen

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (3.10)$$

Eşitliğine uyar. Burada  $k_i$  (mg/g dk<sup>1/2</sup>) tabakalar arası difüzyon sabiti ve C (mg/g) kesim noktasıdır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Cu (II) Tutunması Çalışmaları

#### 4.1.1. Kullanılan numunelerin yüzey özelliklerinin çeşitli tekniklerle incelenmesi

Kullanılan numunelerin yüzey özellikleri XRF, XRD, IR ve zeta potansiyometri teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Kimyasal analiz ham sepiyolit ile kıyaslandığında (Çizelge 4.1) demir oksit kaplı sepiyolit Mg<sup>2+</sup> içeriğinde azalma olduğunu gösterdi. Her bir element yüzdelere ilişkili olduğu hesaba katıldığında analiz için kullanılan numuneler arasında Si/Mg oranı karşılaştırması yapmak için uygun değildir. Si sepiyolit yapısal elementi olduğundan referans olarak alınabilir. Ham sepiyolit demir oksit ile kaplanması SiO<sub>2</sub>/MgO oranında kütlece % 1.81'den 2.08'e artışa sebep oldu.

Oktahedral pozisyonlardan kaplama işlemi çalışma şartlarında büyük olasılıkla Mg<sup>2+</sup> ayrılması gerçekleşti. Ham sepiyolit demir oksit ile kaplanması Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğinde % 0.22'den % 15.45'e (ağırlık) artışla sonuçlandı. Kızdırma kaybı toplam mineral suyu, karbonatlar ve organik maddelerden gelmektedir.

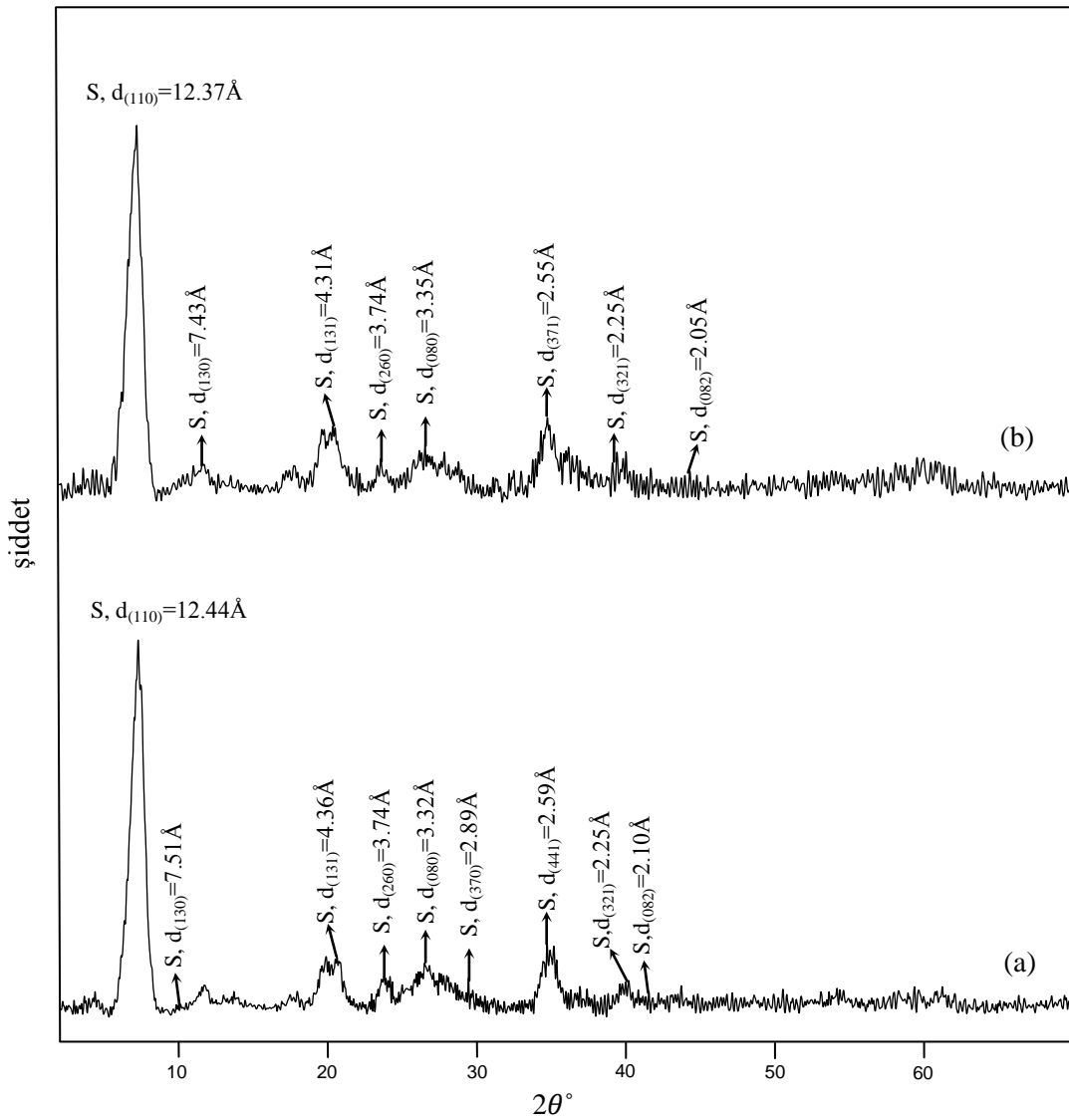
**Çizelge 4.1** Sepiyolit numunelerinin kimyasal bileşimleri

Numune	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	NiO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	KB
HS	30,24	0,42	54,81	0,22	0,43	0,25	0,02	0,05	-	0,01	13,56
DKS	23,91	0,37	49,73	15,45	0,24	0,24	0,03	0,02	5,40	-	4,61

Ham sepiyolit ile demir kaplı demir sepiyolit kızdırma kaybı değerleri (KB) arasında kayda değer bir fark vardır. Büyük olasılıkla demirle doyurulmuş sepiyolit tabakalarından termal aktivasyon uygulaması sırasında farklı tip su moleküllerinin söküldüğü tahmin edilmektedir (Şekil 4.2).

Ham ve demiroksit kaplı sepiyolit numunelerinin XRD grafikleri Şekil 4.1'de yer almaktadır. Ham sepiyolit XRD örneklerinin ana yansımaları 2°<2θ<8° (Şekil 4.1a)

bölgesinde gözlemlendi. 7.10 ( $2\theta$ ) değerine karşılık gelen interlamellar mesafesi olan 12.44 Å olarak bulundu. XRD örnekleri demir oksit kaplama işleminin sepiyolit numunelerinde yapısal değişikliklere sebep olduğunu gösterdi. Ham sepiyolitin  $d_{110}$  pikinin pozisyonu, yoğunluğu  $129^\circ$  dan  $65,5^\circ$  e azalarak, 7.10 ile 7.14 Å arasında değişmektedir.  $4.40^\circ$  den küçük değerlerde (20.06 Å) yeni bir yapının meydana geldiği ham sepiyolitin XRD örneklerinden anlaşılmaktadır.



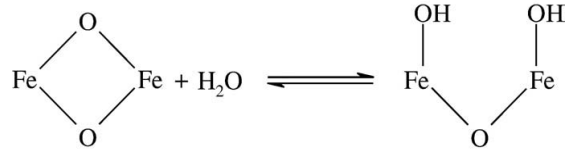
Şekil 4.1 Sepiyolit numunelerinin X-ışını kırınım desenleri, (a) HS, (b) DKS

DKS için XRD piklerinin yoğunluğu HS'in bazı piklerinden daha azdır. Demir kaplama işlemi HS'in başlıca 110, 131 ve 082 yansımalarının yoğunluğunu azalttı ve HS'in 370, 441 ve 321 yansımaları oksit kaplamasından sonra gözden kaybolmuştur. XRD yoğunluğunun örneğin kristalliği ve parçacık boyutu ile yakından alakalı olduğu bilinmektedir. DKS'in XRD pik yoğunluğundaki azalma demir oksitin sepiyolitinin iç kısımlarına girmiş olabileceğine işaret etmektedir. DKS, HS ile karşılaştırıldığında, bu HS'e göre daha geniş ve az yoğun piklerinin sebebi olabilir. Böylece, DKS'in daha geniş ve daha az yoğun piki onun daha küçük kristal boyutunu ve daha zayıf kristal yapısını göstermektedir.

HS ve DKS'in IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.3'de mevcuttur. HS'in IR spektrumundaki bantları (Şek. 4.3a) şu şekilde yorumlanabilir: (i)  $Mg(OH)_2$  gruplarının üç köprülü bantları  $3687\text{ cm}^{-1}$ 'dir, (ii) yapısal olarak bağlı suyun absorpsiyonu  $3561\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir, (iii)  $3428\text{ cm}^{-1}$  deki genişlemeler ve  $1656\text{ cm}^{-1}$ 'deki OH köprüleri zeolitik suyu ile ilişkilendirilir.

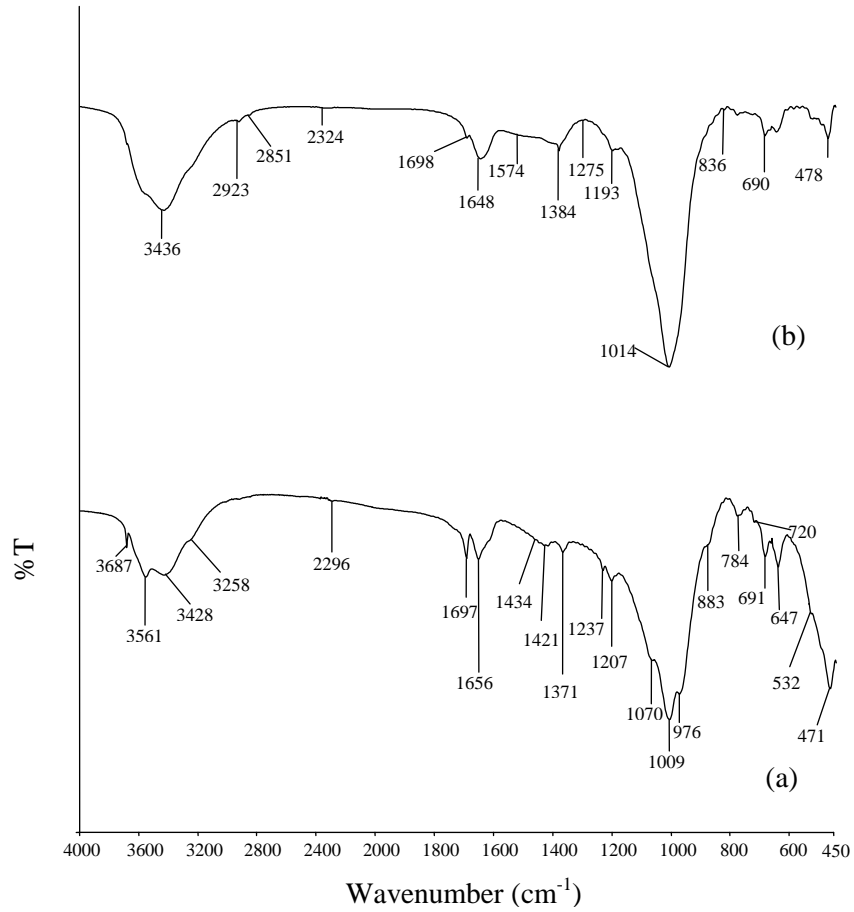
Kristal titreşimleri şu şekilde verilmektedir: (a) Si-O kombinasyon bantları ( $1207, 1072$  ve  $967\text{ cm}^{-1}$ ); (b) tetrahedral birimlerde Si-O-Si alanında oluşan basal alanlar ( $1014$  ve  $474\text{ cm}^{-1}$ ) (c)  $Mg(OH)_2$  bant titreşimleri  $647\text{ cm}^{-1}$  [36].  $3700$  ve  $300\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde OH ile bağlantılı kaydadeğer değişiklikler tesbit edildi. HS, DKS'e dönüştüğü için, örneğin IR tutunma bantlarındaki değişiklikler  $3687, 3561$  ve  $3428\text{ cm}^{-1}$  de kaydedildi (Şekil 4.3b).  $3561\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş band, modifikasyon sonucunda kaybolan HS'deki zeolitik sudan kaynaklanmaktadır. Moloküllerarası hidrojen bağlarının  $3550-3200\text{ cm}^{-1}$  bandının oluşmasına sebep olduğu bilinmektedir.  $3200\text{ cm}^{-1}$ 'deki tutunma polimerik yapılardan kaynaklanırken;  $3450\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant monomerik yapılardan kaynaklanmaktadır [37,38]. DKS için  $3687, 3561$  ve  $3428\text{ cm}^{-1}$  bantları  $3436\text{ cm}^{-1}$  de yeniden oluştu. DKS için  $3436\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş band monomerik hidrojen bağı titreşimlerini ifade etmektedir. Gözlemlenen daha az sıklığa doğru kayma DKS için artan hidrojen bağlarına işaret etmektedir. Daula [38] ve Cornell [39] yapısal olarak hidroksillenmemiş yüzey demir atomları sulu ortamda su ile reaksiyonlarından en yakın koordinasyon boşluklarını şu şekilde tamamladıklarına kanaat getirmektedirler:





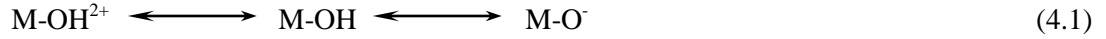
**Şekil 4.2** Sepiyolite demir aktivasyonu sonucu oluşan bağlanma

Su bağları titreşim bölgesinde, 1697 ve 1656  $\text{cm}^{-1}$ 'de HS için sırasıyla zeolitik ve absorblanmış titreşim bandına karşılık gelen iki kısma bölünmüş pikler gözlemlendi. Demir oksit kaplama işleminden sonra zeolitik su bandının pozisyonu 1656'dan 1648  $\text{cm}^{-1}$ 'e dönüştü. 1698  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorban HS'inkine karşılık gelen absorbanstan daha zayıftır ki bu demir türlerinin yerleşmesiyle birlikte absorblanan su içeriğindeki düşüştten kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Şekil 4.3b'de görüldüğü üzere, 1384  $\text{cm}^{-1}$ 'de DKS için yeni keskin bir absorban gözlenmektedir. Bu  $\text{NO}_3^-$  pikine karşılık gelebilir. Gözlemlenen  $\text{NO}_3^-$  titreşim bandı sepiyolit iç tabakasının dışında pozitif olarak yüklenmiş demir türlerinin olduğunu ifade etmektedir. Bu nedenle,  $\text{NO}_3^-$  anyonları demir türlerinin pozitif yüklerinin dengeleyen karşıt iyon gibi rol alır. HS'in 1009  $\text{cm}^{-1}$ 'de esneyen Si-O bandı demir oksit kaplamasından sonra keskinleşti ve 1014  $\text{cm}^{-1}$ 'ye dönüştü. DKS'in 1014  $\text{cm}^{-1}$  merkezli bandı Si-O-Fe bağının varlığına atfedilebilir. DKS'in 614, 592 ve 573  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandları yeni bir demir oksit fazının oluşumundan ortaya çıkmıştır.

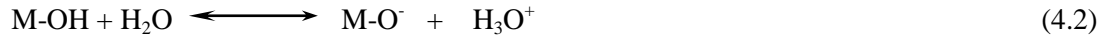


**Şekil 4.3.** Sepiyolit numunelerinin infrared spektrumları. (a) HS, (b) DKS

Sepiyolit numunelerinin zeta potansiyeli ölçümleri bölüm 3.2’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Elektriksel çift tabaka durgun ve hareketli tabaka olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Bu iki kısım arasında kaygan yüzey diye adlandırılan ara yüzey bulunur. Elektriksel ve mekanik kuvvetler bu iki düzey arasında harekete sebep olur. Bu yüzeyde meydana gelen potansiyele zeta potansiyeli denir. Sıvı fazın farklı bileşimleri elektriksel tabakada farklılıklara sebep olabilir. Sepiyolit  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{MgO}$  karışımından oluşmaktadır. Bu nedenle sepiyolit amfoterik karakter oluşturmaktadır. Sepiyolit kristal yapısında meydana gelen değişimler ve Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu negatif ve pozitif yüklenebilir. Alkan ve ark. [20] sepiyolit numuneleri için sepiyolit yüzeyinin yüksek pH’larda negatif, düşük pH’larda pozitif değerlikli olduğunu buldular. Hidroksitli yapılarda  $\text{OH}^-$  ve  $\text{H}^+$  en iyi bilinen potansiyel belirleyici iyonlardır.  $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$ ’in potansiyel belirleme rolü yüzeyde gerçekleşen asit-baz reaksiyonları göz önünde bulundurularak açıklanabilir.



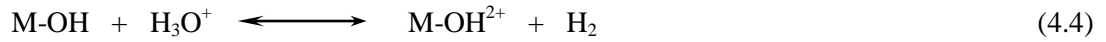
Burada M merkez metal iyonunu (Si veya Mg) temsil etmektedir. Bu metal merkezleri proton salabilen hidroksil grupları oluşturabilirler.



Veya



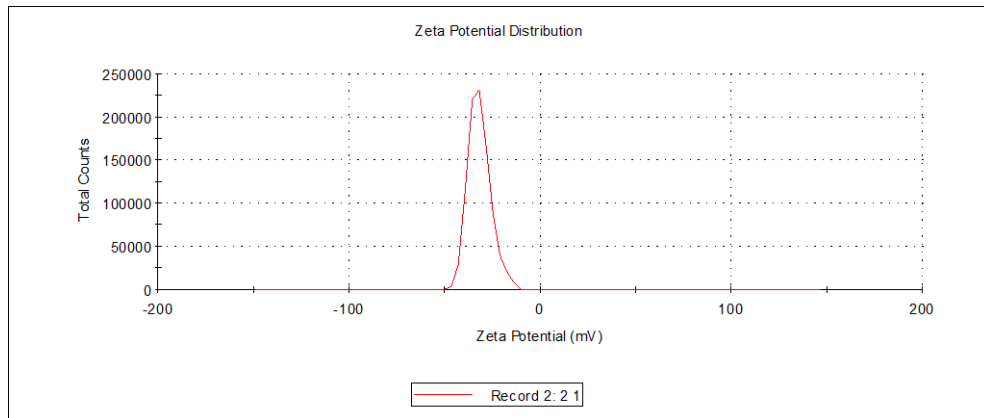
Ya da proton alırsa,



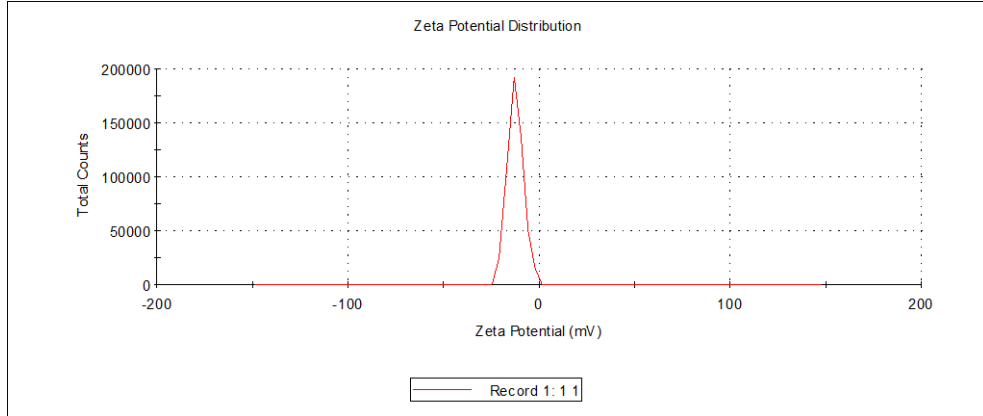
Veya



pH artışı  $\text{M-O}^-$  veya  $\text{M-(OH)}^{2-}$  artışı ile sonuçlandı. Parçacıkların negatif yüklenmeleri yüzeyin dehidroksiyon veya deprotonasyonunun sonucudur.



Şekil 4.4 DKS numunesine ait zeta potansiyeli grafiği : -45,9 mV



**Şekil 4.5** HS numunesine ait zeta potansiyeli grafiği :-12,5 mV

Ham ve Demiroksit kaplı sepiyolite ait zeta potansiyel ölçümlerinin mV cinsinden değerleri grafikleriyle verilmiştir (Şekil 4.4,5).

Demiroksit modifikasyonunun elektrik potansiyelini arttırdığı görülmektedir (-12,5' den -45,9'a). Bu durum, bölüm 3,1'de izah edildiği üzere, demir aktivasyonu ile yüzeye tutunan Fe iyonlarının NaOH ile kalsinasyon işlemine tabi tutulması sonucu negatif yüklü Fe-O<sup>-</sup> gruplarının oluştuğunu göstermektedir. Negatif yüklü bu gruplar pozitif yüklü metal iyonları için iyi bir etkileşim noktası oluşturmaktadırlar. Bunun yanında bu gruplar yüzey yükünü negatifleştirmekte ve potansiyelin negatif yönde artmasına sebep olmaktadır. Yukarıdaki açıklamalarda belirtildiği gibi sepiyolit numunelerinin zeta potansiyelleri düşük pH'larda pozitif, yüksek pH'larda negatif olarak bulunmuştur. Demir aktivasyonlu sepiyolit numunelerinin zeta potansiyeli ölçümlerinden, Fe-O<sup>-</sup> gruplarının ortamın pH'sını bazik bölgeye gelecek şekilde değiştirdikleri anlaşılmaktadır.

#### **4.1.2. HS, DKS numunelerinin Cu(II) tutma eş-sıcaklık çalışmaları**

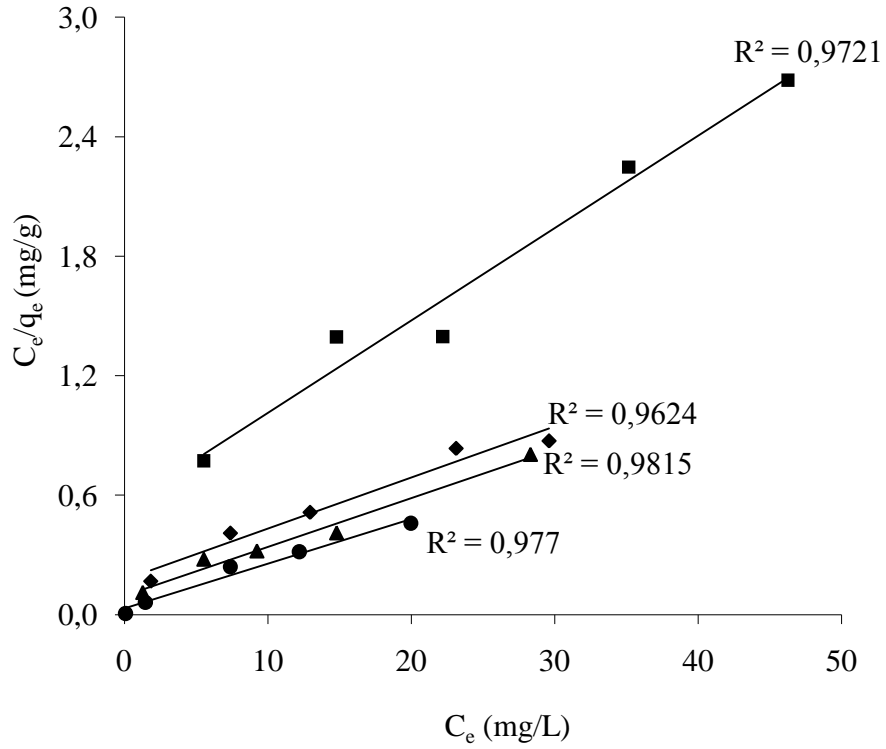
İzotermal şartlar altında 298-328 K (Şekil 4.6-9) sıcaklık aralığında tutunma dengesine sıcaklık etkisi incelendi. Çizelge 4.2'de gösterildiği üzere çözelti sıcaklığı tutunmada önemli bir rol oynamaktadır. Regresyon sonuçları Langmuir izoterminin deneysel verilere Freundlich izoterminden daha iyi uyduğunu gösterdi. Langmuir tek tabaka tutunma kapasitesi 298-328 K sıcaklık aralığında HS için 14,96'dan 39,83 mg/g'a, DKS için 21,56'dan 44,52 mg/g'a değişti. Artan sıcaklıkla birlikte HS ve DKS'in Cu(II) tutunma miktarındaki artış tutunmanın

endotermik doğasını göstermektedir. Tutunmanın hızlı difüzyon ve yavaş kompleksleşme sonucu meydana geldiği bilinmektedir. Sıcaklıktaki artış ana çözeltideki mevcut Cu(II) iyonunun sepiyolit yüzeyine difüzyonunu arttırmakla kalmaz, sepiyolit yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplarla kompleksleşme oranını da artırır. 298 K'den 328 K'e artan sıcaklıkla HS için tutunma sabiti  $K_L$  de 0,05'den 0,18 L/mg'a, DKS için 0,08'den 0,71 L/mg'a arttı. DKS'in yüksek  $K_L$  değeri HS'in  $K_L$  değeri ile karşılaştırıldığında demir oksit kaplama işleminin tutunmayı etkilediği görülmektedir.

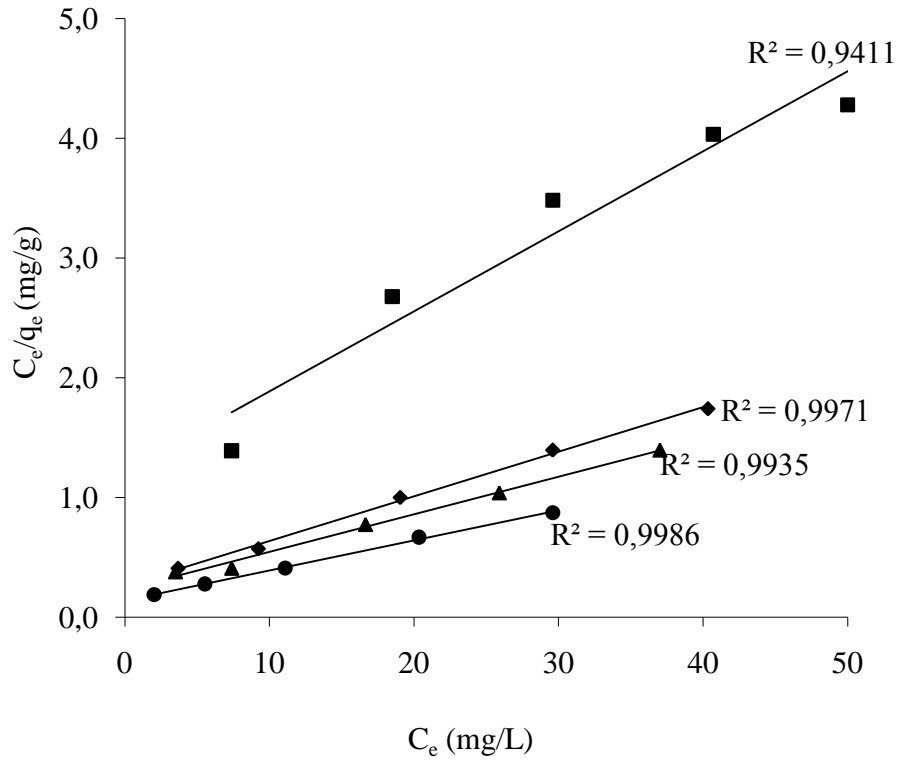
**Çizelge 4.2** Sepiyolit numuneleri üzerinde Cu(II) tutunmasına ait Langmuir ve Freundlich verileri

Numune	T (K)	Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
		$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	n	$K_F ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	$R^2$
HS	298	14,96	0,05	0,941	2,49	2,27	0,969
	308	26,82	0,14	0,997	2,65	6,06	0,939
	318	31,84	0,14	0,93	2,37	6,32	0,897
	328	39,83	0,18	0,98	2,37	8,73	0,940
DKS	298	21,56	0,08	0,972	2,33	3,53	0,984
	308	38,99	0,15	0,962	2,51	8,47	0,984
	318	40,91	0,26	0,981	2,51	10,69	0,939
	328	44,52	0,71	0,976	4,65	21,88	0,988

Yüksek denge sabiti olan yüksek enerji alanları (DKS için  $K_L$ ) büyük ölçüde düşük denge sabitli düşük enerji alanlarından (HS için  $K_L$ ) daha çok benzerliğe sahiptir. Cu(II)'nin gevşek bir biçimde tutulduğu düşük enerji alanları (maksimum  $q_m=14,96$  mg/g HS için 298 K'de) düşük tutunma kapasitesine sahiptir. Cu(II)'nin sıkıca tutulduğu yüksek enerji alanları daha yüksek tutunma kapasitesine ( $q_m=21,56$  mg/g DKS için 298 K'de) sahiptir. Demir kaplı sepiyolitin Cu(II) tutma kapasitesi ham sepiyoliten 1,44 kat daha fazladır.

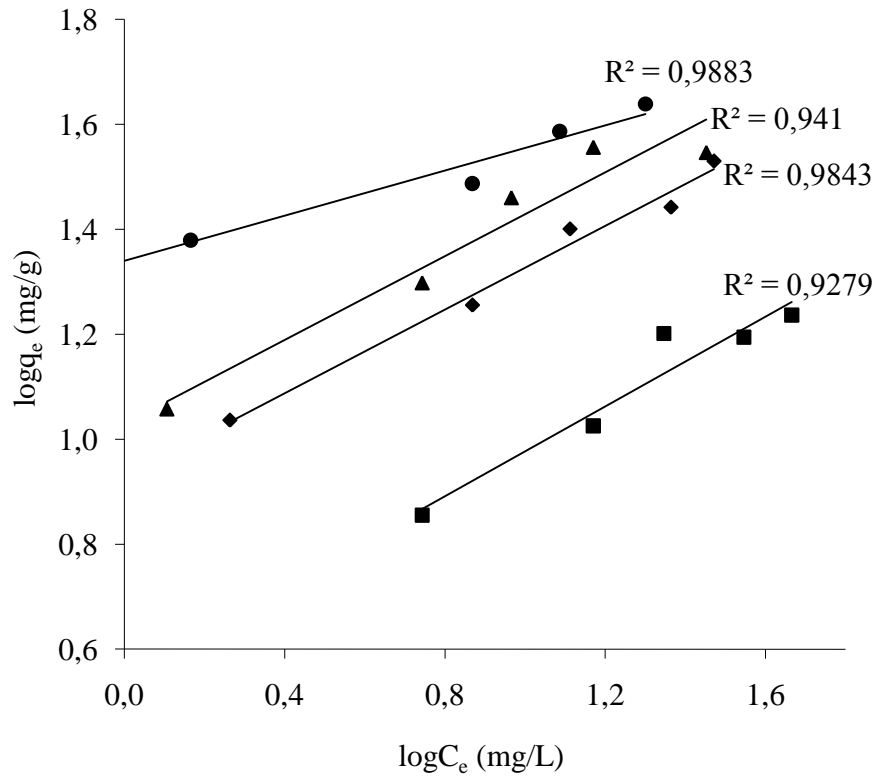


**Şeki 4.6.** DKS'in farklı sıcaklıklarda Cu(II) tutunmasına ait Langmuir grafiği. Kare 298 K, eşkenar dörtgen 308 K, üçgen 318 K, daire 328 K sıcaklığı temsil etmektedir. Başlangıç pH= 5,0, 0,1 M iyonik şiddet.



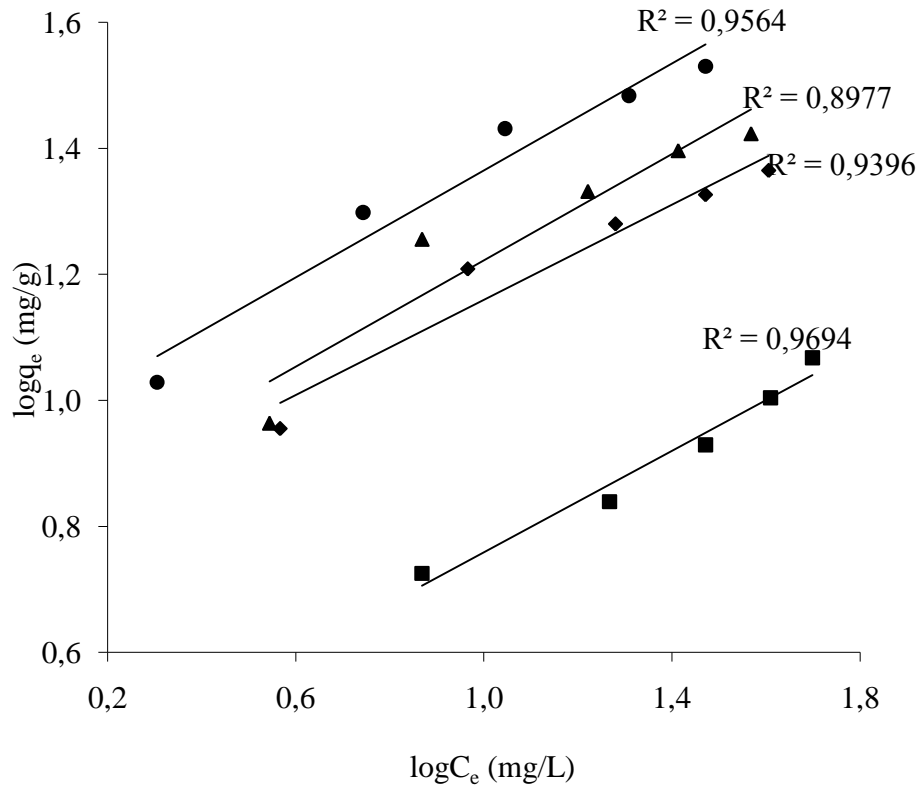
**Şeki 4.7.** HS'in farklı sıcaklıklarda Cu(II) tutunmasına ait Langmuir grafiği. Kare 298 K, eşkenar dörtgen 308 K, üçgen 318 K, daire 328 K sıcaklığı temsil etmektedir. Başlangıç pH= 5,0 , 0,1 M iyonik şiddet.

Denge verileri Freundlich eşitliğine de uygulandı (Şekil 4.8,9) ideal olmayan tutunma için oldukça güvenilir empirikal izoterm kullanılabilir.  $K_F$  çok tabakalı tutunma kapasitesiyle ve adsorbent heterojenliği ile değişkenlik gösteren  $n$ , tutunma yoğunluğu ile ilişkilidir [40,41]. Buna bağlı olarak  $n > 1$  tutunma yoğunluğunun yüksek derişimlerde uygun düşük derişimlerde daha az olduğu anlamına gelirken,  $n \ll 1$  çalışılan tüm derişim aralıklarında tutunma yoğunluğunun uygun olduğunu göstermektedir [41,42]. HS için Freundlich tutunma kapasitesi ( $K_F$ ) DKS'inkinden daha düşük bulundu. Tutunma sistemlerinde  $n$  değerinin 1'den büyük olması yüksek derişimlerde tutunma yoğunluğunun uygun olduğuna işaret etmektedir.



**Şekil 4.8** DKS'in farklı sıcaklıklarda Cu(II) tutunmasına ait Freundlich grafiği. Kare 298 K, eşkenar dörtgen 308 K, üçgen 318 K, daire 328 K sıcaklığı temsil etmektedir. Başlangıç pH= 5,0 , 0,1 M iyonik şiddet.



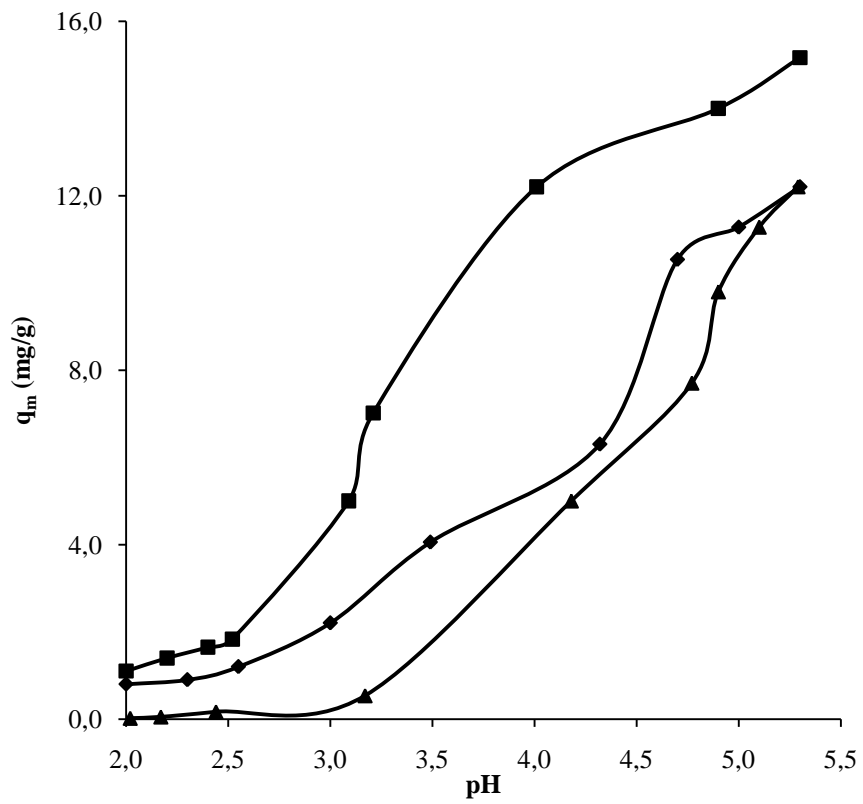


**Şekil 4.9** HS'in farklı sıcaklıklarda Cu(II) tutunmasına ait Freundlich grafiği. Kare 298 K, eşkenar dörtgen 308 K, üçgen 318 K, daire 328 K sıcaklığı temsil etmektedir. Başlangıç pH=5,0 , 0,1 M iyonik şiddet.

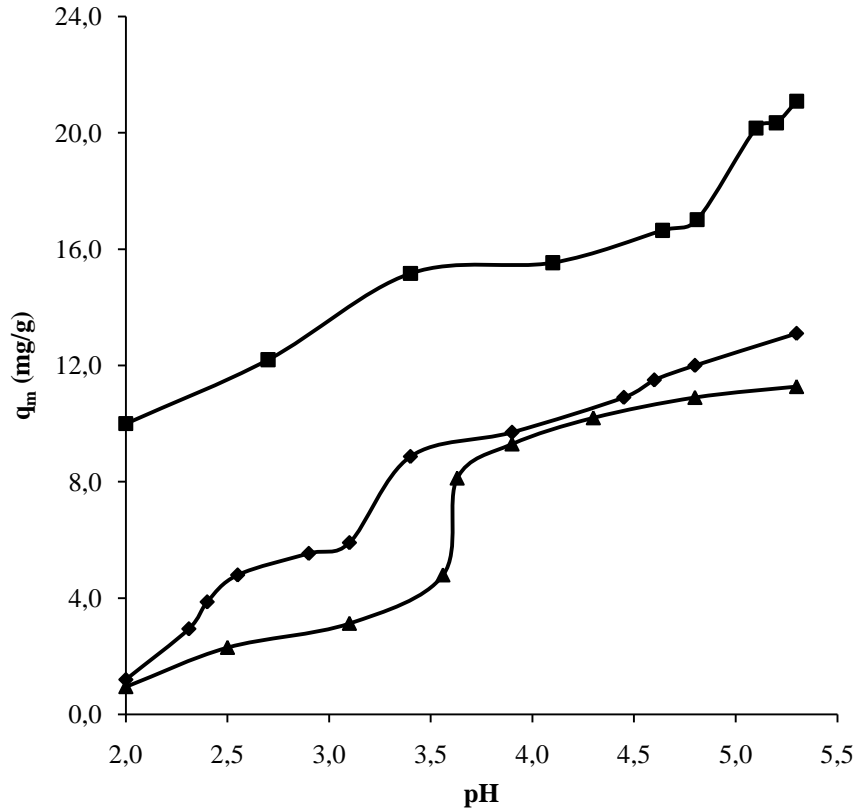
HS ve modifiye edilmiş sepiyolit üzerinde Cu(II) tutunması ile ilgili kaydedilmiş birkaç çalışma mevcuttur. Sancheza ve ark. [43] Orera sepiyolitinin maksimum Cu(II) tutma kapasitesini 6,9 mg/g olarak kaydettiler. Doğan ve ark. tarafından [22] 3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane ile modifiye edilmiş sepiyolit örneğinin Cu(II) tutunması için  $q_m$  değeri 11,88 mg/g olarak belirtildi. Doğan ve çalışma arkadaşları [28] sepiyolit üzerinde Cu(II) tutunmasının tek tabaka Langmuir kapasitesini,  $q_m$ , 30,61 mg/g olarak bildirdiler. Bu gözlemlerden, demir oksit modifikasyonu ile HS'in yüzey özelliklerinin geliştirilebileceği anlaşılmaktadır.

#### 4.1.3. Tutunmaya iyonik şiddet ve inorganik ligant etkisi

İyonik şiddet ve pH'nın bir fonksiyonu olarak sepiyolit numuneleri üzerinde Cu(II) iyonu adsorpsiyonu Şekil 4.10 ve 4.11'de gösterilmiştir. İki sepiyolit örneği aynı şekilde her bir birim kütlesi için artan pH ve sepiyolit yüzeyindeki kıvrım şekillerine bağlı olarak gittikçe artan artan Cu(II) tutma davranışı sergilediler. Çözünebilen bakır hidroksidin çökmeye başlamasından dolayı pH > 6.0'da deney yapılamadı.



**Şekil 4.10** HS numunesinde Cu(II) tutunmasına pH etkisi. Kare 0,01 M, eşkenardörtgen 0,05 M, üçgen 0,1 M iyonik şiddeti göstermektedir.



**Şekil 4.11** DKS numunesinde Cu(II) tutunmasına pH etkisi. Kare 0,01 M, eşkenardörtgen 0,05 M, üçgen 0,1 M iyonik şiddeti göstermektedir.

HS'in tutunma eğrisi DKS'in tutunma eğrisinden farklı bir şekilde sahiptir ve bu materyalin tutunma kapasitesi DKS'in tutunma eğrisinden daha düşüktür (Şekil 4.10). Bu örnek için tutunma eğrisi farklı bir tutunma kenarı ile karakterize edilmektedir. 2,0'dan 5,3 pH aralığında artan iyonik şiddet Cu(II) tutunmasında büyük bir değişime sebep olmadı. pH 6,5'de 0,01 M  $\text{NaNO}_3$  varlığında HS üzerinde tutulan Cu(II) yüzdesi % 39'dur fakat aynı pH'da 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  varlığındaki değeri % 32 olarak görülmektedir.

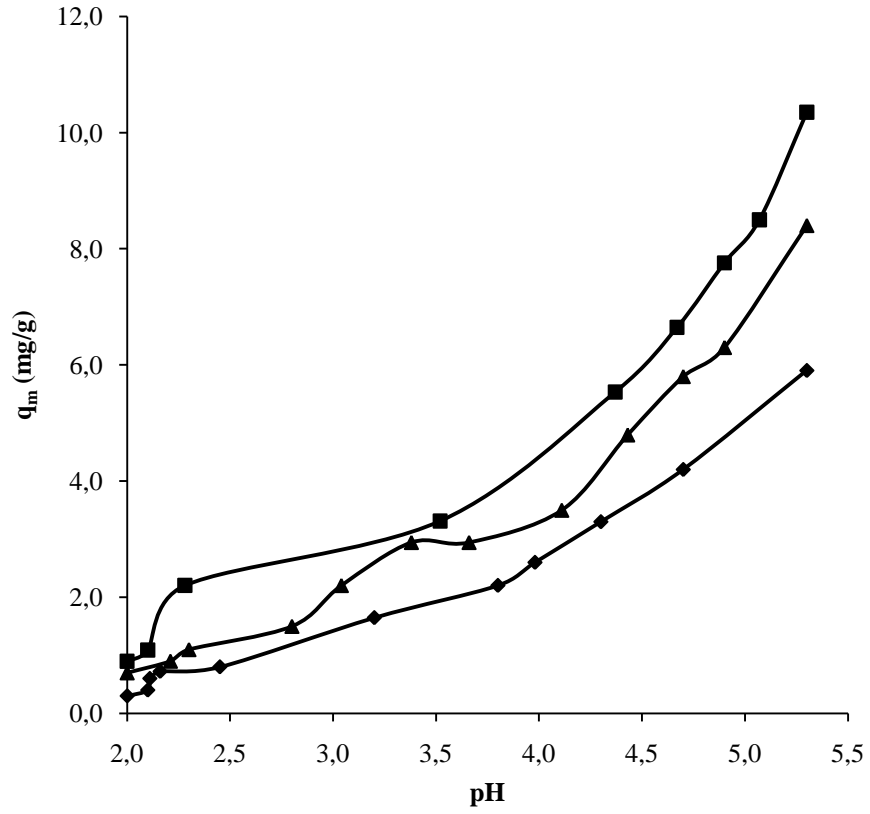
Şekil 4.11'de görüldüğü üzere, pH azalması ile DKS'de Cu(II) tutunması azaldı. Artan iyonik şiddetle de Cu(II) tutunmasında bir azalma mevcuttur. 0,01 den 0,1'e artan iyonik şiddet DKS' in Cu(II) tutunmasında büyük bir düşüşe sebep oldu. pH 5,3'de 0,01 M  $\text{NaNO}_3$  varlığında DKS'in Cu(II) tutunma yüzdesi olan % 55 değeri ile aynı pH fakat 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  varlığındaki tutunma değeri ile karşılaştırıldığında % 29 sonucuna ulaşılmaktadır. DKS için tutunma eğrileri iki farklı tutunma çizgisi ile karakterize edilmiştir. Örneğin 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  varlığında, birinci derece tutunma çizgisi pH 2,0'da yaklaşık % 3 Cu(II) tutunması ile başladı ve

pH 3,5 de % 5'lik Cu(II) tutunması ile sona erdi. İkinci kısım pH 4,0 civarında başladı ve yaklaşık % 29 toplam Cu(II) adsorplandığı pH 5,3'e kadar devam etti. Bu belirtilen iki nedenden dolayı olabilir:

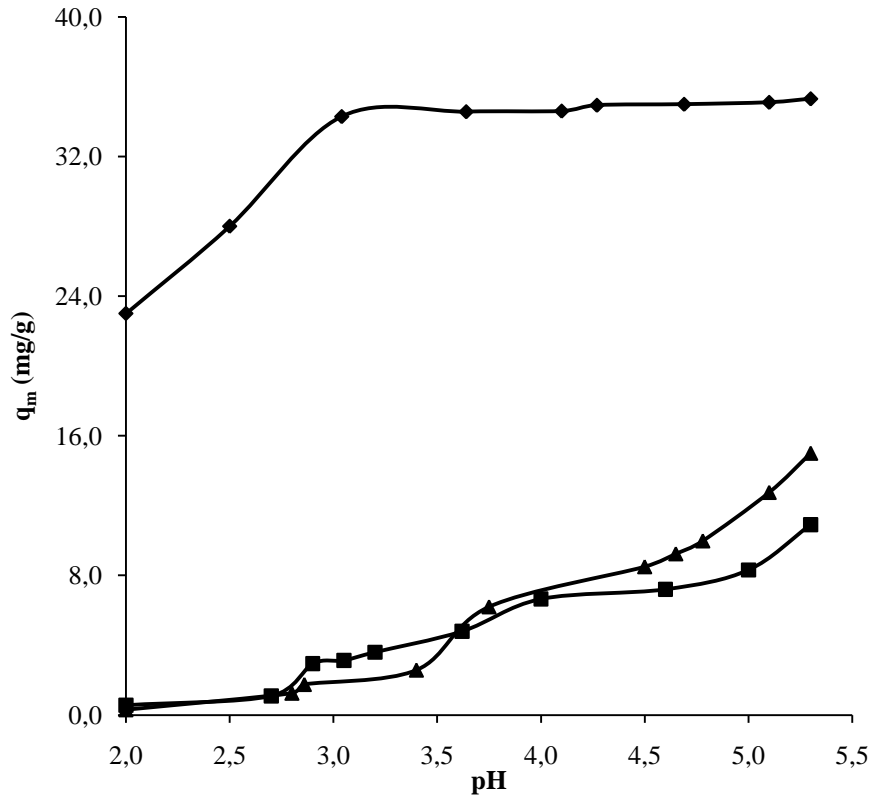
- i. İyonik gücün metal tutunması üzerindeki etkisi dış küre komplekslerinin oluşumu ile açıklanabilir.  $\text{Na}^+$  iç küre alanı için yarışmazken, arka planda bulunan  $\text{Na}^+$  elektroliti dış küredeki tutunma bölgesine adsorplanan metal iyonu ile yarışabilir ve tutunmayı azaltır.
- ii. Elektrostatik etkileşim etkin mekanizma olarak görülmektedir, yüksek iyonik şiddetteki sonuçlardan görüldüğü gibi artan  $\text{NaNO}_3$  miktarı Cu (II) iyonlarının DKS yüzeyine kolayca ulaşabilmesinin engellenmesine sebep olabilir. Elektriksel çift tabakalı dağılım teorisine göre, katı adsorbentler çözeltide adsorplanan madde ile etkileşimde oldukları zaman elektrolit varlığında aşırı şekilde kalınlığı artan elektriksel dağılımlı çift tabaka tarafından çevrelenmesi çok muhtemeldir. Böyle bir genişleme DKS parçacıklarının ve Cu(II) katyonlarının arasının yaklaşmasıyla engellenebilir.

Sepiyolit tarafından Cu(II) tutunması inorganik ligant varlığından etkilenmiştir. (Şekil 4.12,13). Ligant varlığında adsorplanan Cu(II) iyonundaki artış, adsorbentin Cu(II) iyonu için yüksek seçiciliği olarak nitelendirilebilir.

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, HS yüzeyine Cu(II) tutunumu 0,01 M inorganik ligant varlığında azaldı. Tutulan Cu(II) iyonu miktarındaki azalma çözelti kimyası ile açıklanabilir. Bu iyonlar Cu(II) iyonlarının hidroliz derecesini bazı koordinasyon noktalarını bloke ederek azaltır. Aynı zamanda,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{HPO}_4^{2-}$  varlığında HS üzerinde tutulan Cu(II) iyonundaki azalma çeşitli Cu(II) türlerinin tutunma alanları için iyon rekabetinden de olabilir {e.g.  $[\text{XOH}^+ - \text{Cl}^-]$ ,  $[\text{XOH}^+ - \text{SO}_4^{2-}]$  ve  $[\text{XOH}^+ - \text{HPO}_4^{2-}]$ }.



**Şekil 4.12** HS numunesinin Cu(II) tutmasına inorganik ligant etkisi. Kare  $\text{Cl}^-$ , eşkenardörtgen  $\text{SO}_4^{2-}$ , üçgen  $\text{HPO}_4^{2-}$ 'yi temsil etmektedir. 0,1 M iyonik şiddet ( $\text{NaNO}_3$ ).



**Şekil 4.13** DKS numunesinin Cu(II) tutmasına inorganik ligant etkisi. Kare Cl<sup>-</sup>, eşkenardörtgen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, üçgen HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>'yi temsil etmektedir. 0,1 M iyonik şiddet (NaNO<sub>3</sub>).

DKS yüzeyine Cu(II) tutunması SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> varlığından etkilendi (Şekil 4.13). 5,3 pH ortamında, 0,01 M SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> varlığında tutulan Cu(II) iyon yüzdeleri sırasıyla % 92 ve % 33 iken, aynı pH fakat bu ligantların yokluğundaki miktarları sırasıyla % 33 ve % 29 dur. Bu sonuçlar DKS üzerinde gözlemlenen Cu(II) iyon tutunması davranışı hem sulu ortam türlerinden hem de Cu(II) iyonlarının yüzey komplekslerinden etkilendiğini göstermektedir. Özel olarak adsorplanmış ligant, Cu(II) iyonlarının yüzey kompleksleri ile Cu(II) iyon tutunumunu artırmaktadır. DKS üzerinde artan adsorplanmış Cu(II) iyonu miktarı çözelti kimyası ile açıklanabilir çünkü 0,01 M SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> veya HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> varlığında Cu-L (L: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> veya HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Cu-OH-L kompleksleri baskın Cu(II) türleridir. Böylece, yüzey kompleksleri ile özel olarak adsorplanmış ligantlar Cu(II) tutunumunu artırmaktadır. Şekil 4.13 DKS tarafından Cu(II) tutulmasının 0,01 M Cl<sup>-</sup> varlığında değişmediğini gösterdi. DKS süspansiyonunda pH 5,3'de 0,01 M Cl<sup>-</sup> ortamında adsorplanan Cu(II) iyonu yüzdesi % 28, aynı pH fakat Cl<sup>-</sup> ligantının olmadığı durumda değer % 29'dur.

#### 4.1.4. Termodinamik çalışmalar

HS ve DKS için  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  298 K'de sırasıyla -14,14 kJ/mol, 39,03 kJ/mol ve 178 J/molK, -16,09 kJ/mol, 32,99 kJ/mol ve 165 J/molK, olarak bulundu (Çizelge 4.3). Gibbs enerji değişimindeki negatif değer her iki sepiyolit örneği için tutunmanın eş zamanlı olduğunu ve reaksiyonun eşzamanlılık derecesinin artan sıcaklıkla arttığını göstermektedir. DKS'in daha negatif  $\Delta G$  değeri bu materyal için tutunmanın daha eş zamanlı olduğunu göstermektedir. Bu inceleme bu örneğin iç nüfuz alanının Cu(II) kationları için HS'e göre daha iyi bir nüfuz alanı olduğunu göstermektedir. Weng [44] 40 kJ/mol'den daha negatif  $\Delta G^\circ$  değerlerinin adsorbent yüzeyinden metal iyonla koordine bağ oluşturmak için yük paylaşımı veya transferinden kaynaklanırken, 20 kJ/mol'e kadar olan  $\Delta G^\circ$  değerlerinin tutunma alanı ve metal iyonu arasındaki elektrostatik çekimden oluştuğunu kaydetti. Bu çalışmada elde edilen  $\Delta G$  değerleri tutunmada elektrostatik etkileşimlerin büyük rol oynadığını göstermektedir. Yüzey kompleksi reaksiyonu Cu(II) tutunmasından sorumlu ana mekanizma olarak görülebilir. Sepiyolit numuneleri için tutunma sıcaklıkları pozitif olarak hesaplandı. Bu pozitif  $\Delta H$  değerleri Cu(II) iyonlarının sulu ortamdan katı faza aktarımı için çok miktarda ısının tüketildiğini ifade etmektedir. Nunes ve Airoidi [45] tarafından önerildiği üzere, geçiş metal iyonları küçük boşluklara girmeden önce paylaşım sularından kurtulmalıdırlar. İki değerlikli kationlardan böyle bir su çıkışı pozitif  $\Delta S$  değerini doğurur. Bu Cu(II) iyonu tutunma mekanizması, Cu(II) iyonlarının sepiyolit tabakalarında sulu ortamdan daha az hidrate olduğunu gösteren pozitif  $\Delta S$  değeri ile desteklendi. Aynı zamanda pozitif  $\Delta S$  değeri adsorplanan Cu(II) kationlarının hidrasyonundaki değişikliklerle birlikte sistemde artan düzensizlikleri de göstermektedir.

**Çizelge 4.3.** Sepiyolit numuneleri üzerinde Cu(II) tutunmasının termodinamik parametreleri

Numune	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/molK)	$\Delta G$ (kJ/mol)				$R^2$
			298	308	318	328	
HS	39,03	178	-14,14	-15,92	-17,70	-19,49	0,855
DKS	32,99	165	-16,09	-17,74	-19,39	-21,03	0,963

Mevcut araştırmanın deneysel tutunma termodinamik verileri literatürde belirtilen değerlerle karşılaştırılabilir. Weng ve diğerleri [44] kullanılan aktif kil üzerinde Cu(II) tutunmasının  $\Delta G$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerlerini sırasıyla -26,85 kJ/mol, 14,51 kJ/mol, ve 138,78 J/molK olarak kaydettiler. Bhattacharyya ve Gupta [46] TBA-montmorillonit, ZrO-kaolinit ve montmorillonit üzerinde Cu(II) tutunmasının  $\Delta H^\circ$  değerlerini sırasıyla 29,2, 50,5 ve 50,7 kJ/mol olarak hesapladılar. Lin ve Juang [47] sürfaktan modifikasyonu yapılmış montmorillonit üzerinde Cu(II) tutunması için  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerini sırasıyla -9,66 kJ/mol, 7,05 kJ/mol ve 9,09 J/K mol olarak buldular.

#### 4.1.5. Kinetik çalışmalar

Log( $q_e - q_t$ )'ye karşı t, ( $t/q_t$ )'ye karşı t ve  $q_t$ 'ye karşı t grafikleri incelenip gerekli işlemlerin yapılması ile eşitlik sabitleri olan  $k_1$ ,  $k_2$  ve  $k_i$  hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.4'de verildi. Tabakalar arası difüzyon kinetik modeli ile karşılaştırıldığında, yalancı-ikinci derece kinetik modelinde iyi bir regülasyon katsayısı ( $R^2$ ) elde edildi. Elde edilen bu katsayı sepiyolit numuneleri üzerinde Cu(II) tutunmasının yalancı-ikinci derece kinetiğe uyduğunu göstermektedir. Aslında, ikinci derece kinetik sepiyolit üzerinde Cu(II) tutunması için en iyi modeldir. Bu, tüm tutunma boyunca kimyasal tutunmanın hız kontrol basamağı ile uyumlu olduğunu göstermektedir [34]. Buna ek olarak eşitlik 3-10'daki C yüksek bir değere sahiptir (HS için 31,6, DKS için 33,1 mg/g). Bu tabakalar arası difüzyon, sistemin kinetiğinin belirlenmesinde kontrol faktörü olamayacağını ifade etmektedir.

**Çizelge 4.4** Sepiyolit numuneleri üzerinde Cu(II) tutunması için kinetik parametreler. Muamele süresi: 300dk,  $C_0=38,1$  mg/L, başlangıç pH= 5 ve m:1 mg/L, iyonik şiddet 0,1 M NaNO<sub>3</sub> ile kontrol edildi.

Numune	Yalancı-birinci		Yalancı-ikinci		Tabakalar arası yayılım		
	derece modeli		derece modeli		modeli		
	$R_1^2$	$R_2^2$	$q_{e,cal}$	$k_2 \times 10^3$	$k_i$	C	$R_i^2$
			(mg/g)	(g/mg min)	(mg/g min <sup>1/2</sup> )	(mg/g)	
HS	0,912	0,999	34,3	19	0,15	31,6	0,878
DKS	0,849	0,999	35,4	24	0,16	33,1	0,857



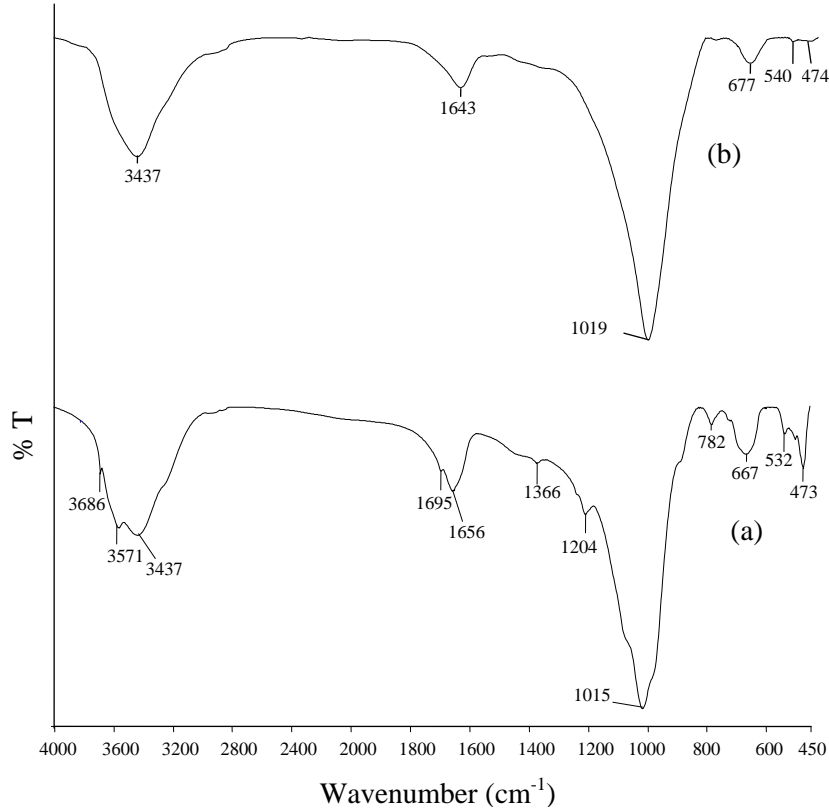
## 4.2. Pb(II) Tutunması Çalışmaları

### 4.2.1. Kullanılan numunelerin yüzey özelliklerinin tanımlanması

Bölüm 3,1’de sunulduğu gibi elde edilen numunelerin yüzey özellikleri XRF, IR, termal analiz (TG-DTA) kullanılarak incelendi. IR spektrumları karşılaştırıldığında HS ve DKS örneklerinin band pozisyonlarında ve yoğunluklarında bazı farklar gözlemlendi. Bu değişiklikler demiroksit ve sepiyolit parçacıkları arasındaki etkileşimi göstermektedir. HS’in  $3686\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlenen spektrumu sepiyolit tabakaları arasındaki Mg-OH titreşimlerine karşılık gelmekteyken,  $3571\text{ cm}^{-1}$  bandında gözlemlenen titreşim, yapısal tabakaların köşelerinde bulunan  $\text{Mg}^{2+}$  ile koordinasyon oluşturmuş su moloküllerine aittir. Şekil 4.14b’de görüldüğü gibi demir oksit kaplama işleminden sonra  $3686$  ve  $3571\text{ cm}^{-1}$ ’deki bandlar kayboldu. Bu sonuçlar oksit kaplama işlemi sırasında  $\text{Mg}^{2+}$  kationlarının su kaybederek ayrıldığını ve bunun yerine hidroksil gruplarının koordine olduğunu gösterdi. Bu oktahedral tabakaların köşelerinde yer alan  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarına karşılık gelmektedir. Bu eğilim XRF’den hesaplanan sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Şekil 4.14b’de görüldüğü üzere zeolitik suyun hidroksil titreşimlerindeki azalış ( $3437\text{ cm}^{-1}$ ) demir oksit parçacıklarının zeolitik suyun bir kısmı ile yer değiştirdiğini göstermektedir.

Demir kaplı sepiyolitın IR spektrumu DKS üzerinde adsorplanmış su moloküllerinin H-OH-H gerilmelerinden kaynaklanan adsorpsiyon bandlarındaki değişiklikleri gösterdi. Bu bandın pozisyonu  $1656\text{ cm}^{-1}$ ’den  $1643$ ’e ( $1695$ ’deki omuz ile) değişmektedir. Bu, demir oksit moloküllerinin yerleşmesi sonucu  $\text{H}_2\text{O}$  içeriğindeki azalma ile açıklanabilir.  $1204$  ve  $1015$ ’deki bandlar Si-O titreşimleri sonucu oluşmuştur.  $1204\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik lamellar kil minerallerinden ziyade yalnızca poligorskit ve sepiyolitte gözlemlenir ve alternatif şeritler arasındaki Si-O-Si bağlarından kaynaklanır. DKS’in IR spektrumu demir oksit kaplamasından sonra bu pikin kaybolduğunu göstermektedir. Bu sonuç demir kaplı sepiyolit/sepiyolit kovalent bağ oluşumunu açığa çıkartmakta ki bu yeni malzemenin sepiyolitın esas yapısının devamı olduğunu göstermektedir.

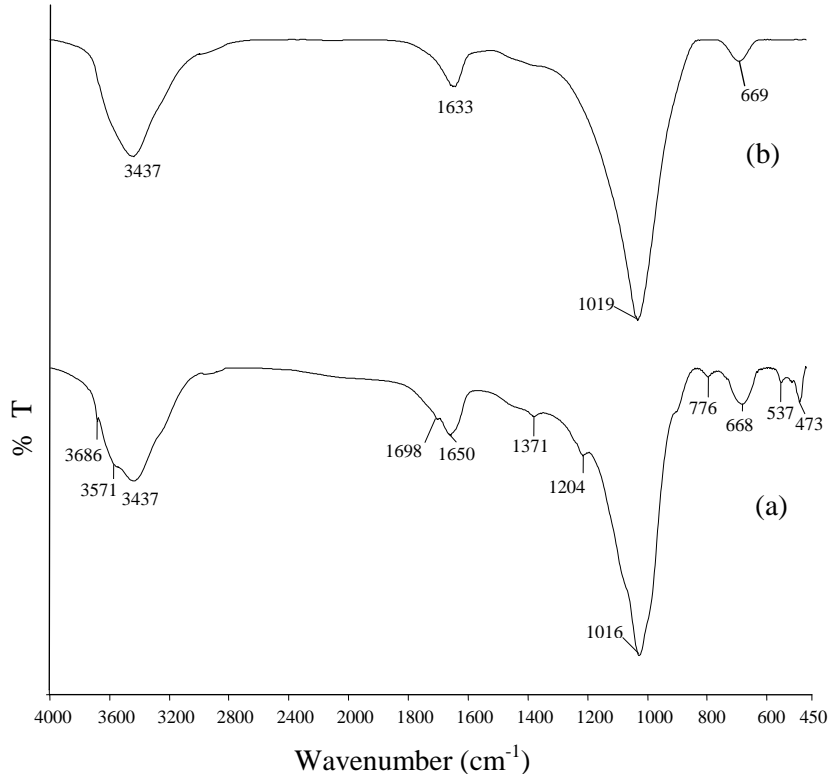
Demir oksit kaplamasından sonra  $900$  ve  $400\text{ cm}^{-1}$  arası band bölgesinde kaydadeğer değişiklikler gözlemlendi. Bu değişiklikler yalnızca band pozisyonlarının değişmesinin yanında azalan yoğunluklarından da kaynaklanmaktadır.



**Şekil 4.14** Sepiyolit numunelerinin IR spektrumları. (a) HS, (b) DKS.

DKS in Si-O gerilme bandlarının şiddetinde yavaş yavaş düşük şiddet yüksek dalga boyunda artış gözlemlendi. HS'e ait 473 ve 532  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlemlenen bandlar sırasıyla Si-O-Si ve Al-O-Si bozunma titreşimleri olarak açıklanabilir. HS'in 532  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin demiroksit kaplamasından sonra 540  $\text{cm}^{-1}$ 'e değişmesi modifikasyonun Si-O bağları üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

HS'in 667  $\text{cm}^{-1}$ 'deki IR piki  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gerilmelerinden kaynaklanmaktadır ve bu band doğrudan örneğin Mg içeriği ile alakalıdır [48,49].  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  demiroksit kaplamasından sonra daha az şiddetli bölgeye kaydı. Bu değişme oktahedral tabakaların kimyasal bileşimiyle ilgili olabilir. Toplam spektrum bölgesinde (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) detaylı IR analizi Pb(II) kasyonlarının yerinin ayırt edilmesi için kullanılabilir. Adsorplanan Pb(II)'den dolayı oluşan yüzey modifikasyonları OH ve Si-O titreşimlerini de etkiledi (Şekil 4.15ab).

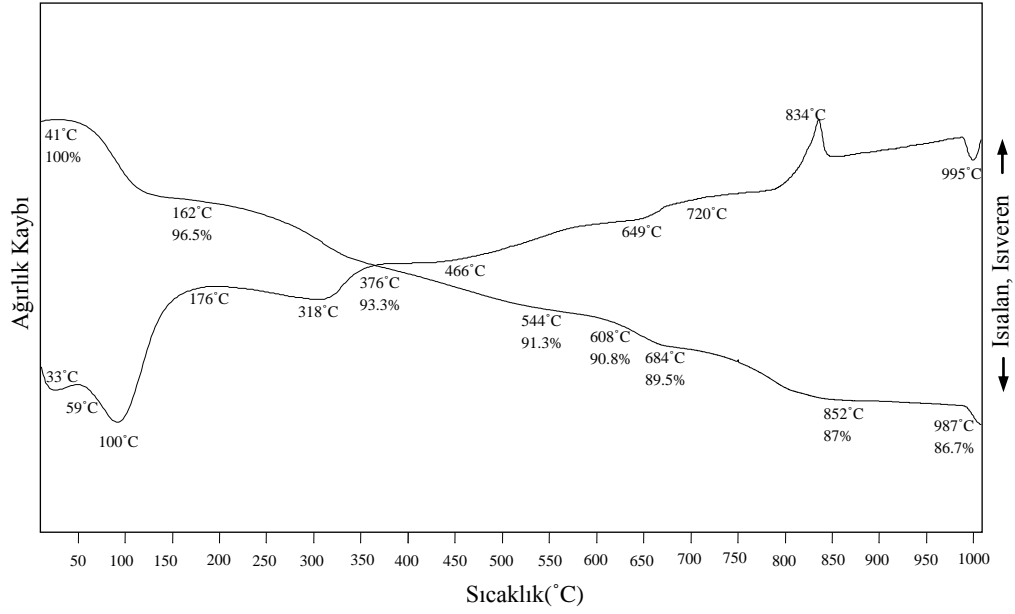


**Şekil 4.15** Kurşun tutturulmuş sepiyolit numunelerinin IR spektrumları. (a) HS, (b) DKS.

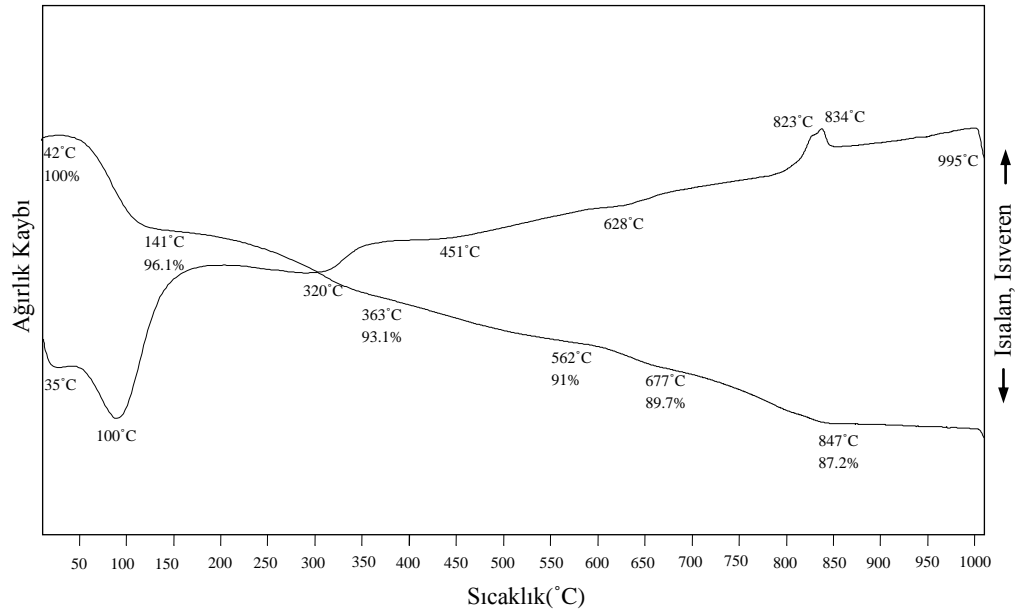
DKS-Pb(II) numunesinde DKS de bulunan  $1643\text{ cm}^{-1}$  pikinin  $1633$ 'e,  $677\text{ cm}^{-1}$  pikinin  $669$ 'a değiştiği gözlemlendi. İkinci pikler daha az yoğunudur. Bu kurşun tutunmasının sudaki OH esnemelerini ve  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'deki OH esneme titreşimlerini etkilediğini göstermektedir. Kurşun tutturulmasından sonra da DKS'e ait  $860$  ve  $540\text{ cm}^{-1}$  pikleri kayboldu.

Şekil 4.15'de DKS'e ait IR spektrumlarında bazı sapmalar gözlemlendi. Polar veya apolar moloküllerin tutunmaları dış yüzeyde bulunan Si-OH gruplarının esneme titreşimlerini bozmakta ve piklerin daha düşük dalga aralığına kaymasına sebep olmaktadır. Diğer yandan sepiyolitin zeolitik suyu ve bağ suyu titreşimlerinde meydana gelen bozunmalar bazı demiroksit parçacıklarının iç kanallara girip zeolitik suyla yer değiştirdiğini göstermektedir. Ham sepiyolit numunesinin  $694,4\text{ cm}^{-1}$  piki, modifiye edilmiş numunede  $693,6\text{ cm}^{-1}$ 'e değişmesi Si-O bağlarının modifikasyonda yer aldıklarını göstermektedir.

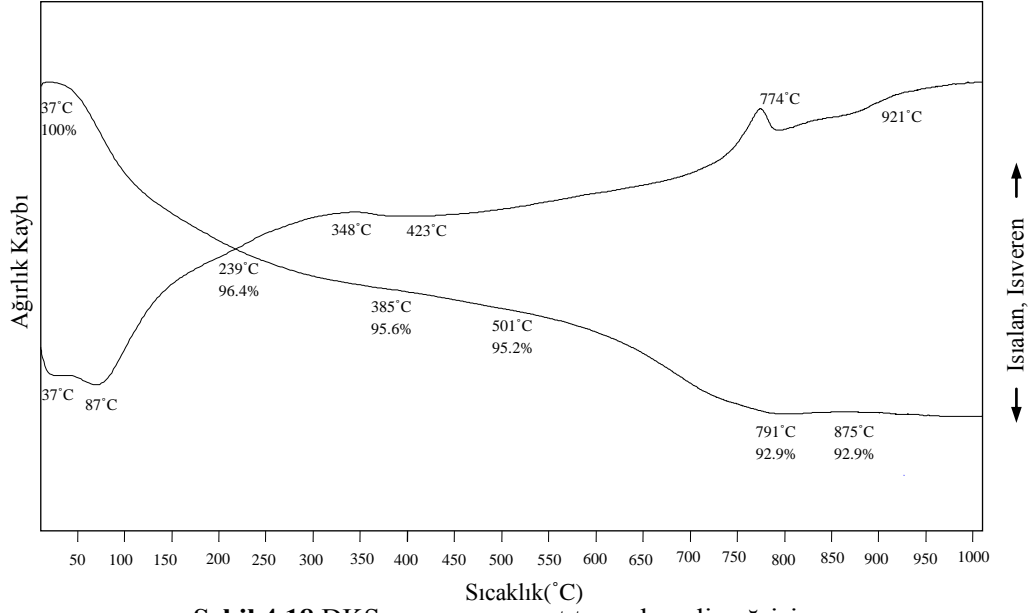
HS ve DKS numunelerine ait termal analiz grafikleri Şekil 4.16-19'da ve kütle kaybı verileri Çizelge 4.5'de verilmektedir.



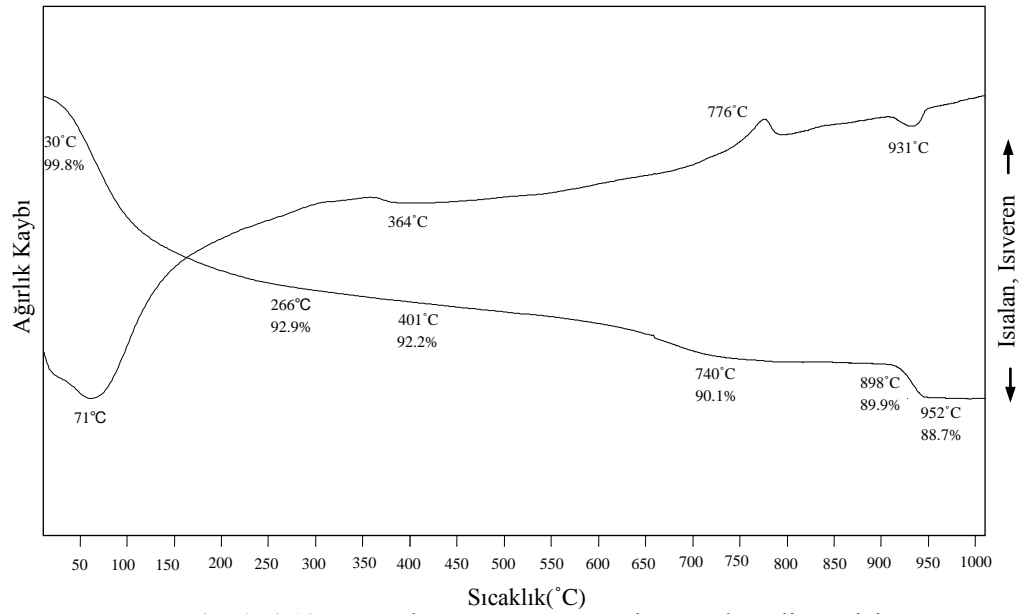
Şekil 4.16 HS numunesine ait termal analiz eğrisi



Şekil 4.17 HS-Pb(II) numunesine ait termal analiz eğrisi



Şekil 4.18 DKS numunesine ait termal analiz eğrisi



Şekil 4.19 DKS-Pb(II) numunesine ait termal analiz eğrisi

Kil minerallerinin termal analiz eğrilerinde genellikle düşük sıcaklıklarda su çıkışı meydana gelir, orta sıcaklıklarda dehidroksilasyon ve faz geçişleri ilişkili olarak yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Killerin dış bileşenleri de termal bozunmaya maruz kalabilir. Tabakalardaki metal katyonlardaki artışla beraber bozunma piklerinin görüldükleri sıcaklık düşük sıcaklıklara yer değiştirdi [48,49].

DKS numunelerinin termal analiz verileri 30-239 °C ve 239-972 °C sıcaklık aralıklarında su bozunmasından ve kilde bulunan yapısal OH'ların sökülmesinden kaynaklanan % 3,6'lık kütle kaybı meydana geldiğini göstermektedir. HS'de 30-370 °C'de % 6,7'lik ve 376-987 °C'de % 6,6 'lık kütle kayıpları sırasıyla iç tabakalardaki nemin termal döngüsünden ve yapısal OH gruplarından kaynaklanmıştır. HS'in 834 °C'deki ve DKS'in 774 °C'deki ekzotermik pikleri sepiyolit in enstatite ( $MgSiO_3$ ) olan faz dönüşümünden kaynaklandığına atfedildi. Pikler arasındaki yoğunluk farkı HS'e göre daha düşük olan DKS'nin  $Mg^{2+}$  miktarından kaynaklanmaktadır.

Sepiyolit örneklerinin termal analiz sonuçlarının karşılaştırması (Çizelge 4.5) DKS-Pb(II) numunelerinin DKS ve HS-Pb(II) numunelerine göre daha fazla dış ve zeolitik su içerdiğini göstermektedir. 30-400 °C sıcaklık aralığında HS, DKS, HS-Pb(II) ve DKS-Pb(II) numuneleri için ağırlık kaybı sırasıyla % 6,7, % 4,6, % 6,9 ve % 7,8'dir. Bu nedenle hem HS-Pb(II)'lu hem de DKS-Pb(II)'lu numunelerde kanalların köşelerinde oktahedrellere bağlı kristal suyunun farklı bağ güçleriyle bağlandığı sonucuna varılmaktadır. Bu sonuçlar  $H_2O$  ile oktahedrerler arasında hem oktahedrerler hem de kanallar arasındaki bağ farkına işaret etmektedir.

**Çizelge 4.5** Sepiyolit numunelerinin termal analiz sonuçları

Numune	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kızdırma Kaybı $\Delta m$ (%)	Toplam Kütle Kaybı, $\Delta m$ (%)
HS	41-162	3,5	13,3
	162-376	3,2	
	376-544	2,0	
	544-684	1,8	
	684-987	2,8	
DKS	37-239	3,6	7,2
	239-501	1,2	
	501-972	2,4	
HS-Pb(II)	42-165	3,9	12,8
	165-363	3,0	
	363-562	2,1	
	562-677	1,3	
	677-847	2,5	
DKS-Pb(II)	30-266	7,1	11,3
	266-740	2,8	
	740-952	1,4	

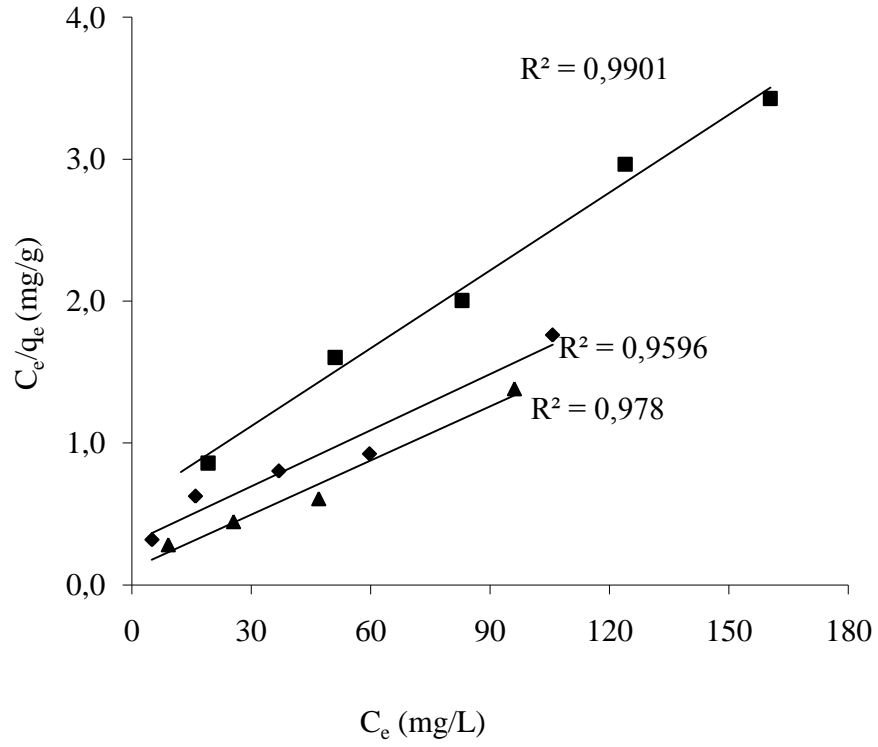
#### 4.2.2. HS, DKS numunelerinin Pb(II) tutma eş-sıcaklık çalışmaları

Sıcaklığın tutunma izotermine etkisi izotermal şartlar altında 298-328 K arasında incelendi (Şekil 4.20-23). Şekil 4.20-23'den elde edilen parametreler Çizelge 4.6'da verilmektedir. Çizelge 4.6'da verildiği üzere çözelti sıcaklığı tüm tutunmada önemli bir rol oynamaktadır. Çizelge 4.6'dan Freundlich ve Langmuir modellerinden elde edilen regrasyon katsayılarının 1'e yakın olduğu görülmektedir ( $> 0,94$ ). Bu çalışılan sıcaklık aralıklarında hem Freundlich hem de Langmuir modellerinin Pb(II)'nin ham ve demir aktivasyonlu sepiyolit üzerinde tutunmasına uygulanabileceği anlamına gelmektedir. 298-318 K sıcaklık aralığında Langmuir tek tabaka tutunma kapasitesi HS için 51,36'dan 78,51 mg/g'a, DKS için 75,79'dan 119,34 mg/g'a değişti. Artan sıcaklık ile HS ve DKS için artan Pb(II) tutunması kapasitesi tutunmanın endotermik doğasını göstermektedir.

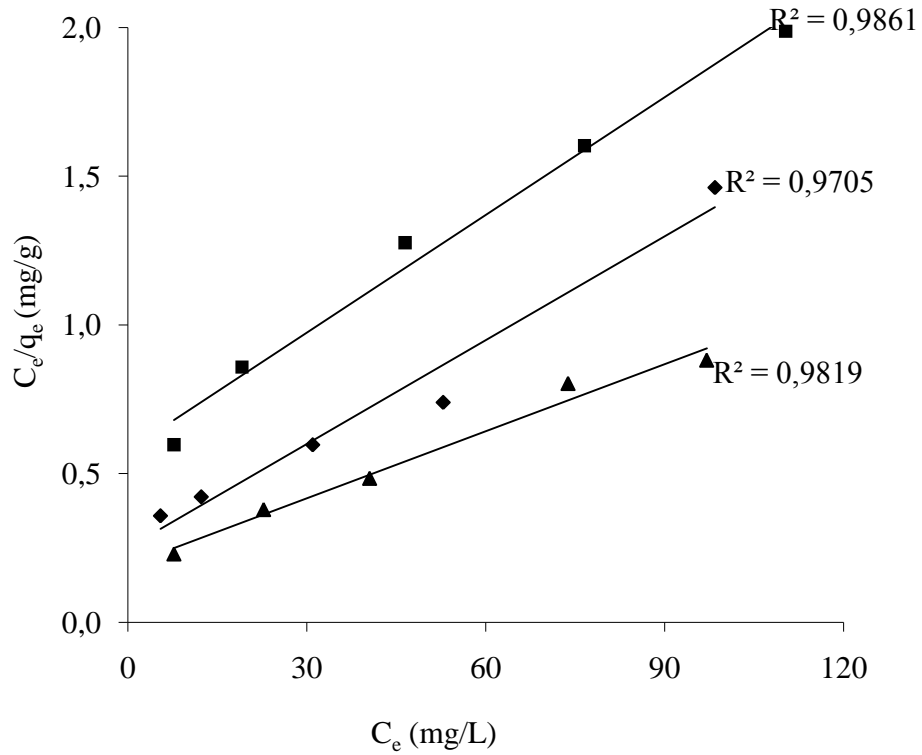
**Çizelge 4.6** Sepiyolit numuneleri üzerinde Pb(II) tutunmasının Langmuir ve Freundlich izotermi

Numune	T (K)	Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
		$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	n	$K_F$ $((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	$R^2$
HS	298	51,36	0,038	0,990	2,78	7,80	0,961
	308	75,80	0,044	0,959	1,75	5,86	0,982
	318	78,51	0,113	0,978	1,46	5,98	0,963
DKS	298	75,79	0,023	0,986	1,90	4,75	0,967
	308	85,89	0,040	0,970	1,48	5,04	0,941
	318	119,34	0,048	0,981	1,37	9,44	0,997





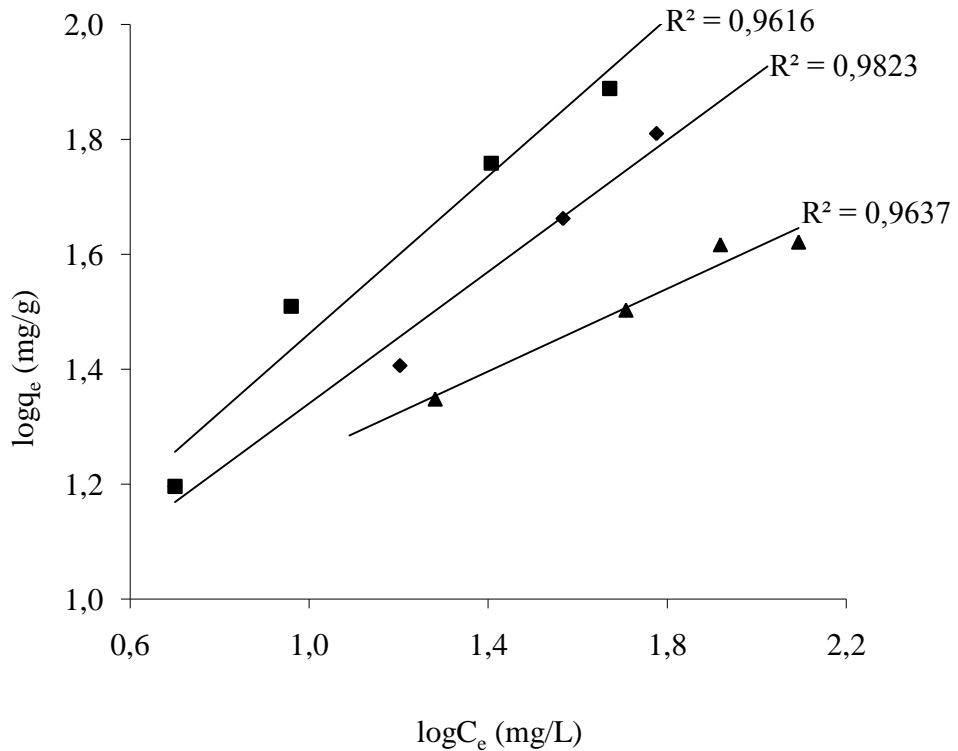
**Şekil 4.20** HS'in farklı sıcaklıklarda Pb(II) tutunmasına ait Langmuir grafiği. Kare 298 K, eşkenar dörtgen 308 K, üçgen 318 K sıcaklığı temsil etmektedir. Başlangıç pH= 5,0, 0,1 M iyonik şiddet.



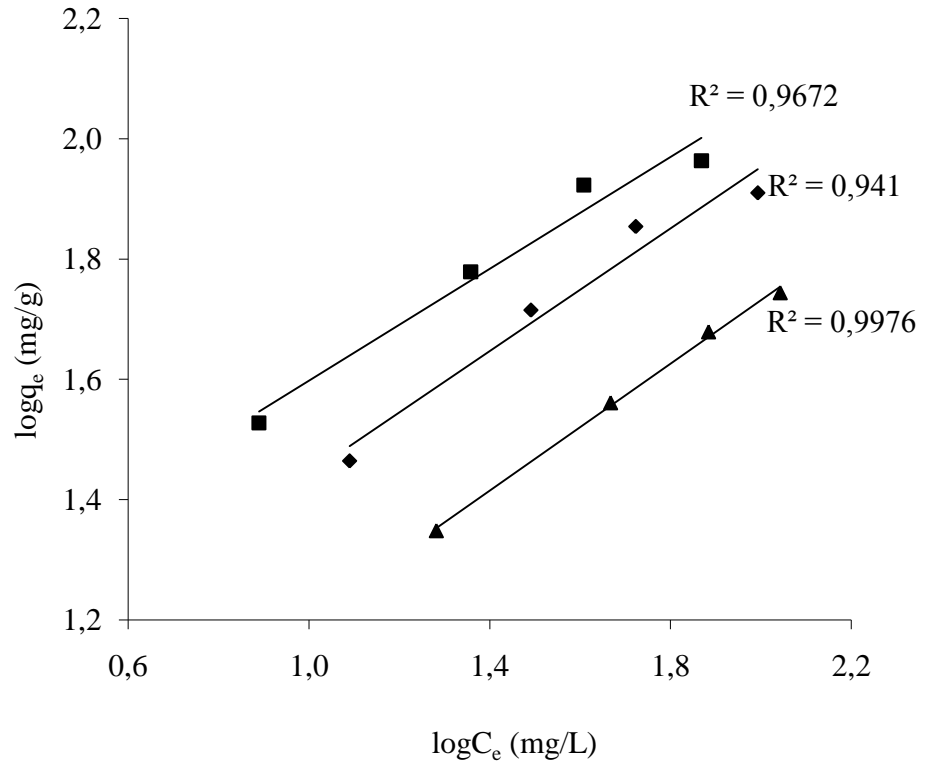
**Şekil 4.21** DKS'in farklı sıcaklıklarda Pb(II) tutunmasına ait Langmuir grafiği. Kare 298 K, eşkenar dörtgen 308 K, üçgen 318 K sıcaklığı temsil etmektedir. Başlangıç pH= 5,0, 0,1 M iyonik şiddet.

Tutunmanın hızlı difüzyon ve yavaş kompleksleşme sonucu meydana geldiği bilinmektedir. Sıcaklıktaki artış ana çözeltideki mevcut Pb(II) iyonunun sepiyolit yüzeyine difüzyonunu arttırmakla kalmaz, sepiyolit yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplarla kompleksleşme oranını da arttırır. 298'den 328 K'e artan sıcaklıkla tutunma sabiti  $K_L$  de HS için 0,038'den 0,113 L/mg'a, DKS için 0,023'den 0,048 L/mg'a arttı. Büyük  $K_L$  değeri eşitliğin adsorban-adsorbent kompleksleşmesine doğru ilerlediğini göstermektedir. DKS için, HS'inkinden büyük  $K_L$  değeri, DKS üzerinde Pb(II) tutunmasının HS üzerinde gerektirdiğinden daha az enerji gerektirdiğini göstermektedir. Buna ek olarak yüksek değerlikli  $K_L$  düşük dağılım sabitli yüksek enerji düzeyine seçimli olarak adsorplanmış metal ile ilişkilendirilebilir. Bu yüzden DKS'in  $K_L$  değeri DKS üzerinde Pb(II) tutunmasının temelinde kendine has tutunma pozisyonunda meydana geldiğini göstermektedir.

Denge verileri Freundlich eşitliğine de uygulandı (Şekil 4.22,23). İdeal olmayan tutunması için az tatmin edici empirikal izoterm kullanılabilir.  $K_F$  çok tabakalı tutunma kapasitesiyle ve adsorbentin heterojenliği ile değişkenlik gösteren  $n$ , tutunma yoğunluğu ile ilişkilidir. Buna bağlı olarak  $n > 1$  tutunma yoğunluğunun yüksek derişimlerde uygun düşük miktarlarda daha az olduğu anlamına gelirken,  $n \ll 1$  çalışılan tüm derişim aralıklarında tutunma yoğunluğunun uygun olduğunu göstermektedir. HS için Freundlich tutunma kapasitesi ( $K_F$ ) DKS'inkinden daha düşük bulundu. Tutunma sistemlerinde  $n$  değerinin 1'den büyük olması yüksek derişimlerde tutunma yoğunluğunun uygun olduğuna işaret etmektedir. Ham sepiyolit üzerinde Pb(II) tutunması çalışmaları nadirdir. Bektaş ve ark. [50] doğal sepiyolit için maksimum Pb(II) tutunma kapasitesini 93,4 mg/g olarak buldular.



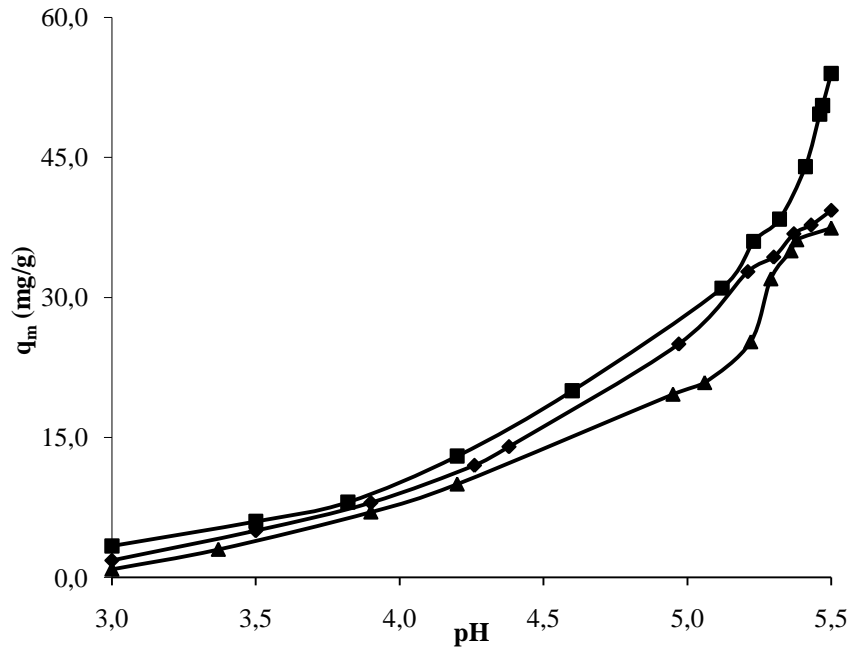
**Şekil 4.22** HS'in farklı sıcaklıklarda Pb(II) tutunmasına ait Freundlich grafiği. Kare 298 K, eşkenar dörtgen 308 K, üçgen 318 K. Başlangıç pH= 5,0 , 0,1 M iyonik şiddet.



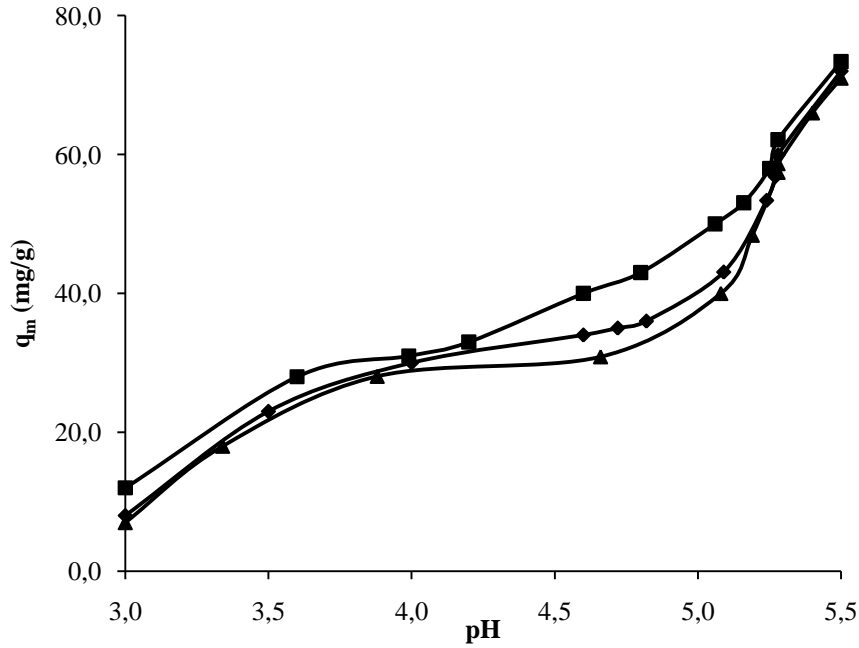
**Şekil 4.23** DKS'in farklı sıcaklıklarda Pb(II) tutunmasına ait Freundlich grafiği. Kare 298 K, eşkenar dörtgen 308 K, üçgen 318 K. Başlangıç pH= 5,0 , 0,1 M iyonik şiddet.

#### 4.2.3. Tutunmaya iyonik şiddet ve inorganik ligant etkisi

Sepiyolit numuneleri üzerinde 2-5,5 pH aralıklarında, sırasıyla 0,01, 0,05, 0,1 M NaNO<sub>3</sub> çözeltilerinde Pb(II) tutunması Şekil 4.24 ve 4.25’de gösterilmektedir. Adsorbent üzerinde metal katyonların tutunmasının iyonik şiddete bağımlılığı iyon değişimi ve yüzey kompleksiyonu kullanılarak farklıdır. Güçlü pH ve iyonik şiddete bağımlı tutunma metal katyonların tutunmasının iyon değişimi ve yüzey kompleksleşme mekanizması ile kontrol edildiğini göstermektedir. Genellikle iyon değişimi iyonik şiddete bağımlı iken yüzey kompleksleşmesi pH’ya bağımlıdır.



Şekil 4.24 HS numunesinde Pb(II) tutunmasına pH etkisi. Kare 0,01 M, eşkenardörtgen 0,05 M, üçgen 0,1 M iyonik şiddeti göstermektedir.



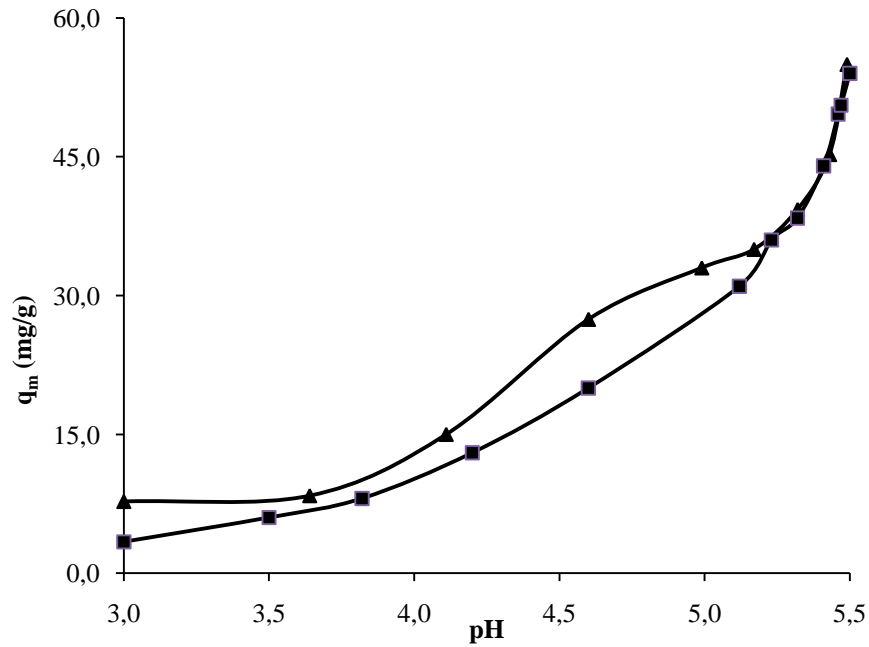
**Şekil 4.25** DKS numunesinde Pb(II) tutunmasına pH etkisi. Kare 0,01 M, eşkenardörtgen 0,05 M, üçgen 0,1 M iyonik şiddeti göstermektedir.

Şekil 4.24’de görüldüğü gibi HS üzerinde Pb(II) tutunması özellikle 5,0 pH’nın altında iyonik şiddetten etkilendi. Örneğin pH 5,5’de  $\text{NaNO}_3$  miktarı 0,01’den 0,1 M olduğunda HS üzerinde Pb(II) tutunması 54’den 37,4 mg/g’a düştü.

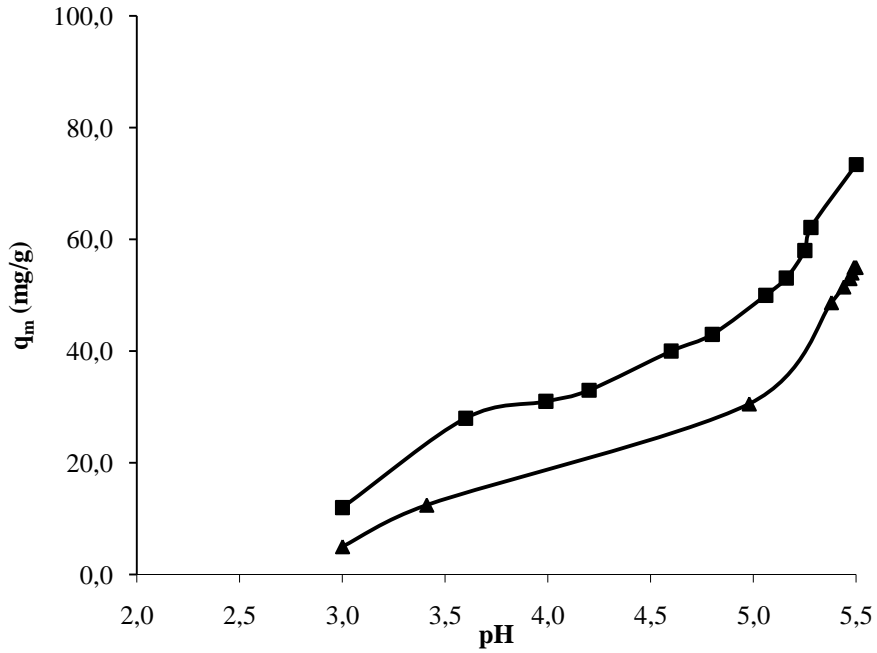
Bu öngülen iki nedenden dolayı olabilir:

- i- İyonik gücün kurşun tutunması üzerindeki etkisi dış küre komplekslerinin oluşumu ile açıklanabilir. Çünkü  $\text{Na}^+$  iç küre alanı için yarışmazken, arka planda bulunan  $\text{Na}^+$  elektroliti dış küredeki tutunma bölgesine adsorplanan Pb(II) iyonu ile yarışabilir ve tutunmasını azaltır.
- ii- Elektrostatik etkileşim etkin mekanizma olarak görülmektedir, yüksek iyonik şiddetteki sonuçlardan görüldüğü gibi artan  $\text{NaNO}_3$  miktarı Pb(II) iyonlarının DKS yüzeyine kolayca ulaşabilmesinin engellenmesine yardım edebilir. Elektriksel çift tabakalı dağılım teorisine göre, katı adsorbentler çözeltide adsorplanan madde ile etkileşimde oldukları zaman elektrolit varlığında aşırı şekilde kalınlığı artan elektriksel dağılımlı çift tabaka tarafından çevrelenmesi çok muhtemeldir. Böyle bir genişleme DKS parçacıklarının ve Pb(II) katyonlarının arasının yaklaşmasını engelleyebilir. Bu sebeplerden dolayı, adsorplanan kurşun iyonu miktarındaki

azalış  $\text{NaNO}_3$  miktarındaki artış sepiyolit yüzeyinde bulunan ve  $\text{Pb(II)}$  kompleksiyonuna ve tutunmasına katkı yapan iyonlar şeklinde açıklanabilir. İyonik şiddet bağımlı tutunma iyon değişimi veya dış küre kompleksleşmesinin ham sepiyolit üzerinde pH 5,5'in üzerinde  $\text{Pb(II)}$  tutunmasına katkı sağladığını göstermektedir. Şekil 4.25'den DKS üzerinde  $\text{Pb(II)}$  tutunmasının iyonik şiddete bağıllığının daha az olduğu görülmektedir. pH 5,5'in üzerinde iyonik şiddetten bağımsız tutunma DKS üzerinde  $\text{Pb(II)}$  tutunmasının iç küre kompleksleşmesi/kimyasal tutunma mekanizması ile gerçekleştiğini göstermektedir.



**Şekil 4.26** HS numunesinin  $\text{Pb(II)}$  tutmasına inorganik ligant etkisi. Kare  $\text{Cl}^-$ , üçgen  $\text{HPO}_4^{2-}$ 'yi temsil etmektedir. 0,1 M iyonik şiddet ( $\text{NaNO}_3$ ).



**Şekil 4.27** DKS numunesinin Pb(II) tutmasına inorganik ligant etkisi. Kare Cl<sup>-</sup>, üçgen HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>'yi temsil etmektedir. 0,1 M iyonik şiddet (NaNO<sub>3</sub>).

Şeki 4.26 ve 4.27 sepiyolit üzerinde pH'ın fonksiyonu olarak, 0,01 M NaNO<sub>3</sub> ve NaCl çözeltilerinin olduğu ortamda Pb(II)'nin tutunma eğrilerini göstermektedir. İnorganik ligant varlığında adsorplanan Pb(II) iyonu ligantlarla bağlantılı olarak yüzeyin Pb(II) için yüksek seçiciliği olarak nitelendirilebilir. DKS üzerinde Pb(II) tutunması Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> varlığından etkilendi (Şekil 4.27). 0,01 M Cl<sup>-</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> varlığında pH 5,5'de DKS üzerinde adsorplanan Pb(II) miktarı sırasıyla % 55 ve % 73 dür. Cl<sup>-</sup> varlığında DKS üzerinde kurşun iyonu tutunmasındaki azalma, farklı Pb(II) türlerinin tutunma alanları için oluşan iyon rekabetinden kaynaklanmış olması muhtemeldir. Bu sonuçlar Cl<sup>-</sup>'nin DKS yüzeyine tutunmasının NO<sub>3</sub><sup>-</sup>'ün tutunmasından daha kolay olduğunu ve Cl<sup>-</sup> tutunmasının DKS'in yüzeyinde Pb(II) bağlanması için yer alan bağlanma noktalarının yüzey özelliklerini değiştirdiğini göstermektedir.

#### 4.2.4. Tutunma termodinamik çalışmaları

HS ve DKS numuneleri için 298 K'de  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri sırasıyla -15,46 kJ/mol, 47,78 kJ/mol ve 212 J/molK ve -16,03 kJ/mol 298'de, 47,78 kJ/mol ve 213 J/molK olarak hesaplandı (Çizelge 4.7).



**Çizelge 4.7** Sepiyolit numuneleri üzerinde Pb(II) tutunmasının termodinamik parametreleri

Numune	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/molK)	$\Delta G$ (kJ/mol)			$R^2$
			298	308	318	
HS	47,78	212	-15,46	-17,58	-19,70	0,975
DKS	47,48	213	-16,03	-18,16	-20,30	0,977

Gibbs serbest enerjisi için hesaplanan  $\Delta G$  negatif değerler iki sepiyolit örneği için tutunmanın eş zamanlı ve reaksiyonun eşzamanlılık derecesinin artan sıcaklık ile arttığını göstermektedir. Sıcaklıkla birlikte artan tutunma adsorbent yüzeyinde tutunma için elverişli aktif yüzeylerin sayısının arttığını, adsorbentle çevrelenen sınır tabakasının kalınlığının sıcaklıkla azaldığını göstermektedir. DKS için negatif  $\Delta G$  değeri bu malzeme için tutunmanın eş zamanlı olduğunu önermektedir.

Pozitif  $\Delta H$  değerleri tutunma reaksiyonunun endotermik davranışına işaret etmektedir.  $\Delta H$ 'ın pozitif değeri sulu fazdan katı faza Pb(II) iyonu aktarımı için çok miktarda ısının tüketildiğini göstermektedir. Bu sonuç şu iki sebeple açıklanabilir: i- artan sıcaklıkla daha fazla Pb(II) tutulması DKS'in tutunma alanları ve Pb(II) arasında meydana gelen etkileşimden meydana geldiği söylenebilir. ii- Pb(II)'nin  $H^+$  ile yer değiştirmesi endotermik  $\Delta H$  değerine sahip olan DKS yüzeyindeki OH gruplarının bağlarının kırılmasını gerektirir. Pb(II) sorpsiyonunun gerektirdiği difüzyon sistemi de endotermik olup sıcaklık artışı Pb(II) parçacıklarının DKS'in içine girmesini kolaylaştırmaktadır.

$\Delta S$ 'nin pozitif değerleri sepiyolit numunelerinin Pb(II) için ilgisini göstermektedir ve katı-çözeltili arayüzeyinde adsorplanan Pb(II) katyonlarının hidrasyonundan dolayı artan rastgeleliği göstermektedir. Pb(II) iyonlarından açığa çıkan bir su çıkışı pozitif  $\Delta S$  değerlerine yol açar.

Mevcut araştırmanın deneysel olarak tutunma verileri kaydedilen diğer verilerle karşılaştırılabilir. Bektaş ve ark. [50] sepiyolit numuneleri üzerinde Pb(II) tutunması için  $\Delta G$ ,

$\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerini sırasıyla -0,205 kJ/mol, 6,606 kJ/mol ve 0,205 kJ/molK olarak buldular. Huang [51]  $Al_2O_3$  ile muamele edilmiş demiroksit için  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerini sırasıyla -19,4 kJ/mol (318 K'de) 25,73 kJ/mol ve 0,113 J/molK olarak kaydetti. Eren [52] demiroksit kaplı bentonit üzerinde Pb(II) tutunması için  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerini sırasıyla -21,74 kJ/mol (303 K'de), 69 kJ/mol ve 299 J/molK olarak buldu. Manju ve diğerleri [53] poliakrilamit kaplı demir oksit üzerinde Pb(II) tutunması için  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerini 42,66 kJ/mol ve 162,11 J/molK olarak kaydettiler.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Mevcut çalışmada, ucuz, kolay elde edilebilen ve demir oksitle modifikasyonundan sonra kirlenmiş sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonu sökme uygulamasında potansiyel olarak cazibedar, etkili adsorbent malzeme olan sepiyolit tanımlandı. Sepiyolit tarafından Cu(II) ve Pb(II) tutunması pH, sıcaklık, iyonik şiddet ve inorganik ligantlardan etkilendi. Tutunma izotermi çalışmaları Cu(II) ve Pb(II) iyonu tutunmasının hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyduğunu gösterdi. Langmuir tek tabaka kapasitesi  $q_m$  değerlerinden demir oksitle muamelenin geniş boyutta yüzey alanında artış oluşturduğu sonucuna varıldı. Türkiye’de bol miktarda sepiyolit bulunduğundan, materyalin atık su uygulamasında kullanımı büyük potansiyele haizdir.

- Elde edilen numunelerin SEM, TEM ve BET çalışmaları yapılabilir.
- Yapısal değişimler ve çift değerlikli yük merkezlerinde oluşan değişimler EXAFS metoduyla incelenebilir.
- Ham ve demir kaplı sepiyolit numunelerinin ilaç salınım deneyleri yapılabilir.
- Demir kaplı numunelerdeki öz-yapı sabitleri bilgisayar programları kullanılarak hesaplanabilir.
- Numunelerin Lewis ve Brønsted asit baz özellikleri piridin adsorpsiyonu teknikleri ile incelenebilir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Ünsal, N., 2006, İnşaat Mühendisleri İçin Jeoloji, Alp Yayınevi, İstanbul, 376 s.
- [2] Doğan, M., 2000, İ.Ü. Orman Fakültesi Toprak İlmi Ve Ekoloji Anabilim Dalı, İstanbul.
- [3] Sağlam, Ç., 2004, Fiziksel ve Kimyasal İşlemlerin Kaolinin Yapısına Etkileri, Yüksek lisanstezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 64 s.
- [4] Grimshaw, R. W., 1971., The Chemistry And Physics Of Clays, Ernest Benn Ltd., London, 232-257, 446-449, 968-979.
- [5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Sepiolite>
- [6] Sabah, E. ve Çelik, M.S., 1999, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- [7] Alvarez, A., 1984, Sepiolite: Properties And Uses, In: A.Singer and E. Galan, eds. Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses, Developments in Sedimentology, 37 253-287.
- [8] [http://nition.com/en/products/zeecom\\_s.htm](http://nition.com/en/products/zeecom_s.htm) websayfası, zeta potential analyzer.
- [9] Brookhaven Instruments Webpage,[http://www.bic.com/products/zeta\\_potential/p\\_ZP\\_overview.html](http://www.bic.com/products/zeta_potential/p_ZP_overview.html), Zeta Potential Overview
- [10] Malvern Instruments Ltd., Zetasizer Nano series technical note. [www.malvern.co.uk](http://www.malvern.co.uk).
- [11] Durlu, T. N., 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, Bilim Yayıncılık, Ankara, 311 s.
- [12] [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)., zeta potential, webpage.
- [13] Azároff, L. V. ve Buerger, M., 1958, The Powder Method In X-Ray Crystallography, McGraw-Hill Book Company, New York, 342 p.
- [14] Holler, F. James., Skoog Douglas, A. ve Crouch Standley, R., 2007, Principles of instrumental analysis, Brooks/Cole, 1040 p.
- [15] Altınışik, Mustafa, 2004, Spektroskopik analiz yöntemleri pdf dökümanı, 92 s., <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/45-uzm-02.pdf>
- [16] Sarıkaya, Y., 1997, Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara, 1151 s.
- [17] Castro, G.A., Echegarrua, M.G., Perez, M.A. , Moreno-Tost, R., Rodriguez-Castellon, E. ve Jimenez-Lopez, A., 2008, Adsorption properties of natural and Cu(II), Zn(II), Ag(I) exchanged Cuban mordenites, Micropor. Mesopor. Mat., 108 325–332.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- [18] Dumlupınar Üniversitesi fizikokimya lab. ders notları.
- [19] Lazarevića, S., Janković-Častvan, I., Jovanović, D., Milonjić, S., Janačković, D. ve Petrović, R., 2007, Adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Applied Clay Science*, 37 47–57.
- [20] Alkan, M., Tekin, G. ve Namli, H., 2005, FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 84 75–83.
- [21] Lemić J., Tomašević M., Anović C., Djurić M. ve Stanić T., 2005, Surface modification of sepiolite with quaternary amines, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292 11–19.
- [22] Doğan, M., Turhan, Y., Alkan, M., Namli, H., Turan, P. ve Demirbaş, Ö., 2008, Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption, *Desalination*, 230 248-268.
- [23] Akyüz, S., Akyüz, T. ve Davies, J. E. D., 1993, An FT-IR spectroscopic investigation of the adsorption of benzidine by sepiolite from Eskisehir (Turkey), *J. Mol. Struct*, 293 279-282.
- [24] Casal, B., Merino, J., Serratos, J.M. ve Ruiz-Hitzky, E., 2001, Sepiolite-based materials for the photo- and thermal-stabilization of pesticides, *Appl. Clay Sci.*, 18 245-254.
- [25] Hart, M.P. ve Brown, D.R., 2004, Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays, *J. Mol. Catal A-Chem.*, 212 315-321.
- [26] Valentín, J.L., López-Manchado, M.A., Rodríguez, A., Posadas, P. ve Ibarra, L., 2007, *Applied Clay Science*, 36 245–255
- [27] Eren, E., 2008, Removal of copper ions by modified Unye clay (Turkey), *Journal of Hazardous Materials*, 159 235–244.
- [28] Doğan, M., Türkyılmaz, A., Alkan, M. ve Demirbaş, Ö., 2009, Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties, *Desalination*, 238 257–270.
- [29] Langmuir, I., *J. Am. Soc.*, 1918, 40 1361-1403.
- [30] Freundlich, H., 1906, *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, 57 385-470.
- [31] Eren, E., 2009, Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms, *J. Hazard. Mater*, 165 63-70.
- [32] Eren, E., 2008, Removal of copper ions by modified Unye clay, *Turkey J. Hazard. Mater*, 159 235-244.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- [33] Lagergren, S., 1998, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24 1-39.
- [34] Y.S. Ho., G. McKay J., 1999, Environ Sci Health A., 34 1179-1204.
- [35] Weber, W. J., Morris, J.C. ve Sanit, J., 1963, Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 89 31-60.
- [36] Tabak, A., Eren, E., Afsin, B. ve Caglar, B., 2008, Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions, J. Hazard. Mater., 161 1087-1094.
- [37] Silverstein, R., Bassler, G.C. ve Morill, T.C., 1981, Spectrometric identification of organic compounds, Wiley & Sons, New York.
- [38] Doula, M.K., 2008, Synthesis of a clinoptilolite-Fe system with high Cu sorption capacity, Chemosphere, 67 731-740.
- [39] Cornell, R.M. ve Schwertmann U., 1996, The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrence and uses. VCH Verlagsgesellschaft, mbH: D-69451 Weinheim, Germany.
- [40] Onal, Y., Akmil-Basar, C., Sarıcı-Özdemir, C., 2007, Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization, J. Hazard. Mater., 148 727-734.
- [41] Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M.I., Issa, A., Khraisheh A. ve Walker M.A.G. M., 2006, Sorption of Zn(II), Cu(II), and Co(II) using Natural Sorbents: Equilibrium and Kinetic Studies, Water Res., 40 2645-2658.
- [42] Hameed, B.H., Ahmad, A.L.ve Latif K.N.A., 2007, Adsorption of Basic Dye (Methylene Blue) onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust, Dyes Pigments, 75 143-149.
- [43] García-Sánchez, A., Alastuey, A. ve Querol, X., 1999, Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils, Sci. Total Environ., 242 179-188.
- [44] Weng, C-H., Tsai, C-Z., Chu, S-H. ve Sharma, Y.C., 2007, Adsorption characteristics of copper(II) onto spent activated clay, Sep. Purif. Technol, 54 187-197.
- [45] Nunes, L.M. ve Airoidi, C., 1999, Some features of crystalline  $\alpha$ -titanium hydrogenphosphate, modified sodium and n-butylammonium forms and thermodynamics of ionic exchange with  $K^+$  and  $Ca^{2+}$ , Thermochim. Acta, 328 297-305.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- [46] Bhattacharyya, K.G. ve Gupta, S.S., 2006, Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 50 388-397.
- [47] Lin, S-H. ve Juang, R-S., 2002, Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *J. Hazard. Mater.*, 92 315-326.
- [48] A. Chahi, S. Petit and A. Decarreau, 2002, Infrared evidence of dioctahedral–trioctahedral site occupancy in palygorskite, *Clays and Clay Minerals*, 50 306–313.
- [49] Suárez, E. García-Romero, M., 2006, FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet, *Applied Clay Science*, 31 154-163.
- [50] Bektaş, N., Ağım, B. A., Kara S., 2004, Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, 112 115-122.
- [51] Huang, Y.H., Hsueh C.Li., Huang C.P. Su L.C., Chen C.Y., 2007, Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported iron oxide, *Separation and Purification Technology*, 55 23-29.
- [52] Eren, E., 2009, Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms, *Journal of Hazardous Materials*, 165 63-70.
- [53] Manju G. N., Anoop Krishnan, K., Vinod, V. P., Anirudhan, T.S., 2002, An investigation into the sorption of heavy metals from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III) oxide, *Journal of Hazardous Materials*, 91 221-238.